

Ionenstrahlsputterdeposition von Metalloxiden

Ion beam sputter deposition of metal oxides

Inauguraldissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

von Martin Becker
geb. 26.10.1985 in Wetzlar

betreut durch
Prof. Dr. Bruno K. Meyer[†] / Prof. Dr. Peter J. Klar

I. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

31. Mai 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar
2. Gutachter: Prof. Dr. Martin Eickhoff

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Prozessspezifische Grundlagen	9
2.1	Methodik der Kathodenzerstäubung	9
2.2	Ionenstrahl-Prozessierung	11
2.3	IBSD-Anlage	18
3	Materialspezifische Grundlagen	31
3.1	Magnesiumoxid	31
3.2	Nickeloxid	32
3.3	Zinkoxid	34
3.4	Titanoxide	35
3.5	Zinnoxide	39
3.6	Saphir-Substrate	44
4	Resultate und Diskussion	51
4.1	Parameterabhängigkeiten	52
4.2	Magnesiumoxid	60
4.3	Nickeloxid	76
4.4	Zinkoxid	93
4.5	Titanoxid	108
4.6	Zinnoxide	114
4.7	Pufferschichten	162
4.8	Ternäre Systeme	173
5	Zusammenfassung	193
	Literaturverzeichnis	197
A	Publikationsliste	217
B	Danksagungen	221
C	Erklärung	223

1 Einleitung

Um dünne Schichten auf Substraten abzuscheiden, kann man auf viele verschiedene Verfahren zurückgreifen. Im einzelnen seien hier beispielhaft Tauchbeschichtung, Sol-Gel-Beschichtung, Spray-Pyrolyse oder epitaktische Depositionsmethoden wie Flüssigphasenepitaxie (LPE), Molekularstrahlepitaxie und Gasphasenepitaxie (CVD bzw. MOVPE) erwähnt. Für polykristalline Dünnschichten sind dabei das Pulsed-Laser-Deposition-Verfahren (PLD) und die **Kathodenzerstäubung** Methoden der Wahl. Letztere ist dabei die etablierteste Technik zur Abscheidung von dünnen Schichten für eine Vielzahl von Anwendungen. Diese breite Akzeptanz ist auf die Homogenität und Reproduzierbarkeit der abgeschiedenen Schichten und die hohen Abtragsraten zurückzuführen. Konventionelles RF- und DC-Sputtern unterliegt jedoch Beschränkungen. So kommt das Substrat während des Sputtervorgangs in Kontakt mit dem Plasma, welches erzeugt wird, um Ionen des inerten Arbeitsgases zu produzieren. Im Kontakt mit dem Plasma kann die Substrattemperatur bis auf 200°C ansteigen. Die Nutzung temperatursensitiver Substrate ist demnach nicht möglich. Weiterhin muss der Kammerdruck im Millitorr-Bereich liegen, um das Plasma zu erhalten. Dies kann dazu führen, dass flüchtige Verunreinigungen und Sputtergas in die wachsenden Filme eingebaut werden.

Ionenstrahlsputterdeposition (IBSD) bietet ebenfalls die Vorteile der konventionellen Kathodenzerstäubung, arbeitet jedoch bei einem niedrigeren Druck. Dieser niedrigere Betriebsdruck minimiert die Problematiken der Substrataufheizung und des Einbaus gasförmiger Verunreinigungen in den wachsenden Film. Dabei können Filme mit hoher Packungsdichte und Qualität hergestellt werden. Daher ist IBSD mehr und mehr eine Alternative zu den herkömmlichen Plasma-basierten Abscheidungsverfahren, da eine unabhängige Kontrolle von Strahlenergie, Strahlrichtung und Stromdichte ermöglicht wird.

Um sowohl in der Lage zu sein, durch Ionenstrahlsputterdeposition dünne Schichten gewünschten Materials abzuscheiden, als auch deren Eigenschaften durch nachträgliche Ionenstrahlbehandlungen modifizieren zu können, wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Prototypanlage entworfen und aufgebaut. Mit dieser stehen neben Ionenstrahlsputtern auch Ionenstrahlpolieren oder -ätzen als potentielle Prozessformen zur Verfügung. Bei der Umsetzung wurde dabei genauso auf die Verifikation der Funktionalität geachtet, wie auf eine modulare Ausgestaltung aller geometriebestimmenden Baugruppen. Letztere werden aufgrund ihrer Funktion hinsichtlich ihrer prozessrelevanten Eigenschaften untersucht und mit konventionellen Techniken verglichen.

Den Kernpunkt dieser Dissertation bilden schließlich primär materialspezifische Untersuchungen zur Herstellung von Metalloxiden durch Ionenstrahlsputtern. Als Targetmaterialien für die Depositionen kamen dabei sowohl Metalle als auch Keramiken zum Einsatz. Durch die Zugabe von Sauerstoff wird die Stöchiometrie der deponierten Schichten variiert. Auch der Einfluss anderer Depositionsparameter wie Heizertemperatur oder HF-Leistung auf die kristallinen, optischen und morphologischen Eigenschaften der entstehenden Dünnschichten wird thematisiert.

Zunächst wird dabei das isolierende Material MgO behandelt. Von grundsätzlichem Interesse ist dabei, inwieweit Magnesiumoxid mit der bestehenden Depositionsanlage synthetisiert werden kann. Ein weiteres, im Rahmen dieser Arbeit untersuchtes Materialsystem ist das durch Oxidation von metallischem Nickel entstehende NiO. Dieses kristallisiert wie MgO in einer kubischen Kristallstruktur und unterscheidet sich sehr wenig in den Maßen seiner Einheitszelle von MgO, sodass auf gleichwertigen Substraten auch gleiche Orientierungsbeziehungen und Wachstumstendenzen vorliegen sollten. Vergleichbarkeit unterschiedlicher, mittels IBSD prozessierter Metalloxide war daher ein Hauptaugenmerk. Um die Stärke der verwendeten Sputtermethodik zu unterstreichen, Halbleiter relativ unverspannt in dünnen Schichten homogen abscheiden zu können, werden weiterhin die Metalloxide ZnO und TiO₂ untersucht. Diese kristallisieren hexagonal beziehungsweise tetragonal und zeigen daher auf dem hexagonalen Saphirsubstrat Orientierungsbeziehungen, welche sich von denen der kubischen Systeme MgO und NiO stark unterscheiden. Weiterhin wird der Einfluss der Schichtdicke auf die Orientierungsbeziehungen und Domänenbildung untersucht.

Neben diesen einfachen Systemen rücken vornehmlich Strukturen in den Blickpunkt, welche im zugänglichen Parameterraum unterschiedliche Phasen ausbilden. Als ein Beispiel für ein solches Metalloxid wird in dieser Arbeit das System SnO_x diskutiert. Kernpunkt der Untersuchungen ist dabei neben der auch hier durchgeführten Bestimmung der jeweiligen Orientierungsbeziehung, inwieweit die Einstellung der Prozessparameter eine Unterscheidung der vorliegenden Materialphasen und deren reproduzierbare Einteilung innerhalb von Phasenschemata erlaubt.

Schlussendlich werden die untersuchten Materialien in Multischichten kombiniert. Dies geschieht entweder in sequentieller Variante, also der Herstellung von Laminaten oder Pufferschichtanwendungen, oder in der Herstellung von Kompositionsgradienten. Gerade dieser Übergang zu ternären Mischsystemen lässt eine Variation der Eigenschaften binärer Ausgangsmaterialien zu, welche sich exemplarisch in einer Modifikation der optischen Bandlückenenergie äußern. Die damit verbundene energetische Lage von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum, welche den Transport der Ladungsträger in Mehrschichtsystemen essenziell beeinflussen, können beispielsweise für Heteroübergänge verschiedener Materialien einen positiven Einfluss auf erreichbare Wirkungsgrade von Bauelementen besitzen.

2 Prozessspezifische Grundlagen

2.1 Methodik der Kathodenzerstäubung

Die Methodik der Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt, besteht darin, dass man das abzuschneidende Schichtmaterial (Target) und das Substrat einander gegenüberstehend in einer Sputtervorrichtung anordnet und diese evakuiert. Ein Entladungsplasma wird durch Einlass des Inertgases in die Kammer und Zuführung von Energie gezündet. Dabei bezeichnet man als Inertgase Gase, die sehr reaktionsträge sind, sich also nur an wenigen chemischen Reaktionen beteiligen. Zu diesen Gasen gehören zum Beispiel sämtliche Edelgase. Am gängigsten ist hierbei die Verwendung von Argon. Dabei ist darauf zu achten, dass während der Deposition die dem Pumpvolumen entsprechende Menge an Inertgas nachströmen muss, um einen Sputterprozess unter konstanten Druckverhältnissen garantieren zu können. In dem gezündeten Plasma werden nun Ionen dieses Gases erzeugt, die dann im elektrischen Feld beschleunigt werden und auf das Target aufprallen. Dieser Beschuss des Targets mit hochenergetischen Ionen führt dazu, dass Targetatome herausgeschlagen (abgestäubt) werden (Schema in Abbildung 2.1(a)). Diese Teilchen fliegen vom Target in Richtung Substrat und setzen sich dann auf dem gegenüberliegenden Substratmaterial ab. Dieses Verfahren ermöglicht grundsätzlich die Bildung einer homogenen Beschichtung auf dem Substratmaterial.

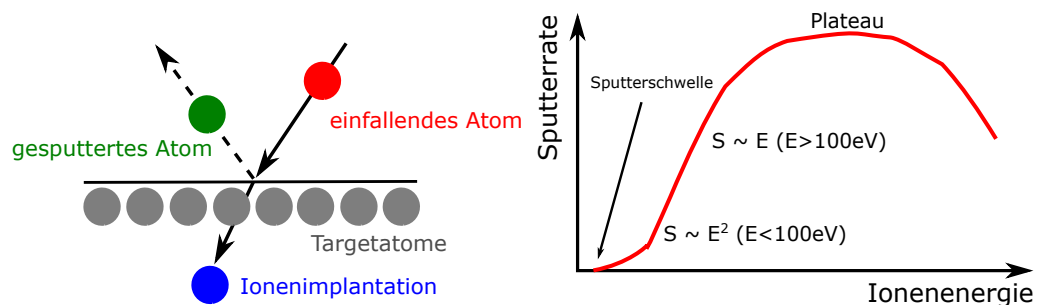


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Sputterprinzips sowie Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Energie der einfallenden Ionen.

Da der Prozess der Kathodenzerstäubung durch die Wechselwirkung der einfallenden Teilchen mit den Target-Atomen hervorgerufen wird, haben folgende Faktoren einen Einfluss auf die Sputterausbeute (abgetragene Oberflächenatome pro einfallendem Ion):

1. Energie der einfallenden Teilchen:

Abbildung 2.1(b) zeigt eine typische Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Energie der einfallenden Ionen. Man erkennt deutlich, dass im Bereich geringer Ionenenergien ein Schwellenwert ($\approx 20 - 30 \text{ eV}$) existiert, im Bereich höherer Ionenenergien dann ein Maximalwert. Bei höheren Ionen-Energien von 10 bis 100 keV dringen die einfallenden Ionen tief unter die Oberfläche ein und die Sputterausbeute wird nicht mehr durch Oberflächenwechselwirkung bestimmt, sondern durch Streuung innerhalb des Targetvolumens. Daher sinkt die Sputterausbeute aufgrund der Energiedissipation der einfallenden Ionen tief im Target.

Maximale Sputterausbeuten liegen im Bereich von etwa 10 keV.

2. Targetmaterial:

Die Sputterausbeuten hängen von der Besetzung der Atomorbitale ab und variieren unregelmäßig mit der Kernladungszahl des Elements. Vergleicht man verschiedene Materialien, so erhöhen sich die Ausbeuten konsequent, wenn die *d*-Schalen gefüllt sind. Damit ergeben sich höchste Ausbeuten für Cu, Ag und Au. Periodizität wird auch bei den Schwellenwerten beobachtet.

3. Einfallswinkel:

Sputterausbeuten variieren mit dem Winkel der einfallenden Ionen. Die Ausbeute steigt mit dem Einfallswinkel und zeigt ein Maximum bei Winkeln zwischen 60° und 80°, während sie bei größeren Winkeln stark abnimmt. Der Einfluss des Winkels wird zusätzlich durch die Oberflächenstruktur des Targets beeinflusst [1]-[2]. Winkelverteilungen sind abhängig vom Sputter-Mechanismus und werden ebenfalls in einigen anderen Anwendungen wie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Sputterätzen wichtig.

4. Kristallstruktur der Targetoberfläche:

Es ist bekannt, dass Sputterausbeute und Winkelverteilung der gesputterten Partikel von der Kristallstruktur der Target-Oberfläche beeinflusst werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, kann die Winkelverteilung Kosinus-ähnlichen Gesetzmäßigkeiten folgen, wenn das Target polykristallin ist. Nichteinheitliche Winkelverteilungen werden oft bei Einkristall-Targets beobachtet.

2.2 Ionenstrahl-Prozessierung

Konventionelle Sputtersysteme wie DC- oder RF-Sputtern zeichnen sich dadurch aus, dass der gesputterte Film während des Dünnschichtwachstums auch durch das Sputtergas bestrahlt wird [3]. Dadurch werden Gasmoleküle in den gesputterten Film eingebaut. In Ionenstrahl-Sputter-Systemen werden die einfallenden Ionen in einer Ionenquelle erzeugt, während sich das Target in einer von der Ionenquelle getrennten Kammer befindet. Typische Ionenströme liegen im Bereich 10 – 500 mA mit einer Ionenenergie von 0.5 bis 2.5 kV. Da die Ionen in einer isolierten Ionenquellen-Entladungskammer erzeugt werden, kann der Betriebsdruck der Sputterkammer auf Werte um 1×10^{-5} Torr reduziert werden. Als Folge dessen verringert sich die Anzahl der Gasmoleküle, die in den gesputterten Film eingebaut werden. Pionierarbeit wurde auf diesem Gebiet 1967 von *Chopra* geleistet [4]. Obwohl **Ion Beam Sputtering, IBS**, für Dünnschichtabscheidung noch nicht weit verbreitet ist, wird diese Art von System beispielsweise zum Sputter-Ätzen [5] oder zur Synthese exotischer Dünnschichten [6] verwendet. Grundlegende Daten wurden durch *Behrish* zusammengefasst [7].

Ionenstrahlung besteht aus schnell bewegten Ionen, also Atomen oder Molekülen, die positiv oder negativ elektrisch geladen sind. Künstlich kann Ionenstrahlung durch Erzeugung von Ionen in einer Ionenquelle und nachfolgende elektrische Beschleunigung erzeugt werden. Die Wechselwirkung von Ionen und Festkörpern kennt dabei die Grundphänomene Reflexion, Adsorption, Rückstreuung und Absorption. Im Festkörper selbst ergeben sich daraus die Erzeugung von Schäden, Photo-/Elektronenemission oder Kernanregungen, welche in daraus abgeleiteten Verfahren der Oberflächentechnik und Analytik Verwendung finden. Die Wechselwirkung mit dem Festkörper hängt von der Masse des eingeschossenen Ions und der Masse sowie Ordnungszahl der Festkörperatome ab. Daraus resultieren charakteristische Energien für Aktivierung (0.1 eV), Desorption/Reinigen (10 eV), Beschichten (100 eV), Sputtern/Ätzen (> 100 eV) sowie Implantieren (bis MeV). Im Rahmen dieser Ausarbeitung sei lediglich das Verfahren zur Schichtdeposition näher behandelt (siehe Kapitel 2.2.1). Ebenfalls unterscheidbare Prozessformen wie Ionenstrahlpolieren, -ätzen, -mischen oder -implantation sollen im weiteren Verlauf nicht weiter vertieft werden, sind aber gut verstanden. Nähere Informationen hierzu können der Fachliteratur (beispielsweise [8]) oder für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Prozesskammer Referenz [9] entnommen werden. Unabhängig von der verwendeten Technik sollte der Experimentator vier grundlegende Aspekte des Ionenbeschusses berücksichtigen:

1. Der erste Aspekt ist der Einfluss des Ionenbeschusses auf die **Mikrorauigkeit** des Substrates. Ist dieses polykristallin und besteht aus relativ großen Kristalliten, so kann sich die Rauigkeit durch langen Beschuss signifikant erhöhen. Dies liegt daran, dass die Kristalle abhängig von ihrer Orientierung zum eindringenden Ionenstrahl mit unterschiedlichen Raten abgetragen werden. Amorphe oder feinkörnige polykristalline Strukturen sowie einkristalline Materialien hingegen zeigen diese Problematik nicht.
2. Eine weitere mögliche Folge des Ionenbeschusses ist die Veränderung der Stöchiometrie der obersten Atomlagen des Substrates. Stichwort dieses Effektes ist **Präferentialsputtern**, d. h. das begünstigte Entfernen einer atomaren Spezies. Der Grad der Veränderung ist na-

turgemäß minimal unter minimaler Ionenenergie bzw. minimalem Ionenfluss. Im Falle von Quarzglas oder anderen Glassubstraten ist dieser Effekt vernachlässigbar, sodass sich auch keine Veränderung von Parametern wie beispielsweise optischen Konstanten nachweisen lässt. Bei anderen Substratmaterialien schlägt der Effekt teilweise deutlich stärker zu Buche. Dieser Effekt wird auch technisch genutzt und mit **Sputter Yield Amplification (SYA)** bezeichnet.

3. Der dritte Aspekt behandelt mögliche **Schädigungen** der kristallinen Substratoberfläche. So ist es naturgemäß schwierig, eine saubere Halbleiteroberfläche zu erhalten. Durch den Ionenbeschuss werden beispielsweise Atome innerhalb der Kristallstruktur dislokalisiert. Ein generell gültiger Ansatz zur Minimierung von Oberflächenschädigungen ist die größtmögliche Reduktion der Ionenenergie.
4. Weiterhin möglich und beachtenswert ist eine Kontamination der zu säubernden Schicht durch Material der Substrathalterungen. Geeignete Fokussierung des Ionenstrahles und Konstruktion der Halterung aus kompatibeltem Material reduziert dies erheblich.

2.2.1 Ionenstrahlsputtern

Grundlegend unterscheidet man zwei Anordnungen zur Dünnschichtherstellung. In der ersten werden die Ionen der Ionenquelle auf ein Target gerichtet, welches zerstäubt wird, um das zerstäubte Material als Dünnschicht abzuscheiden. Diesen Prozess bezeichnet man als **Ionenstrahl-sputterdeposition** (engl. "*ion beam sputter deposition*", **IBSD**). In der zweiten Variante wird der Ionenstrahl nicht auf ein Target, sondern auf das Substrat gerichtet, auf welchem durch eine andere Art der Deposition bereits eine Schicht wächst. In diesem Fall ist die Ionenquelle eine sogenannte Stützquelle. Man bezeichnet diese Art der Deposition folglich als **ionenstrahlgestützte Deposition** (engl. "*ion beam assisted deposition*", **IBAD**). In beiden Fällen besteht die Absicht darin, die am Substrat eintreffenden Atome mit einer erhöhten Energie und daher höheren Mobilität im Rahmen der Nukleation zu versorgen. Simultane Verwendung mehrerer Ionenquellen kann in beiden Varianten erfolgen.

Die erste Konfiguration, die **direkte Ionenstrahl-Deposition** (Abbildung 2.2(a)), ist die konzeptionell einfachste der Ionenstrahl-Depositions-Techniken, bei denen das Material selbst aus dem ionisierten Strahl abgeschieden wird [10]-[12]. Hierbei ist die Wahl vor allem auf Materialien mit niedrigem Schmelzpunkt oder hohem Dampfdruck beschränkt. Weiterhin muss die Depositionsenergie der Ionen gering (Größenordnung von mehreren hundert eV) gehalten werden, sodass die Selbstsputterausbeute nicht die Akkumulation des Filmes behindert [13]. Nutzen aus der Selbstsputterausbeute dieses direkten Ionenstrahlbeschusses kann jedoch für andere Anwendungen gezogen werden. So verwenden Ionenstrahlätzverfahren diese Vorteile, indem mittels geeigneter Materialien bestimmte Bereiche vom Ionenbeschuss abgeschirmt werden und diesem lediglich die unmaskierten Bereiche ausgesetzt sind. Der Vorteil gegenüber konventionellen chemischen Ätzverfahren liegt dabei vor allem darin, dass die maskierten Bereiche nahezu unbeeinflusst bleiben, während chemische Ätzverfahren ebenfalls Bereiche unterhalb der Maskierung schädigen.

Die zweite Konfiguration, **Ionenstrahl-Sputter-Deposition** (Abbildung 2.2(b)) nutzt die Vorteile des in Breitband-Ionenstrahlquellen verfügbaren hohen Ionenstromes. Die Abscheidung erfolgt

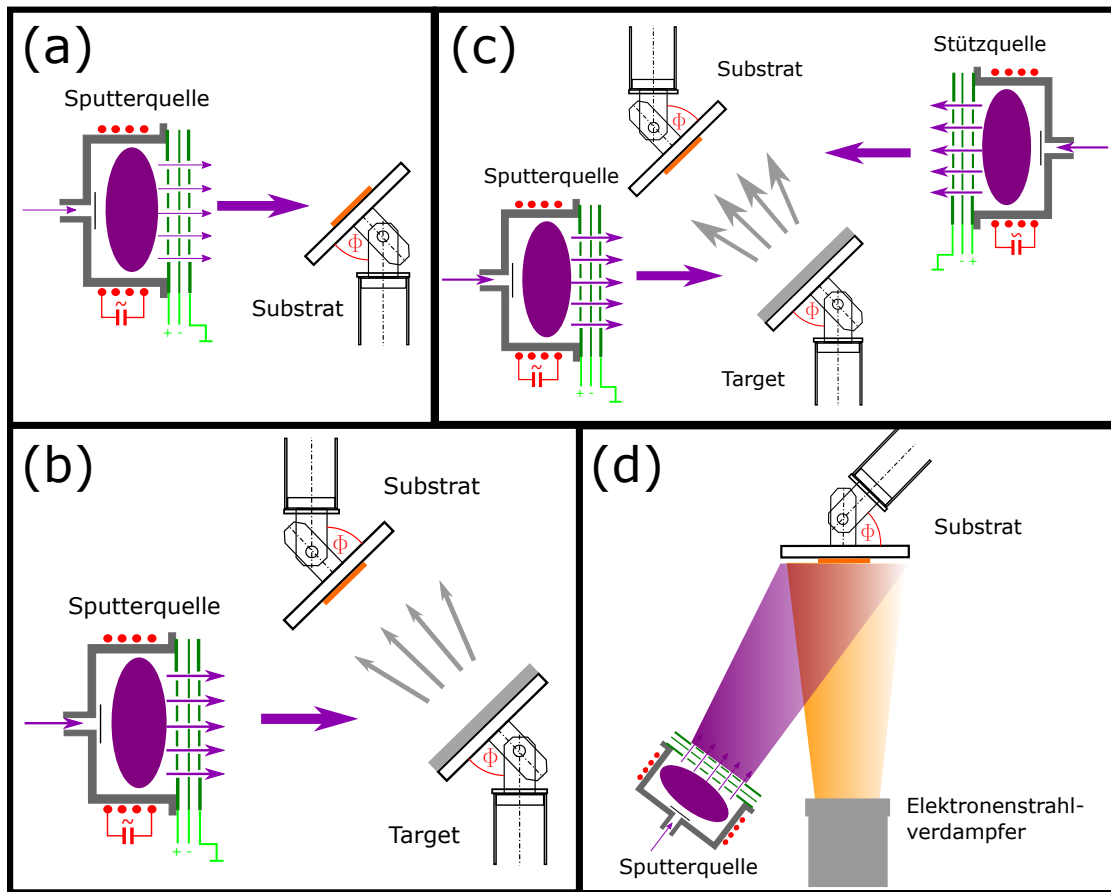


Abbildung 2.2: Ionenstrahldeposition - Direktes Verfahren (a), Ionenstrahlsputterdeposition (b), Dualstrahlverfahren (c) und (d) Ionenstrahl-unterstützte Verdampfung (engl. "ion-beam assisted evaporation", IBAE).

line-of-sight, was ebenfalls strukturierte Abscheidung durch Masken erlaubt. Da die Substrate nicht der Entladung oder dem Strahl direkt ausgesetzt sind, werden sie nicht direkt durch Ionenbeschuss aufgeheizt. Daher kann nahezu jedes Material, das gesputtert werden kann, auf temperaturempfindlichen Substraten abgeschieden werden. Untersuchungen zeigen, dass Einkristallfilme [14]-[15] oder Hochtemperaturphasen [16]-[17] durch Ionenstrahlsputtern bei Temperaturen abgeschieden werden können, die unter denen anderer Techniken liegen. Deposition reaktiver Verbindungen ist leicht durch die Einführung eines sogenannten Reaktivgases in die Depositionskammer oder direkt in die Ionenquelle zu realisieren.

Eine effizientere Möglichkeit, die reaktive Spezies einzuführen, bietet sich, wenn man einen weiteren Ionenstrahl verwendet (siehe Abbildung 2.2(c)). Diese sogenannte **Dualstrahl-Deposition** verbindet die Möglichkeit der Ionenstrahlabscheidung mit der zusätzlichen Flexibilität des kontrollierten Ionenbeschusses des wachsenden Films. So kann simultaner Ionenbeschuss während der Abscheidung dazu genutzt werden, um die Zusammensetzung der Schicht zu kontrollieren [18], die Oberfläche der wachsenden Schichten zu polieren [19], die Bedeckung steiler Oberflächenstufen zu verbessern [20] oder strukturelle Veränderungen in einem wachsenden Film hervorzurufen. Die Dual-Strahl-Technik ist besonders gut geeignet, oxidisch oder nitridische Filme

von Metalltargets, die von der Sputterquelle abgetragen werden, zu generieren. Dies geschieht durch Zugabe des reaktiven Stoffes (z. B. Sauerstoff oder Stickstoff) in den auf die wachsende Schicht gerichteten Ionenstrahl der Stützquelle. Wie bei anderen Ionenstrahltechniken ist der Ansatz direktional, d. h. Verbindungen bilden sich lediglich dort, wo der reaktive Strahl auf die Schicht trifft [21].

Unter Ionenstrahl-gestützter Deposition (IBAD) versteht man einen experimentellen Prozess, in welchem mindestens eine Ionenquelle während der Deposition auf die Substrate gerichtet ist. Die eigentliche Quelle des Schichtmaterials kann dabei eine Verdampfungsquelle oder eine Sputteranordnung (auch eine zweite Ionenquelle) sein. Ein offensichtlicher Vorteil dieser Art Prozessführung ist die einfache Adaption in bestehende Vakuumdepositionsverfahren.

Die hier beschriebenen Konfigurationen von Ionenstrahleinsatz in der Schichtabscheidung werden in steigendem Maße angewendet, da sie ein neues Maß an Kontrolle bei der Abscheidung und Behandlung von Materialien mit genau definiertem Fluss und genau definierter Energie der Ionen bei niedrigem Druck bieten. Im Falle der Herstellung dünner Schichten unter gleichzeitigem Ionenbeschuss sind die Materialeigenschaften eine Funktion des Verhältnisses der Ankunftsrate von Ionen zu Atomen, der Ionenenergie und der chemischen Identität des Arbeitsgases. Ionenstrahlen bieten daher Kontrolle über Ionenenergie, Ionenfluss, Ionenspezies und Einfallswinkel. Dabei kann nicht nur ein relativ großer Parameterraum abgedeckt werden, sondern auch eine **unabhängige Einstellung** erfolgen. In anderen Sputterverfahren ist dies nicht möglich. Weiterhin entspricht die Energie der einfallenden Ionen im Falle von Magnetronsputtern beispielsweise bestenfalls der Energie aus dem Kathodenfall und kann durch Umladungseffekte noch geringer ausfallen. In Ionenquellen ist die Gasentladung abgeschlossen und befindet sich getrennt vom restlichen Depositionssystem, wodurch Energien von 1 – 2 keV, wie sie für höhere Sputterausbeuten und höhere Teilchenenergien wünschenswert sind, erreicht werden können.

Ein offensichtlicher Nachteil von Ionenstrahlunterstützten Verfahren liegt in erhöhten Kosten und einer erhöhten Komplexität des Beschichtungsprozesses. Ein weiteres Manko besteht in der im Vergleich zu konventionellen Sputterverfahren erschwerten Skalierbarkeit. So müssen Dimensionen oftmals gering gehalten werden, um noch wirtschaftliche Depositionsraten gewährleisten zu können.

2.2.2 Erzeugung des Ionenstrahls

Die steigende Popularität von IBSD zur Beschichtung in der optischen Industrie kann durch die inhärenten Eigenschaften großflächiger Ionenquellen (engl. "broad-beam ion source", BBIS) erklärt werden. Diese Quellen können bei relativ geringen Umgebungsdrücken gerichtet homogen beschichten und ätzen und minimieren so den störenden Einfluss von Hintergrundgasen und Temperatureffekten. Zwar sind sie in den jeweiligen Prozessen nicht konkurrenzfähig mit den hohen Raten von Verdampfungs- oder nasschemischen Ätzverfahren, aber ihre Präzision ist vergleichsweise höher.

Für Ätzprozesse sind Ionenquellen mit Gittersystemen aufgrund hoher Spannungen und Kollimation des Strahles Quellen der Wahl, für geringfügige Modifikation von Oberflächen eher Io-

nenquellen ohne Gittersystem, beispielsweise Hall-Quellen, da diese die hohen Spannungen, verbunden mit signifikanter Schädigung, nicht aufzeigen.

Elektrische Ionenquellen können im Wesentlichen durch die Art der Beschleunigung unterschieden werden. Dabei werden grundlegend drei Kategorien eingeteilt: elektrothermische, elektromagnetische und elektrostatische Methoden. Alle existieren jeweils wieder in vielen Modifikationen. Im Rahmen dieses Kapitels soll nun ausschließlich das elektrostatische Extraktionskonzept einer RF-Ionenquelle mit Gittersystem beschrieben werden, da diese im Rahmen dieser Ausarbeitung Anwendung fand. Sie wird aus drei grundlegenden Komponenten gebildet: Dem Plasmagenerator, dem Ionenbeschleuniger und, falls notwendig, einem Neutralisator. Der Ionenbeschleuniger besteht typischerweise aus einem System aus Gittern (*gridded thrusters*), welche auf unterschiedlichen Potentialen liegen und damit eine Ionenoptik generieren, mit der sich die extrahierten Ionen zu einem Ionenstrahl bündeln lassen. Der Neutralisator wird außerhalb der eigentlichen Quelle angebracht und führt dem extrahierten Ionenstrahl Elektronen zu. Hierdurch wird der Strahl neutralisiert und die Ionenquelle bleibt relativ zum umgebenden Medium auf dem gleichen Potential. Bezüglich des Plasmagenerators unterscheidet man grundlegend drei Kategorien, je nach Art des Ionisationsprozesses: **DC-Entladung**, **RF-Entladung** und **Mikrowellenentladung**. Dabei beinhalten alle Modelle die gleiche Geometrie, in welcher der Plasmagenerator durch einen Plasmaschirm eingeschlossen ist und ihm ein angrenzendes Gittersystem die Ionen entzieht. Das Betriebsverhalten der Quelle hängt dabei im Wesentlichen von der Effizienz der Plasmaerzeugung und dem Design der Extraktionsgitter ab.

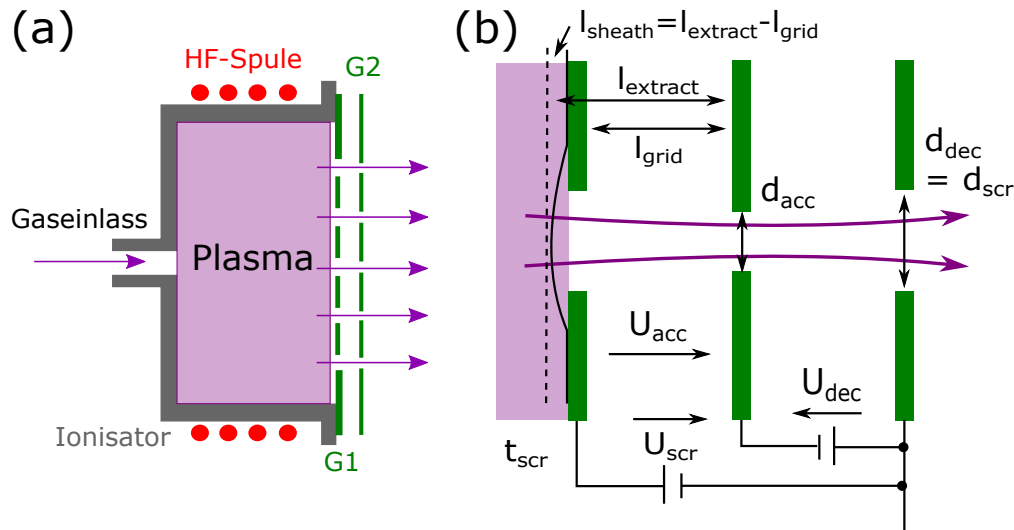


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer RF-Quelle mit Induktionsspule, isolierendem Gehäuse, Gaseinlass und Extraktionsgittern (a) sowie eines Extraktionskanals in Vergrößerung (b).

2.2.2.1 RF-Ionenquellen

Konventionelle Typen gittergestützter elektrostatischer Ionenquellen verwenden oftmals thermionische Hohlkathoden zur Injektion heißer Elektronen (DC-Quellen) oder erzeugen diese durch Einstrahlung von Mikrowellen und EZR-Heizen (engl. "electron cyclotron resonance", MW-Quellen). Anschließend können diese Elektronen die Ionisation des neutralen Arbeitsgases vorantreiben

und so das gewünschte Plasma erzeugen. Die Entwicklung größerer, effizienter Quellen auf Mikrowellenbasis ist jedoch durch inhärente Probleme kaum möglich. Außerdem sind DC-Quellen aufgrund der verwendeten Hohlkathoden anfällig auf lebensdauerreduzierende Schädigung. Eine Alternative, um Elektronen zu heizen und damit Ionisation zu ermöglichen, ist die Nutzung der elektromagnetischen Felder eines induktiven Plasmagenerators, auch Radiofrequenzionenquelle genannt. In dieser Ausgestaltung wird niederfrequente RF-Spannung an ein Antennensystem angelegt, welches sich im oder um das Plasma befindet und die Energie an die Elektronen koppelt.

Der einfachste Aufbau einer solchen Quelle ist schematisch in Abbildung 2.3(a) dargestellt. Dabei wird eine RF-Spule um eine isolierende Ionisationskammer gewickelt, in welche das neutrale Gas einströmt. Die Kammer kann dabei verschiedenste Geometrien besitzen. So sind zylindrische, konische oder halbschalenförmige Gefäße denkbar, wobei sich diese in der inneren Verteilung des Neutralgases und damit im Prozess im Plasmadichteprofil unterscheiden. Entscheidend ist lediglich, dass das zu nutzende Extraktionssystem (entweder 2- oder 3-Gitterausführung) die offene Seite des Gefäßes abdeckt. Eine zwischen Gitter 1 und Gitter 2 angelegte Spannung schließlich beschleunigt die Plasmaionen in Richtung des Extraktionssystems und aus diesem hinaus.

2.2.2.2 Ionen-Extraktion

Um den Ionenstrahl zu bilden, werden die Ionen elektrostatisch aus dem Ionisator extrahiert. Dies geschieht über ein Gittersystem, wie es Abbildung 2.3(b) schematisch darstellt. An die Stabilität und die Ausrichtung der Gitter werden dabei höchste Ansprüche gestellt. Sie dürfen sich während des Betriebs nicht thermisch verformen und sollten nur eine kleine Erosionsrate durch das unvermeidliche Teilchen-Bombardment beim Sputtervorgang zeigen. In modernen Bauformen werden die Gitter leicht gewölbt konstruiert ("*dished*"). Hierdurch wird sichergestellt, dass sich bei thermisch bedingter Ausdehnung alle Gitter in die gleiche Richtung verformen, wodurch der Abstand zwischen den Gittern näherungsweise konstant bleibt. Typische Daten für moderne Gitter sind dabei Lochdichten von ca. 3 – 6 pro cm^2 , Dicken von 1-2 mm (teils noch dünner) und Gitterabstände von ca. 1 mm und weniger. Die Lochgeometrien werden durch ionenoptische Rechnungen optimiert.

Die Extraktion wird durch eine Hochspannung realisiert, welche zwischen erstem und zweitem Gitter anliegt. Die entsprechenden Spannungsquellen werden im folgenden mit PHV (engl. "*positive high voltage*") und NHV (engl. "*negative high voltage*") bezeichnet. Optional kann ein drittes Gitter Anwendung finden, sodass 2- und 3-Gittersysteme unterschieden werden müssen. Da jedes Gitter eine bestimmte Aufgabe erfüllt, seien die drei Elektroden und ihre Funktion nun einzeln erläutert:

- Wird ein Plasma durch ein im Vergleich zum Plasmapotenzial negativ geladenes Gitter an einer Seite begrenzt, so fliegen die positiv geladenen Ionen aus dem Plasma direkt auf die Löcher dieses **Beschleunigungsgitters** (engl. "*acceleration grid*", G2) zu, werden beschleunigt, fliegen durch sie hindurch und bilden so den Ionenstrahl. Alle anderen Ionen, die Richtung Gitter fliegen, werden von der negativen Ladung des Gitters angezogen und treffen somit auf dieses auf. Das unter Beschuss stehende Gitter wird daher relativ schnell durch

Sputtereinwirkung zerstört. Das Beschleunigungsgitter wird auf negative Hochspannung U_{acc} gelegt. Der Verluststrom I_{acc} besitzt seinen Ursprung vor allem in langsamen CEX-Ionen ("charge exchange processes").

- Um die Zerstörung des Beschleunigungsgitters zu vermeiden, wird ein weiteres Gitter, das **Abschirmgitter** (engl. "screen grid", G1) plasmaseitig vorgeschaltet. Dieses neu installierte Gitter hat meist ein ähnliches elektrisches Potenzial wie das Plasma, um die Sputterwirkung zu reduzieren. Wird beispielsweise bei einem Radiofrequenztriebwerk mit innerhalb eines Nichtleiters befindlichem Plasma eine positive Hochspannung angelegt, so erhöht sich das Plasmapotenzial entsprechend. Plasma und angrenzendes Gitter haben wieder annähernd gleiches Potenzial. Aus diesem Grund wird das Gitter auch als **Plasmagrenzanker** bezeichnet. Damit Elektronen aus dem Neutralisator nicht durch das positive Potenzial des Plasmagrenzankers angezogen werden und dadurch ins Plasma gelangen können (engl. "electron backstreaming"), muss das Beschleunigungsgitter ausreichend negatives Potenzial aufweisen.

Der Plasmagrenzanker wird auf positive Hochspannung U_{scr} gelegt und fixiert das Plasmapotential im extrahierenden Zustand auf $U_{\text{scr}} + \Phi$ relativ zur Masse. Die Extraktionsspannung U_{ex} ist daher durch $U_{\text{scr}} + \Phi$ plus dem Absolutbetrag von U_{acc} gegeben, insofern ein 2-Gittersystem Verwendung findet. Der Leistungsoutput sollte $I_i U_{\text{scr}}$ betragen, die Strahlleistung jedoch $I_b(U_{\text{scr}} + \Phi)$. $I_b \Phi$ ist dabei der Beitrag des Hochfrequenzgenerators. Der effektive Strahlstrom $I_{b,\text{eff}}$ ist somit als Differenz des extrahierten Ionenstrahles und des Verluststromes I_{acc} auf das Beschleunigungsgitter gegeben.

- Stoßen geladene Ionen aus dem Triebwerk mit Neutralgasteilchen, so kann es zum Ladungsaustausch kommen. Hierdurch entstehen hinter dem zweiten Gitter thermische Ionen. Diese Ionen werden aufgrund ihrer geringen Energie auf das zweite Gitter beschleunigt und beschädigen dieses durch Sputterwirkung. Um diesen Effekt zu minimieren, kann optional ein weiteres Gitter hinter dem Beschleunigungsgitter eingebaut werden. Damit die Ionen nicht auf dieses dritte Gitter beschleunigt werden, hat dieses Massepotenzial. Das Massepotenzial sorgt jedoch gleichzeitig dafür, dass bei der Extraktion die Ionen abgebremst werden, wodurch sich der Name **Bremsgitter** (engl. "deceleration grid", G3) etabliert hat. Die effektiv durchlaufene Beschleunigungsspannung reduziert sich somit auf

$$U_{\text{acc,eff}} = U_{\text{ex}} = U_{\text{scr}} + \Phi \approx U_{\text{scr}},$$

womit die kinetische Energie der extrahierten Ionen vorgegeben ist.

Bei der Extraktion der Ionen sollte man neben der kinetischen Energie jedoch auch auf die Fokussierungseigenschaften achten. So dient das Gittersystem ebenfalls als Ionenoptik. Ein hoher Divergenzwinkel sollte aus Effizienzgründen vermieden werden. Für Anwendungen in der Materialbearbeitung ist dies von entscheidender Bedeutung, da ein gerichteter Prozess vorliegen muss, um die Anordnung von Target- und Substrathalterungen optimieren und mögliche Verfärbungen ausrichten zu können. Besitzt der Strahl eine hohe Divergenz, erhöht sich zusätzlich der ungewollte Sputterabtrag von peripheren Halterungen und der Anteil an Materialverunreinigungen steigt.

2.3 IBSD-Anlage

Aus der Fachliteratur sind verschiedene Ausgestaltungen von Ionenstrahlgestützten Prozessen bekannt. Dabei existieren sowohl Konfigurationen einzelner Ionenquellen, als auch die Kombination mehrerer Sputtertargets und / oder mehrerer Ionenquellen. Alle diese Prozesse stellen verschiedene Anforderungen an die Depositionsanlage und die geometrische Anordnung von Quelle, Target und Substrat zueinander. Dieses Kapitel nun soll die technischen Modifikationen beschreiben, welche notwendig sind, all diese Anforderungen zu erfüllen. Dabei soll sowohl auf die Konstruktion als auch auf die Verifikation der Funktionalität eingegangen werden.

Kapitel 2.3.1 beschäftigt sich mit dem Kernstück einer Anlage zur Ionenstrahlsputterdeposition - der Ionenquelle. Verschiedene Typen von Ionenquellen werden im Hinblick auf ihre Nutzung als Quelle zur reaktiven Deposition von oxidischen Halbleitern charakterisiert [22].

Schwerpunkt der hier angedeuteten Beschreibung muss zwangsläufig auf den verschiedenen geometrischen Ausgestaltungen liegen, welche für moderne Anwendung von Ionenstrahlen in der Materialbearbeitung notwendig sind. Kapitel 2.3.2 stellt zu diesem Zweck sowohl Einstrahl- als auch Mehrstrahlgeometrien vor. Detaillierte Ausführungen zu Anlage einschließlich Konstruktionszeichnungen aller Baugruppen finden sich in Referenz [9].

2.3.1 Ionenquelle

Grundlagen zur Theorie und zum Betrieb der verwendeten Ionenquellen RIM-10 und RIM-4 wurden bereits in Kapitel 2.2.2 und in Referenz [9] gegeben, sodass an dieser Stelle eine Kurzfassung der prozessdefinierenden Betriebsdaten aufgeführt werden soll.

2.3.1.1 Betriebsverhalten RIM-4

Für die im Rahmen der Multistrahlanordnung zum Einsatz kommenden Ionenquellen vom Typ RIM-4 wurden **Performance-Mappings** durchgeführt, um die Beziehung zwischen Massendurchsatz und Leistungsbedarf zu untersuchen. Die Hochfrequenzleistung P_{rfg} ist demnach eine Funktion des Gasflusses $\dot{V}$, wobei der extrahierte Strahlstrom I_b als Parameter dient (siehe exemplarisch Abbildung 2.4). Dessen Nachregelung wird über die Hochfrequenzleistung realisiert. Da diese Beziehung sowohl für die Quelle als auch das verwendete Arbeitsgas charakteristisch ist, muss das wechselseitige Verhalten untersucht werden. Grundsätzlich erwartet man dabei für einen erhöhten Volumenstrom an Gas eine reduzierte Leistungsanforderung zur Erzeugung des zuvor definierten Ionenstrahls. Allerdings ist das Verhalten zumeist komplexer und stark vom Verhältnis der beteiligten Gase abhängig. Die Variation des Massendurchsatzes kann dabei über geeignete Massenflussregler geschehen. Da sich nun erwartungsgemäß der Strahlstrom ändert, muss dieser über die zu Verfügung gestellte RFG-Leistung (engl. "radio frequency generator") wieder eingeregelt werden. Anschließend vermisst man diese benötigte Leistung. Diese Prozedur wiederholt man für alle Massendurchsätze innerhalb des interessanten Bereiches.

Gerade die erwähnten Prozessgrenzen sind dabei von entscheidender Bedeutung. Im Wesentlichen sind dies die erzeugbare RFG-Leistung, die Temperatur der Ionenquelle sowie der Strom, welcher auf das Beschleunigungsgitter fällt. Gerade letzterer ist dabei direkt mit der Lebensdauer

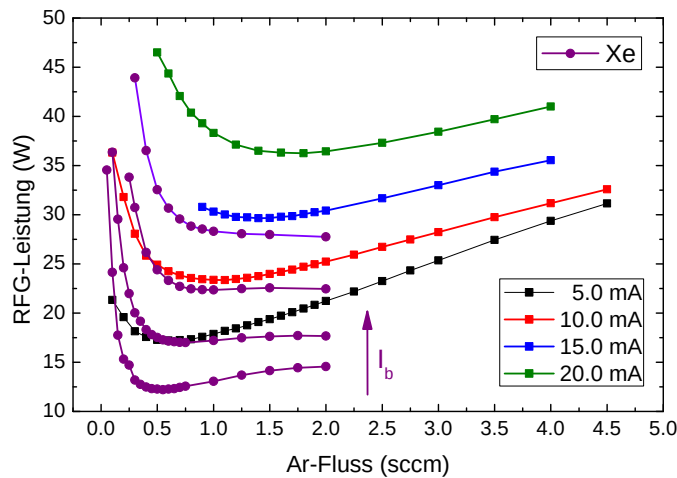


Abbildung 2.4: Performance-Mappings des RIM-4 mit Argon als Betriebsgas und Extraktionsspannungen von $U_{scr} = 1250 \text{ V}$ und $U_{acc} = 150 \text{ V}$. Zum Vergleich wurden die für Xenon erhaltenen Leistungsaufnahmen ebenfalls miteingezeichnet.

des besagten Extraktionsgitters verbunden. So wurde hier eine obere Prozessgrenze für Ströme gesetzt, für die $I_{acc} \approx 10\% I_b$ gilt. Sollte dieser Wert erreicht oder leicht überschritten werden, ist der Prozess zu beenden, um eine permanente Schädigung des Beschleunigungsgitters zu vermeiden.

Weiterhin eingeschränkt wird das Prozessfenster durch die Prozesseffizienz. So sollte der Anlagennutzer zumindest innerhalb der Möglichkeiten erfolgreicher Prozessführung darauf achten, eine möglichst hohe Effizienz zu erhalten. Dies betrifft zum einen den Bedarf an Sputtergasen, zum anderen die elektrische Effizienz der gesamten Prozessanlage. Dabei ist vor allem von Interesse, inwieweit verschiedene Gaskombinationen die Massen- und elektrische Effizienz beeinflussen, da dies nicht nur den primären Energiebedarf bestimmt, sondern auch die Prozesszeiten beeinflussen wird. Für die Bestimmung der Effizienzen ist hier lediglich ein Aufzeichnen des Strahlstromes und des RFG-seitigen Leistungsbedarfes notwendig. Daraus ergeben sich die Effizienzen zu

$$\eta_m = \frac{13.95 \text{ sccm/A} \cdot I_b}{\dot{V}} \quad \text{und} \quad \eta_{el} = \frac{U_{scr} I_b}{U_{scr} I_b + P_{RFG}}.$$

Der Gesamtwirkungsgrad kann daraus durch Multiplikation gewonnen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden entsprechende Messungen und die Bestimmung der genannten Größen sowohl an den beiden Inertgasen Xenon und Argon als auch an deren Mischungen mit Sauerstoff durchgeführt. Die entscheidenden Unterschiede und Tendenzen lassen sich wie folgt zusammenfassen - zunächst diejenigen der Inertgase:

1. Für höhere Strahlströme stellen sich generell höhere notwendige HF-Leistungen ein. Allen Kurven gemein ist, dass es für sehr geringe Massenflüsse zu einem asymptotischen Ansteigen der HF-Leistung kommt. Dies ist jedoch nicht wirklich überraschend, da der prozentuale Anteil des ionisierten Treibstoffes, notwendig zur Konstanthaltung des Strahlstromes, in diesem Bereich sehr schnell ansteigt.
2. Bei geringen Strahlströmen und einem hohen Massenfluss ist eine Erhöhung der eingekoppelten HF-Leistung notwendig, wohingegen die HF-Leistung für hohe Strahlströme verringert werden kann. Der Grund hierfür ist in der sinkenden Elektronentemperatur und der steigenden Neutralteilchendichte zu suchen. So wird für geringe Elektronentemperaturen ein signifikanter Anteil der Entladungsenergie in die Anregung von Neutralteilchen inves-

tiert, was auf Kosten der Ionisationswahrscheinlichkeit geschieht. Als Folge kommt es zu weniger ionisierenden Stößen, sodass mehr Leistung notwendig wird, um den Strahlstrom aufrechtzuerhalten.

3. Um die Wartungsintervalle durch Reduktion von Erosionseffekten möglichst effektiv zu verlängern, muss sehr genau auf die Wahl der Gitterspannungen und die Verlustströme geachtet werden. Grundsätzlich ist dabei zu erwarten, dass der Strom I_{scr} nahezu exakt dem Strahlstrom I_b entspricht, da dessen Nachregelung über die Anzeige I_{scr} etabliert wird. Dies geschieht durch Ablesen der drei Gitterströme I_{scr} , I_{acc} und I_{dec} . Da die beiden letztgenannten als Verlustströme aufgefasst werden müssen, muss bei deren Anstieg zur Einhaltung von I_b auch I_{scr} angehoben werden. Dies erklärt auch den Anstieg der $I_{scr}(\dot{V})$ -Kurven für höhere Massenflüsse.
4. Die Verluste auf Beschleunigungs- beziehungsweise Bremsgitter steigen mit steigendem Massenfluss an. Gerade der steigende Strom I_{acc} besitzt seinen Ursprung dabei vor allem in Umladungseffekten innerhalb des Gittersystems. Da die Ionisationsraten generell gering ausfallen, ist mit einem enormen Anteil an Neutralgas zu rechnen, welches an Stoßprozessen beteiligt sein kann. Die erzeugten CEX-Ionen (engl. "charge exchange ions") können sich dem Einfluss des negativ vorgespannten Beschleunigungsgitters nicht entziehen und werden auf dieses beschleunigt.
5. Erhöht man für verschiedene Beschleunigungsspannungen die an Gitter I angelegte Spannung, tritt ein steigender Verlauf des Strahlstromes auf. Für hohe Werte scheint dabei ein gewisses Sättigungsverhalten einzutreten.
6. Die realisierten Schübe sind im Rahmen der Messungenauigkeit und der gewählten Toleranzen des Strahlstromes über den vermessenen Volumenflussbereich konstant. Der spezifische Impuls zeigt ebenfalls den erwarteten Anstieg mit Erhöhung des Strahlstromes sowie unter sinkendem Massendurchsatz. Somit ist für steigende Volumenströme kein effizienter Einsatz dieser Ionenquellen realisierbar. Im Bereich hoher spezifischer Impulse muss jedoch der steigende Leistungsbedarf berücksichtigt werden, welcher durch die Leistungsversorgung abgedeckt werden muss.
7. Da sich der Massenwirkungsgrad linear zum spezifischen Impuls verhält, muss er grundsätzlich den gleichen qualitativen Verlauf zeigen. Demnach sinkt er signifikant mit Erhöhung des Massendurchsatzes. Der elektrische Wirkungsgrad besitzt hingegen einen ansteigenden Verlauf. Dies liegt zunächst darin begründet, dass zur Erzeugung eines bestimmten Strahlstromes mit wenigen Teilchen ein hoher Ionisierungsgrad aufrechterhalten werden muss und damit der Leistungsbedarf enorm steigt. Da der elektrische Wirkungsgrad als Quotient aus Strahlleistung ($I_b U_{scr}$) zu Gesamtleistung definiert ist, fällt er für hohe Leistungsaufnahmen am RFG niedrig aus. Steigt nun der Volumenfluss an, so ist weniger Leistung zur Erhaltung des Strahlstromes notwendig, sodass die Gesamtleistung bei konstanter Strahlleistung sinkt - die elektrische Effizienz steigt. Kombination beider Effizienzen resultiert in einem Maximum. Dabei kann man festhalten, dass der optimale Arbeitspunkt für erhöhte Strahlströme immer eine Erhöhung des Massendurchsatzes bedingt.
8. Die für Xenon diskutierten Tendenzen gelten auch für Argon, wobei die benötigte Leistung

für die Extraktion eines bestimmten Strahlstromes aus einem Argonplasma generell höher ist als für die Extraktion aus einem Xenonplasma. Für neutrales Xenon liegt die erste Ionisierungsenergie bei 12.13 eV [23] und die notwendige Energie zur Anregung des ersten angeregten Zustandes bei etwa 8.31 eV [24]. Für Argon hingegen beträgt die erste Ionisierungsenergie 15.76 eV. Damit ausreichend viele Elektronen diese Energie im Plasma besitzen und eine Stoßionisation bewirken können, muss eine höhere Leistung zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin ist der Anstieg der Leistungsaufnahme für hohe Volumenströme für Argon um einiges stärker ausgeprägt.

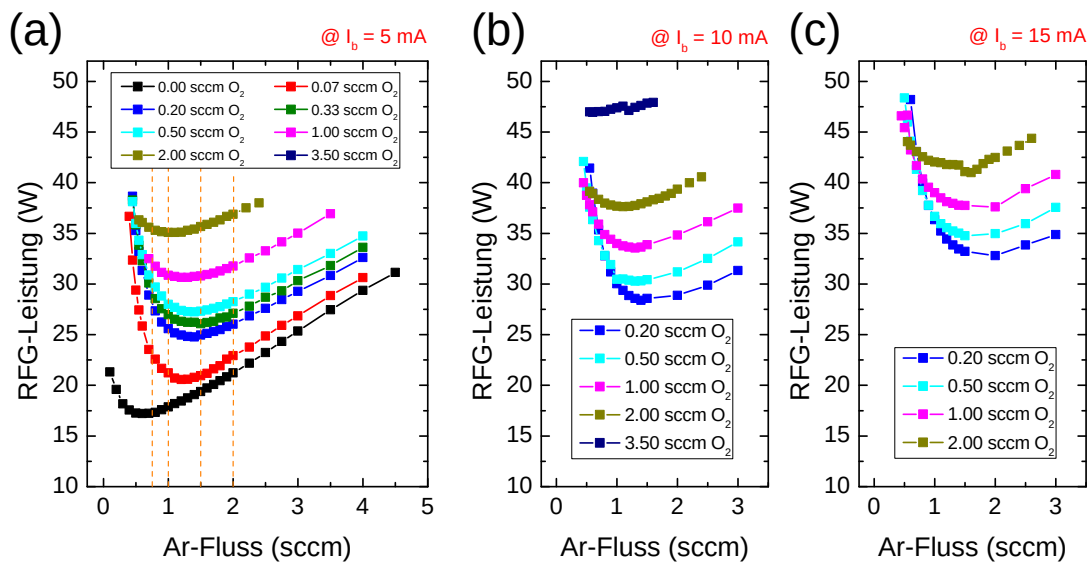


Abbildung 2.5: Performance-Mappings des RIM-4 mit Argon als Betriebsgas und Sauerstoff als Reaktivgas. Die Extraktionsspannungen wurden entsprechend der Vorcharakterisierung bei $U_{scr} = 1250$ V und $U_{acc} = 150$ V beibehalten. Die Teilbilder unterscheiden die Leistungsaufnahmen unter verschiedenen beigemischten Massenflüssen Sauerstoff und unterscheiden sich untereinander durch den extrahierte Strahlstrom I_b .

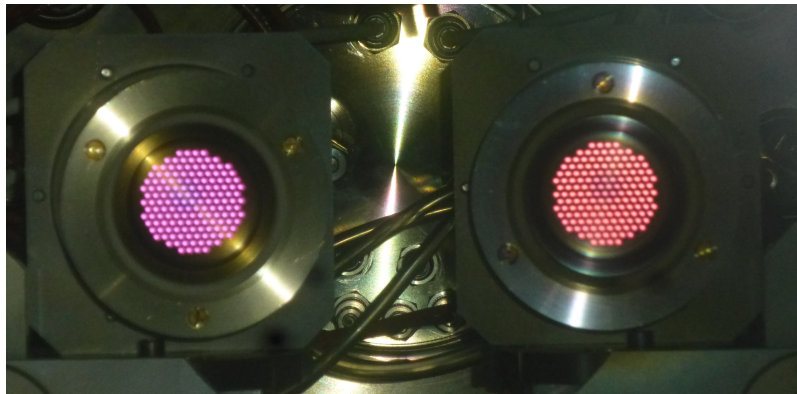
Im Rahmen der Deposition von Halbleiterdünnschichten sind Prozesse unter Verwendung von Reaktivgasen wie Sauerstoff oder Stickstoff gängige Praxis. Prozesse zur Herstellung oxidischer Schichten unter reiner Argonatmosphäre können nur dann durchgeführt werden, wenn der Sauerstoff bereits anderweitig vorliegt, beispielsweise in Form eines keramischen Targets. In vielen Fällen ist dies jedoch nicht gegeben, da man entweder einen weiteren Kontrollparameter zur Einstellung der gewünschten Schichtparameter erhalten will oder die Prozessierung halbleitender Materialien in Form keramischer Targets kostenintensiv wäre. Um dennoch oxidische Materialien zu erhalten, wird der Sauerstoff als Gas dem Prozessgas Argon beigemischt und somit ein Plasma, bestehend aus einem Gasgemisch, gezündet. In der Umsetzung der IBSD-Anlage wird das Gemisch bereits durch einen gemeinsamen Gaseinlass in die Ionenquelle eingelassen, sodass es unumgänglich ist, das grundlegende Verhalten der Ionenquelle im Betrieb mit Gasgemischen zu untersuchen. Grundsätzlich findet man für Argon-Sauerstoff-Gemische das von Argon bekannte Verhalten vor, wonach sich für geringe wie auch hohe Flüsse ein deutlicher Anstieg der benötigten Leistung verzeichnen lässt. Auch der generelle Anstieg der Leistungskurven für einen erhöhten extrahierten Strahlstrom ist bereits bekannt und für reines Inertgas diskutiert worden.

Dennoch ergeben sich an dieser Stelle einige Abweichungen von der einfachen Argonentladung (siehe Abbildung 2.5), sodass auch hier einige Ergebnisse im einzelnen diskutiert werden sollen:

- Zunächst sind alle Kurven und gerade das Leistungsminimum zu etwas höheren Massendurchsätzen verschoben. Es scheint daher realistisch anzunehmen, dass der Argonanteil leicht erhöht werden muss, um leichten Umladungseffekten Rechnung zu tragen.
- Betrachtet man den Massenflussbereich oberhalb der Leistungsminimums, so erscheinen alle Kurven in gewissen Fehlergrenzen parallel zu verlaufen. Legt man sich daher innerhalb dieses Bereiches auf einen bestimmten Argonfluss fest, so steigt die Leistungsaufnahme linear mit dem eingestellten Sauerstofffluss an. Diese Erkenntnis ist essentiell für die Versuchsplanung eines Depositionsprozesses. Kennt man dessen Dauer, welche durch die angestrebte Schichtdicke bestimmt ist, so können thermische Problematiken resultieren. Kurze Prozesse können demnach ohne Bedenken für hohe Leistungsaufnahmen des RFG gefahren werden, für Langzeitprozesse ist dies eher zu vermeiden. Ist die maximale Leitungseinspeisung festgelegt, bestimmt sich durch die einfachen Abhängigkeiten von der Gaslast beziehungsweise der Gasgemische, ob ein derartiger Prozess überhaupt gefahren werden kann. Demnach ist auch nicht jedwede Kombination aus Argon und Sauerstoff praktikabel.

Ein weiterer Aspekt ist der Betrieb mehrerer Quellen. In diesem Fall muss eine unabhängige Prozesskontrolle erfolgen. Das bedeutet, die Quelle muss sich in einem Dualsputterprozess zur Erzeugung von Kompositionsgradienten oder Dotierprofilen genauso verhalten, wie sie es in einer Einzelstrahldeposition machen würde. Ist dies nicht gegeben, würden die Betriebsparameter für jede Probe neu optimiert werden müssen, was aus technischer und wirtschaftlicher Sicht unproduktiv ist.

Abbildung 2.6: *Betrieb zweier Ionenquellen ohne Extraktion - Nach Aufzeichnung von Performance-Mappings besteht in diesem Stadium keine gegenseitige Beeinflussung.*



Zunächst wurde überprüft, wie sensitiv das Betriebsverhalten, vor allem die Leistungsaufnahme, der Ionenquelle auf eine leichte Druckveränderung reagiert. Zu diesem Zweck wurde eine Quelle, im folgenden Primärquelle genannt, unter Standardextraktionsbedingungen ($U_{\text{scr}} = 1250 \text{ V}$ und $U_{\text{acc}} = 150 \text{ V}$) betrieben, während durch ein zweites RIM-4 Gas eingelassen wurde. Da die Gasversorgung beider Quellen über eine gemeinsame Gasflasche geschieht, sorgt dies für eine gewisse Druckschwankung in der Zuleitung sowie eine Druckveränderung innerhalb des Rezipienten. Dies bewirkte jedoch keine nennenswerte Veränderung der Leistungsaufnahme.

Weiterhin von Interesse ist, inwieweit eine zweite Quelle in ihren verschiedenen Prozessstadien die Primärquelle beeinflusst. Dabei wurde unterschieden zwischen reinem Gasfluss durch Quelle

2, reiner angelegter Hochfrequenzleistung, dem gezündeten Zustand und dem gezündeten Zustand unter mechanischer Trennung aller gemeinsamen Komponenten. Es zeigte sich erfreulicherweise, dass sich die unterschiedlichen Messkurven nicht wesentlich unterscheiden. Die Felder der jeweils anderen Quelle werden durch die Gehäuse abgeschirmt, die zusätzliche Gaslast stellt keinen signifikanten Druckunterschied mehr dar.

Für einen folgenden Prozess mit zwei Ionenquellen liegen innerhalb des Rezipienten zwei gerichtete Ionenstrahlen vor. Das bedeutet, neben der reinen Gaslast und der Hochfrequenz zur Erzeugung und Aufrechterhaltung der Plasmen werden Hochspannungen an verschiedene Baugruppen angelegt. Jede Ionenquelle besitzt daher ihre eigene Versorgung für Plasmagrenzanker und Beschleunigungsgitter. Die Peripherie betrachtend sind die Quellen entkoppelt, da unterschiedliche Netzteile Verwendung finden, innerhalb der Kammer galt es jedoch zu überprüfen, ob nicht die extrahierten Ionen eine gewisse Kopplung bewirken. Hierzu wurden aus beiden Quellen Ionen extrahiert, dann jedoch die Extraktionsspannungen der Sekundärquelle erhöht und die Leistungsaufnahme der Primärquelle aufgezeichnet. Es zeigte sich für beide Spannungen $U_{acc,2}$ und $U_{scr,2}$, dass die Leistungsaufnahme der Primärquelle, notwendig zur Aufrechterhaltung eines Strahlstromes von 10 mA, anstieg. Mögliche Ursachen hierfür könnten eine repulsive Wechselwirkung der beiden Ionenstrahlen untereinander oder eine gegenseitige Wahrnehmung der durch die Extraktionsgitter erzeugten Potentiale sein.

2.3.1.2 Betriebsverhalten RIM-10

Zunächst sei auf die **Perveanzmessungen** eingegangen, deren Ziel die Ermittlung des Bereiches ist, in welchem die positive Hochspannung variiert werden kann, ohne dass es zu signifikanter Fehlfokussierung durch die Ionenoptik kommt. Zu diesem Zweck wird die positive Hochspannung bei konstanter negativer Hochspannung für eine bestimmte Kombination aus Strahlstrom und Massenfluss verändert und beobachtet, wann es zu einem Ansteigen des Stroms am negativ vorgespannten Extraktionsgitter über eine definierte Schwelle kommt.

Erwartungsgemäß geht mit einer Erhöhung von Massendurchsatz und Strahlstrom eine Erhöhung der positiven Grenzspannung einher. Die Erhöhung des Strahlstromes wird dabei durch eine Reduktion der negativen Hochspannung bewirkt. Trägt man die erhaltenen Grenzwerte (hier wurden 4 mA als Schwellenwert festgelegt) als Funktion von U_{acc} auf, so ergeben sich abfallende Kurven, wobei zwischen verschiedenen Massenflüssen unterschieden werden muss. Da unter Verwendung der vorliegenden Netzteile eine Einstellung der positiven Hochspannung zwischen 0 und 3500 V möglich ist, kann ein Wert oberhalb des Perveanzlimits leicht gewählt werden. Auch die im Rahmen dieser Arbeit typischerweise verwendeten Kombinationen $U_{scr} = 2400 \text{ V} / U_{acc} = 400 \text{ V}$ und $U_{scr} = 2400 \text{ V} / U_{acc} = 200 \text{ V}$ liegen weit entfernt von der jeweiligen unteren Betriebsgrenze der PHV, sodass keine gesteigerte Gittererosion zu erwarten ist.

Im Folgenden soll auch hier auf die **Entladungscharakteristik** der Ionenquelle eingegangen werden, unter welcher man im Wesentlichen die grundlegenden Entladungskurven $I_b(P_{rf}, \dot{V})$ versteht. Für die angestrebte Anwendung der RIM-Quellen in der Materialbearbeitung kommt Xenon als Stützgas allein aus Preisgründen nicht in Frage. Um die Nutzung mit Sauerstoff in reaktiven Sputter- oder Ätzprozessen zu untersuchen, muss demnach eine Mischung mit Argon charakterisiert werden, was in Referenz [25] nicht getan wurde. Eigene Performance-Mappings

zu diesem Thema wurden unter festen Sauerstoffflüssen von 5 sccm, 7.5 sccm und 10 sccm durchgeführt und deren massenflussabhängige Entladungsscharakteristik mit derjenigen eines reinen Argonplasmas verglichen. Grundsätzlich ähnelten alle Kurvenverläufe dem von reinem Argon, allerdings stieg die Leistungsaufnahme mit steigendem Sauerstofffluss an. Betrachtet man den Massenflussbereich oberhalb der Leistungsminimums, so erscheinen alle Kurven in gewissen Fehlergrenzen parallel zu verlaufen. Ebenfalls ein lineares Verhalten zeigte die Leistungsaufnahme, wenn sie für bestimmte Gasgemische als Funktion des Strahlstromes aufgetragen wird. Dies ist gerade im Bereich der Materialbearbeitung interessant, da die auf das Target einfallende Stromdichte ein entscheidendes Kriterium des Prozesses darstellt. Will man demnach trotz Variation der Gaszusammensetzung den gleichen Strahlstrom generieren, so kann dies bekannterweise über eine Anpassung der RFG-Leistung geschehen. Hardwareseitig ist der Bereich zugänglicher Strahlströme allerdings begrenzt, sodass der Bereich der gewünschten Gasverhältnisse indirekt bestimmte, welcher Strahlstrombereich konstant eingestellt werden konnte. Ist der durchzuführende Prozessbereich definiert, sollten derartige Voruntersuchungen immer zwingend erfolgen, um die Durchführbarkeit nachzuweisen, bevor aufwändige Sputterserien gestartet werden.

2.3.1.3 Strahlfokussierung und Einfluss der Extraktionsspannungen

Die Gitterspannungen werden nicht nur zur Extraktion der Ionen benötigt, sondern bestimmen ebenso die Fokussierungseigenschaften. So können der Einfluss der Spannungen U_{scr} und U_{acc} auf das Strahlprofil untersucht und dabei Prozessgrenzen definiert werden, innerhalb derer man sich als Nutzer bewegen sollte, um zum einen Schädigungen durch Überschläge zu vermeiden und um andererseits einen homogenen Beschuss der Targets zu gewährleisten.

Um bei späteren Sputtervorgängen Aussagen über die Qualität der Strahlfokussierung treffen zu können, wurden Untersuchungen des Strahlprofils unter verschiedenen Betriebsparametern der Ionenquelle vorgenommen. Dazu wurde die Ionenquelle auf einen Glastubus montiert und mit allen notwendigen Anschlüssen versehen. Dabei wurde ein dem späteren Basisdruck entsprechender Ausgangsdruck eingestellt. Desweiteren wurden als Zündparameter 175 W und 10 sccm Argon-Fluss gewählt. Für spätere Aufnahmen des Strahlprofils wurden dann gegebenenfalls diese Parameter sowie die angelegten Hochspannungen variiert. Dabei zeigte U_{scr} einen deutlich höheren Einfluss als U_{acc} [22].

Ähnliche Untersuchungen sollten auch für die Ionenquelle vom Typ RIM-4 folgen, da auch hier eine geringe Divergenz zur optimalen Prozesskontrolle angestrebt wird. Im Gegensatz zum RIM-10 war hier keine externe Montage auf ein Glasrohr vonnöten, da die Dimensionen des RIM-4 eine Betrachtung des extrahierten Ionenstrahles durch ein an einem seitlichen Flansch des Rezipienten befindliches Opferglas ermöglichte. Zwar war zur visuellen Kontrolle eine gewisse Mindestspannung vonnöten, darüber hinaus jedoch kein wirklicher Einfluss auf das Strahlprofil zu erkennen. Zu einem ähnlichen Schluss führte auch die Variation der negativen Hochspannung.

2.3.2 Geometrien

2.3.2.1 Einzelstrahlkonfiguration

Da diese Geometrie, in Abbildung 2.7 gezeigt, bereits in Referenz [22] Verwendung fand und dort erfolgreich zur Deposition von ZnO-Dünnschichten eingesetzt wurde, sei für Konstruktionszeichnungen und detaillierte Beschreibungen von Targethalterung und -kühlung sowie Substrathalterung und -heizung auf diese Quelle verwiesen.

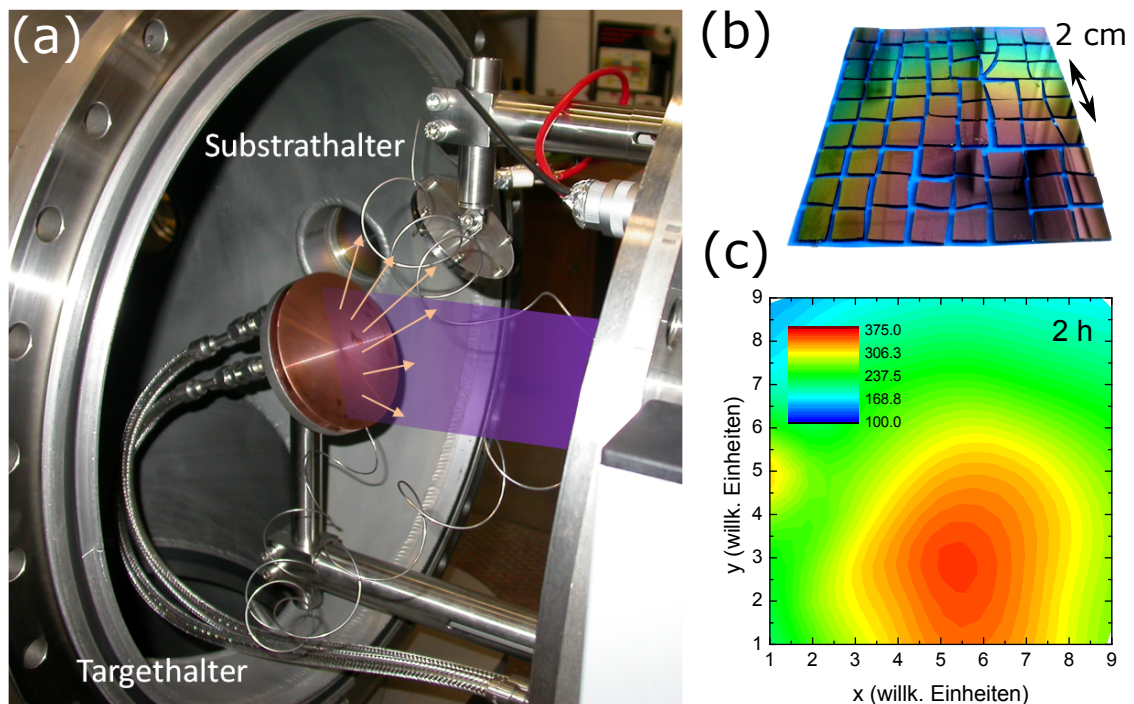


Abbildung 2.7: (a) Zusammenstellung des gesamten Innenlebens der Prozesskammer für die Einzelstrahlkonfiguration mit Target- und Substrathalterung. Neben den realen Bauteilen wurde schematisch der erwartete Prozess integriert. (b) Probenraster zur Bestimmung des winkelabhängigen Schichtdickenprofils; allein anhand des durch Interferenz entstehenden Farbeindrucks kann die unterschiedliche Schichtdicke erkannt werden. (c) Schichtdicke als Funktion der Probenposition, an welcher sie vermessen wurde. Die Werte der Schichtdicke stammen allesamt aus optischer Spektroskopie und wurden für geringe Schichtdicken abgeschätzt.

Gerade im Hinblick auf die Substratheizung müssen jedoch einige Anmerkungen folgen, da genanntes Bauteil im Rahmen der Oxidoptimierung eine wichtige Rolle spielt. Wird demnach in der einschlägigen Fachliteratur über den Einfluss der Substrattemperatur gesprochen, ist dies grundlegend betrachtet irreführend. So wird die angegebene Temperatur in den meisten Fällen nicht der realen Substrattemperatur entsprechen, sondern lediglich der Wert sein, welcher an der äußeren Temperatursteuerung eingegeben wurde. Da diese auch im Rahmen dieser Arbeit über ein im Inneren des Probenhalters verankertes Thermoelement abgefragt wird und somit das Feedbacksignal der Regelschleife darstellt, wird die Temperatur des Istwertes die Temperatur des Probenhalters sein und diese muss nicht zwangsläufig mit der Oberflächentemperatur des Substrats übereinstimmen, welche für die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht der maßgebliche Pa-

rameter ist. Um nun zu überprüfen, inwieweit beide Temperaturwerte übereinstimmen, musste neben der Temperaturkontrolle des Proben Tellers auch eine Vermessung der real auf der Substratoberfläche herrschenden Temperatur erfolgen. Zu diesem Zweck wurde auf dem jeweiligen Substrat ein weiteres Thermoelement aufgeklebt, dessen Temperatur in Abhängigkeit von der eingestellten Tellertemperatur gemessen wurde. Dabei wurde die Temperatur des Proben Tellers schrittweise erhöht und die Substrattemperatur abgegriffen, nachdem die im *Eurotherm*-Regler gesteuerte Temperatur keinen Schwankungen mehr unterlag. Diese liegt im gesamten Heizbereich deutlich unterhalb der Temperatur des Proben Tellers. Zunächst lässt sich dies durch den schlechten Wärmekontakt erklären, der zwischen Glassubstraten und Proben Teller herrscht. Alle Messungen wurden dabei ohne laufenden Prozess durchgeführt. Eine Messreihe bei gezündeter Entladung, die einen zusätzlichen Energieeintrag aus dem Depositionsprozess erfassen würde, konnte nicht durchgeführt werden, da das Hochfrequenzfeld in die Zuleitungen des Thermoelements einkoppelt und eine Signalerfassung unmöglich macht [9]. Im Auswertungsteil 4 soll zwecks Vergleichbarkeit mit veröffentlichten Arbeiten die Temperatur des Proben Tellers angegeben werden.

Wie intuitiv klar ist und auch Abbildung 2.7(a) illustriert, muss das abgestäubte Material in gewissem Maße einer Winkelverteilung unterliegen. Dafür sind vor allem kinetische Überlegungen verantwortlich, da die auf das Target treffenden und die Materialzerstäubung verursachenden Ionen gerichtet beschleunigt werden. Um zu überprüfen, inwieweit der Proben Teller und damit das darauf befindliche Substrat homogen beschichtet werden oder zumindest den Ort der maximalen Materialverteilung abdecken, kann ein einfaches Experiment erfolgen, in welchem der gesamte Raumwinkel um die Substrathalterung abgerastert wird. Zu diesem Zweck wurden mehrere Objektträger auf dem Proben Teller platziert und ein Sputterprozess durchgeführt. Das Resultat dieses Prozesses ist in Abbildung 2.7(b) dargestellt. Man erkennt bereits im optischen Ersteindruck, dass die Dünnschicht eine inhomogene Dicke aufweist. Dieser Eindruck manifestiert sich durch den auf unterschiedlicher Interferenz basierenden Farbeindruck. So erscheint die Gesamtprobe ein radialsymmetrisches Profil widerzuspiegeln, dessen Zentrum im rechten unteren Probenquadranten (Abbildung 2.7(b) folgend) liegt. Da die verwendete Ionenquelle ein in Näherung ebenfalls radialsymmetrisches Extraktionssystem besitzt, ist dies nachvollziehbar. Wie Abbildung 2.7(c) weiterhin belegt, steigt die ungleiche Materialverteilung als Funktion der Zeit, sodass der Probenplatz hoher Depositionsraten deutlich heraussticht. So unterscheiden sich für die hier beispielhaft gewählten Prozessparameter die verschiedenen Substratpositionen auf dem Proben Teller bereits um fast 200%. Es sind demnach im Fokuspunkt lediglich kleine Proben homogener Schichtdicke herstellbar. Dieser Gradient nimmt jedoch mit Entfernung vom Fokuspunkt stark ab. Auf diese Problematik soll im Rahmen der Herstellung von Kompositionsgradienten (siehe Kapitel 4.8) erneut eingegangen werden.

Eine Möglichkeit, den Dickengradienten abzuschwächen, ist es, die relative Anordnung von Target und Substrat derart zu wählen, dass der Fokuspunkt nicht mehr auf dem Substrat zu liegen kommt (siehe Kapitel 4.8). Eine andere Möglichkeit besteht jedoch auch darin, die Substrattemperatur anzuheben, was zu einer Homogenisierung der Schicht führt. Aber es ist auch festzuhalten, dass durch die höhere Substrattemperatur der Grad der Reevaporation steigt und somit die erreichten Schichtdicken generell sinken.

2.3.2.2 Multitargetkonfiguration

Um Vielschichtsysteme herzustellen, kann man verschiedenste Konfigurationen in Betracht ziehen. Die einfachste besteht darin, verschiedene Targets auf dem gleichen Targethalter zu befestigen und diesen entsprechend des gewünschten Materials durch Translation oder Rotation in die notwendige Position zu bringen. Die unterschiedlichen Materialien des Schichtsystems würden somit in sequentieller Weise abgeschieden werden. Die Ausbeute des Zerstäubungsprozesses kann weiterhin über eine veränderliche Winklereinstellung zwischen Targetnormale und Einfallrichtung des Ionenstrahles eingestellt werden. Dies bedingt eine sehr hohe Schichtdickengenauigkeit. Eine Ausführung als Targetrevolver, auch oft als Targetkarussell bezeichnet, wie in Abbildung 2.8(a) gezeigt, erlaubt einen Wechsel des zu zerstäubenden Materials, ohne die Depositionskammer öffnen zu müssen.

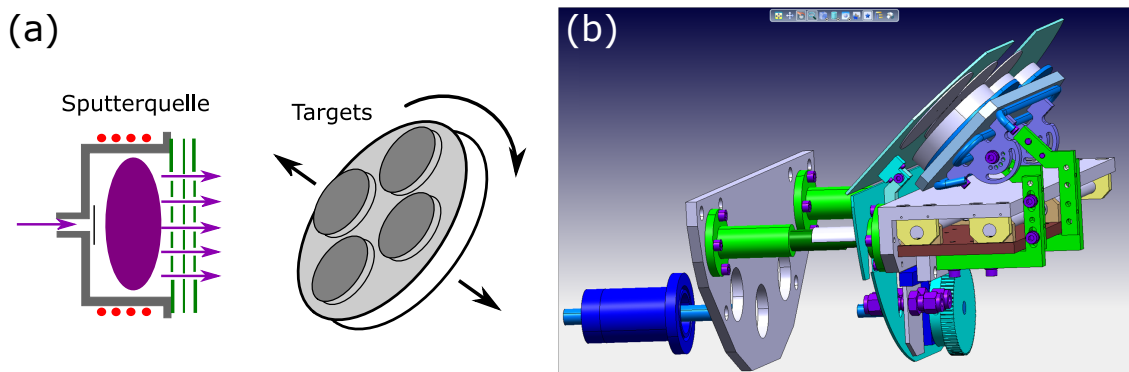


Abbildung 2.8: Schematische Darstellungen eines Targetkarussells (a) sowie Gesamtübersicht des umgesetzten Bauteils mit Zahnradführung zur Targetmanipulation (b).

Nachteil dieser Variante ist ganz klar der nicht definierte Übergangsbereich zwischen den verschiedenen Materialien. Lediglich unter entsprechend großem und kostenintensivem Aufwand von Abschirmungsmechanismen ist dieser Effekt zu unterdrücken. Der effektivere Weg ist jedoch die kurzzeitige Unterbrechung der Deposition, solange bis die Motorenbewegung zum Targetwechsel beendet ist. Dabei bieten Abscheidungsverfahren mit Extraktionssystemen, welche unabhängig vom Plasma betrieben werden können, deutliche Vorteile. Erfahrungen zeigten, dass auf eine Translationsbewegung anstelle einer Rotationsbewegung zurückgegriffen werden sollte, um die verschiedenen Targets in den Strahlengang bewegen zu können. In dieser Variante sind die recht steifen Wasserdurchführungen und -verschraubungen deutlich geringeren Kräften ausgesetzt und die Schwachstellen am Ansatz zwischen Verschraubung und Schlauch weniger beansprucht. Das gesamte konstruierte System stellt Abbildung 2.8(b) schematisch zusammen [9].

2.3.2.3 Multistrahlskonfiguration

In Kapitel 2.3.2.2 wurde eine Möglichkeit beschrieben, sequenziell verschiedene Materialien abzuschneiden. Dabei wurde jedoch auch auf den Nachteil hingewiesen, dass durch die Motorenbewegung Totzeiten entstehen, in welchen die Extraktion der Ionenquellen zwecks Reinheit und Schärfe des Materialüberganges unterbrochen werden muss.

Ein weiterer Ansatz ist es, die Targetbewegung zu umgehen, indem feste Targets mit unterschiedlichen Ionenquellen zerstäubt werden. Dabei befinden sich zwei oder mehr Ionenquellen in direktem Strahlengang zu jeweils einem Target. Auch in dieser Variante ist eine sequenzielle Abscheidung der verschiedenen Materialien möglich, allerdings ebenfalls eine kombinierte Abscheidung. Eigenständige Versorgungssysteme für Gasfluss, Hochspannung und Hochfrequenz für alle eingesetzten Quellen sind die Folge. Da sowohl Inertgase wie Argon als auch Reaktivgase wie Sauerstoff oder Stickstoff unabhängig voneinander in die jeweilige Ionenquelle eingespeist werden, können sowohl Plasmaeigenschaften als auch Extraktionsbedingungen unabhängig festgelegt werden. Die Abscheidungszeiten und damit die Schichtdicken der unterschiedlichen Lagen des Multischichtsystems können durch alternierendes Anlegen der Hochspannungen an den Extraktionsgittern festgelegt werden. Als Resultat erhält man in kontrollierter Weise ein Schichtsystem.

Da die beschriebene Nutzung als Aufbau zur Deposition von Kompositionsgradienten eine gewisse Flexibilität der Winkeleinstellungen bedingt, um die vollständigen Vorteile gegenüber Verwendung einer einzigen Ionenquelle auszunutzen, musste vermieden werden, die Ionenquellen starr am Rezipienten zu verankern. Daher wurde entschieden, die beiden Ionenquellen innerhalb der Prozesskammer anzubringen und alle Versorgungsleitungen wie Hochspannung, Gaseinlass und Hochfrequenz nach außen durchzuführen. Leider war das zur Verfügung stehende Volumen innerhalb des Rezipienten bis zur Multitargeteinheit nicht ausreichend, um zwei Quellen mit Durchführungen und Winkelverfahreinheit unterzubringen. Daher wurde das Prozessmodul *TR-1* zunächst erweitert. Die Länge des Verlängerungsrohres wurde dabei derart abgestimmt, dass sowohl alle quellenseitig notwendigen Bauteile Platz fanden als auch deren Montage noch durch einen einzigen Nutzer möglich war. Der bisher verwendete Hauptflansch verblieb in dieser Position am Verlängerungsrohr; lediglich an Stelle der bisher verwendeten RIM-10-Ionenquelle trat ein Flansch mit den zum Betrieb zweier RIM-4-Quellen notwendigen Durchführungen. Um weiterhin in der Lage zu sein, Targets wie Substrate durch Öffnen der Kammer leicht zugänglich zu machen, wurde die Aufnahme der Kammer durch den verfahrbaren Tisch versetzt, sodass nun Hauptflansch und Verlängerungsrohr verschraubt bleiben und zusammen verfahren werden können. Die Montageöffnung des Rezipienten befindet sich somit zwischen dem ursprünglichen Hauptrezipienten und Verlängerungsrohr. Dort wurde ein weiterer Ring aus Aluminium eingebracht, an welchem die Montage aller innenliegenden Bauteile (Substrathalterung, Multitargethalterung, Quellenhalterung) stattfindet. Die Quellenhalterung ist in Abbildung 2.9 schematisch zusammen mit der Multitargethalterung dargestellt. Im Wesentlichen beinhaltet sie eine Montageplatte mit mechanischer Verfahreinheit der horizontalen Winkeleinstellung. Wie variabel dieser modulare Aufbau wirklich ist, zeigt erst ein Blick auf Abbildung 2.9. Hier wird deutlich, dass nun nahezu alle Kombinationen und Geometrien von Prozessen mit Ionenstrahlbeteiligung realisierbar sind. So zeigt die Grafik den wahrscheinlich komplexesten Aufbau des Innenlebens mit Quellen-, Substrat- und Multitargethalterung. Würde man die Quellenhalterung entfernen und ein RIM-10 anstelle der Durchführung an Flansch I adaptieren, könnten Multitargetprozesse stattfinden, hier wahlweise mit oder ohne Rohrverlängerung. Auch ein Austausch von Multitarget- und Einzeltargetaufbau ist jederzeit realisierbar, genauso wie ein Austausch der verschiedenen Substratteller. Auf ein Target generell zu verzichten und das Substrat an dessen Stelle einzubauen, liefert die beschriebene Ätzkonfiguration, auch hier wahlweise mit einer oder zwei Ionenquellen. Da auch

die Wahl der Targets generell nicht auf bestimmte Größen und Formate eingeschränkt ist, steht geometrisch gesehen kaum einem Prozess etwas im Wege. Prozessgrenzen ergeben sich dennoch, allerdings sind diese eher den beteiligten Materialien oder Ionenquellen geschuldet.

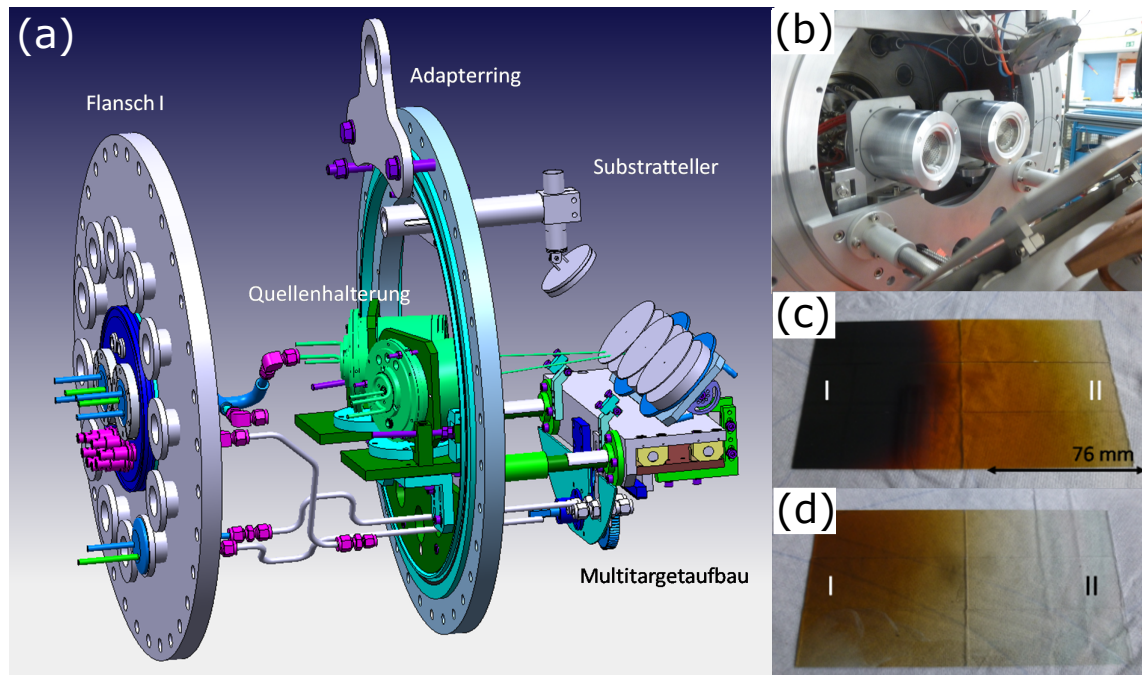


Abbildung 2.9: Gesamtdarstellung des Innenlebens der Sputterkammer in Multistrahlkonfiguration (a) sowie deren Realdarstellung (b) und Beispiele erster Gradientenproben (c)-(d).

Die Winkelverteilung des abgestäubten Materials führt auf dem Substrat zu einer ungleichen Materialverteilung als Funktion des Ortes und der Zeit, sodass große Proben starke Dickengradienten aufzeigen. Da dies für jede einzelne Ionenquelle gilt, wird die Problematik bei Verwendung mehrerer Quellen von noch größerer Bedeutung. So wird es in den meisten kombinatorischen Experimenten von entscheidender Bedeutung sein, die erhaltenen Änderungen bestimmter physikalischer Eigenschaften eindeutig auf eine Kompositionsänderung zurückzuführen. Überlagerte Effekte unterschiedlicher Schichtdicken sind dementsprechend nicht erwünscht. Da allerdings die verwendeten Targetmaterialien im allgemeinen unterschiedliche Zerstäubungsraten besitzen, ist eine sehr genaue Analyse der winkelabhängigen Materialverteilungen und deren thermischer Stabilitäten notwendig.

Abbildung 2.9 zeigt Beispiele falsch eingestellter Gradientenproben. In Teilbild (c) wurden zwei Materialien zerstäubt, welche sich in ihren Raten signifikant unterscheiden. Man erkennt deutlich, dass die Schichtdicke im Bereich I gegenüber Bereich II erhöht ist. Ein aussagekräftiger Kompositionsgradient liegt hier nicht vor. Teilbild (d) beinhaltet ebenfalls den Gradienten zweier unterschiedlicher Materialien. Im Gegensatz zu Teilbild (c) besteht jedoch, entgegen dem optischen Ersteindruck, Bereich II aus dem Material mit höherer Sputterrate. Hier war versucht worden, den Unterschied in den Sputterraten durch eine erhöhte Substrattemperatur zu kompensieren. Der Wert dieser Temperatur war jedoch zu hoch gewählt worden, sodass es zu massiver Reevaporation kam. Will man Kompositionsgradienten homogener Dicke herstellen, ist das Auffinden eines geeigneten Kompromisses aus Temperatureinstellung und geometrischer Ausrichtung der

beteiligten Substrate / Targets demnach eine entscheidende Hürde.

2.3.3 Automatisierung

Betrachtet man, inwieweit Automatisierung bereits Einzug in die moderne Konstruktion, Arbeitsplanung und Fertigung gehalten hat, so fällt auf, dass sich aus technischer Sicht vorrangig Konzepte durchsetzen, welche durch Automatisierung eine Flexibilisierung und Parallelisierung von Arbeitsschritten bewirken und somit Produktionsprozesse erleichtern. Folge der Parallelisierung ist eine Reduktion von Umstellungs- und Durchlaufzeiten. Diese Orientierung am **Faktor Zeit** muss vor allem angestrebt werden, um mögliche Mehrfacheingaben zu vermeiden und ablauforganisatorische Probleme systematisch zu identifizieren und abzustellen. Ein verstärkter Einsatz von **Sensorsystemen**, welche sequenziell abgefragt werden und beispielsweise Wasserdurchfluss oder Temperatur der Turbomolekularpumpe überwachen, hilft notwendige Wartungsarbeiten zu vermeiden oder zumindest Wartungsintervalle zu vergrößern.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anstrengungen zur Automatisierung wurden in Kooperation mit der *Technischen Hochschule Mittelhessen* und der Elektronikwerkstatt des I. Physikalischen Instituts der JLU Giessen durchgeführt, um die Kompetenzen in Prozessführung, Steuerungselektronik und Informatik projektbezogen zusammenzuführen. Dabei wurde zunächst entschieden, die gesamte Systemsteuerung konzepttechnisch in zwei Segmente zu teilen:

1. Eine **Sicherheitssteuerung**, welche den gesamten anlagentechnischen Betrieb sicherstellt und unter Nutzung von Sensoren Druck, Wasserfluss, Vakuum, etc. überwacht und nur den Betrieb bestimmter Baugruppen zulässt, wenn deren sicherheitstechnische Voraussetzungen erfüllt sind.
2. Eine **Prozesssteuerung**, welche den gesamten Ablauf einer ionenstrahlgestützten Deposition vom Einstellen der gewünschten Gasflüsse über den Zündvorgang und die Anpassung von Plasma und RFG bishin zum Start des Extraktionsvorganges automatisch ausführen kann. Dem Ablaufplan folgend wird diese Regelung von der Sicherheitssteuerung ein Freigabesignal erhalten, sobald alle Sensorgruppen einen reibungslosen Prozessablauf in Aussicht stellen.

Es wurde entschieden, die Regelung mittels einer **speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS**, engl. *programmable logic controller*, PLC) zu realisieren [9].

3 Materialspezifische Grundlagen

3.1 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ist ein sehr ionisches Oxid mit einem hohen Sauerstoffanteil. Es besitzt eine Bandlücke von 7.8 eV. Durch das unbesetzte Leitungsband und die hohe Energielücke ist Magnesiumoxid bei Raumtemperatur ein Isolator und für sichtbares Licht transparent.

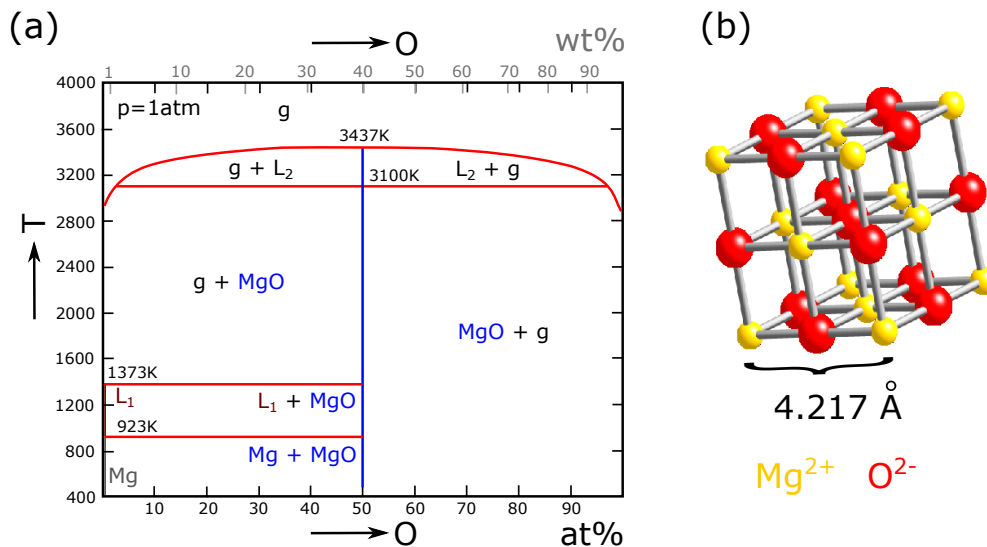


Abbildung 3.1: Phasendiagramm von Magnesiumoxid (a) sowie schematische Darstellung der kubischen Einheitszelle (b).

Magnesiumoxid besitzt die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und kristallisiert in der **Natriumchloridstruktur**. Das Bravais-Gitter ist kubisch flächenzentriert mit einer Basis aus einem Mg- und einem O-Atom, die eine halbe Raumdiagonale der Einheitszelle voneinander entfernt sind. Die Einheitszelle hat eine Gitterkonstante von $a = 4.21 \text{ \AA}$, der Lagenabstand entspricht der halben Gitterkonstante. Praktisch kann man sich die Struktur als zwei ineinander verschachtelte Tetraeder vorstellen, wobei die Sauerstoffatome an den Ecken eines Tetraeders sitzen (Wyckoff-Parameter $4a$), während die Magnesiumatome auf den Ecken des zweiten Tetraeders sitzen (Wyckoff-Parameter $4b$). Die Leerstellen des Gitters würden folglich im Zentrum eines Oktaeders sitzen (Wyckoff-Parameter $8c$). Durch den starken ionischen Charakter seiner Bindung ist Magnesiumoxid ausgesprochen stabil. Die Bildungsenthalpie von MgO wurde von Chase *et al.* für 298 K zu $\Delta H^S = -601.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt [26].

Ein experimentelles Phasendiagramm ist nicht bekannt. Allerdings wurden in Referenz [27] thermodynamische Daten verwendet, um die Phasengleichgewichte zu berechnen. Diese Daten flossen in Abbildung 3.1(a) ein. Zur Diskussion experimenteller Daten sei der Leser auf Referenz [28] verwiesen. Oberhalb der 1 : 1-Stöchiometrie existieren weitere Oxide - kubisches MgO_2 und hexagonales MgO_4 . Experimentell wurde nur MgO_4 durch Volnov *et al.* [29] präpariert, während beide Phasen durch thermodynamische Betrachtungen vorhergesagt wurden [28]. MgO_4 beispielsweise soll sich bei Atmosphärendruck oberhalb 243 K zersetzen.

3.2 Nickeloxid

3.2.1 Phasendiagramm

Abbildung 3.2(a) zeigt das Phasendiagramm des Systems Ni-O im Kompositionsbereich zwischen metallischem Nickel und NiO [30]. Für die Liquiduslinie Nickel-reicher Schmelzen wurden dabei Messungen von *J. E. Bowers* verwendet [31]. Als Schmelzpunkt von NiO wurden 2230 ± 20 K angenommen [32]. Aufgrund unterschiedlicher verwendeter Temperaturstandardskalen findet man Werte zwischen 2233 K und 2263 K [31]–[35]. Die eutektische Temperatur beträgt 1713 K [36].

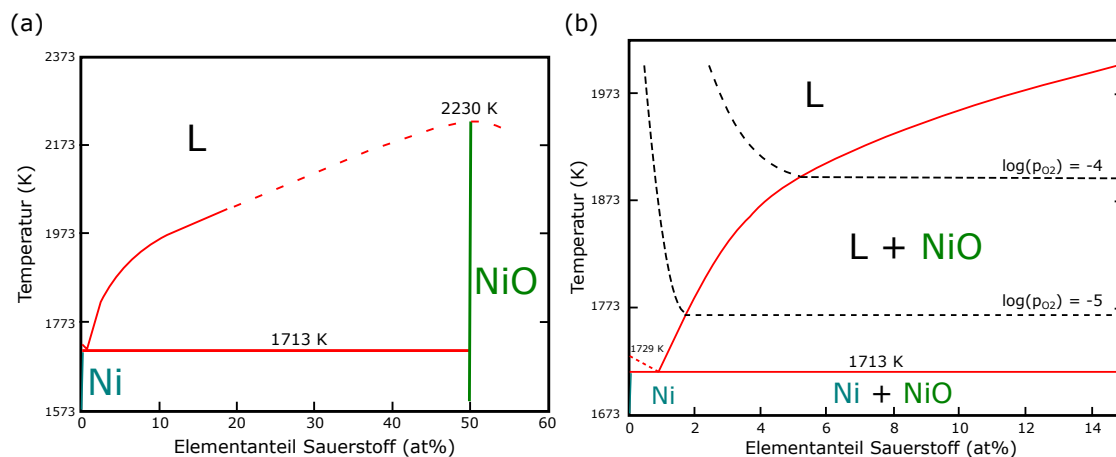


Abbildung 3.2: Phasendiagramm Ni-O (a) sowie vergrößerter Nickel-reicher Bereich (b) nach Neumann et al. [30].

Einen detaillierteren Überblick über die Nickel-reiche Region des Phasendiagrammes liefert Teilbild (b) aus Abbildung 3.2. Messungen der Sauerstofflöslichkeit in flüssigem Nickel aus [37] und [38] lagen hier etwa 20% niedriger als die in Abbildung 3.2(b) gezeigten. Extrapoliert man die Löslichkeitsdaten zu den Temperaturen des eutektischen Punktes bei 1713 K, so erhält man eine Sauerstoffkonzentration von 0.9 at%. Dieser Wert deckt sich mit Referenzdaten aus [36], wo 0.87 at% angegeben wurde. Für Temperaturen oberhalb 2000 K existieren literaturseitig keine Angaben zur Liquiduskurve, nach Referenz [39] existiert dort jedoch eine Löslichkeitslücke zwischen Ni und NiO. Bei der monotektischen Temperatur von 2200 K soll diese zwischen $x_O = 0.14$ und 0.48 liegen. Auch *Taylor und Dinsdale* berechneten mittels eines Modelles zur Beschreibung der flüssigen Phase ein Phasendiagramm [40]. Die dabei bestimmten Koeffizienten (ein T -abhängiger sowie zwei T -unabhängige Wechselwirkungsterme) zeigten dabei sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Phasengleichgewichten und thermodynamischen Informationen. Die Autoren modellierten weiterhin eine Mischungslücke innerhalb der NiO-reichen Region des Systems, wie in [39] vorhergesagt, obwohl für den Bereich der Flüssigphase oberhalb 2100 K keine experimentellen Daten vorlagen. Auch für die Existenz nahezu stöchiometrischen Nickeloxids in flüssiger Phase gibt es keinen experimentellen Beweis.

Neben festen und flüssigen Phasen existiert im Ni-O-System auch eine Gasphase - Sauerstoff. Zur Gesamtbeschreibung sollte daher auch für jede Komposition und Temperatur der entsprechende Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff in der Gasphase spezifiziert werden. In Abbildung 3.2(b)

wurden daher auch einige exemplarische Isobaren für Sauerstoffdrücke von $\log(p_{\text{O}_2}/\text{bar}) = -5$ und -4 dargestellt.

Für Ni-O existieren mehrere Materialphasen. Die eindeutig wichtigste ist hierbei die Hochtemperaturphase NiO, auch Bunsenit genannt [41]. Bei Abkühlung auf 525 K unterläuft dieses kubisch flächenzentrierte Material eine Verzerrung hin zu einer rhomboedrischen Einheitszelle mit $\alpha = 60.07^\circ$ bei 291 K [42]-[44]. Diese Verzerrung nimmt mit steigender Temperatur zu und geht mit einem Übergang von einem paramagnetischen in einen antiferromagnetischen Zustand einher [45]-[49]. Höhere Oxide von Nickel wie Ni_3O_4 , Ni_2O_3 oder NiO_2 wurden zwar experimentell hergestellt, jedoch sind ihre Stabilitätsfenster und exakten Kristallstrukturen wenig erforscht. In dieser Arbeit lag der Fokus ebenfalls auf NiO.

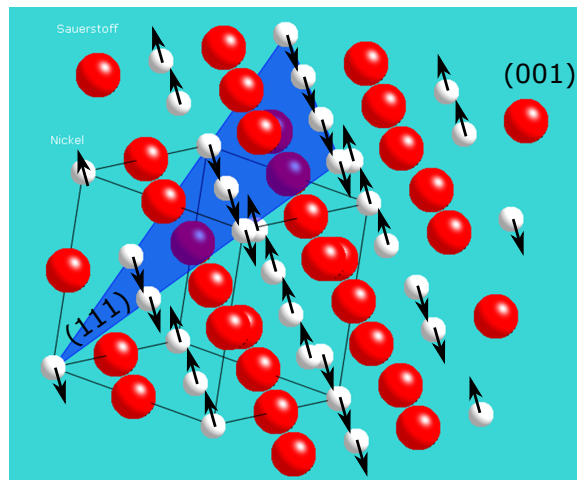
3.2.2 NiO

Nickel(II)oxid (NiO) entsteht bei der Oxidation von Nickel. Reinstes NiO ist dabei hellgelb, ein höherer Sauerstoffgehalt verleiht dem NiO allerdings eine grüne bis graugrüne Färbung. Noch dunklere bis schwarze Proben enthalten zunehmend Ni^{3+} . Nickeloxid ist ein Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von 525 K [50]. Beim Übergang zwischen der paramagnetischen und der antiferromagnetischen Phase ergibt sich eine leichte rhomboedrische Abweichung [51] von der typischen kubischen Struktur (Gitterparameter $a_0 = 4.17 \text{ \AA}$) [52]. NiO ist hochschmelzend; die Übergangstemperatur des Festkörpers liegt bei 2230 K. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering, da es sich bei NiO um ein klassisches Beispiel für einen Mott-Isolator handelt. Bei der Bildung von NiO findet ein Ladungstransfer vom Nickel zum Sauerstoff statt, sodass ein wesentlicher Anteil der Bindungen zwischen Ni^{2+} und O^{2-} ionischer Natur ist. Dies liegt in der hohen Elektronegativitätsdifferenz (Nickel: 1.8, Sauerstoff 3.5) begründet.

Die Kristallstruktur entspricht der Natriumchloridstruktur und ist zusammen mit der magnetischen Struktur in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Volumengitterkonstante beträgt $a_0 = 4.18 \text{ \AA}$, womit sich der Abstand zum nächsten Nachbarn zu $a = 2.96 \text{ \AA}$ und die Stufenhöhe zu $d = 2.09 \text{ \AA}$ ergibt. An der (001)-Oberfläche sind sowohl Nickel- als auch Sauerstoffatome vertreten. Die magnetischen Momente der Nickelatome sind innerhalb der (111)-Ebene parallel zueinander ausgerichtet. Zwischen den einzelnen (111)-Ebenen dagegen gibt es eine Kopplung, sodass insgesamt also eine antiferromagnetische AF2-Ordnung vorliegt. Als Konsequenz sind an der (001)-Oberfläche entlang der [110]-Richtungen die magnetischen Momente der Nickelatome parallel ausgerichtet, während sie entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtungen alternierend angeordnet sind.

Einige wichtige Eigenschaften des Nickeloxids lassen sich aus der Elektronenstruktur des Nickels und des Sauerstoffs ableiten. Die chemische Bindung zwischen Sauerstoff- und Nickelatomen wird bestimmt durch die p - und s -Elektronen, welche weiter in das Vakuum hinausragen als die lokalisierten $3d$ -Elektronen. Durch die starke Lokalisierung der $3d$ -Elektronen entsteht eine große Bandlücke von etwa 3.8 eV [52]. Die $3d$ -Schale wiederum ist nicht vollständig abgesättigt und besitzt zwei ungepaarte Elektronen, die die magnetischen Eigenschaften des Nickeloxids bestimmen. So kann die antiferromagnetische Kopplung der Nickelatome durch einen **Superaustausch** zwischen den $3d$ -Elektronen des Nickels erklärt werden, der über die $2p$ -Elektronen des Sauer-

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines NiO-Kristalls. An der (001)-Oberfläche sind sowohl Nickel- als auch Sauerstoffatome vertreten. Die magnetischen Momente der Nickelatome sind innerhalb der (111)-Ebene ferromagnetisch gekoppelt, wobei zwischen benachbarten (111)-Ebenen wiederum eine antiferromagnetische Kopplung herrscht. An der (001)-Oberfläche des Kristalls sind daher die magnetischen Momente der Nickelatome entlang der $[110]$ -Richtungen parallel zueinander ausgerichtet, während entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtungen eine alternierende Anordnung der Momente auftritt.



stoffs vermittelt wird [53]-[54].

3.3 Zinkoxid

Zinkoxid gehört zur Materialklasse der II-VI-Verbindungshalbleiter. Es liegt bei Normaltemperatur und Normaldruck in der hexagonalen **Wurtzitstruktur** vor, bei der jedes Atom von vier Nachbaratomen in tetraedischer Anordnung umgeben wird (siehe Abbildung 3.4(b)). Die Wurtzitstruktur gehört zur Raumgruppe $P6_3mc$ in Hermann-Mauguin-Notation bzw. C_{6v}^4 in Schönflies-Notation. Hier ist die Stapelfolge ABAB und die Tetraeder zweier aufeinanderfolgenden Schichten sind jeweils um 180° gegeneinander gedreht. Für die beiden Schichtungsachsen c und a findet man Größenangaben von $c = (5.2042 \text{ bis } 5.2075) \text{ \AA}$ bzw. $a = (3.2475 \text{ bis } 3.2501) \text{ \AA}$ [55]-[59]. Die Bindung in Zinkoxid ist kovalenter Natur, genauer sp^3 -kovalent. Weiterhin existiert ein starker ionischer Bindungsanteil (0.62 [60]), welcher aus der unterschiedlichen Elektronegativität von Zink und Sauerstoff resultiert (Zn: 1.6 und O: 3.5). Da Zinkoxidkristalle nicht inversionssymmetrisch sind, haben sie polare Bindungsachsen und sind deswegen piezoelektrisch. Der Schmelzpunkt von ZnO liegt bei 2248 K.

Außer in der Wurtzitstruktur kann Zinkoxid auch in der Zinkblende- und in der Kochsalzstruktur kristallisieren. Die Zinkblendestruktur gehört zur Raumgruppe $F\bar{4}_3m$ nach Hermann-Mauguin bzw. T_d^2 in Schönflies-Notation. Diese Struktur lässt sich durch zwei ineinander gesetzte, kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitterstrukturen realisieren. Die beiden Gitter sind dabei um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben, wobei ein fcc-Gitter mit dem Atomtyp Zn und das andere mit dem anderen Atomtyp (O) besetzt ist. Die Zinkblendestruktur ist bei Zinkoxid der Wurtzitstruktur gegenüber energetisch leicht benachteiligt und somit metastabil. Die Struktur kann aber durch Kristallwachstum auf kubischen Substraten stabilisiert werden. Für die Zinkblendestruktur bilden je vier Tetraeder eine kubische Einheitszelle. Ihr Gitterparameter a liegt bei $(4.370 \text{ bis } 4.619) \text{ \AA}$ [58]-[59].

Bei Drücken ab ca. 9 bis 10 GPa nimmt Zinkoxid die Kochsalzstruktur (O_h^5 in Schönflies-Notation und $Fm\bar{3}m$ in Hermann-Mauguin-Notation) an. Diese ist kubisch flächenzentriert mit einer Basis aus einem Zink- und einem Sauerstoffatom. Verglichen mit der Wurtzitstruktur verkleinert sich das Kristallvolumen durch hohen Druck um ca. 17% [55], [61]. Die Kochsalzstruktur ist kubisch

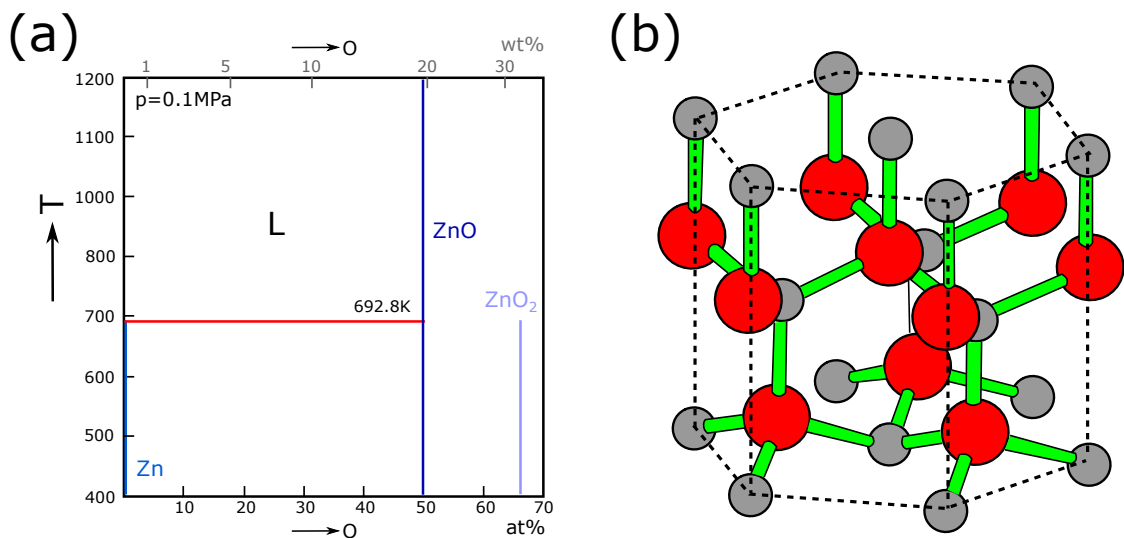


Abbildung 3.4: (a) Phasendiagramm Zn-O sowie (b) Anordnung der Atome in einem Zinkoxidkristall in Wurtzitstruktur. Die kleinen Kugeln symbolisieren die Zink- und die großen Kugeln die Sauerstoffatome.

flächenzentriert, wobei die Basis aus einem Zink- und einem Sauerstoffatom gebildet wird, deren Abstand der halben Raumdiagonalen des Einheitswürfels entspricht. Jedes Atom hat als nächste Nachbarn 6 Atome der anderen Atomsorte. Die Gitterachse a wird mit einer Größe von $(4.058 \text{ bis } 4.316) \text{ \AA}$ angegeben [55], [58]-[59].

Die **Bandstrukturen** aller drei Kristallisationsarten von ZnO wurden theoretisch berechnet [62], [63]. Die daraus resultierenden Bandlückenenergien fallen jedoch in allen Modellen zu klein aus. Dies ist methodisch bedingt. ZnO in Wurtzitstruktur hat bei Raumtemperatur eine direkte Bandlücke von 3.4 eV [64].

3.4 Titanoxide

Bei der Herstellung von Dünnschichten auf Basis von Titan und Sauerstoff kann durch Veränderung der Reaktivität des Prozesses die Zusammensetzung der Schichten über einen weiten Bereich variiert werden. Dabei treten eine Reihe von Phasen auf, die vom metallischen Titan, über verschiedene Titanoxide (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Magnéli-Phasen) bis zum Titandioxid reichen. Die Phasenabfolge zeigt das Phasendiagramm Titan-Sauerstoff (siehe Abbildung 3.5), welches den Bereich von 0 bis $66.7 \text{ at\%}$ Sauerstoff überstreicht [65]-[67]. Feste Phasen mit höheren Sauerstoffgehalten sind nicht bekannt. Im Folgenden wird lediglich Titandioxid weiter betrachtet. Dieses absorbiert kein Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich und hat aufgrund des hohen Brechungsindex ein großes Reflexionsvermögen.

Kristallstruktur

Titandioxid kann auch unter Normalbedingungen in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Am häufigsten sind die tetragonalen Strukturen Rutil und Anatas, thermodynamisch ungünstiger ist die komplexere Brookit-Struktur. Brookit und Anatas haben im Vergleich zur Rutil-Phase eine geringere Symmetrie und können nur durch hochenergetische Herstellungsverfahren syntheti-

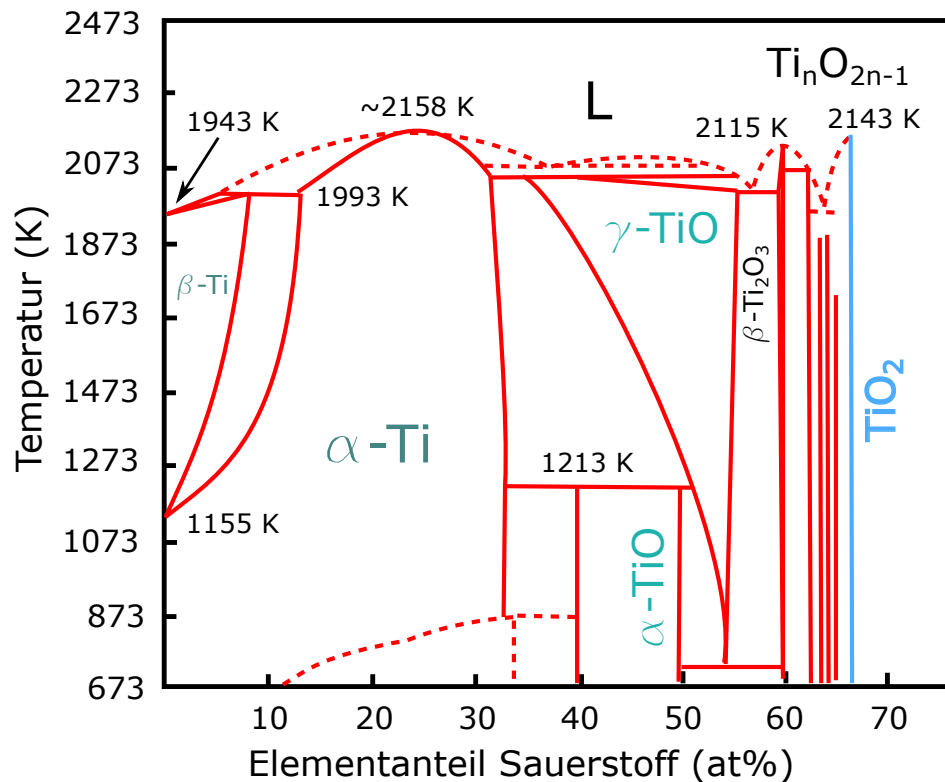
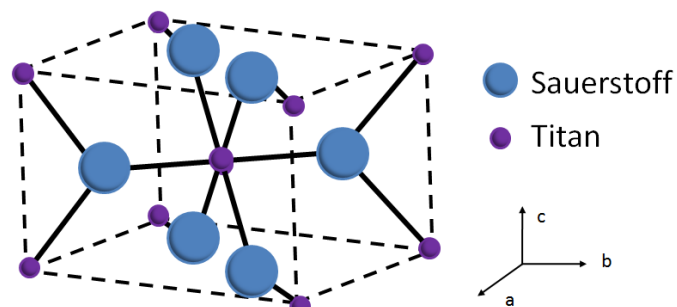


Abbildung 3.5: Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff (Originalgrafik aus [65]).

sirt werden. Dünne Schichten kristallisieren mit niederenergetischen Herstellungsmethoden auf amorphen Substraten in polykristalliner Form und bilden die tetragonale **Rutil**-Phase aus.

Die Gitterstruktur des Rutils stellt eine Prototypstruktur für Verbindungen vom Typ AX_2 dar. Die Elementarzelle ist tetragonal aufgebaut (siehe Abbildung 3.6). Die Titanionen sind vierfach positiv, die Sauerstoffionen zweifach negativ geladen. Erstgenannte besetzen dabei die Ecken und das Raumzentrum der Elementarzelle. Sie sind von sechs Sauerstoffionen verzerrt oktaedrisch umgeben [68]. Die Abstände zwischen Titan- und Sauerstoffatom betragen 0.1949 nm bzw. 0.1980 nm [69]-[71]. Aufgrund der Asymmetrie der Oktaeder wird geschlussfolgert, dass die Bindung nicht rein ionisch ist [69], [72]. Die Struktur kann auch mit Oktaedern beschrieben werden (siehe Abbildung 3.7).

Abbildung 3.6: Kristallstruktur von Titandioxid mit den Atomen Titan (lila) und Sauerstoff (blau). Die Einheitszelle der Rutil-Struktur beinhaltet zwei Formeleinheiten TiO_2 . Die eingezeichneten Bindungen sind willkürlich gewählt und dienen nur der Anschauung.



Die Ausdehnung der Einheitszelle beträgt bei TiO_2 in Rutil-Modifikation entlang der a -Achse 4.59 Å und der c -Achse 2.96 Å [70]. Die Atompositionen im Gitter und die Raumgruppe ent-

sprechen denen des Zinndioxids. Die Rutilstruktur kann auch durch parallele Ti-O-O-Ti-O-O-Ti-Ketten in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung dargestellt werden, die senkrecht zur c -Achse orientiert sind [73]. Die Stöchiometrieabweichung beträgt maximal 8%, d. h., der Existenzbereich des Rutils erstreckt sich bis zu $\text{TiO}_{1.92}$. Bei größeren Abweichungen entsteht ein zweiphasiges Gefüge aus Rutil und Magnéli-Phasen [66]. Die Abweichung wird durch Sauerstoffleerstellen und/oder Titanzwischen-gitteratome verursacht [67].

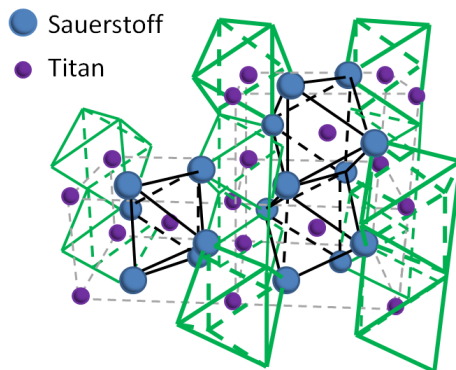


Abbildung 3.7: Kristallstruktur des Titandioxid mit den Atomen Titan (lila) und Sauerstoff (blau) - Darstellung der Oktaeder in der Rutilphase. Jedes Oktaeder teilt mit zwei benachbarten Oktaedern eine gemeinsame Kante und bildet so Ketten parallel zur c -Achse. Die Verbindung zu Nachbarketten besteht dabei nur über eine Oktaederecke [68]. Es ergeben sich parallel zur c -Achse offene Kanäle, die zu starken Richtungsabhängigkeiten von physikalischen Eigenschaften des Kristalls (Anisotropie) führen.

Anatas besitzt ebenfalls eine tetragonale Elementarzelle. Die Struktur lässt sich durch Oktaeder TiO_6 beschreiben. Ein Oktaeder teilt sich mit seinen Nachbarn vier gemeinsame Kanten (siehe Abbildung 3.8(a)). Im Vergleich zum Rutil sind diese Oktaeder stärker gestört. Die Abstände zwischen Titan- und Sauerstoffionen betragen 0.1934 bzw. 0.1980 nm. Der Abstand zwischen Titanionen ist größer als im Rutil (Anatas 0.303 nm zu Rutil 0.296 nm) [71]. Anatas wandelt sich in einer exothermen Reaktion irreversibel in Rutil um. Praktisch relevante Umwandlungsgeschwindigkeiten werden erst bei Temperaturen oberhalb 700°C erreicht [74]. Damit verbunden ist eine Dichtezunahme, die zu einer Volumenkontraktion führt.

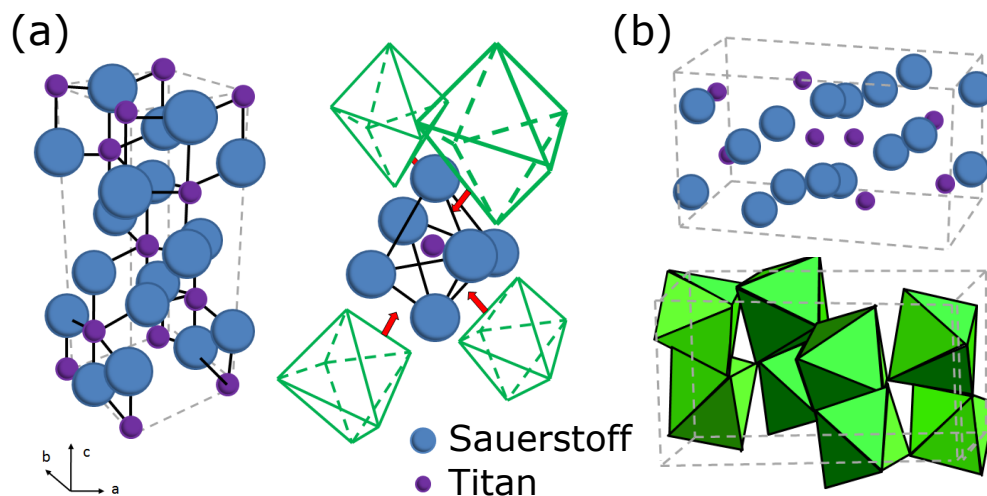


Abbildung 3.8: Kristallstruktur des Titandioxid mit den Atomen Titan (lila) und Sauerstoff (blau) - Einheitszelle und Darstellung der Oktaeder in der Anatasphase (a) sowie in der Brookitphase (b).

Die Elementarzelle des **Brookits** ist orthorhombisch [75]. Auch diese Struktur kann durch TiO_6 -Oktaeder beschrieben werden, die mit ihren Nachbarn drei Kanten gemeinsam haben [68]. Die

Oktaeder bilden hierbei Zickzackketten [76]. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Brookit in Rutil steigt exponentiell mit der Temperatur, d. h., auch bei Raumtemperatur erfolgt schon eine Umwandlung. Die Geschwindigkeit ist hierbei jedoch so niedrig, dass sie nur bei geologischen Prozessen eine Rolle spielt. Für die Praxis relevante Umwandlungsgeschwindigkeiten werden erst bei Temperaturen über 700°C erreicht [77]. Brookit tritt nur sehr selten in der Natur auf. Eine Alkalidotierung ist für seine Bildung notwendig [78].

Die Stabilität der Phasen nimmt von Rutil über Brookit zu Anatas ab. Diese Reihenfolge ergibt sich aus der Regel, dass mit zunehmender Anzahl gemeinsamer Kanten von Anionenpolyedern die Stabilität abnimmt (**Regel von Pauling**) [68]. Aufgrund des seltenen Auftretens des Brookits sind von dieser Phase nur sehr wenige Daten bekannt. Daher wird im Weiteren der Schwerpunkt der Betrachtung auf Rutil und Anatas gelegt werden.

Optische Eigenschaften

Amorphes Titandioxid hat je nach Dichte einen Brechungsindex zwischen 2.0 und 2.45 (bei $\lambda = 550 \text{ nm}$) und gehört zu den hochbrechenden Metalloxiden. Seine Dichte ist mit $3.2\text{-}3.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ niedriger als die Dichte der kristallinen Phasen [79]. Diese erreichen mit $n = 2.5$ (Anatas) bzw. 2.7 (Rutil) noch höhere Werte für den mittleren Brechungsindex. Der Brechungsindex und die Phasengeschwindigkeit sind abhängig von der Ausbreitungsrichtung und der Schwingungsrichtung (der Polarisationsrichtung) der elektromagnetischen Welle im Kristallgitter. Ein einfallender Lichtstrahl wird daher in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl aufgespalten, die sich in der Ausbreitungsgeschwindigkeit unterscheiden. Der Unterschied im Brechungsindex zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl ist bei Rutil deutlich größer als bei Anatas [80].

	Rutil	Anatas	Brookit	Ref.
Elementarzelle	tetragonal $a = 0.459 \text{ nm}$ $c = 0.296 \text{ nm}$	tetragonal $a = 0.378 \text{ nm}$ $c = 0.951 \text{ nm}$	orthorhomb. $a = 0.917 \text{ nm}$ $b = 0.544 \text{ nm}$ $c = 0.514 \text{ nm}$	[75]
Raumgruppe	$P4_2/mnm$ (136)	$I4_1/amd$ (141)	$Pcab$ (61)	
Dichte [g/cm^3]	4.24	3.90	4.14	
Brechungsindex (550 nm)	$n_o = 2.65$ $n_{eo} = 2.95$	$n_o = 2.59$ $n_{eo} = 2.52$		[80]
Permittivitätszahl	114 $\vec{E} \perp c$ 89 $\vec{E} \parallel c$ 173	48		[68] [81] [81]
Bandlücke [eV]	3	3.2		[82]
Absorptionskante [nm]	413	388		[82]
therm. Ausdehnung [K^{-1}]	$7.1 - 9.2 \cdot 10^{-6}$	$4.7 - 8.2 \cdot 10^{-6}$		[73]
Mohshärte	6-6.5	5.5-6		[76]

Tabelle 3.1: Eigenschaften der Titandioxidphasen (Auswahl).

Im Zusammenhang mit dem hohen Brechungsindex ist auch die hohe Permittivitätszahl ϵ_r zu nennen. Anatas weist eine mittlere Permittivitätszahl von 48 auf, Rutil sogar von 114. In Abhängigkeit von der Richtung des Vektors der elektrischen Feldstärke bezüglich des Kristallgitters

kann sich die Permittivitätszahl bei Rutil fast um den Faktor zwei unterscheiden. Von Anatas sind noch keine Werte für die unterschiedlichen Gitterrichtungen bekannt.

Sichtbares Licht wird von Titandioxid nicht absorbiert. Im UV-Bereich zeigt Anatas eine Absorptionskante bei $\lambda = 388 \text{ nm}$, Rutil bei $\lambda = 413 \text{ nm}$. Die Absorptionskanten ergeben sich aus der Bandstruktur der Phasen. Anatas und Rutil weisen einen Bandabstand zwischen Valenz- und Leitungsband von 3.2 bzw. 3.0 eV auf. Auch der Bandabstand ist anisotrop und abhängig von der Orientierung des elektrischen Feldstärkevektors $\vec{E}$ zum Kristallgitter. Der Unterschied zwischen $\vec{E} \parallel c$ und $\vec{E} \perp c$ beträgt bei einer Temperatur von 10 K bei Rutil 30 meV und bei Anatas 40 meV [83]. Bei Raumtemperatur ist der Anisotropieeffekt nicht mehr messbar.

Strukturelle wie optische Eigenschaften der Titandioxidphasen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Viele Eigenschaften sind stark richtungsabhängig. Bei Rutil und Anatas gibt es wegen der tetragonalen Form der Elementarzelle zwei ausgezeichnete Richtungen.

3.5 Zinnoxide

3.5.1 Phasendiagramm

Abbildung 3.9 zeigt das Phasendiagramm des Zinn-Sauerstoff-Systems für Atmosphärendruck in einer Schemazeichnung [84]. Es charakterisiert das Vorkommen der verschiedenen Zinn-Sauerstoff-Verbindungen in Abhängigkeit von Umgebungstemperatur und Atomprozent Sauerstoff. Das Diagramm stellt bei höheren Temperaturen neben den bekannten Phasen SnO und SnO₂ eine weitere intermediäre Phase in Aussicht.

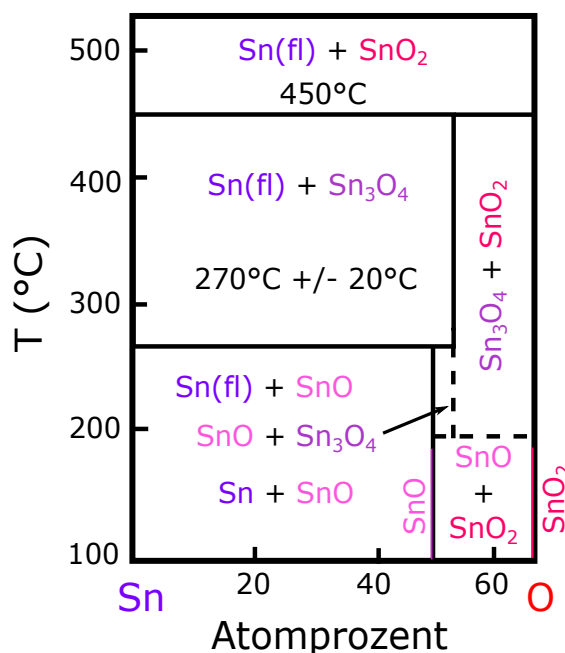


Abbildung 3.9: Schema des Phasendiagramms Zinn-Sauerstoff bei Atmosphärendruck. Neben den aus der Literatur bekannten Verbindungen SnO und SnO₂ tritt ebenfalls eine Übergangsphase Sn₃O₄ auf. Literaturseitig besteht dabei ein Streitpunkt der möglichen Komposition. So werden sowohl Sn₃O₄ [85], als auch Sn₂O₃ [86]–[87] vorgeschlagen. Unabhängig davon, welche dieser möglichen intermediären Phasen vorliegt, muss von einer Mischvalenz von Sn(II) und Sn(IV) ausgegangen werden [85], [87]. Das Bild wurde Referenz [88] nachempfunden, entstammt aber laut dortigen Quellen im Original aus Referenz [84].

Nichtstöchiometrien und native Defekte sind vor allem für SnO₂ bekannt. So kann SnO₂ eine signifikante Anzahl an Sauerstoffleerstellen aufnehmen. Li-Zi et al. beispielsweise untersuchten die Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes [89]

und fanden eine Abhängigkeit der Form $x \propto p_{\text{O}_2}^{-1/n}$, wobei n für Temperaturen zwischen 990 K und 720 K Werte zwischen 5.7 und 8.3 annahm. Die maximale Sauerstoffverarmung betrug bei 990 K SnO_{2-x} mit $x = 0.034$. Oberhalb findet der Übergang zum metallischen Zinn statt.

Die Oxidation von SnO zu SnO_2 startet mit einer Disproportionierung zu elementarem Zinn und SnO_2 und wird durch extern zugeführten Sauerstoff abgeschlossen. In den folgenden Abschnitten soll gesondert auf einige Verbindungen des Zinn-Sauerstoff-Systems eingegangen werden.

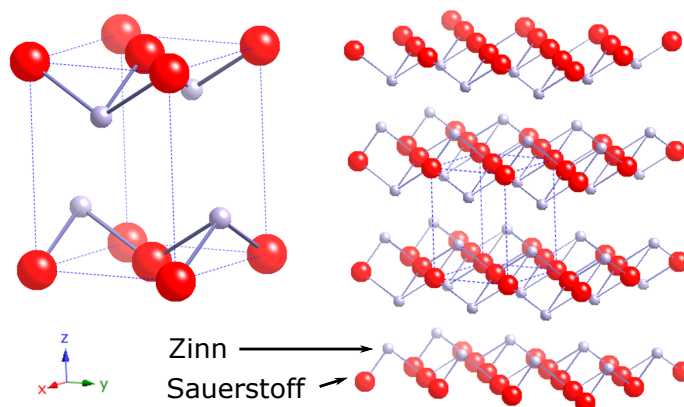
3.5.2 SnO

3.5.2.1 Kristallstruktur

Im Gegensatz zu der später ausführlich zu behandelnden Phase SnO_2 ist SnO nicht vergleichbar gut charakterisiert. Gründe hierfür sind die Instabilität der Verbindung sowie die Reaktivität des Materials, die es für industrielle Anwendungen nahezu unbrauchbar machen. Die Bandlückenenergie beispielsweise liegt im Bereich von 2.5 – 3.0 eV und ist daher deutlich geringer als die von vergleichbaren Verbindungen wie ZnO (3.2 – 3.4 eV). Die thermodynamisch stabile kristalline Form α -SnO tritt in der Litharge-Struktur auf. SnO kristallisiert dabei in der Raumgruppe $P4/nmm$ und ist isostrukturell zu Bleioxid (PbO). Es ergibt sich daraus eine tetragonale Einheitszelle (siehe Abbildung 3.10) mit den Gitterkonstanten $a = b = 3.8029 \text{ \AA}$ und $c = 4.83824 \text{ \AA}$ [90]. In der Literatur findet man jedoch auch einige leicht abweichende Werte [91]–[97].

Neben der tetragonalen Ausgestaltung existiert unter Normalbedingungen bis 270°C eine metastabile rote Modifikation mit orthorhombischer Struktur mit Gitterkonstanten $a = 5.00 \text{ \AA}$, $b = 5.72 \text{ \AA}$ und $c = 11.12 \text{ \AA}$, welche durch mechanischen Druck eine Umwandlung in α -SnO erfährt [98]. Eine weitere rote Modifikation mit unbekannter Struktur wird in [99] beschrieben. Im Weiteren wird lediglich α -SnO betrachtet, welches daher kurz SnO genannt wird. Die in der Literatur beschriebenen unterschiedlichen Farbeindrücke von SnO (Schwarz-Blau, Braun-Blau und Braun) entstehen durch die unterschiedlichen Formen und Oberflächen der SnO-Kristalle [100].

Abbildung 3.10: Modell der Litharge-Struktur von α -SnO. Jedes Zinnatom wird von vier Sauerstoffatomen koordiniert (Bindungslänge 2.23 Å), jedes Sauerstoffatom von vier Zinnatomen. Dabei besteht die Struktur entlang der [001]-Richtung des Kristalles aus Schichten mit $\text{Sn}_{1/2}\text{-O-Sn}_{1/2}$ -Reihenfolge und einer VanDerWaals-Lücke zwischen angrenzenden Sn-Ebenen von 2.52 Å.



Sowohl Vereshchagin *et al.* [101] als auch andere Autoren [95], [102] untersuchten mittels XRD SnO unter hohen Drücken. Die Autoren in [95] und [102] berichten dabei von einer Phasenumwandlung von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur im Bereich von 1.5 bis 7 GPa. In Untersuchungen mittels Mössbauer-Studien [103] wurde jedoch bis 4.1 GPa keine solche Phasen-

umwandlung beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz beinhaltet das umgebende Medium [104]. So können die Unterschiede in der Identität des realisierten hydrostatischen Druckes liegen.

3.5.2.2 Elektronische Struktur

In der Literatur finden sich optische Bandlücken zwischen 2.5 eV und 3.4 eV [105]-[106]. Gerade letztgenannter Wert erscheint dabei jedoch zu hoch, sodass hier davon auszugehen ist, dass bereits eine Phasendurchmischung mit SnO₂ vorliegt. Realistischer erscheinen in diesem Zusammenhang die Daten von *Toyama et al.* aus dem Jahre 2011 [107]. Die dort gezeigten Proben entstammten aus unreaktivem RF-Magnetronspütern eines SnO-Pulvers auf Quarzsubstraten ($P_{\text{rf}} = 300 \text{ W}$, $p = 9.3 \text{ Pa}$). Dabei führten die Autoren eine Variation der Substrattemperatur zwischen 60 und 220°C durch und erhielten erste Spuren einer Disproportionierungsreaktion für 220°C. Im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werten steht zu vermuten, dass Referenz [107] eine der wenigen Ausnahmen der Fachliteratur darstellt, in welcher die angegebene Substrattemperatur auch wirklich der Temperatur auf der Substratoberfläche entspricht. Für die Interpretation der optischen Daten schließlich fällt erwähnte 220°C-Schicht aufgrund der Anteile metallischen Zinns heraus. Die übrigen Dünnschichten jedoch beschrieben allesamt ähnliche Kurvenverläufe, sodass die Auftragung $(\alpha h\nu)^2$, also einer direkten optischen Bandlücke, gegen $h\nu$ in Werten unterhalb 2.9 eV resultierte. Die Auftragung einer indirekten Bandlücke, $\sqrt{\alpha}$ gegen $h\nu$, resultierte in einem Wert von etwa 0.7 eV, wobei die dargestellte Kurve auch Anpassungen bis 1 eV gerechtfertigt hätte. Allgemein ist die Bestimmung der indirekten Bandlücke einer Dünnschicht als schwer einzustufen, da die optische Absorption sehr gering ausfällt. Einige Autoren versuchten diese Problematik mit Messung diffuser Reflektivität zu beheben. Dabei konnten beispielsweise *Ogo et al.* an Pulverproben ebenfalls Werte um 0.7 eV bestimmen [108]. Generell ist damit experimentell zu erwarten, dass eine mögliche indirekte Bandlücke etwa 1.6-2.0 eV kleiner als die direkte Bandlücke ausfällt. Diese wurde auch durch Lumineszenzmessungen bestimmt. So lieferten beispielsweise Raumtemperatur-PL-Messungen von *Guo et al.* eine direkte Bandlücke von 2.82 eV [109].

Eine theoretische Beschreibung der Bandstruktur und der Zustandsdichte von SnO findet sich beispielsweise in Referenz [110]. Dort wurde eine indirekte Bandstruktur mit Valenzbandmaximum zwischen Γ - und M -Punkt sowie Leitungsbandminimum am M -Punkt vorgeschlagen. Allerdings befindet sich die Energie am Γ -Punkt sehr nahe am Maximalwert des Valenzbandes. Die berechnete direkte Bandlücke am Γ -Punkt betrug etwa 2 eV, wobei *Togo et al.* auf den möglichen GGA-Fehler (engl. "generalised gradient approximation") von 0.5-1.4 eV hinwiesen [110]. Für die Zustandsdichte zeigte sich im Valenzband ein dreigeteilter Charakter, bestehend aus Beiträgen von $O2p$, $Sn5p$ und $Sn5s$. Während im Energiebereich zwischen -9 und -6 eV $Sn5s$ und $O2p$ dominieren, sind es im Energiebereich zwischen -6 und -2 eV $Sn5p$ und $O2p$. Zu den valenzbandkantennahen Energiebereichen tragen alle Zustände bei, wobei die direkte Kante lediglich aus $Sn5s$ und $O2p$ gebildet wird. Im Leitungsband schließlich dominiert $Sn5p$. Zusammenfassend unterscheidet sich SnO damit deutlich von SnO₂, welches im Valenzbandmaximum aus $O2p$ -Zuständen und im Leitungsbandminimum durch $Sn5s$ gebildet wird.

Eifert et al. [111] berechneten für SnO mittels GGA-PBE (Gradientennäherung nach Perdew, Bur-

ke und Ernzerhof) eine direkte Bandlücke von 1.9 eV und eine indirekte Bandlücke von 0.5 eV. Da diese Art der Bandlückenbestimmung deren Werte unterschätzt, wurden weiterhin aufwendigere Berechnungen mittels HSE06 (Hybridfunktional nach Heyd, Scuseria und Ernzerhof) durchgeführt, woraus sich Werte der Bandlücken von 2.6 eV für den direkten Übergang und 0.7 eV für den indirekten Übergang ergaben. Dabei zeigte sich ebenfalls eine Abhängigkeit von der Ausgestaltung der Gitterparameter [111].

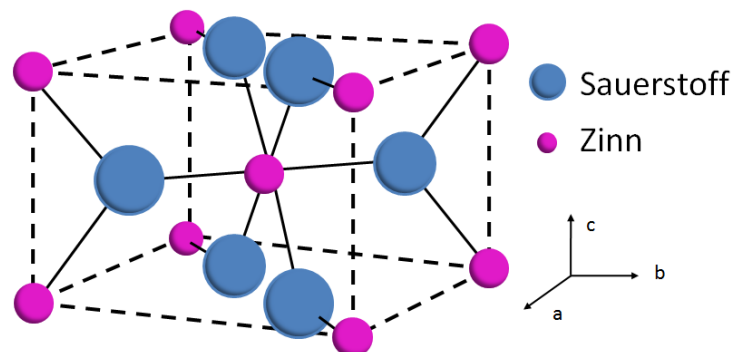
3.5.3 SnO₂

Zinndioxid ist ein hochtransparentes Metalloxid und ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 3.6 eV [112]-[113]. Das Material ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und alkalischen Lösungen; allerdings findet eine starke Wechselwirkung mit Umgebungsgasen statt, die zu einer Veränderung des Sauerstoff-Gehalts und somit der Stöchiometrie in dünnen SnO₂-Schichten führt. Die Bereiche nahe der Oberfläche können aufoxidiert oder ärmer an Sauerstoff werden. Meist führt eine Abweichung von der optimalen Stöchiometrie zu einer *n*-Leitfähigkeit im Halbleiter. Durch fehlende Sauerstoff-Atome werden einige der 5*p*²-Elektronen des Zinns nicht gebunden und bilden so ionisierbare Störstellenzustände in der Bandlücke. Eine elektrische Leitung nach diesem Schema würde auf einen Ladungstransport im Bandmodell hindeuten. Allerdings können lokalisierte Ladungsträgerzustände und thermische Hopping-Prozesse einen erheblichen Teil des Ladungsflusses ausmachen. Die theoretisch bestimmte Bandlücke des Materials stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein [114]-[115].

3.5.3.1 Kristallstruktur

Die am häufigsten auftretende Kristallphase des Zinndioxid ist die tetragonale Rutil-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ und $c = 3.186 \text{ \AA}$ [116]. Außerdem kommt SnO₂ in der Anatas- und Brookit-Struktur vor, wobei die Brookit-Kristallphase wegen ihrer geringen Symmetrie sehr selten ist und sich bei Temperaturen über 750°C in der energetisch günstigeren Rutil-Struktur reorientiert. Die dünnen Schichten in der vorliegenden Arbeit kristallisierten in der Rutil-Phase, was durch Röntgendiffraktometrie bestätigt wurde. Mit derselben Methode wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Die Struktur gehört zu der Raumgruppe 136 mit der $P4_2/mnm$ -Symmetrie nach Hermann-Mauguin. Die Atompositionen im Gitter sind für Sn (0,0,0) und (1/2,1/2,1/2), die der Sauerstoff-Atome $\pm(u,u,0)$ und $(1/2,1/2,1/2) \pm (u,-u,0)$ mit $u = 0.306$ [91], [117]. Die Einheitszelle in Abbildung 3.11 enthält 2 Formeleinheiten SnO₂ wobei die Sauerstoff-Atome darin eine Oktaederkoordination um die Sn⁴⁺-Ionen bilden.

Abbildung 3.11: Kristallstruktur des Zinndioxid mit den Atomen Zinn (rot) und Sauerstoff (blau). Die Einheitszelle der Rutil-Struktur beinhaltet zwei Formeleinheiten SnO₂. Die eingezeichneten Bindungen sind willkürlich gewählt und dienen nur der Anschauung.



Berechnungen der Kristallstruktur deuten darauf hin, dass die Bindungen im Vergleich zum Titandioxid einen größeren kovalenten Anteil haben [118]. Das Zinn ist multivalent mit den drei möglichen Oxidationszahlen II und $\pm IV$, der Sauerstoff hat die Valenzen 0, $\pm I$ und $\pm II$. Die Elektronenkonfiguration der beiden Elemente ist $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$ für Sn und für O $[He]2s^22p^4$. Zinn und Sauerstoff haben eine hohe Elektronegativität von 1.96 bzw. 3.5.

3.5.3.2 Elektronische Eigenschaften

Die Bandstruktur des Zinndioxids wurde unter anderem von *Robertson et al.* mit der Methode der Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) berechnet [115]. Der Autor erhält Voraussagen für einen direkten Bandübergang im Γ -Punkt mit einer Bandlücke von 3.6 eV, was sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Hauptsächlich bilden die Sauerstoff-2p-Orbitale das Valenzband, während die 5s- und 5p-Orbitale des Zinn das Leitungsband ergeben. Die Valenzbandbreite wird mit 13 eV angegeben, das Leitungsband hat eine Ausdehnung von mehr als 9 eV; beide Werte stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen aus dem Jahr 1976 überein [119]. Allerdings wurde 1978 die Elektronenaffinität χ des Zinndioxids, also der energetische Abstand zwischen der Vakuumenergie und der unteren Leitungsbandkante, von *Butler et al.* zu 4.49 eV bestimmt [120]. In etwa die unteren 3 eV des Leitungsbands sind stark durch das s-Orbital dominiert, was sich auf die effektive Masse der Leitungselektronen auswirkt.

Zunächst wurde SnO_2 für ein indirektes Material gehalten [121]-[122]. Diese Zuweisung konnte jedoch nach den bahnbrechenden Arbeiten von *Nagasawa und Shionoya* [123]-[124] nicht mehr aufrechterhalten werden. Diese konnten nachweisen, dass es sich am Γ -Punkt um eine direkt verbotene Bandlücke handelt.

Die große Bandlücke des Materials, die mit 3.6 eV einer photonischen Wellenlänge von 344 nm entspricht, führt zu einer hohen Transparenz im sichtbaren und im nahen infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Hochenergetische Strahlung mit Wellenlängen von 300 nm oder weniger wird vollständig absorbiert. Für größere Wellenlängen bis etwa 450 nm steigt die Transparenz auf 75 – 85% [125]-[126]. Für kleinere Photonenenergien bis zu $\lambda = 1000$ nm bleibt das Zinndioxid hochtransparent, darüber hinaus steigt der Anteil der Reflexion stark an. In einer Arbeit von *van Daal* [127] wurde die statische Dielektrizitätszahl bzw. relative Permittivität von SnO_2 -Einkristallen für die Richtungen parallel und senkrecht zur kristallographischen c -Achse bestimmt. Es ergaben sich Werte von $\epsilon_{\parallel}^c = 9.0 \pm 0.5$ und $\epsilon_{\perp}^c = 14.0 \pm 2.0$.

3.6 Saphir-Substrate

Im Rahmen dieses Unterkapitels sollen zunächst die charakteristischen Röntgenreflexe der verwendeten Saphir-Substrate, alle bezogen vom Hersteller *Crystec*, erläutert werden, um für künftige deponierte Schichten eine fälschliche Zuordnung zu vermeiden. In Abbildung 3.12(a) ist das Röntgendiffraktogramm der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate mit Wachstumsorientierung entlang der c -Achse dargestellt. Die im Diffraktogramm sichtbaren Reflexionsmaxima liegen bei 37.5° , 40° , 41.7° sowie 64.9° . Dabei ist jedoch nur das bei 41.7° befindliche Maximum dem Saphir-Substrat zuzuweisen. Eine höhere Auflösung zeigt, dass dieser Reflex in 2 Reflexionsmaxima aufspaltet, die der $K_{\alpha 1}$ - (links) und der $K_{\alpha 2}$ -Strahlung (rechts) der verwendeten Röntgenröhre zugeordnet werden können. Die theoretische Lage des (0001)-Reflexes lässt sich aus der Gitterkonstanten $c = 10.2982 \text{ \AA}$ über die Bragg-Bedingung zu 41.68° berechnen (für die $K_{\alpha 1}$ -Strahlung). Im gemessenen Spektrum liegt der (0001)-Reflex bei 41.70° . Der Ursprung der übrigen Reflexe muss durch röntgentheoretische Betrachtungen erklärt werden:

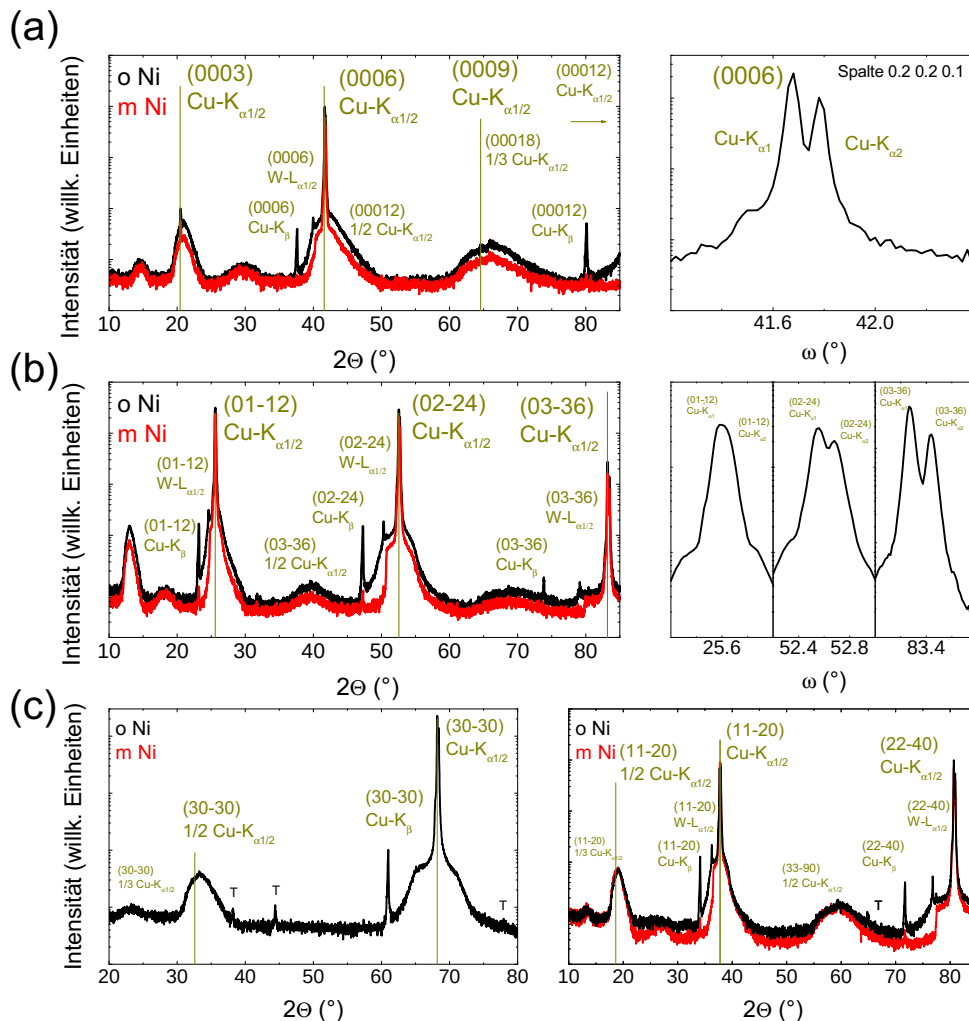


Abbildung 3.12: Röntgendiffraktogramme der verwendeten Saphirsubstrate. Dabei sind sowohl Übersichtsdiffraktogramme mit und ohne Nickel-Filter als auch genauere Aufnahmen der Cu-K $_{\alpha}$ -Linien beinhaltet.

- **Cu- K_β :**

Beim Auftreffen der beschleunigten Elektronen auf das Anodenmaterial können diese Stöße mit Elektronen der Anodenatome in unterschiedlichen diskreten Energieniveaus ausführen. Der Stoßprozess führt zum Herauslösen von Elektronen aus den inneren Schalen, wenn die absorbierte Energie gerade so groß ist wie die Schalenenergie. Zurück bleibt eine unvollständig gefüllte Schale. Dieser Zustand ist instabil und so wird dieses unbesetzte Niveau in sehr kurzer Zeit von einem Elektron aus einer nächsthöheren Schale gefüllt. Die Differenz der Bindungsenergien der beteiligten Schalen wird in Form eines Röntgen-Quants abgegeben.

Verwendet man als Filtermaterial ein chemisches Element, welches im Periodensystem genau ein bzw. zwei Elemente vor dem Anodenmaterial liegt ($Z - 1$ -Filter), dann kommt es zur starken Abschwächung des Bremsspektrums und auch die K_β -Strahlung kann herausgefiltert werden.

- **W- L_α :**

Röntgenröhren altern. Dies äußert sich in einer sinkenden Intensität der Strahlung bei gleich bleibenden Betriebsbedingungen. Ursache sind das Abdampfen von Wolfram aus der Kathode und dessen Niederschlag auf den Röhrenfenstern und der Anode. Nach ca. 4000 Betriebsstunden treten durch Ablagerung von Wolfram auf dem Anodenmaterial zusätzlich Störmaxima in Diffraktogrammen mit hohen Beugungsintensitäten auf. Ursache ist die simultane Röntgenemission von charakteristischer Röntgenstrahlung aus dem abgelagerten Wolfram. Es werden insbesondere **Wolfram-L-Linien** emittiert. Diese Störstrahlung liegt im Bereich der Wellenlängen der Cu-Anode und wird daher im verwendeten Diffraktometer nicht herausgefiltert.

- **Bremsstrahlungshintergrund:**

Die Röntgenstrahlung setzt sich aus zwei Hauptbestandteilen zusammen - der charakteristischen Strahlung und der Bremsstrahlung. Da der Monochromator nach der Bragg-Bedingung $2d \sin(\Theta) = n\lambda$ neben der Wellenlänge 1. Ordnung ($n = 1$) auch höhere Ordnungen ($n > 1$) durchlässt, lässt er in diesen Bereichen auch verstärkt den Bremsstrahlungshintergrund durch. Dies erzeugt relativ breite Maxima im sonst intensitätsschwachen Hintergrund.

- **Umweganregung (Renninger-Effekt):**

Wenn bei der Röntgenbeugung mehrere Reflexe gleichzeitig die Laue-Bedingung erfüllen, also gleichzeitig auf der Ewald-Kugel liegen, kann das dazu führen, dass auch schwache Reflexe eine signifikante Intensität erhalten. Im Experiment kann die Umweganregung durch den sogenannten Renninger-Scan festgestellt werden. Dabei wird ein Reflex um den Vektor senkrecht zur Beugungsebene $[hkl]$ gedreht, sodass die Laue-Bedingung für den Reflex (hkl) immer erfüllt ist.

- **Probentisch:**

Ist die flächige Ausdehnung der hergestellten Dünnschichten zu gering, wird das darunter liegende Material, in diesem Fall der Probentisch (Aluminium), mitgemessen. In den in späteren Kapiteln folgenden Röntgendiffraktogrammen sind diese Reflexe mit der Bezeichnung T markiert.

In den Abbildungen 3.12(b) und (c) sind ebenfalls die Diffraktogramme der neben *c*-Saphir verwendeten Orientierungen dargestellt. Auch hier treten besagte Effekte wie Wolfram-Linien oder Renninger-Effekt auf, eine Zuweisung ist in den jeweiligen Graphen angeführt.

Um epitaktisches Wachstum oder präferentielle Orientierungen in der Ebene senkrecht zum Lot nachweisen zu können, wurden an ausgesuchten Proben dieser Arbeit Diffraktometrieuntersuchungen mittels eines Vierkreis-Goniometers durchgeführt. Zu diesem Zweck sollen an dieser Stelle zunächst genauere Betrachtungen des Substrates durchgeführt werden, um fehlerhafte Interpretationen bei Messung der Schichtsysteme vermeiden zu können. Werkzeuge der Wahl waren hierbei Polfiguren und Φ -Scans.

Saphir gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}c$ und seine Kristallographie wurde bereits 1957 von *Kronberg* erläutert [128]. Oftmals wird die Kristallstruktur als eine nahezu hexagonal dichtgepackten Anordnung von O^{2-} -Ionen beschrieben, in welcher die Al^{3+} -Ionen zwei Drittel der oktaedrischen Zwischenstellen besetzen. Die leeren Gitterplätze des Kationenuntergitters werden dabei genutzt, um die Ecken der morphologischen Einheitszelle zu definieren. Obwohl Saphir rhomboedrisch ist, ist eine Beschreibung mittels hexagonaler Miller-Indizes gebräuchlich. Daher können auch zwei Typen von Einheitszellen angegeben werden: Die morphologische Einheitszelle, genutzt von Mineralogen, und die strukturelle Einheitszelle, welche in der Röntgen-Kristallographie Anwendung findet. Letztgenannte Einheitszelle entspricht dabei einer um 180° um die *c*-Achse gedrehten morphologischen Einheitszelle doppelten Volumens. Zur Unterscheidung erlaubter und verbotenen Reflektionen liefert die Symmetriebetrachtung folgende zu erfüllende Bedingungen. Dabei beschreiben (hkl) die Miller-Indizes und n ist ein Integer. In besonderen Fällen ist mit der Beobachtung eigentlich verbotener Reflexe zu rechnen, da diese über Umwegstreuung angeregt werden können.

$$\begin{aligned} -h + k + l &= 3n && \text{für alle } (hkl) \\ l &= 3n && \text{für } (h2\bar{h}l) \\ h + l &= 3n && \text{und } l = 2n && \text{für } (h\bar{h}0l) \\ l &= 6n && \text{für } (000l) \end{aligned}$$

Der Winkel zwischen zwei Kristallebenen $(h_1k_1l_1)$ und $(h_2k_2l_2)$ ist durch

$$\Psi = \arccos \left(\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l_1l_2}{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l_1^2\right)^{1/2} \cdot \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l_2^2\right)^{1/2}} \right)$$

gegeben. Unter Verwendung der daraus berechneten Winkel ausgewählter, erlaubter Ebenen kann man nun erwartete stereographische Projektionen angeben. Die Abbildung 3.13 illustriert dies beispielhaft für Polfiguren zentriert um markante Netzebenen. Zunächst einmal entnimmt man diesen Polfiguren, dass bestimmte Reflexe, die man gemeinhin als sechszählig erwarten würde, lediglich dreizählig vorkommen. Dies ist der Besetzung der einzelnen Gitterpositionen und den Auswahlregeln geschuldet. Ein Beispiel einer solchen Dreizähligkeit ist die $(01\bar{1}2)$ -Ebene, gemes-

sen in einer (0001)-Polfigur. So entnimmt man Abbildung 3.13, dass man die äquivalenten Ebenen ($\bar{1}012$), (01 $\bar{1}2$) und ($\bar{1}\bar{1}02$) unter einem äquidistanten Φ -Winkel von 120° erwarten kann, obwohl rein von der hexagonalen Struktur sechs äquivalente r -plane-Schnitte möglich sein sollten. Dies wird uns bei der nun folgenden Vorcharakterisierung der einzelnen Substratorientierungen erneut begegnen. Sofern nicht anders angegeben, folgt die Orientierungsbestimmung für Saphir jeweils dem folgenden Schema:

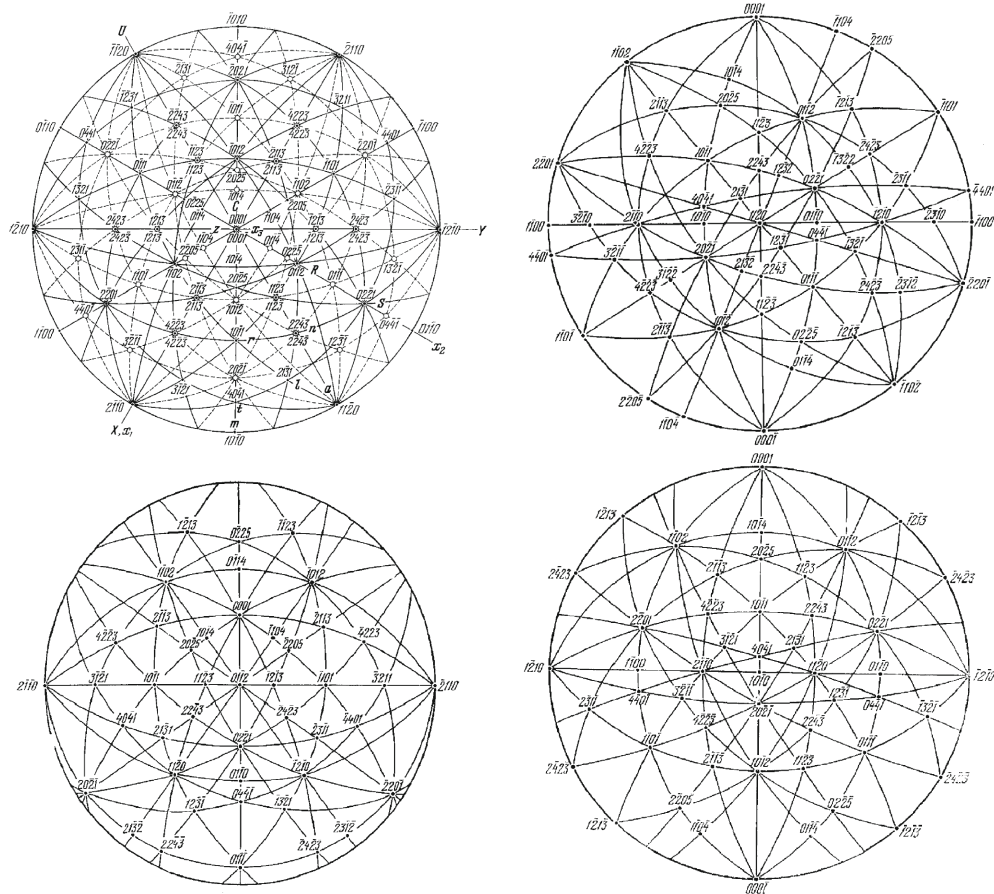


Abbildung 3.13: Stereographische Projektionen des Saphir-Kristallsystems zentriert um die Ebenen (0001) (c -plane), ($11\bar{2}0$) (a -plane), ($01\bar{1}2$) (r -plane) und ($10\bar{1}0$) (m -plane). Die Grafiken entstammen Referenz [129].

In **c -Orientierung** befindet sich die hexagonale Grundfläche des Saphirsubstrats parallel zur Probenmessbühne. Das bedeutet, um die Orientierung in der Ebene zu erfahren, ist es ausreichend, Ebenen wie ($11\bar{2}3$) oder ($01\bar{1}2$) zu vermessen. Diese Ebenen besitzen nach Referenzkarte 00-043-1484 der Datenbank *X'Pert HighScore Plus* hohe Intensitäten und schließen mit den dort angegebenen Gitterparametern berechnet mit der c -Achse Winkel von 61.08° bzw. 57.46° ein. Nimmt man demnach Polfiguren dieser Orientierungen auf, so müssen die erwarteten Intensitäten im Vergleich mit Abbildung 3.13 zuweisbar sein. Für eine Indizierung der ausgezeichneten Richtungen des Kristalles senkrecht zu (0001) ist die ($01\bar{1}2$)-Ebenenschar geeigneter, da sie lediglich dreizählig ist und daher drei Reflexe weniger besitzt als eine vergleichbar intensitätsstarke ($11\bar{2}3$)-Ebenenschar.

Um die Orientierung eines *r*-Saphir-Substrates in der Ebene senkrecht zur Probennormale zu bestimmen, ist grundsätzlich nur eine einzige Messung notwendig. So ergibt die Vermessung der Ebene (0001) relativ zur (01 $\bar{1}$ 2)-Ebene nur einen einzigen Reflex. Spart man sich die Messung einer gesamten Polfigur, sondern vermisst lediglich beim erwarteten χ -Winkel einen Φ -Scan, so erfüllt sich diese Erwartung (siehe Abbildung 3.14(a)). Damit ist die relative Orientierung der zu messenden Probe zur erwarteten stereographischen Projektion festgelegt. Zur Kontrolle seien hier weiterhin die Φ -Scans der Orientierungen (11 $\bar{2}$ 3) und (10 $\bar{1}$ 4) dargestellt (siehe Abbildung 3.14(b)). Man erkennt deutlich die zu erwartende χ -Verschiebung der (11 $\bar{2}$ 3)- und ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3)-Reflexe von 90° und die Vierzähligkeit der {104}-Ebenenschar, welche die Orientierungen (10 $\bar{1}$ 4), ($\bar{1}$ 104), ($\bar{1}$ 014) und (1 $\bar{1}$ 04) darstellt. Entsprechend der bereits bekannten Orientierung des Substrates durch Messung des (0001)- Φ -Scans wurde die Indizierung in beiden Φ -Scans ergänzt.

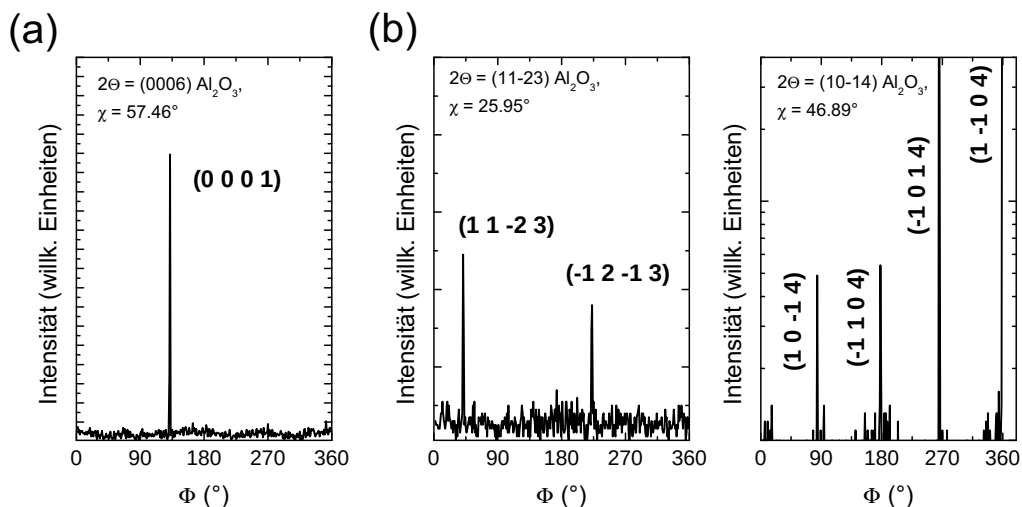


Abbildung 3.14: (a) Φ -Scan eines *r*-orientierten Saphir-Substrates bei $\chi = 57.46^\circ$. Der einzige Reflex ist der (0006)-Ebene zuzuweisen.
(b) Φ -Scans der Ebenenscharen {11 $\bar{2}$ 3} und {10 $\bar{1}$ 4} für $\chi = 25.95^\circ$ des gleichen Saphir-Substrates.

Vermisst man ein *m*-orientiertes Saphir-Substrat, so muss man sich zunächst klarmachen, dass die hexagonale Grundfläche nun senkrecht zur Probennormalen steht. Die (0001)-Orientierung ist demnach keine Messoption, da eine Polfigurmessung nur bei $\chi = 90^\circ$ Intensitäten liefern würde, diese großen Winkel jedoch anlagenbedingt nicht zu vermessen sind. Eine mögliche Option ist die Vermessung der (30 $\bar{3}$ 0)-Ebenenschar. Dies entspricht der gleichen Ebene, welche parallel zum Probentisch vorliegt, und liefert damit erwartungsgemäß in der Polfigur eine hohe Intensität bei $\Phi = 0^\circ / \chi = 0^\circ$. Weiterhin liegt die Einheitszelle nun auf einer der Seitenflächen, sodass sich für zwei Φ -Winkel, getrennt durch 180° , ebenfalls hohe Intensitäten einstellen sollten, sobald eine Verkippung von 60° vorliegt. Durch diese Festlegung zweier Achsen ist auch die Orientierung der *c*-Achse in der Ebene bekannt. So müssen die beiden hexagonalen Grundebenen der Einheitszelle mit ihrer Normalenrichtung genau bei den um 90° verschobenen χ -Winkeln liegen. Nichtsdestotrotz hat man immer noch zwei Möglichkeiten der Indizierung.

Die Unterscheidung zwischen (1 $\bar{1}$ 00) und 01 $\bar{1}$ 0 ist dennoch möglich. Hierbei hilft die Erkenntnis,

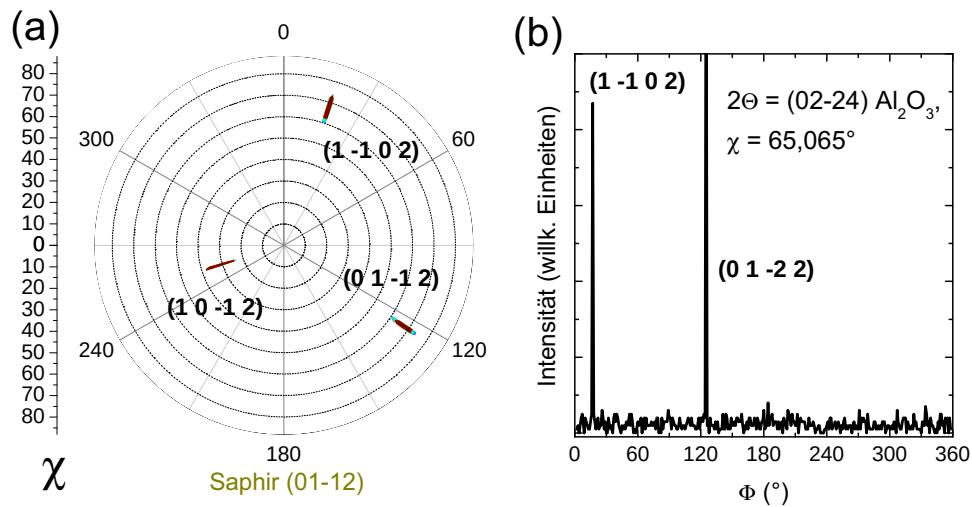


Abbildung 3.15: (01 $\bar{1}2$)-Polfigur der (30 $\bar{3}0$)-Orientierung (a) sowie ω -2 Θ -Scan der Maxima für ein *m*-orientiertes Saphir-Substrat (b).

dass sich die drei äquivalenten Ebenen (01 $\bar{1}2$), (1 $\bar{1}02$) und (10 $\bar{1}2$) der (012)-Ebenenschar nicht auf dem gleichen χ -Winkel befinden, sondern (10 $\bar{1}2$) im Vergleich zu den beiden anderen bei einer kleineren Verkipfung zu finden ist. Messung einer (01 $\bar{1}2$)-Polfigur (siehe Abbildung 3.15(a)) bestätigt dies eindrucksvoll, Bragg-Brentano-Aufnahmen aller drei Intensitätspunkte erscheinen gleichermaßen, wie es Teilbild (b) von Abbildung 3.15 illustriert.

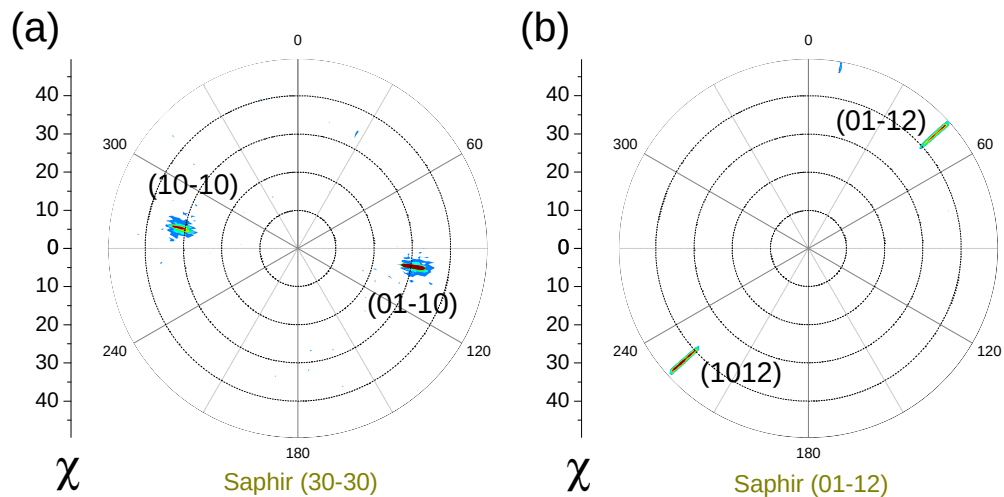


Abbildung 3.16: (a) (30 $\bar{3}0$)- und (b) (01 $\bar{1}2$)-Polfiguren eines *a*-orientierten Saphir-Substrates.

Für *a*-Saphir ist die präferentielle Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche (11 $\bar{2}0$). Wie im Fall eines *m*-orientierten Saphir-Substrates liegt die hexagonale Grundfläche senkrecht zur Probennormalen; (0001)-Orientierung ist demnach auch hier keine Messoption. Eine mögliche Option ist erneut die Vermessung der {30 $\bar{3}0$ }-Ebenenschar. Diese liegt hier zwar nicht parallel zum Probenisch, sodass keine hohe Intensität bei $\Phi = 0^\circ$ / $\chi = 0^\circ$ auftritt, allerdings liegt diese um 30° gegenüber der (11 $\bar{2}0$)-Orientierung verkippt vor.

Was eine Zuweisung noch einfacher macht, ist die Tatsache, dass man Intensität dieses Reflexes

nur in zwei zueinander um 180° versetzten χ -Winkeln erwartet, da man nur in diesen beiden ausgezeichneten Richtungen über die Ecken des Basishexagons dreht. Um $\Phi = 90^\circ$ verdreht erwartet man die Grundflächen der hexagonalen Struktur, also die nicht messbare $\{300\}$ -Ebenenchar. Aufnahme einer $(01\bar{1}2)$ -Polfigur sollte ebenfalls zwei Reflexe liefern, welche für sich allein genommen auch keine Zuweisung ermöglichen. Allerdings besitzen diese beiden Reflexpositionen bezüglich einer Drehung um Φ unterschiedliche Winkel zu den beiden Reflexen der $(30\bar{3}0)$ -Polfigur. Damit wird eine Zuordnung möglich, wie sie in Abbildung 3.16 durchgeführt wurde.

Optische und thermische Eigenschaften

Der Brechungsindex des ordentlichen Strahles ist in Saphir größer als in den meisten anderen optischen Materialien. Dies liegt an der dichten Packung der Sauerstoffionen im Gitter und der ionischen Polarisierung. Eine systematische Untersuchung des Brechungsindex als Funktion der Wellenlängen bis zu $6\text{ }\mu\text{m}$ kann man einer Arbeit von *Malitson* entnehmen [130]. Der Wert des Brechungsindex steigt dabei mit abnehmender Wellenlänge und erreicht ein Maximum von 2.5 bei $\lambda = 142.5\text{ nm}$. Die Dispersionsgleichung des Brechungsindex lautet

$$n^2 - 1 = \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i^2},$$

wobei A_i und B_i Konstanten mit Werten $A_1 = 1.023798$, $A_2 = 1.058264$, $A_3 = 5.280792$, $B_1 = 0.06144821$, $B_2 = 0.1106997$ und $B_3 = 17.92656$.

Der **lineare Ausdehnungskoeffizient** α von Saphir hängt zum einen von der Temperatur und zum anderen von der Orientierung ab. So ist die Änderung der Ausdehnung entlang der ausgezeichneten c -Achse größer als senkrecht zu dieser. Wie bei anderen thermischen Parametern, kann man auch hier abhängig von Autorengruppe und Messmethodik verschiedene Werte erhalten. Die am weitesten verbreiteten Werte sind jedoch:

Orientierung	Temperatur	Koeffizient
$\alpha_{\perp c}$	293-323 K	$5.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
$\alpha_{\parallel c}$	293-323 K	$6.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Tabelle 3.2: Lineare Ausdehnungskoeffizienten von Saphir, entnommen aus Referenz [129].

Bei Raumtemperatur sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten der Gitterparameter durch $\alpha_a = 5.22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_c = 5.92 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gegeben. Im Bereich geringer Temperaturen zeigen sich Ausdehnungskoeffizienten unterhalb 10^{-7} K^{-1} für $T < 50\text{ K}$ oder sind gar gänzlich zu vernachlässigen. Verunreinigungen können jedoch zu Abweichungen von diesem Verhalten führen. So verursacht beispielsweise Cr^{2+} in Rubin eine Anomalie der thermischen Ausdehnung. Doch auch in Saphir können Abweichungen von der Stöchiometrie derartige Einflüsse haben [131].

4 Resultate und Diskussion

Dieses Kapitel stellt den Prozess des Ionenstrahlsputterns detailliert an verschiedenen Metalloxiden dar. Dabei liegt der Fokus zunächst darauf, die grundsätzlich zu erwartenden Einflüsse der wichtigsten Anlagenparameter Gasgemisch, Wachstumstemperatur, Hochfrequenzleistung und Extraktionsspannungen zu erläutern. Dies geschieht am Fallbeispiel des Materialsystems SnO_x . Anschließend soll ein Versuch unternommen werden, die Vorteile des vorliegenden Verfahrens anhand immer komplexer werdender Materialsysteme zu verdeutlichen.

Startpunkt sollen die beiden Systeme Magnesiumoxid (MgO) und Nickeloxid (NiO) bilden. Beide kristallisieren kubisch und stellen somit Beispiele der einfachsten kristallinen Symmetrie dar. Weiterhin unterscheiden sich beide Systeme sehr wenig in den Maßen ihrer Einheitszellen, sodass auf gleichwertigen Substraten auch gleiche Orientierungsbeziehungen und Wachstumstendenzen vorliegen sollten. Kapitel 4.2 und 4.3 sollen demnach zeigen, inwieweit eine Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit unterschiedlicher Metalloxide mittels IBSD gegeben ist. In Kapitel 4.4 soll hexagonales Zinkoxid (ZnO) mit MgO und NiO verglichen werden.

Alle drei bisher genannten Binäroxide können dahingehend als überschaubar gelten, dass eine Variation von Sauerstofffluss und Heizertemperatur keine große Veränderung der vorliegenden Symmetrie bewirkt. So existieren keine konkurrierenden Kristallstrukturen. Dies ändert sich, wenn man Titandioxid betrachtet. Fokus dessen Untersuchung in Kapitel 4.5 ist somit die reproduzierbare Herstellung bestimmter Kristallstrukturen und eine Unterscheidung zwischen Parameterbereichen, in denen Rutil oder Anatas dominieren.

Ein weiterer Schritt besteht darin, die Prozessparameter (Heizertemperatur, Gaszusammensetzung, HF-Leistung, Extraktionsspannungen, Basisdruck, etc.) auch dann reproduzierbar in bestimmte Dünnschichten mit definierten Eigenschaften übertragen zu können, wenn das System mehrere stabile oder metastabile Phasen besitzt. Kapitel 4.6 beschäftigt sich daher mit dem Materialsystem SnO_x , das (mehrere) stabile Phasen unterschiedlicher Stöchiometrie aufweist. Anhand deren Unterscheidung sollen die Einflüsse der Prozessparameter untersucht werden und eine Optimierung der diversen Phasen versucht werden. Das Augenmerk soll dabei auf den kristallografischen, optischen und morphologischen Eigenschaften liegen.

In Kapitel 4.7 werden komplexere Multischichtsysteme, hergestellt durch Targettranslation, behandelt. Die Ansätze, bestimmte Materialien zu kombinieren, fußen dabei wesentlich auf den in Kapitel 4.2 bis Kapitel 4.6 gesammelten Erfahrungen mit Binärsystemen.

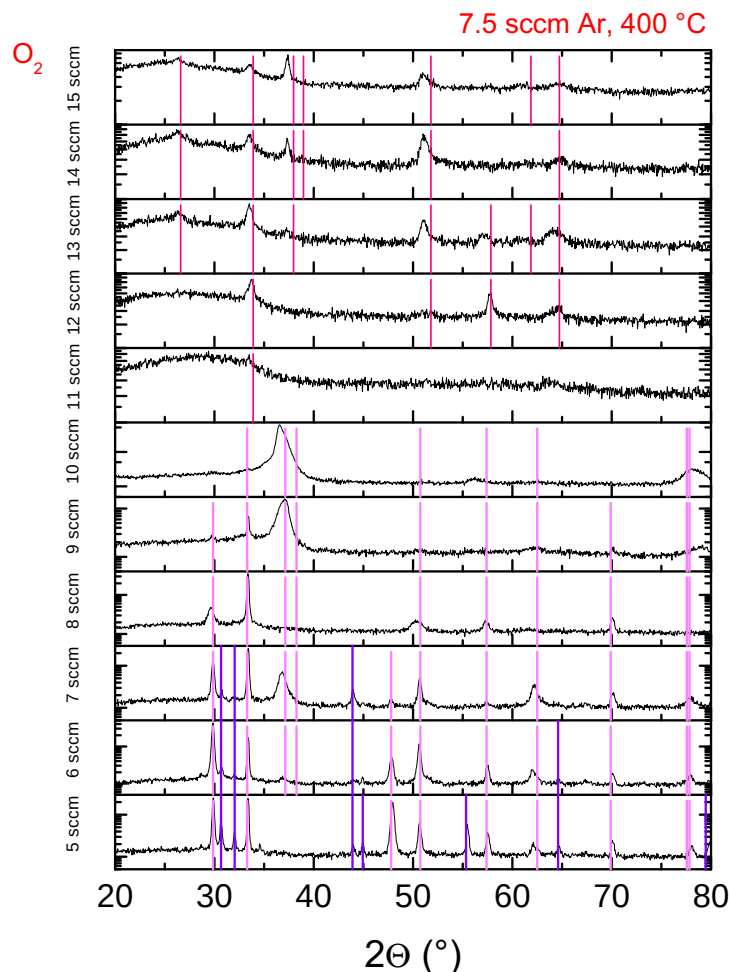
Zuletzt soll in Kapitel 4.8 ein Ausblick gewagt werden, inwieweit IBSD eine geeignete Methode darstellt, gezielt durch kombinatorisches Sputtern Kompositionsgradienten herzustellen.

4.1 Parameterabhängigkeiten

4.1.1 Gasgemisch

Zunächst soll untersucht werden, inwieweit IBSD geeignet ist, alle bekannten Phasen des Zinn-Sauerstoff-Systems, Sn, SnO und SnO₂ zu synthetisieren. Hierfür erscheint eine Variation des **Sauerstoffflusses** zielführend. Für die hier behandelten reaktiven Sputterprozesse wurde ein Sn-Target mit einem Durchmesser von 3" verwendet. Als Prozessgas wurde Argon 5N zugegeben. Der Argon-Fluss betrug dabei 7.5 sccm. Sauerstoff mit einer Reinheit von 99.998% wurde als Reaktivgas verwendet und dessen Fluss zwischen 5 sccm und 15 sccm in Schritten von 1 sccm variiert. Die Extraktionsspannungen der RIM-10-Ionenquelle wurden mit 2400 V positiver Spannung am Plasmagrenzanker und 200 V negativer Spannung am Beschleunigungsgitter innerhalb des Bereiches ausreichend guter Fokussierung gewählt. Der Abstand zwischen Gitterebene und Sputtertarget wurde auf dem Standardwert von 20 cm belassen, ebenso der Einfallswinkel der Ionen auf das Target (45°) und die Hochfrequenzleistung 220 W. Als Substrat wurde hier zunächst auf Glas zurückgegriffen, um mögliche Einflüsse kristalliner Substrate auszuschließen und lediglich den Einfluss des Sauerstoffanteils zu evaluieren. Die Heizertemperatur wurde entsprechend zu 400°C gewählt, da dies nahe dem Maximalwert für Kalk-Natron-Glas liegt.

Abbildung 4.1: Sputterserie unter Variation des Sauerstoffflusses. Dieser steigt dabei der Ordinate folgend von 5 sccm bis 15 sccm. Die Zusammensetzung der wachsenden Schicht ändert sich diesem Trend folgend von einer Mischung aus metallischem Zinn und Zinnmonoxid über reines SnO und einen amorph wirkenden Bereich bishin zu Zindioxid. Zwecks Übersichtbarkeit wurden die Literaturwerte der einzelnen Materialreflexe nur durch Linien markiert und nicht zusätzlich mit einer Indizierung versehen.



In Abbildung 4.1 sind die Diffraktogramme einiger Proben der Sauerstoffserie zusammengestellt. Der Ordinate folgend erhöht sich dabei die dem Plasma zugegebene Menge an Sauerstoff. Dabei ergibt sich das erwartete Bild eines Gemisches aus Zinnmonoxid (Linien in rosa) und metallischem Zinn (violette Linien) für geringe Sauerstoffflüsse und Zinndioxid (Linien in pink) für hohe Sauerstoffflüsse. Offensichtlich existiert im intermediären Flussbereich ebenfalls ein Prozessfenster für SnO, sodass für adequate Einstellung des Sauerstoffflusses nur Reflexe dieser Phase nachzuweisen sind. Im Übergangsbereich der stöchiometrischen Oxide existiert weiterhin ein Bereich, in welchem die Dünnschichten röntgenografisch einen amorphen Charakter aufweisen. Allen kristallinen Proben und Phasen gemein ist dabei, dass eine präferentielle Orientierung in Wachstumsrichtung ausbleibt. Dies ist aufgrund der Wahl eines amorphen Substrates zu erwarten. Weiterhin mag aufgrund des höheren Untergrundsignales und des schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Eindruck entstehen, dass SnO₂ gegenüber SnO eine geringere kristalline Qualität aufweist. Auch der Signalanteil des amorphen Glases, welcher den breiten Intensitätsbuckel im Bereich zwischen $2\Theta = 20^\circ$ und $2\Theta = 40^\circ$ erzeugt, deutet darauf hin. Allerdings ist diese Annahme irrig, da nicht die für gleichbehaltene Sputterdauern sinkenden Depositionsraten für steigenden Sauerstofffluss berücksichtigt werden. Diese illustriert Abbildung 4.2 für vier verschiedene Sauerstoffserien. Diese unterscheiden sich untereinander in der zugegebenen Gasmenge des Inertgases Argon: (a) 10 sccm, (b) 7.5 sccm, (c) 5 sccm und (d) 2.5 sccm. Dabei wird die in Abbildung 4.1 gezeigte Serie durch Teilbild (b) wiedergegeben. Allen Serien gemein ist der abfallende Verlauf der Sputterraten, welche sich in geringeren Schichtdicken auswirkt. Diese Tendenz kann dabei durch eine oberflächliche Oxidation des metallischen Targets hervorgerufen sein, da sich Oxide schlechter als Metalle sputtern. Alternativ kann Sauerstoff die Ionisationsausbeute innerhalb des Plasmas reduzieren (Penning-Prozess) und damit die Ionenausbeute und den extrahierbaren Ionenstrom, welcher die Sputterausbeute beeinflusst.

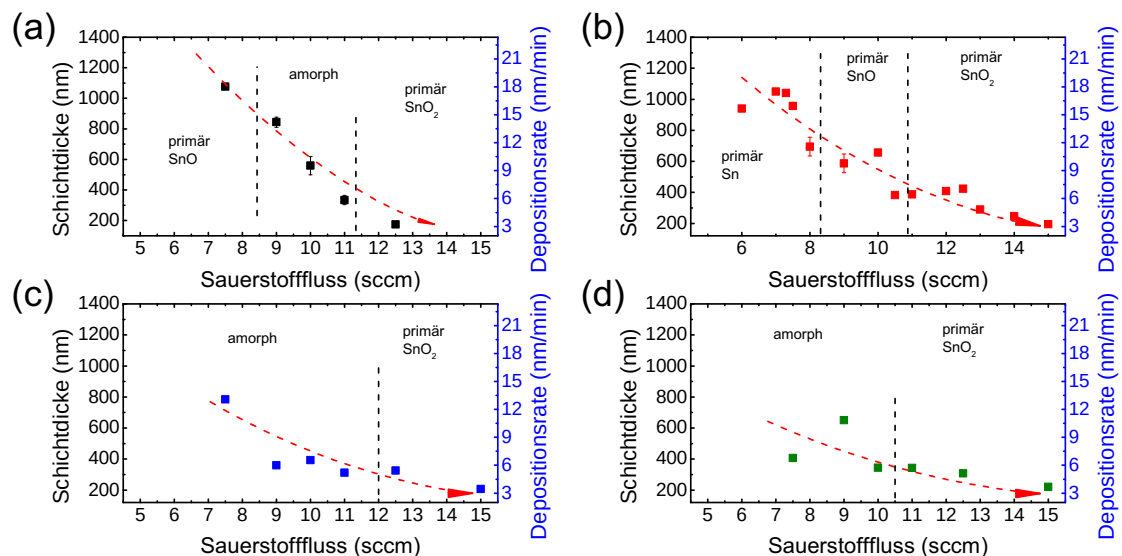


Abbildung 4.2: Schichtdicken und entsprechende Depositionsraten als Funktion des Sauerstoffflusses. Vergleichen werden in den Teilbildern (a) bis (d) unterschiedliche Hintergrunddrücke, entstehend durch Zugabe variierter Gas Mengen des Inertgases Argon: (a) 10 sccm, (b) 7.5 sccm, (c) 5 sccm und (d) 2.5 sccm.

Da die Skalierung aller Teilbilder gleich gewählt wurde, kann auch eine Aussage über den Einfluss des **Argon-Volumenstromes** gemacht werden. So ist dessen Reduzierung ebenfalls gleichbedeutend mit einer Reduzierung der Sputterraten. Diese Tendenz unterstreicht, dass der Argonfluss hauptverantwortlich für die Erzeugung der Dünnschicht ist. So sind es primär die Argonionen, welche für ein Auslösen der Targetatome / -cluster sorgen und damit das Schichtwachstum fördern. Eine genaue Abstimmung beider Gasflüsse ist damit notwendig, um die gewünschte Schichtdicke in wirtschaftlichen Zeiträumen zu erreichen. Weiterhin muss dabei ein Augenmerk auf die wachsende Phase gelegt werden. So bestimmt das Verhältnis aus Argon und Sauerstoff nicht nur die Depositionsrate, sondern ebenfalls welches Oxid von Zinn sich bildet. Die gestrichelten Linien in den Teilbildern von Abbildung 4.2 deuten daher verschiedene Phasenbereiche an. Die Zuweisung der primär vorliegenden Phasen erfolgte dabei über die Methode der Röntgendiffraktometrie.

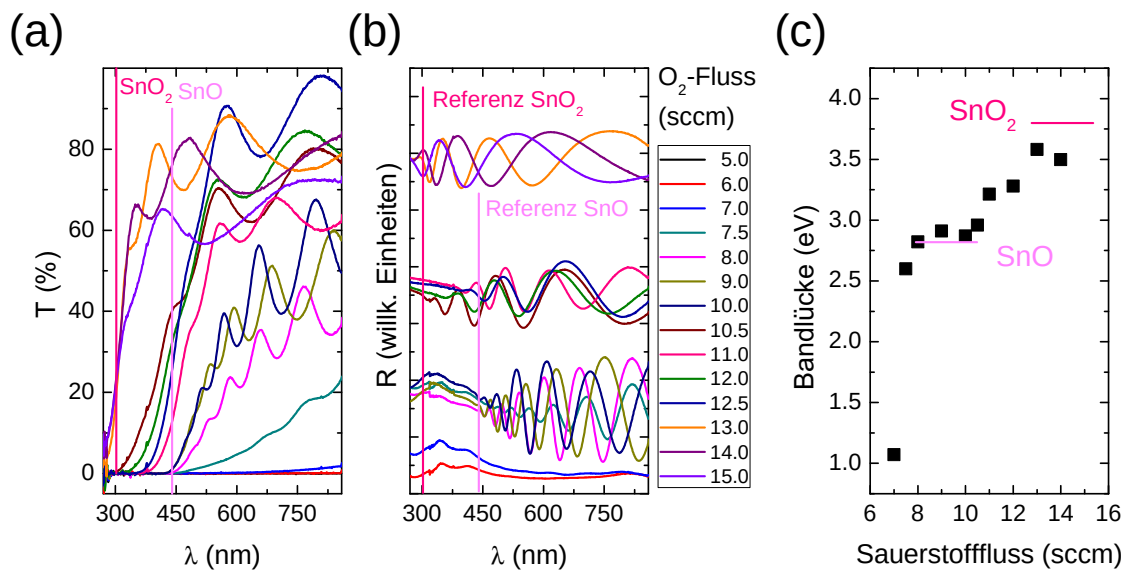


Abbildung 4.3: (a) Transmittanz der SnO_x -Dünnschichten als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Die verschiedenen Graphen repräsentieren unterschiedliche Sauerstoffflüsse während der Deposition. Es ergibt sich dabei eine steigende Absorptionskantenenergie mit steigendem Sauerstofffluss. (b) Reflektivität der Sauerstoffserie: Zwecks Veranschaulichung wurden die Messkurven in Kategorien eingeteilt und an der y-Achse verschoben. Daher fehlt auch deren erwartete Einteilung zwischen $R = 0$ und $R = 100$. (c) Aus den Absorptionskurven durch Anpassung und Extrapolieren des Linearbereiches bestimmte optische Bandlückenenergien. Als Referenzen wurden literaturseitig angegebene Referenzwerte eingetragen, welche zeigen, dass SnO und SnO_2 sowie deren Übergangsbereiche experimentell zugänglich sind.

Zur weiteren Einordnung der hergestellten Dünnschichten sollten diese optisch charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wurden die Proben mittels optischer Spektroskopie sowohl in Transmission als auch Reflexion vermessen (siehe Abbildung 4.3). Da alle Proben der besprochenen Messreihe Schichtdicken von mindestens 200 nm aufwiesen, was in geschlossenen Dünnschichten resultiert, wird keine Verfälschung der vermessenen Absorptionskante durch Inhomogenitäten der Schicht erwartet. Schon der optische Ersteindruck deutete an, dass die integrale Transmittanz mit erhöhten Sauerstoffflüssen ebenfalls ansteigen muss. So vermittelten Filme mit kombinier-

ten Anteilen aus metallischem Zinn und Zinnmonoxid einen braun-gräulichen Farbeindruck mit starker Lichtstreuung (siehe Abbildung 4.4). Entsprechend zeichneten sich die unter Sauerstoffflüssen unterhalb 8 sccm deponierten Proben durch eine sehr geringe Transmittanz aus. Erhöhung des Sauerstoffflusses resultierte in Dünnschichten, deren Absorptionskante im Bereich der SnO-Referenz lag. Diese Schichten zeigten einen rötlichen Farbeindruck. Erst bei weiterer Sauerstoffzugabe hellten die Dünnschichten schließlich komplett auf, was mit einer Erhöhung der optischen Bandlücke bis etwa 3.6 eV einherging. Da dieser Wert nahe der angegebenen Bandlücke von Zinndioxid liegt, deckte sich die optische Einteilung der Phasenbereiche mit der röntgenografischen. Die aus den Absorptionsspektren erhaltenen optischen Bandlücken sind in Teilbild 4.3(c) dargestellt. Dabei wurden zunächst zur Berechnung des Brechungsindex die Parameter aus Referenz [132] entnommen. Mit diesen konnten aus den Interferenzen der Transmittanz und der Reflektivität die Schichtdicken bestimmt werden. Eine Anpassung des linearen Abfalles der Absorptionsspektren liefert anschließend die optischen Bandlücken. Deren Werte sollten jedoch nur als Abschätzung und zum Vergleich untereinander Verwendung finden. Der Verlauf zeigt eine eindeutig steigende Tendenz mit angedeuteten Plateaus für Zinnmonoxid und Zinndioxid. Die Abweichung für die höchsten untersuchten Sauerstoffflüsse vom Literaturwert legt nahe, dass hier Bandausläufer vorliegen, die aus Unterschieden zur einkristallinen Anordnung resultieren. Im Zwischenbereich scheint ein linearer Übergang zwischen SnO und SnO₂ zu existieren. Dies zeigte bereits die Transmittanz, deren Absorptionskante ebenfalls zu kleineren Wellenlängen verschob.

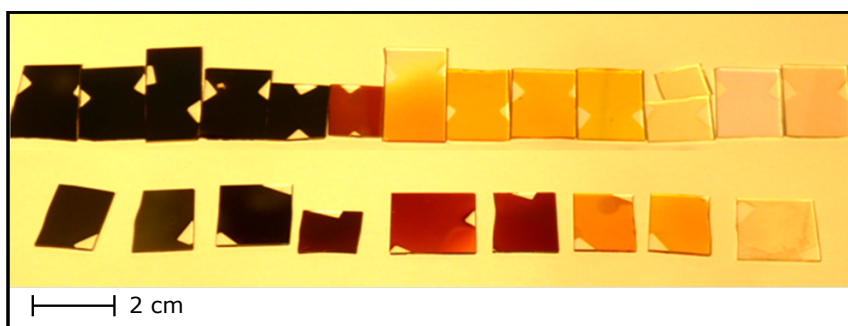


Abbildung 4.4: Realaufnahme einiger SnO_x-Dünnschichten (von links nach rechts steigender Sauerstoffanteil am Gasgemisch). Bereits im optischen Ersteindruck zeigt sich die Veränderung der Transmittanz.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Variation des Gasgemisches erheblichen Einfluss auf die Ausbildung gewünschter Phasen besitzt und damit gerade in mehrphasigen Systemen wie SnO_x eine kritische Stellschraube in IBSD darstellt. Mit der Variation des Gasgemisches geht methodenbedingt auch eine Variation der Schichtdicke einher, sodass hier zur Etablierung bestimmter kristalliner Orientierungen neben der Wahl geeigneter Substrate auch sehr genau auf das Zusammenspiel zwischen Oberflächenenergien und Verspannungsenergien geachtet werden muss.

4.1.2 Heizertemperatur

Eine Variation der Temperatur des Substrathalters hat einen starken Einfluss auf die Kristallinität der hergestellten Dünnschichten. Als Herstellungsparameter der Referenzschicht wurden hier die Gasflüsse $f_{Ar} = 2.5$ sccm und $f_O = 15.5$ sccm eingestellt. Dieser Sauerstofffluss sollte im Abgleich mit Abbildung 4.1 eindeutig zur Deposition von SnO_2 führen. Der Argonfluss wurde entsprechend reduziert, um gänzlich eine Unterstöchiometrie bezüglich Sauerstoff und damit eine Tendenz zu SnO auszuschließen. Desweiteren sollten die ebenfalls dadurch reduzierten Sputterraten zu einer homogenen Wachstumscharakteristik führen. Weiterhin wurde als Substrat Saphir in Orientierung entlang der c -Achse verwendet, um die Zahl vorliegender Röntgenreflexe zu reduzieren und somit eine gezielte Auswertung zu ermöglichen.

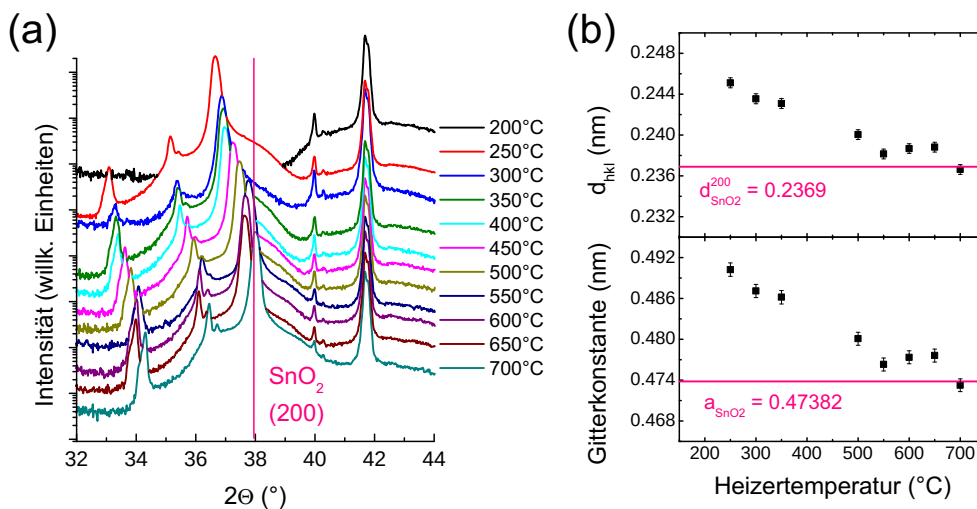


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme im 2Θ -Winkelbereich zwischen 32° und 44° (a) sowie der daraus bestimmte Netzebenenabstand der Ebene 200 und Gitterparameter a (b). Mit Erhöhung der Heizertemperatur verschiebt der Zinndioxidreflex zum Literaturwert, was einer Relaxation des Gitterparameters a entspricht.

Abbildung 4.5 stellt die XRD-Ergebnisse dieser Temperaturserie dar. Teilbild (a) zeigt dabei die in Bragg-Brentano-Geometrie vermessenen Reflexe zwischen $2\Theta = 32^\circ$ und $2\Theta = 44^\circ$. Außerhalb dieses Bereiches traten nur höhere Ordnungen auf, sodass zwecks Übersichtlichkeit auf deren Darstellung verzichtet wurde. Im dargestellten Winkelbereich liegen im Wesentlichen zwei Reflexe. Alle anderen sind durch zusätzliche Anregungswellenlängen zu erklären. So ist der Reflex um $2\Theta = 42^\circ$ der (0006)-Ebene des Saphirsubstrates zuzuordnen, während die Struktur kleinerer Maxima um etwa $2\Theta = 40^\circ$ ebenfalls zu dieser Ebene gehört, allerdings nicht angeregt durch Kupfer- K_α -Strahlung, sondern parasitäre Wolfram- L_α -Strahlung. Diese Reflexe sind offensichtlich temperaturunabhängig, was nicht für die übrigen Reflexe gilt. Diese sind somit allesamt der wachsenden SnO_2 -Schicht zuzuordnen. Vergleich mit der Literatur und vorherigen Sputterserien zeigt, dass der intensitätsstärkste Reflex unterhalb $2\Theta = 38^\circ$ eine (200)-Vorzugsorientierung beschreibt. Auch hier sind etwa 1.5° unterhalb die Wolfram- L_α -angeregten Schultern zu erkennen. Ein weiterer Reflex um $2\Theta = 34^\circ$ kann als SnO_2 (200), angeregt durch Kupfer- K_β -Strahlung, interpretiert werden. Der passende Reflex des Saphirsubstrates ist nur dadurch nicht nachzuweisen, da er vom Hauptreflex der SnO_2 (200)-Ebene überlagert wird.

Nun wird deutlich, dass der SnO_2 -Reflex temperaturabhängig verschiebt. Dies geschieht nahezu linear, wobei ab etwa $T_{\text{heiz}} = 550^\circ\text{C}$ von einer Übereinstimmung der Winkelposition mit dem Literaturwert des Volumenmaterial gesprochen werden kann. Da die Verschiebung einen 2Θ -Winkelbereich von über einem Grad durchläuft, ist eine mögliche thermische Verspannung durch unterschiedliche Gitterstrukturen von Substrat und Dünnschicht nicht als Erklärung ausreichend. Vielmehr erscheint es realistisch, von einer Nichtstöchiometrie auszugehen, welche bei niedrigen Temperaturen deponierte Dünnschichten tensil verspannen lässt. Die entsprechend aus der Winkellage des (200)-Reflexes berechneten Netzebenenabstände in Wachstumsrichtung sowie die daraus resultierenden Gitterparameter a der jeweiligen Dünnschichten fasst Teilbild (b) zusammen. Grundsätzlich lässt sich damit festhalten, dass ein hoher Sauerstofffluss in Kombination mit hoher Heizertemperatur zur Optimierung von SnO_2 zielführend ist. Auch Rocking-Kurven und optische Spektroskopie zeichnen das erwartete Bild abnehmender Halbwertsbreiten mit steigender Heizertemperatur beziehungsweise gesteigerter Transparenz bei Erhöhung der Wachstumstemperatur.

Der hier beobachtete Einfluss der Substrattemperatur auf die kristallinen und optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschichten ist innerhalb einer jeden bestimmten Materialphase zu erwarten. Sollten bei vorliegenden Gasgemischen, Drücken und Temperaturen weiterhin Phasenübergänge stattfinden, so ist im Abgleich mit thermodynamischen Phasendiagrammen ebenfalls auf diese zusätzliche Problematik zu achten. Im Zusammenhang mit der Optimierung der einzelnen Zinnoxide in Kapitel 4.6 sei hierauf verstärkt eingegangen.

4.1.3 Hochfrequenzleistung

Die Substrattemperatur ist nicht der einzige Parameter, welcher einen direkten Einfluss auf die Kristallinität der Dünnschichten hat, auch die Hochfrequenzleistung kann optimiert werden, um eine Verbesserung der Materialeigenschaften zu ermöglichen. Um deren Einfluss gegenüber der Verbesserung durch erhöhte Substrattemperaturen zu bemerken, wurden die hier diskutierten Proben lediglich bei $T_{\text{heiz}} = 450^\circ\text{C}$ abgeschieden. Dies erklärt, warum alle Dünnschichten bezüglich ihrer (200)-Reflexposition noch relativ weit von der Literaturangabe des Einkristalles entfernt liegen (siehe Abbildung 4.6(a)). Netzebenenabstand und Gitterparameter a folgen der Reflexverschiebung und zeigen einen Mindestabstand zur Einkristallgitterkonstante bei etwa 250 W. Geringere wie höhere Hochfrequenzleistungen hingegen führen zu größeren Gitterparametern und damit größeren tensilen Verspannungen der Einheitszelle. Das beobachtete Verhalten resultiert aus der Verwendung eines metallischen Zinntargets. So führt eine Leistungserhöhung ohne weitere Anpassung von Extraktionsspannungen und des Matchingnetzwerkes des RFGs zu einem gesteigerten Ionenstrom auf das Target. Somit erhöht sich grundsätzlich die Rate an zerstäubtem Material. Bei Einsatz eines metallischen Targets resultiert die Veränderung der Sputterrate direkt in einer Veränderung der Schichtstöchiometrie. Damit spiegelt eine Optimierung der Hochfrequenzleistung primär eine Optimierung der Stöchiometrie wider. Für die hier gewählten Parameter $f_{\text{Ar}} = 2.5 \text{ sccm}$, $f_{\text{O}} = 15.5 \text{ sccm}$ und $T_{\text{heiz}} = 450^\circ\text{C}$ führen Hochfrequenzleistungen oberhalb etwa 250 W daher zu einem Zinnüberschuss in den wachsenden Dünnschichten, welcher sich in Kris-

talldefekten äußert und einen negativen Einfluss auf Winkelposition und Gitterparameter besitzt. An dieser Stelle muss jedoch angemerkt werden, dass der exakte Verlauf der Leistungsabhängigkeit damit von der Wahl der übrigen Parameter abhängt und keineswegs als allgemeingültig angenommen werden kann. Insbesondere kann durch Einsatz keramischer Targets der Einfluss der Sputterleistung auf die Stöchiometrie minimiert werden.

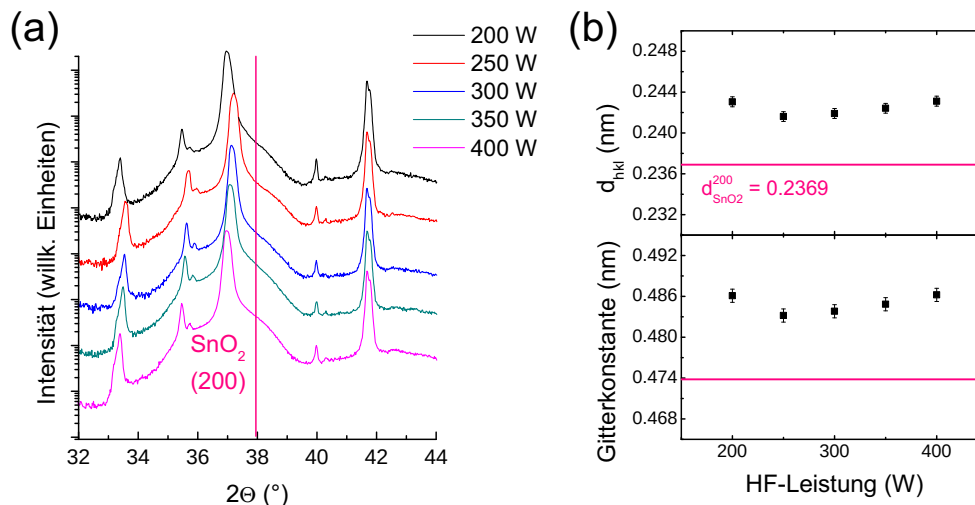


Abbildung 4.6: Einfluss der Sputterleistung auf die (200)-Reflexposition und die dadurch repräsentierte Gitterausdehnung entlang der a-Achse.

4.1.4 Extraktionsspannungen

In einem letzten Optimierungsschritt wurden die Extraktionsspannungen untersucht. Dabei wurde ein 3-Gitter-System verwendet, wie es in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde (erstes Gitter positiv vorgespannt, zweites Gitter negativ vorgespannt, drittes Gitter auf Masse). Die Gesamtenergie der extrahierten Ionen wird folglich durch die Potentialdifferenz Gitter 1 - Gitter 3 bestimmt. Eine Änderung der positiven Hochspannung hat demnach direkten Einfluss auf das Plasma im Entladungsgefäß und dessen Extraktion.

Bei zu geringen Spannungen zwischen Abschirmgitter und Beschleunigungsgitter ist eine Ausbildung eines deutlichen Ionenstrahls nicht möglich. Eine ausreichend gute Fokussierung etablierte sich ab etwa 500 V, Spannungserhöhung über 2500 V ist nur noch unter Erzeugung von Überschlügen möglich, welche zu einem über die Dauer der Deposition instabilen Prozess führen. Es wurde auch hier ein metallisches Zinntarget verwendet.

Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Schichtqualität und der Gitterparameter von der gewählten Extraktionsspannung (siehe Abbildung 4.7). Erhöht man diese, so werden die Ionen stärker beschleunigt. Die resultierenden höheren kinetischen Energien der Ionen führen zu einem erhöhten Energieübertrag ins Target. Die gesteigerten Sputterraten sorgen folglich für einen Zinnüberschuss in der abgeschiedenen Dünnschicht. Auch an dieser Stelle wird daher primär die Stöchiometrie beeinflusst. Sind demnach die Extraktionsspannungen der zu regelnde Parameter, so muss ein Kompromiss zwischen Sputterrate und Stöchiometrie gefunden werden. Allerdings ist grundsätzlich auch hier zu einer Variation der Gaszusammensetzung bei festen Spannungswerten zu raten. Ein anderes Bild würde sich bei Verwendung eines keramischen SnO₂-Targets

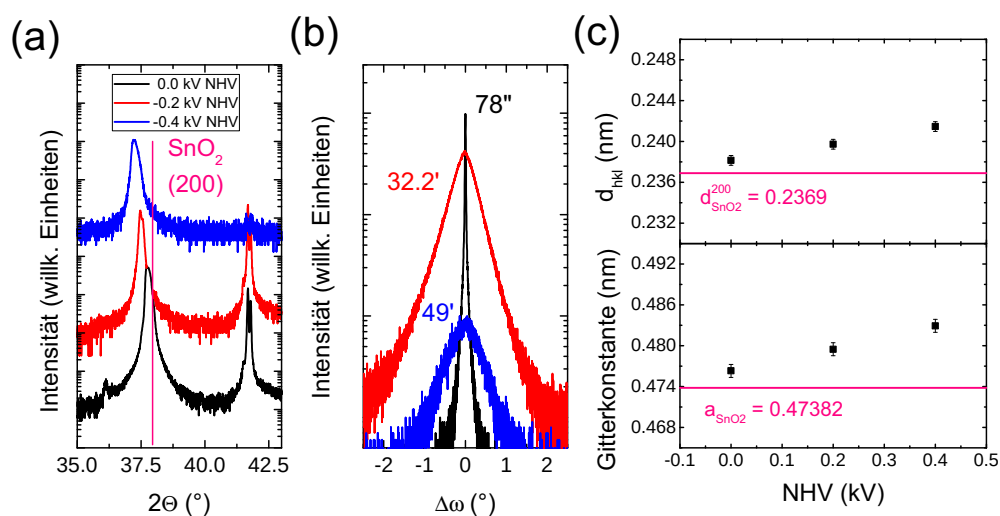


Abbildung 4.7: Einfluss der negativen Hochspannung auf die (200)-Reflexposition (a), die dadurch repräsentierte Gitterausdehnung entlang der a -Achse (c) sowie die Halbwertsbreiten der Vorzugsorientierung (b).

ergeben. Hier würden Extraktionsspannungen und Hochfrequenzleistungen neben dem Einfluss auf die Stöchiometrie (präferentielles Sputtern) einen nicht ungewichtigen Einfluss auf die Sputterraten besitzen, welcher durchaus genutzt werden sollte, um wirtschaftliche Prozesszeiten zu ermöglichen.

4.2 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid als Dünnschicht findet man zumeist in Anwendung als Pufferschicht, beispielsweise für Magnetit, ein Eisenoxid mit hohem Eisenanteil, stark antiferrimagnetischem Charakter und hoher Curie-Temperatur [133]-[135]. Dabei werden Anwendungen in der Spintronik (Nutzung der magnetischen als auch der elektrischen Eigenschaften der Elektronen) ins Auge gefasst, da Magnetit eine totale Spinpolarisierung am Fermi-Niveau besitzt. Schreib-Leseköpfe in aktuellen Festplatten bestehen aus einer Abfolge dünner magnetischer Schichten. Weiterhin dienen dünne Magnetitbeschichtungen in der chemischen Industrie als Katalysator im Haber-Bosch-Verfahren oder als Pufferschichten für Hochtemperatursupraleiter [136]-[138].

Von Interesse im Rahmen dieser Arbeit sind jedoch zwei andere Fragestellungen:

1. MgO als Pufferschicht zwischen Saphir und Cu_2O

Nachweislich kann Cu_2O auf Magnesiumoxid abgeschieden werden. Dabei können unterschiedliche Wachstumsmodi und epitaktische Orientierungsbeziehungen erhalten werden. Die von *Vincarola* beziehungsweise *Crystec* bezogenen MgO-Substrate weisen jedoch gerade im Hinblick auf epitaktisches Wachstum unterschiedlich orientierte Domänen an der Oberfläche auf, welche auch durch Anlassprozesse vor der Deposition nicht vollständig ausgeheilt werden konnten. So bot es sich an, IBD-gewachsene MgO-Pufferschichten als Alternative in Betracht zu ziehen.

2. MgO in Kombination mit ZnO

Betrachtet man eine "klassische" Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle, so besteht diese aus einem *p*-leitenden Absorber und einer *n*-leitenden Fensterschicht. Zwischen Absorber und Fenster wird zur Effizienzsteigerung eine weitere zusätzliche Pufferschicht eingebracht. Diese besteht üblicherweise aus CdS. Nachteile dieses Materials sind allerdings Giftigkeit des Schwermetalls Cadmium, eine geringe Transparenz im kurzwelligen Spektralbereich sowie die nasschemische Depositionstechnik, welche die ansonsten trockene Präparation unterbricht. Als vielversprechende Alternative gilt hier $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Bisherige Arbeiten konnten zeigen, dass durch Ersetzen des undotierten ZnOs durch eine $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ -Schicht Solarzellen entstehen, die auch ohne Pufferschicht hinsichtlich ihres Wirkungsgrades mit den Standardsolarzellen konkurrieren können.

Erste Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 550°C , sowie Gasflüssen von 2.5 sccm für Argon und 10 sccm für Sauerstoff hergestellt. Es wurde ein keramisches MgO-Target verwendet. Abbildung 4.8(a) zeigt das Übersichtsdiffraktogramm einer derart hergestellten Magnesiumoxidschicht im Winkelbereich zwischen 35° und 45° , sowie im Winkelbereich zwischen 75° und 80° . Die Dünnschicht wurde für 60 min auf einem *c*-orientierten Saphirsubstrat deponiert. Neben Reflexen, die vom Saphirsubstrat stammen, sind mit hoher Intensität lediglich der (111)-Reflex sowie dessen höhere Ordnung zu erkennen. Beide Reflexe liegen mit 36.84° beziehungsweise 78.36° nahe am Literaturwert für Volumenproben.

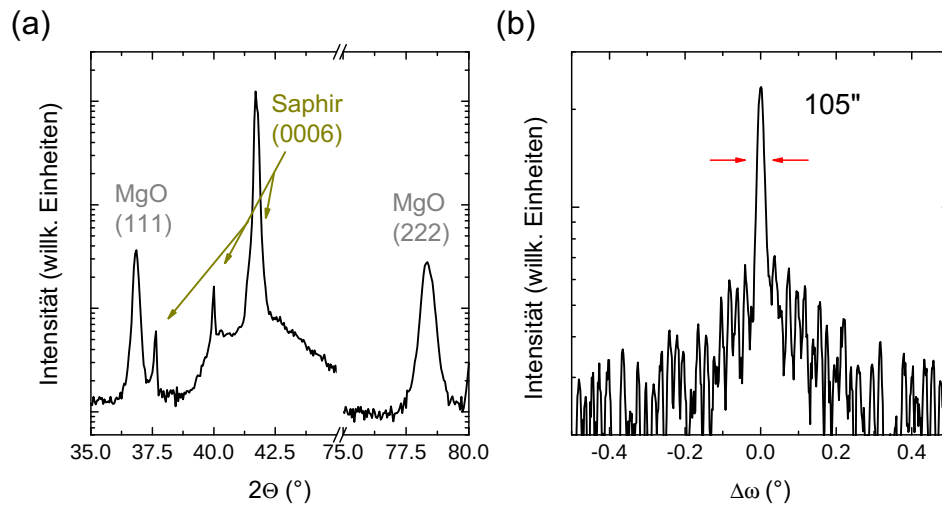


Abbildung 4.8: Übersichtsdiffraktogramm einer Magnesiumoxidschicht (a) sowie daran gemessener ω -Scan (b).

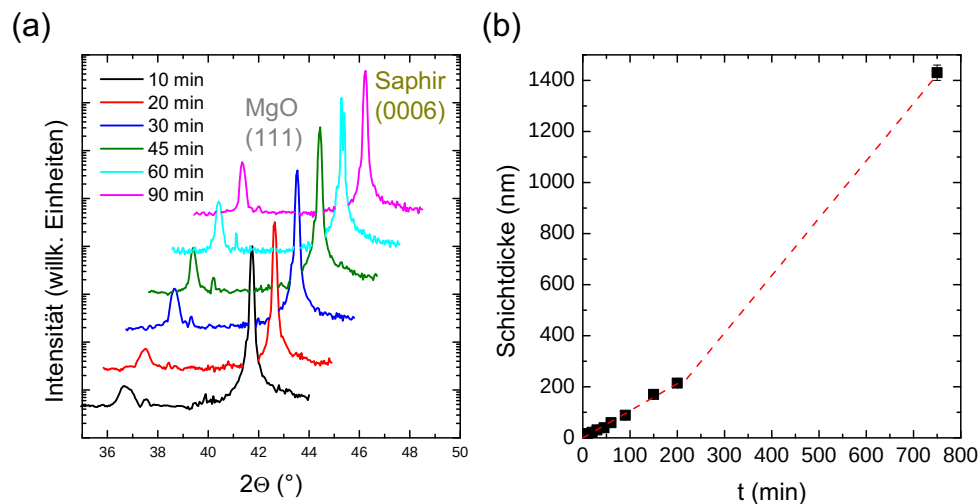


Abbildung 4.9: Wasserfalldiagramm einer Serie von Magnesiumoxidschichten unterschiedlicher Depositionsdauer (a) sowie aus Röntgendiffraktometrie / spektraler Transmission bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Depositionsdauer (b).

Dies gilt zunächst für alle unter unterschiedlichen Sputterzeiten deponierten Filme (siehe Abbildung 4.9(a)). Hier werden Schichten mit Depositionsdauern zwischen 10 min und 90 min verglichen. Im 2θ -Bereich von 35° bis 45° erkennt man den (111)-Reflex von Magnesiumoxid, welcher probenabhängig unterschiedliche Intensitäten aufweist. Proben mit geringer Sputterdauer weisen eine schwächere Intensität des besagten Reflexes auf. Dies liegt vor allem in der geringeren Schichtdicke begründet. Die aus Röntgendiffraktometrie bestimmten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Depositionsdauer illustriert Abbildung 4.9(b). Die Depositionsrate lässt sich daraus für den Bereich unterhalb 200 nm durch eine lineare Anpassung zu 0.93 ± 0.04 nm/min bestimmen und liegt damit deutlich unterhalb der Werte anderer im Rahmen dieser Arbeit behandelter Oxide. Für höhere Depositionsdauern und damit höhere Schichtdicken scheint sich die Depositions-

onsrate leicht zu erhöhen.

Untersucht wurden derartige Schichten jedoch nicht allein zum Zwecke der Ratenbestimmung, sondern ebenfalls zur Verifikation der literaturseitig bekannten Dispersionsrelation [139, 140]. Erstgenannte Arbeit bestimmte Brechungsindex und dessen Dispersion dabei mittels spektroskopischer Ellipsometrie, was für die Vermessung optischer Eigenschaften als Methode der Wahl gilt und damit als relativ glaubwürdig betrachtet werden kann. Ein Vergleich der aus den aus [139] entnommenen Parametern erhaltenen Dispersionskurven und den aus eigenen Messungen erhaltenen Messpunkten zeigt, dass eine sehr gute Übereinstimmung beider qualitativer Verläufe besteht (siehe Abbildung 4.10(b)). Weiterhin erkennt man, dass die bereits 1952 von *Stephens und Malitson* veröffentlichte Dispersionsrelation ebenfalls qualitativ übereinstimmt, allerdings im Bereich des roten und nahen Infraroten Spektralbereichs leicht höhere Werte des wellenlängenabhängigen Brechungsindex aufweist. Zu einer weiteren Anpassung in Zukunft hergestellter MgO-Dünnschichten sollte demnach auf die Parameter aus [139] zurückgegriffen werden. Eine eigene Bestimmung der Sellmeier-Parameter A , B und C lieferte die in Tabelle 4.1 zusammen mit den Literaturdaten dargestellten Werte.

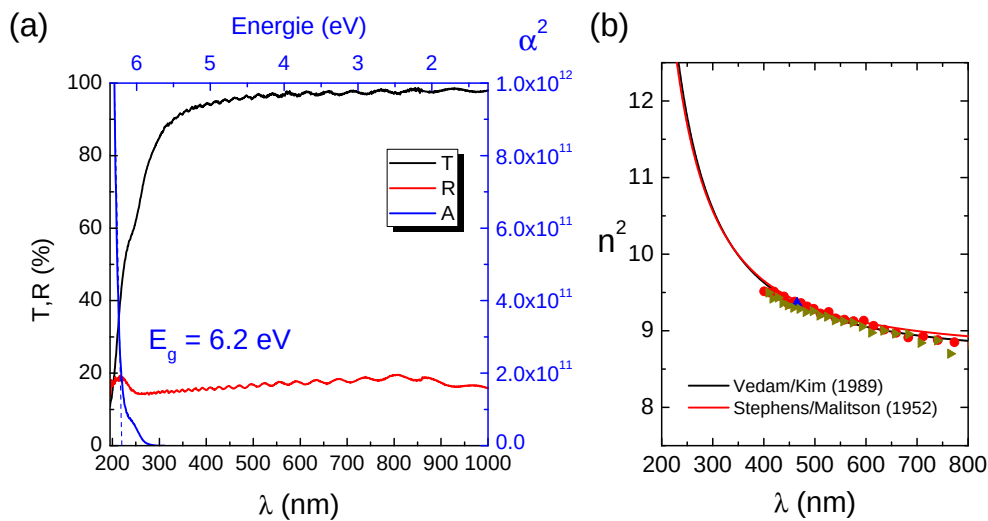


Abbildung 4.10: Beispielhafte Zusammenstellung von Transmittanz, Reflektanz und Absorbanz einer relativ dicken Magnesiumoxidschicht (a) sowie aus den Extrema bestimmte Werte des wellenlängenabhängigen Brechungsindex im Vergleich zu Daten aus der Literatur (b).

Sellmeier-Parameter	[139]	[140]	diese Arbeit
A	1.2890	1.3224	1.2811
B	1.6509	1.6294	1.6524
C in μm	0.1200	0.118	0.124

Tabelle 4.1: Sellmeier-Parameter zur Anpassung der Dispersionsrelation des Brechungsindex von MgO. Enthalten sind neben Literaturdaten aus [139] und [140] auch im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte.

In Abbildung 4.11(a) ist die Abhängigkeit der Halbwertsbreite des (111)-Reflexes von der Schichtdicke dargestellt. Deutlich wird, dass mit zunehmender Sputterdauer die Halbwertsbreite zunimmt und somit die Kristallqualität abnimmt. Dieser Effekt tritt für Proben dicker etwa 50 nm

auf, also einer Sputterdauer über 50 min. So steigt der Wert der Halbwertsbreite von unter 100 Bogensekunden auf einen Wert über 0.2° . Um einen Hinweis auf die Verspannung zu erhalten, ist in Abbildung 4.11(b) die Abhängigkeit der a -Achse von der Sputterdauer angegeben. Berücksichtigt wird durch die gestrichelte Linie der Literaturwert für Volumenproben von 0.42112 nm. Die Fehlergrenzen wurden unter Annahme einer Ablesungenauigkeit des Reflexmaximums entsprechend des Inkrements der Messung angenommen. Man erkennt, dass die für alle Proben vorliegende tensile Verspannung für Proben mit einer höheren Sputterdauer merklich abnimmt. Es kommt demnach zu einer gewissen Relaxation der wachsenden Dünnschichten, sobald eine charakteristische Schichtdicke überschritten ist.

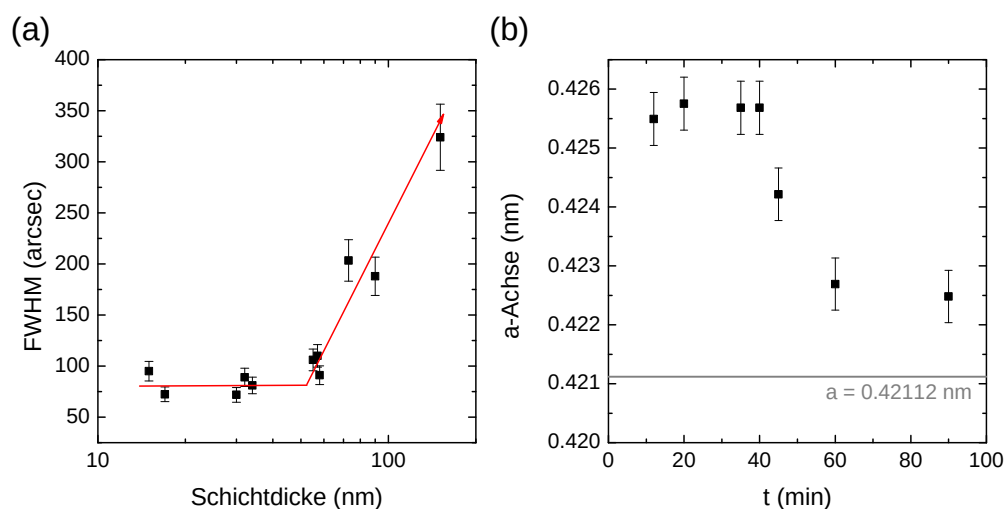


Abbildung 4.11: ω -Halbwertsbreite des MgO(111)-Reflexes in Abhängigkeit von der Schichtdicke (a) sowie die kubische Gitterkonstante der Einheitszelle als Funktion der Depositionsdauer (b).

Es lässt sich also festhalten, dass Wachstum von MgO-Schichten guter Qualität an der IBSD-Anlage generell möglich ist. Weiterhin wurden sehr geringe Wachstumsraten festgestellt, was zwar die Deposition von Schichten im Bereich einiger hundert Nanometer bis hin zu Schichtdicken im μm -Bereich stark erschwert, gerade aber für die angestrebte Anwendung als Pufferschicht sehr geeignet ist, da sich eine sehr genaue Einstellung der Schichtdicke erreichen lässt. Diese Schichten zeichnen sich zum Einen durch geringe Halbwertsbreiten der ω -Scans aus, zum anderen liegen die Schichten auf c -Saphir tensil verspannt vor. Ob dies im Rahmen einer Deposition als Pufferschicht Komplikationen hervorruft, müssen derartige Prozesse zeigen.

Auch für mögliche Dotierprozesse und/oder Bildung von Konzentrationsgradienten mit Magnesiumoxid als binärem Bestandteil bieten sich geringe Depositionsraten zur genaueren Kontrolle des Magnesiumanteils an, sodass auch diese Anwendung möglich erscheint. Da es jedoch allgemein von essentieller Bedeutung sein kann, dass beide Binärsysteme auf dem genutzten Substrat in gleicher Orientierung oder zumindest in ähnlicher Art und Weise aufwachsen, wurde untersucht, ob Magnesiumoxid in verschiedenen Orientierungen aufgewachsen werden kann. Zu diesem Zweck bietet sich die Verwendung von entlang diverser Kristallorientierungen geschnittenen Saphir-Substraten an.

4.2.1 Depositionen auf Saphir

In der Literatur findet man Untersuchungen zum Wachstum von Magnesiumoxid auf verschiedensten Substraten. (100)-orientierte MgO-Schichten wurden beispielsweise auf Si(100), GaAs(100) und *r*-Saphir gewachsen [136],[141]-[148], während (111)- und (110)-orientierte Dünnschichten die Verwendung anderer Substrattypen erfordern [147]-[150]. Obwohl Energien am Interface eine gewichtige Rolle in der Bestimmung heteroepitaktischen Wachstums spielen, können auftretende Wachstumsorientierungen oftmals durch Gittersymmetrien und Fehlanpassungen zwischen Schicht- und Substratgitter erklärt werden. Im Folgenden nun sollen zunächst MgO-Schichten, deponiert auf verschiedenen Orientierungen des gleichen Materialsystems - hier Saphir - untersucht werden. Dabei liegt der Fokus auf Gitterfehlanpassung und planarer Symmetrie. Da MgO eine kubische Struktur ($a = 4.213 \text{ \AA}$) und Saphir eine hexagonale Struktur ($a = 4.7588 \text{ \AA}$, $c = 12.996 \text{ \AA}$) aufweisen, ist keine gemeinsame Symmetrie zu erwarten. Nichtsdestotrotz ergeben sich epitaktische Beziehungen.

Abbildung 4.12: Zusammenstellung deponierter MgO-Dünnschichten auf unterschiedlichen Saphir-Substraten. Die Schichten auf *a*- (blau), *c*- (schwarz) und *m*-Saphir (grün) scheinen eine präferentielle Wachstumsorientierung aufzuweisen, während auf *r*-Saphir (rot) mutmaßlich lediglich eine amorphe Dünnschicht vorliegt.

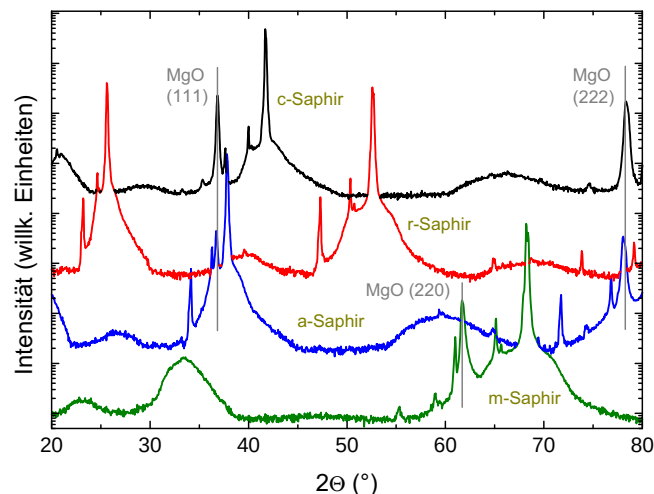


Abbildung 4.12 im 2θ -Bereich zwischen 20° und 80° vier Diffraktogramme dar. Sie gehören zu vier Proben, welche allesamt in einem einzigen Depositionsprozess hergestellt wurden und sich lediglich in der Wahl des Substrates unterscheiden. Die dünne Magnesiumoxidschicht wurde dabei jeweils auf ein Stück *c*- (schwarz), *r*- (rot), *a*- (blau) und *m*-Saphir (grün) deponiert. Die Depositionsraten sind gering, sodass in den Übersichtsdiagrammen zunächst die starken Signale des jeweiligen Saphirsubstrates auffallen. Für *a*-Saphir ist dies $(11\bar{2}0)$ bei etwa 37.82° , für *c*-Saphir (0006) bei etwa 41.74° , für *m*-Saphir $(30\bar{3}0)$ bei etwa 68.24° und für *r*-Saphir $(01\bar{1}2)$ bei etwa 25.61° sowie dessen höhere Ordnung $(02\bar{2}4)$ bei etwa 52.63° . Neben diesen Hauptlinien erkennt man ebenfalls die durch $\text{Cu-K}\beta$ - und $\text{W-L}\alpha$ -Strahlung erzeugten Nebenlinien. Somit verbleiben in den vier Diffraktogrammen lediglich zwei Reflexe bei etwa 36.79° beziehungsweise bei etwa 61.75° , welche MgO zugeordnet werden können. Erstgenannter Reflex lässt sich der Orientierung (111) kubischen Magnesiumoxids zuordnen und tritt auf *c*- und *a*-Saphir auf, letztgenannter Reflex erscheint für die Dünnschicht auf *m*-Saphir und belegt kubisches MgO in (220)-Orientierung. Lediglich für *r*-Saphir als Substrat lässt sich kein MgO-Reflex erkennen. Somit muss hier von einer amorphen Schicht ausgegangen werden.

Um die epitaktischen Beziehungen zwischen MgO-Dünnschicht und Substrat zu klären, wurden neben Bragg-Brentano-Scans auch Polfiguren aufgenommen. Die Betrachtung der unterschiedlichen Substrate erfolgt im Folgenden getrennt:

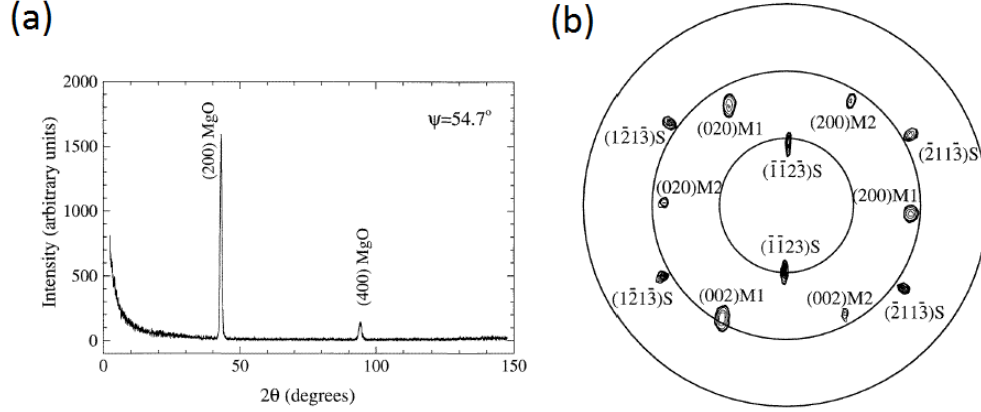


Abbildung 4.13: (a) Θ - 2Θ -Aufnahme einer MgO-Schicht, gewachsen auf α -Saphir ($\bar{1}\bar{1}20$) [141]. Diese Aufnahme wurde unter einer zusätzlichen Verkippung um $\chi = 54.7^\circ$ gemessen, da für $\chi = 0^\circ$ (normale Konfiguration eines Bragg-Brentano-Scans) Schicht- und Substratsignale überlagern würden. Die lediglich vorliegenden ($h00$)-Reflexe deuten eine (111)-Orientierung von MgO senkrecht zur Substratebene an. (b) Polfigur des MgO(200)-Reflexes bei $2\Theta = 42.9^\circ$ für MgO|| α -Saphir. Die sechs {200}-Pole bei $\chi = 55^\circ$ sind konsistent mit epitaktischem Wachstum zweier Typen von (111)-orientierten MgO-Kristallen (als M1 und M2 bezeichnet), welche um 180° gegeneinander in der Schichtebene verdreht vorliegen.

α -Saphir

Abbildung 4.13(a) stellt eine typische Θ - 2Θ -Aufnahme einer MgO-Schicht auf α -Saphir ($\bar{1}\bar{1}20$) dar [141]. Diese wurde jedoch nicht unter dem Standardwinkel von $\chi = 0^\circ$ gemessen, sondern unter einer Verkippung von $\chi = 54.7^\circ$. Da in dieser Messung nur {100}-Maxima vorliegen, ist die Schicht bezüglich der Achse parallel zur Oberflächennormalen (111)-orientiert. Die Verkippung von $\chi = 54.7^\circ$ wird gewählt, da die (111)-Orientierung der MgO-Schicht für den Standardwinkel $\chi = 0^\circ$ durch Substratreflexe überlagert wäre. (111)-orientierte Dünnschichten aus Magnesiumoxid wurden ebenfalls durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellt [147], allerdings beobachteten Yadavalli *et al.* für MBE-gewachsene Filme auf dem gleichen Substrat eine (110)-Orientierung [148]. Messung der Rockingkurven des (111)-Reflexes ist aufgrund der Substratüberlagerung ebenfalls nicht möglich, allerdings berichten einige Gruppen über relativ große Halbwertsbreiten des (200)-Reflexes solcher Proben [141], sodass von einer im Vergleich zu anderen Substraten verringerten Qualität ausgegangen wird.

Abbildung 4.13(b) stellt die Polfigur des {200}-Reflexes der in Abbildung 4.13(a) gezeigten Probe dar [141]. In dieser, wie auch in allen im Rahmen dieses Unterkapitels folgenden Polfiguren, bezeichnet M folgend einer (hkl)-Indizierung einen MgO-Reflex, während die Abkürzung S einen Reflex des Saphir-Substrates beschreibt. ϕ ist der Winkel der Probenrotation innerhalb der Wachstumsebene (0° - 360°); χ ist der Winkel der Verkippung der Substrat-/Schichtoberfläche relativ zur Streuebene (0° - 90°). Die drei konzentrischen Kreise repräsentieren die χ -Winkel 30° , 60° und 90° .

Für die genannte Polfigur erkennt man zunächst sechs $\{200\}$ -Pole bei einem Verkipfungswinkel von $\chi \approx 55^\circ$. Da man für eine kubische Struktur nur drei solche Pole erwarten würde, kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass die Schicht aus mindestens zwei Typen von Kristallen gebildet wird, welche zueinander um 60° rotiert vorliegen. Daher bestehen die sechs Pole aus zwei dreizähligen Strukturen M1 und M2. Ebenfalls möglich wäre jedoch auch eine Rotation beider Strukturen zueinander um 120° oder 180° . Von diesen drei Möglichkeiten erscheint eine Verdrehung beider Strukturen um 180° am naheliegendsten, da das darunter befindliche Substrat eine Zweizähligkeit aufweist. Die etwas erhöhte Intensität der mit M1 bezeichneten Reflexe im Vergleich zu den M2-Reflexen spricht für eine leichte Asymmetrie in der Verteilung beider Ausgestaltungen. Allerdings zeigten auch die Ergebnisse anderer Gruppen, dass die relative Wahrscheinlichkeit keiner eindeutigen Tendenz entsprach [141].

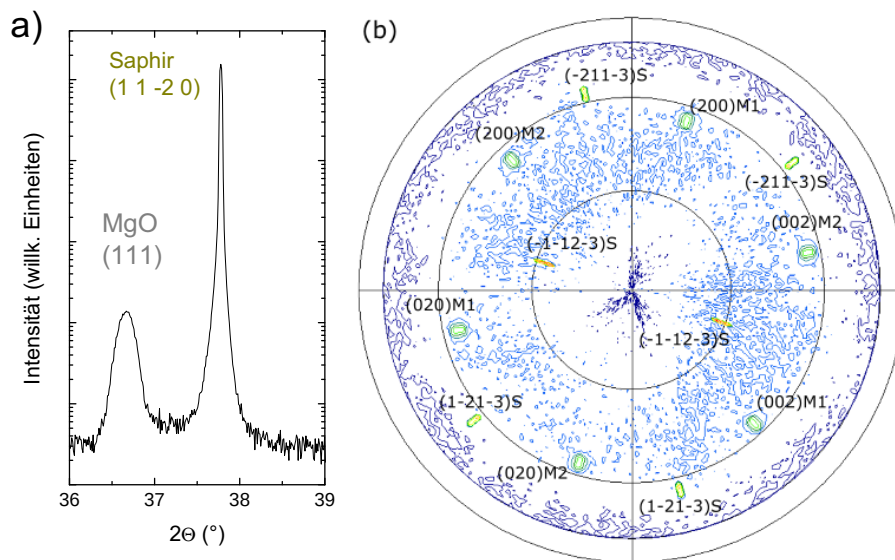


Abbildung 4.14: (a) Θ - 2Θ -Aufnahme einer MgO-Schicht, gewachsen auf *a*-Saphir ($\bar{1}\bar{1}20$) mittels IBSD. (b) Polfigur des MgO(200)-Reflexes bei $2\Theta = 42.9^\circ$ für MgO||*a*-Saphir. Die sechs $\{200\}$ -Pole bei $\chi = 55^\circ$ sind konsistent mit epitaktischem Wachstum zweier Typen von (111)-orientierten MgO-Kristallen (als M1 und M2 bezeichnet), welche um 180° gegeneinander in der Schichtebene verdreht vorliegen.

Die gezeigte Polfigur einer mittels IBSD hergestellten Probe aus Abbildung 4.14(b), welche mit der aus [141] entnommenen Polfigur qualitativ exzellent übereinstimmt, erlaubt eine Bestimmung der Orientierungsbeziehung relativ zum Substratgitter. Das Ergebnis ist $[11\bar{2}]\text{MgO} \parallel [000\bar{1}]\text{Al}_2\text{O}_3$ beziehungsweise $[\bar{1}10]\text{MgO} \parallel [\bar{1}100]\text{Al}_2\text{O}_3$. Wie in Tabelle 4.2 vermerkt, resultiert die Orientierungsbeziehung in einer Gitterfehlانpassung von 0.7% für $[11\bar{2}]\text{MgO} \parallel [000\bar{1}]\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Verhältnis für Schicht zu Substrat von 5 : 4. Für $[\bar{1}10]\text{MgO} \parallel [\bar{1}100]\text{Al}_2\text{O}_3$ ergibt sich 7 : 5 für das Schicht-zu-Substrat-Verhältnis mit Gitterfehlانpassung von 1.1%. Talvacchio *et al.* erhielten RHEED-vermessen eine Orientierungsbeziehung $[\bar{1}10]\text{MgO} \parallel [0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ für (111)-orientiertes MgO [147], was einer 90° -Verschiebung im Vergleich zu genannter Struktur entspricht.

Abbildung 4.15 illustriert eine Karte des reziproken Raumes um den (111)-Reflex einer MgO-Schicht auf *a*-Saphir. Eine solche Raumkarte stellt eine Zusammenstellung vieler Rockingkurven über einen bestimmten 2Θ -Wertebereich dar und ist eine zweidimensionale Repräsentation ei-

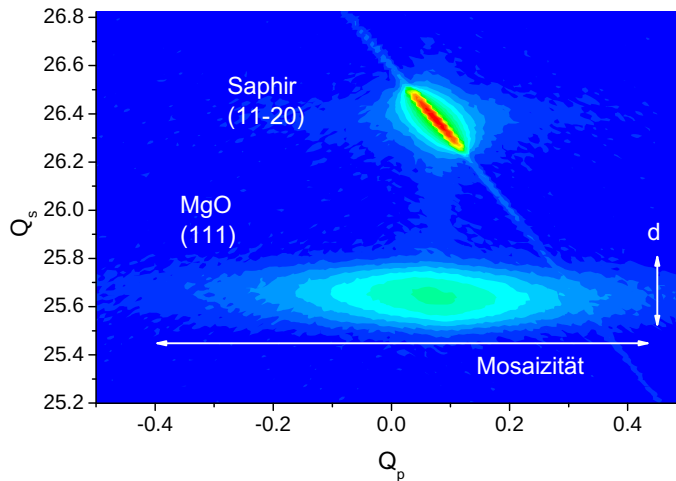


Abbildung 4.15: Symmetrische Aufnahmen von MgO-Schichten auf *a*-Saphir. In Teilbild (a) enthalten sind der $(\bar{2}240)$ -Reflex von Al_2O_3 sowie der (222) -Reflex von MgO [141]. Die Achsenbeschriftungen Q_p und Q_s stellen Gittervektoren im reziproken Raum dar und sind parallel beziehungsweise senkrecht zur Substratoberfläche gewählt.

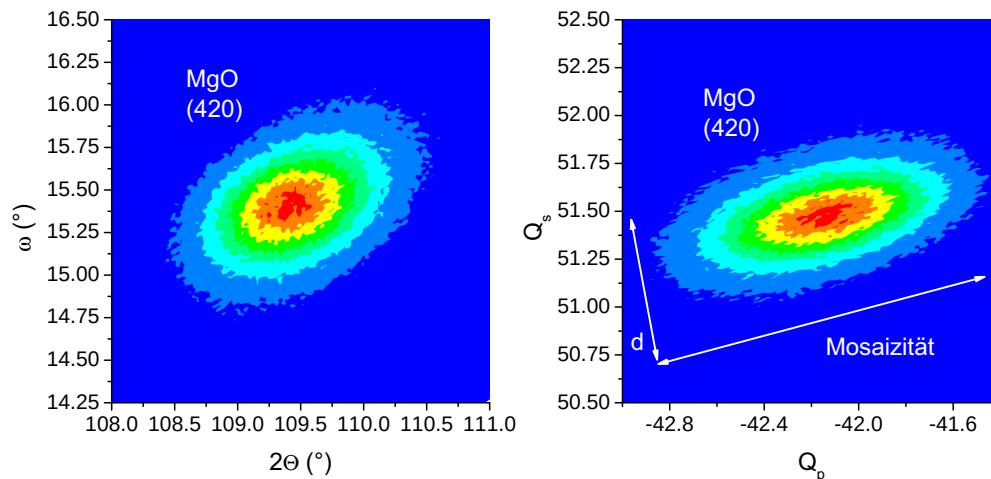


Abbildung 4.16: Reziproke Raumkarte für MgO auf *a*-Saphir; enthalten ist der (420) -Reflex von MgO in Auftragung über die Diffraktionswinkel beziehungsweise über die reziproken Gittervektoren.

nes Reflexes im reziproken Raum. Aufgetragen wird diese Karte über reziproke Gittereinheiten, wobei eine Brechkungskugel mit Radius eins angenommen wird. Die Wellenvektoren Q_p und Q_s sind ausgewählte Richtungen parallel und senkrecht zur Substratoberfläche. Die lange Achse des Saphir-Reflexes zeigt dabei in Richtung des Sphärenzentrums. Diese Ausdehnung nennt man den sogenannten "white light streak", welcher dadurch entsteht, dass trotz Monochromator und Nickelfilter eine gewisse Verteilung an Wellenlängen von der Röntgenröhre emittiert wird. Trägt man die vermessenen Daten in reziproken Gittereinheiten auf, so können die Verteilung an d -Werten sowie die Mosaizität bestimmt werden. Letztere ist dabei ein Maß der Fehlorientierung der Schicht. Für einen gegebenen Reflex ergibt sich d aus der radialen Ausdehnung der reflektierten Intensität, während die Mosaizität aus der umfänglichen Ausdehnung bestimmt wird. Man erkennt, dass der Reflex den Umfang betreffend deutlich breiter ausfällt als der $(11\bar{2}0)$ -Reflex des Saphirsubstrates. Es kann daher von einer signifikanten Mosaizität ausgegangen werden. Dies bestätigt ebenfalls ein Blick auf asymmetrische Reflexe (in Abbildung 4.16 ist exemplarisch der

MgO(420)-Reflex gezeigt). Die Werte für Q_p und Q_s der Reflexzentren können im Folgenden zur Bestimmung der Gitterparameter innerhalb und senkrecht zur Wachstumsebene genutzt werden [151]–[152]. Diese sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Dabei wurde eine orthorhombische Störung der MgO-Einheitszelle angenommen.

c-Saphir

Im Θ -2 Θ -Scan des Schichtsystems MgO||c-Saphir in Abbildung 4.17(a) liegen lediglich Reflexe des Oxids in (*hhh*)-Typ vor, sodass von einer stark präferenziellen (111)-Orientierung auf c-Saphir ausgegangen werden kann. Dies deckt sich mit Messungen an MBE-gewachsenem Material [148]. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve wurde zu 2.4° bestimmt, was auf signifikante Mosaizität hindeutet.

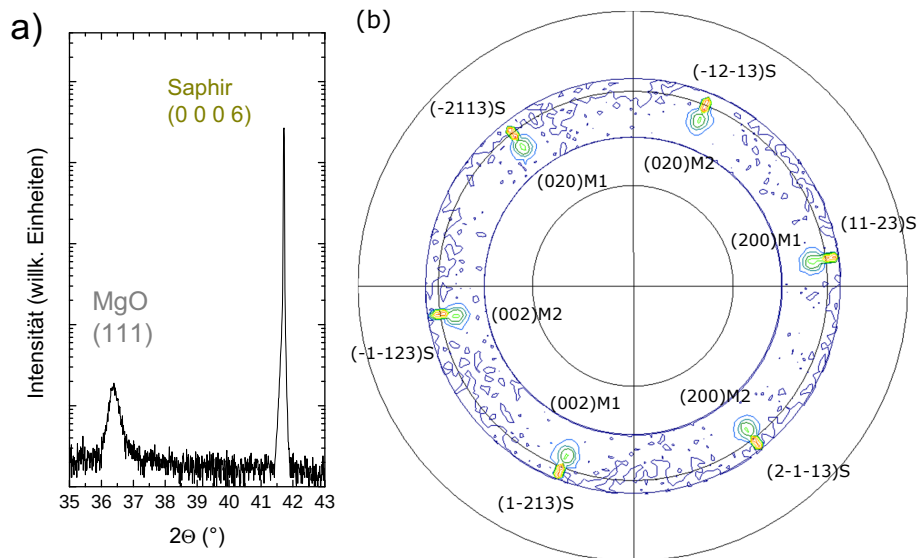


Abbildung 4.17: (a) Θ -2 Θ -Aufnahme einer MgO-Schicht, gewachsen auf c-Saphir (0001). (b) Polfigur des (200)-Reflexes von MgO bei $2\Theta = 42.9^\circ$. Die sechs $\{200\}$ -Pole bei $\chi = 55^\circ$, bezeichnet mit M1 und M2, sind konsistent mit epitaktischem Wachstum zweier Sets von (111)-orientierten Kristalliten.

Die (111)-Orientierung parallel zur Schichtnormale wird durch Polfigurmessung des Reflexes (200) (siehe Abbildung 4.17(b)) bestätigt. Wie auch in den Abbildungen 4.13(b) und 4.14(b) für a-Saphir liegen sechs $\{200\}$ -Pole bei Verkippung der Probe von $\chi \approx 55^\circ$ vor. Da auch hier für eine epitaktisch gewachsene, (111)-orientierte Dünnschicht prinzipiell nur drei Pole zu erwarten waren, liegt mehr als ein Kristallittyp vor. Da das Substrat in seiner c-Achsenorientierung eine hexagonale Struktur besitzt, können bis zu sechs, zueinander um $\phi = 60^\circ$ rotierte Kristallite vorliegen. Alle diese Kristallite besitzen nahezu gleiche Intensität, was für eine Gleichverteilung innerhalb der Dünnschicht spricht. Auch in Referenz [148] liegt (111)-orientiertes MgO vor, allerdings sprechen *Yadavalli et al.* von einkristallinem Material. Genannte Autoren geben jedoch keine Orientierung innerhalb der Wachstumsebene an, sodass ein direkter Vergleich der Ergebnisse nicht möglich ist. Die Orientierungsbeziehung für die in Abbildung 4.17(b) dargestellte Probe lautet $[\bar{1}01]\text{MgO} \parallel [10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[1\bar{2}1]\text{MgO} \parallel [12\bar{3}0]\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Fehlanpassung zwischen Schicht

und Substrat ist in diesem Fall entlang beider Richtungen extrem klein und kann zu 0.7% für $[\bar{1}01]\text{MgO} \parallel [10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ beziehungsweise 0.2% für $[11\bar{2}]\text{MgO} \parallel [12\bar{3}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ bestimmt werden. In beiden Richtungen ist das Schicht-zu-Substratverhältnis 4 : 5.

Abbildung 4.18 illustriert eine symmetrische und eine asymmetrische Raumkarte der oben diskutierten Schicht. Sowohl der (111)-Reflex (a) als auch der (420)-Reflex besitzen ein stark ausgeprägtes Verhältnis von Mosaizität zu d -Aufweitung, welches hier stärker ausfällt, als es für Wachstum auf a -Saphir der Fall war. Dies kann auf einen höheren Grad an Entspannung (geringere Gitterfehlanpassung) hindeuten.

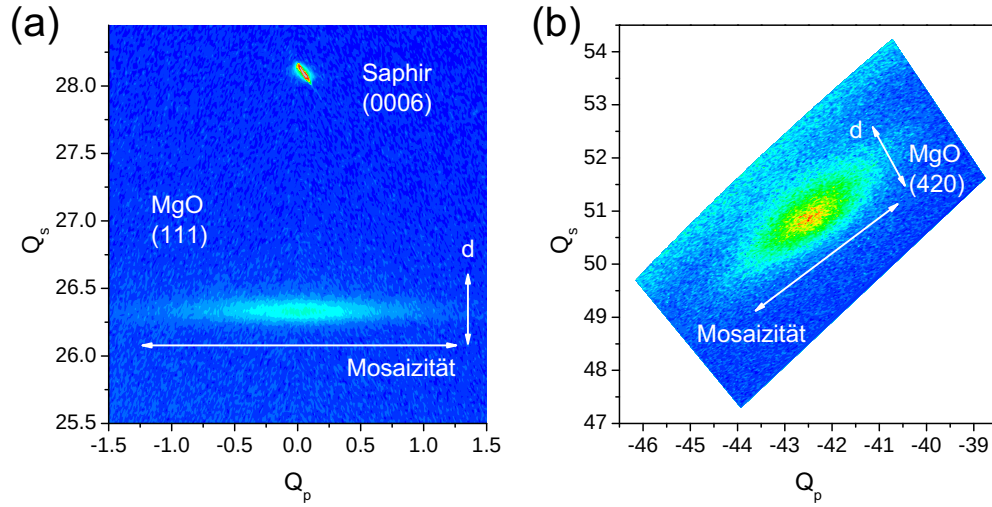


Abbildung 4.18: Reziproke Raumkarte für MgO auf c -Saphir; enthalten sind der (0006)-Reflex des Saphirsubstrates und der (111)-Reflex von MgO.

m -Saphir

In Abbildung 4.19(a) ist das Diffraktogramm einer Θ - 2Θ -Aufnahme einer MgO-Dünnschicht auf m -Saphir gezeigt. Dabei sind für die gewachsene Schicht lediglich Reflexe der $\{hhl\}$ -Familie enthalten, sodass, wie auch von *Talvacchio et al.* beobachtet [147], von (110)-orientiertem Material ausgegangen werden kann. Die zusätzlichen (hkl) -Reflexe des Saphirs deuten auf geringe Symmetrieverletzung in den Substraten hin. Die Halbwertsbreiten der (220)-Rockingkurven betrugen 0.80° .

Um die Orientierungsbeziehungen innerhalb der Wachstumsebene bestimmen zu können, wurde im Folgenden eine Polfigur des (200)-Reflexes bei $2\Theta = 42.9^\circ$ vermessen (siehe Abbildung 4.19(b)). Da die $\{200\}$ -Ebenen im Vergleich zur (110)-Oberflächenebene um 45° beziehungsweise 90° geneigt sind, würde man deren Reflexe ebenfalls bei χ -Werten von $\approx 45^\circ$ und 90° erwarten. In der Tat enthält die Polfigur zwei $\{200\}$ -Pole bei $\chi \approx 45^\circ$ ((020)M und (002)M). Das Maximum knapp unterhalb $\chi \approx 90^\circ$, welches von *Stampe et al.* dem MgO-Reflex (200)M zugeordnet wurde [141], kann hier nicht beobachtet werden. Da dieser Reflex nur vorliegen kann, wenn die Probe um mehrere Grad verkippt aufgewachsen ist und der Reflex daher nicht genau bei $\chi = 90^\circ$ liegt, ist dies nicht verwunderlich. Da in Referenz [141] auch das Substrat einen Offcut von etwa 2.5° aufwies, waren auch die mit S bezeichneten Substratreflexe gegenüber dem

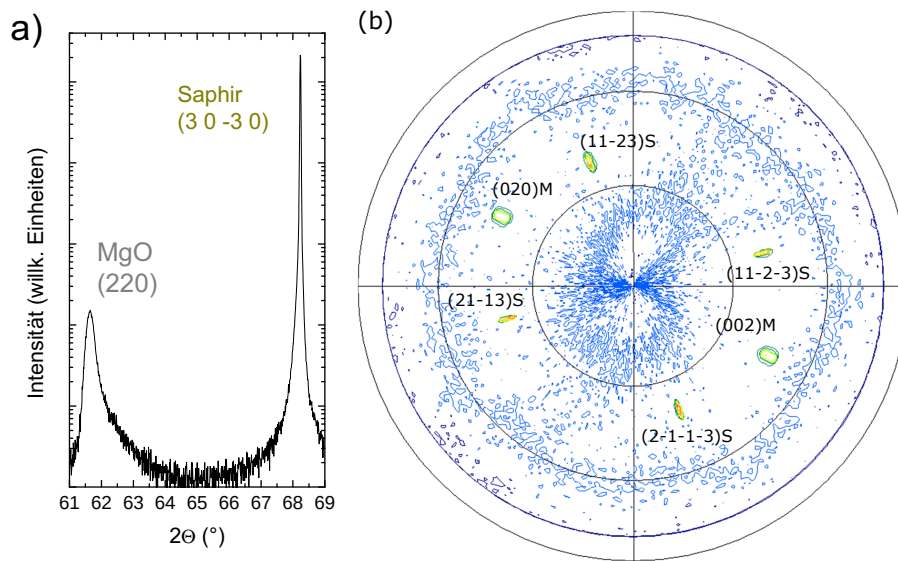


Abbildung 4.19: (a) Θ - 2Θ -Aufnahme einer MgO-Schicht, gewachsen auf *m*-Saphir. (b) Polfigur des (200)-Reflexes von MgO bei $2\Theta = 42.9^\circ$. Die beiden (200)-Pole bei $\chi = 45^\circ$, (020)M und (002)M, deuten auf epitaktisch gewachsenes, (110)-orientiertes MgO hin.

Zentrum der Polfigur verschoben. Die vorliegenden ionenstrahlgesputterten Dünnschichten auf *m*-Saphir zeigen im Gegensatz hierzu sehr geordnetes unverkipptes Wachstum. Die aus den relativen Reflexpositionen von Substrat und Schicht ermittelten Orientierungsbeziehungen lauten $[1\bar{1}0]\text{MgO} \parallel [0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[001]\text{MgO} \parallel [01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$, was mit RHEED-Messungen anderer Gruppen übereinstimmt [147]. Für die einfachen Gitter ergeben sich dabei große Gitterfehlanspassungen. Die relativen Werte zwischen den Gitterkonstanten von Substrat a_s und Film a_f ,

$$m = \frac{a_s - a_f}{a_s},$$

wird daher oftmals durch einen Vergleich der Längen na_f und ma_s (n / m sind hier ganzzahlig) ersetzt. Damit ergibt sich für die Orientierungsbeziehung $[1\bar{1}0]\text{MgO} \parallel [0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ mit 2 : 1-Verhältnis eine Fehlanpassung von 8.3% und 11.5% für $[001]\text{MgO} \parallel [01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ mit 1 : 1-Verhältnis.

Abbildung 4.20(a) stellt eine asymmetrische Aufnahme des reziproken Raumes, entnommen aus Referenz [141], dar. Enthalten sind der $(22\bar{4}0)$ Al_2O_3 -Reflex des Saphirsubstrates und der $(22\bar{2})$ -Reflex von MgO. Man erkennt, dass der $(22\bar{2})$ -Reflex sowohl eine deutlich größere radiale als auch eine deutlich größere umfängliche Ausdehnung besitzt als der benachbarte Saphir-Reflex. d -Wert und auch Mosaizität liegen demnach in der Schicht höher als im Substrat. Vergleicht man dies mit der Vermessung einer mittels IBSD hergestellten Probe, gezeigt in Abbildung 4.20(b), so zeigt sich, dass der Einfluss der Mosaizität deutlich geringer ausfällt, als für MgO-Schichten, deponiert auf *a*- oder *c*-Saphir. Eine mögliche Ursache der geringeren Reflexausdehnung parallel zur Gitterebene kann dabei das Vorliegen einer einzigen Domäne sein. Im Gegensatz hierzu waren auf *a*- oder *c*-Saphir immer zwei Domänen nachgewiesen worden (siehe entsprechende Polfiguren).

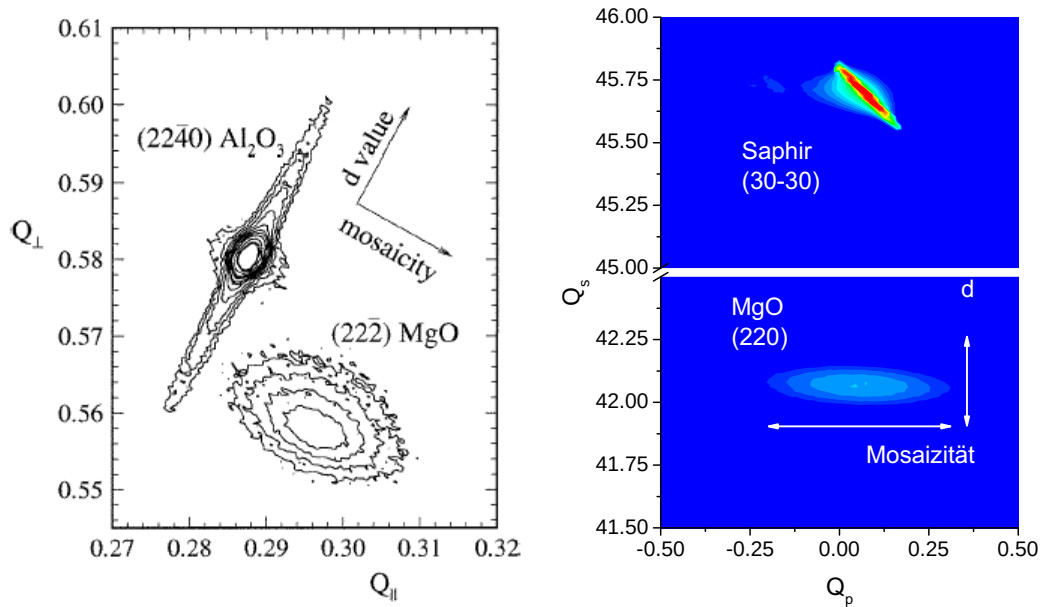


Abbildung 4.20: (a) Reziproke Raumkarte für MgO auf *m*-Saphir; enthalten sind der $(22\bar{4}0)$ Al_2O_3 -Reflex des Saphirsubstrates und der (222) -Reflex von MgO. Die Grafik wurde entnommen aus [141].

(b) Symmetrische Aufnahme einer MgO-Schicht auf *m*-Saphir; enthalten sind der $(30\bar{3}0)$ -Reflex des Saphirsubstrates und der (220) -Reflex von MgO.

r-Saphir

In Referenz [141] ist ein Θ -2 Θ -Übersichtsscan einer MgO-Schicht auf *r*-Saphir gezeigt. Daraus entnimmt man eine (100) -Orientierung von MgO auf *r*-Saphir, was im Einklang mit anderen veröffentlichten Arbeiten ist [146]-[147]. Untersuchung der Filmtextur durch eine Polfigurmessung der MgO(200)-Orientierung bestätigten ebenfalls dieses präferentielle Wachstum, allerdings bemerkte man eine Verkipfung der Schicht um etwa 5° zum Substrat. Eine ähnliche Verkipfung wurde bereits durch Wang *et al.* für gesputtertes, (100) -orientiertes MgO auf *r*-Saphir veröffentlicht [146]. Diese Autoren berichteten von einer Verringerung der Verkipfung für Temperaturen bis hin zu 650° . Stampe *et al.* konnten diese Entwicklung nicht bestätigen und schlugen eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der Depositionsmethode vor [141]. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve betrug 1.8° , was eine höheren Qualität der auf *r*-Saphir gewachsenen Proben im Vergleich zu auf *a*- und *c*-Saphir abgeschiedenen Proben nahelegte. Einige Filme in Referenz [141] zeigten in Polfigurmessungen zwei weitere Sets an Kristalliten. Diese beiden Kristallite lagen um etwa 30° von der Oberfläche der *r*-Ebene verkippt vor, konnten jedoch untereinander durch Rotation um etwa 36° innerhalb der Ebene unterschieden werden. Zur primär vorliegenden Kristallitart waren sie um 18° verdreht und zeigten eine starke Abhängigkeit von der Qualität der Saphiroberfläche und der Prozesstemperatur. Frühere Arbeiten zu MgO-Wachstum auf *r*-Saphir beinhalten keine Polfiguren und können daher keinen Nachweis und daher auch keinen Vergleich liefern [146]-[147]. Die aus den relativen Positionen der Reflexe bestimmbaren Orientierungsbeziehungen lauten $[010]\text{MgO} \parallel [\bar{1}\bar{1}01]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[100]\text{MgO} \parallel [11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$. Allerdings sind dies nur die Beziehungen für die (100) -Primärorientierung. Dabei ist die *r*-Ebene von Saphir ein verformtes Hexagon,

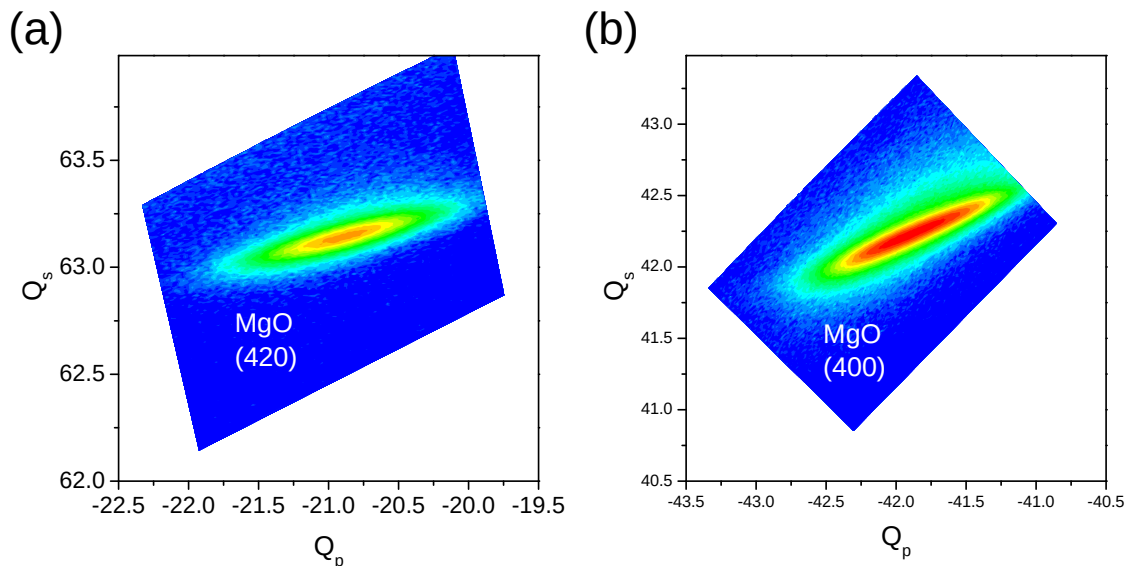


Abbildung 4.21: Reziproke Raumkarten für MgO auf *m*-Saphir; enthalten sind der (420)-Reflex von MgO (a) beziehungsweise der (400)-Reflex von MgO (b).

welches entlang der $[1\bar{1}01]$ Al_2O_3 gedehnt ist. Für die primär vorliegenden Kristallite ergibt sich in dieser Richtung eine Gitterfehlانpassung von 4.2% (Schicht-Substrat-Verhältnis 7 : 2). Entlang der $[11\bar{2}0]$ -Richtung von Saphir sind es hingegen 6.2% für ein Schicht-Substrat-Verhältnis von 6 : 5. Die Gitterfehlانpassung der zusätzlich vorliegenden Kristallite M1 und M2 sind durch die vorliegende Verkipfung und Verdrehung deutlich komplexer zu bestimmen und werden daher hier nicht weiter behandelt.

Wie in Abbildung 4.12 illustriert, konnte für IBSD-synthetisierte Dünnschichten kein MgO-Reflex parallel zur Schichtnormale gefunden werden. Dies spricht entweder für amorphes Wachstum, was aufgrund relativ ähnlicher Gitterfehlانpassungen im Vergleich zu Wachstum auf *m*-Saphir fraglich erscheint, oder ein signifikant verkipptes Aufwachsen. Da beide Optionen im Rahmen dieser Arbeit nicht zielführend waren, wurde an dieser Stelle auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Gitterfehlانpassung für Saphir-Substrate

Die Werte der Gitterfehlانpassungen der drei Primärorientierungen von MgO, (100), (110) und (111), mit den verschiedenen Saphirorientierungen deuten an, dass MgO-Wachstum entlang $[111]$ eigentlich auf jeder Saphirorientierung bevorteilt sein sollte, da dies die geringste Gitterfehlانpassung liefert. Allerdings zeigen obige Ergebnisse, dass dies gerade auf *m*-Saphir nicht der Fall ist. Hier entstehen ebenfalls hochqualitative, epitaktisch gewachsene Dünnschichten, aber eben in einer anderen Orientierung parallel zur Schichtnormalen. Dass dies trotz der relativ großen Gitterfehlانpassung geschieht, wurde bereits 1970 beobachtet [153], ist aber immer noch nicht vollständig verstanden.

Auch Symmetriebetrachtungen können dieses Problem nur unzureichend erklären. So ist (111)-orientiertes MgO-Wachstum mit seiner dreizähligen Rotationssymmetrie auf einem *c*-Saphir (hexagonal) zwar einleuchtend, nicht jedoch, dass auf den anderen Saphirorientierungen, welche al-

lesamt als rechteckig angenommen werden können, ein rechteckiges MgO-Gitter einem anderen vorgezogen werden sollte, wenn die Gitterfehlانpassung nicht eindeutig niedriger ist. Hierbei könnte eine Betrachtung der atomaren Positionen in Saphir und MgO zusätzliche Symmetrieeinformationen liefern, welche die Präferenz erklären.

Stampe et al. versuchten eine Lösung zu finden, indem sie ihre reziproken Raumkarten mit den berechneten Gitterkonstanten und Gitterfehlانpassungen korrelierten [141]. Auf *m*-Saphir waren die berechneten Gitterkonstanten im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Basierend auf der Symmetrie von MgO(110) wurde zunächst eine tetragonale Verformung angenommen, was jedoch nicht der Fall war. Das MgO-Gitter zeigte tensile Verspannung von etwa 0.3%. Für Schichten der Dicke 1 µm ist dies verwunderlich, da man zumeist von voll relaxierten Schichten ausgeht. So zeigen MgO-Schichten auf kubischen Substraten mit relativ großen Gitterfehlانpassungen (SrTiO₃ (3.90 Å), LaAlO₃ (3.78 Å) [150], Si (5.43 Å) und GaAs (5.65 Å) [144]) keine Verspannungen. Auch auf Silizium wurden für Dicken oberhalb 50-100 Å keine Verspannungen beobachtet.

4.2.2 Zwischenfazit MgO

Für die Anwendung als Pufferschicht zwischen Saphir und Cu₂O und als Material für optionale Kompositionsgradienten mit ZnO und NiO wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal MgO ionenstrahlzerstäubt. Dabei konnten auf *a*- und *c*-Saphir (111)-orientierte Dünnschichten abgeschieden werden, während auf *m*-Saphir (110)-orientiertes Material aufwuchs. Für Material auf *c*-Saphir wurden die aus der Literatur bekannte Dispersionsrelation reproduziert beziehungsweise ein dickenabhängiges Verhalten der ω -Halbwertsbreiten nachgewiesen.

Al ₂ O ₃	MgO	Gitterorientierung in der Ebene	Gitter- fehlانpassung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
<i>a</i> -Ebene	(111)	$[11\bar{2}] \text{MgO} \parallel [000\bar{1}] \text{Al}_2\text{O}_3$ $[\bar{1}10] \text{MgO} \parallel [\bar{1}100] \text{Al}_2\text{O}_3$	0.7% (5 : 4) 1.1% (7 : 5)	4.1995	4.3050	4.2169
<i>c</i> -Ebene	(111)	$[\bar{1}01] \text{MgO} \parallel [10\bar{1}0] \text{Al}_2\text{O}_3$ $[\bar{1}2\bar{1}] \text{MgO} \parallel [12\bar{3}0] \text{Al}_2\text{O}_3$	0.7% (4 : 5) 0.2% (4 : 5)	4.2199	4.2998	4.3048
<i>m</i> -Ebene	(110)	$[1\bar{1}0] \text{MgO} \parallel [0001] \text{Al}_2\text{O}_3$ $[001] \text{MgO} \parallel [01\bar{1}0] \text{Al}_2\text{O}_3$	8.3% (2 : 1) 6.2% (6 : 5)	4.2263	4.2048	4.2193
MgO	kubisch			4.213	4.213	4.213

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der Gitterorientierungen und Verspannungen von MgO-Dünnschichten auf verschiedenen Saphirsubstraten. *a*, *b* und *c* beziehen sich auf die Gitterkonstanten von MgO in [100]-, [010]- und [001]-Richtung.

(111)-orientierte MgO-Filme zeigten dabei relativ starke Abweichungen von der kubischen Struktur. Genaue Betrachtung der Gittersymmetrie auf *a*-Saphir legte die Vermutung nahe, dass die *c*-Achse ausgezeichnet sein könnte, da diese nur Verspannung entlang einer Richtung erfährt, während *a* und *b* zwar den gleichen, aber von *c* verschiedenen Verspannungen unterliegen. Die *b*-Achse jedoch zeigte große tensile Verspannung, während vor allem *a* kompressiv verspannt war. Auf *c*-Saphir würde man für alle Achsen der MgO(111)-Ebene gleiche Verspannungen erwarten. Allerdings waren zwei Achsen gedehnt, während eine nahezu den Wert des Volumenmaterials

beibehielt (siehe Tabelle 4.2). Es liegt demnach auf *a*- und *c*-Saphir eine unerwartete tetragonale Verzerrung vor. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte dabei für beide Orientierungen nacheinander über die 2Θ -Winkellagen der Reflexe (200), (420) und (111), welche in dieser Reihenfolge ausgewertet die Gitterparameter *a*, *b* und *c* bestimmen.

Wachstum auf *m*-Saphir lieferte Dünnschichten, welche nach Auswertung erster Polfiguren den Nachweis einer geringen Mosaizität und lediglich einer einzigen Domäne lieferten. Die Berechnung der Gitterkonstanten über die Reflexe (400), (420) und (22 $\bar{2}$) lieferte hierbei eine Aufweitung aller drei Gitterparameter. *r*-Saphir schließlich schien kein kristallines Wachstum zu fördern. So konnten hier keine Magnesiumoxid zuzuordnenden Reflexe im Übersichtsdiffraktogramm nachgewiesen werden.

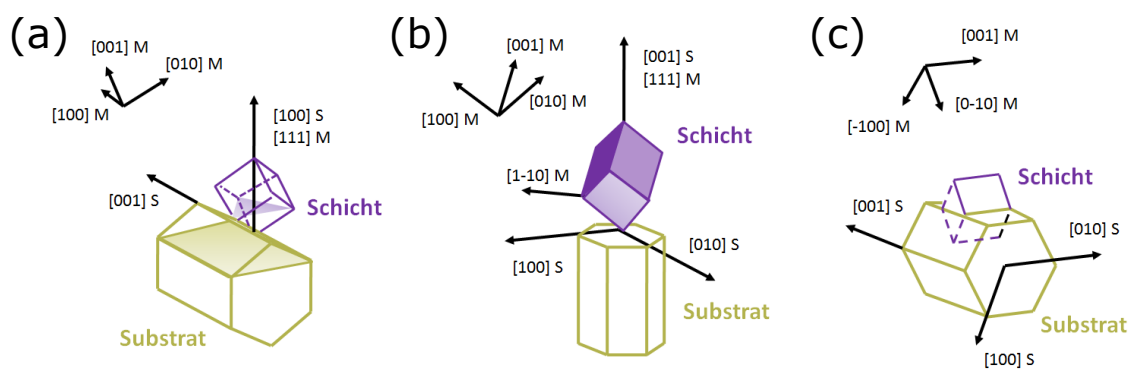


Abbildung 4.22: Schemazeichnungen der relativen Orientierung der Kristallstrukturen von MgO und (a) *a*-Saphir, (b) *c*-Saphir sowie (c) *m*-Saphir.

Messung reziproker Raumkarten ermöglichte es, Entwicklungen bezüglich *d*-Wert und Mosaizität abzuschätzen. Die Bandbreite der *d*-Werte war dabei für alle Orientierungen nahezu gleich (für (110)-orientierte Schichten leicht höher). Die Mosaizität hingegen zeigte für (111)-Orientierung (auf *a*- und *c*-Saphir) die größten Werte. Dies scheint nachvollziehbar, da in besagten Fällen mehrere Kristallittypen nachgewiesen werden konnten. Daraus folgt, dass die Anzahl an Versetzungen / Korngrenzen für Wachstum auf *m*-Saphir trotz dessen größerer Gitterfehlانpassung geringer ausfällt als die Anzahl an Versetzungen / Korngrenzen resultierend aus Zwillingsbildung und multiplen Kristallittypen wie für Wachstum auf *a*- und *c*-Saphir.

Abschließend sollen einige Anmerkungen zum Wachstumsmechanismus gemacht werden. So wurde bisher zwar auf die Orientierungsbeziehungen eingegangen, aber wenig auf die Tatsache, dass MgO-Schichten eine relativ große ω -Halbwertsbreite aufweisen, sobald die Filme eine Dicke von 100 nm und mehr besaßen. Unterhalb fielen die Halbwertsbreiten stark ab und betrugen für Schichten mit weniger als ≈ 50 nm lediglich wenige Bogensekunden. Da diese Tendenz unabhängig von der Orientierung des zugrundeliegenden Substrates gilt, sind als potentieller Wachstumsmodus zwei unterschiedliche Varianten denkbar:

1. Wachstum nach Volmer-Weber:

Die Schichten sind inertuell einzelne nukleierende Inseln, welche entsprechend der Orientierungsbeziehungen aufwachsen. Ab einer charakteristischen Dicke koaleszieren die einzelnen Inseln, sodass es an den Grenzflächen zur Ausbildung von Korngrenzen und Versetzungen

gen kommt. Diese schließlich sind verantwortlich für die Aufweitung der Rocking-Kurve für höhere Schichtdicken (siehe Abbildung 4.11).

2. Wachstum nach Stranski-Krastanov:

Aufgrund der langsamen Sputterraten und der relativ hohen zur Verfügung gestellten Energie an der Oberfläche können die wachsenden Dünnschichten als homogene Schichten aufwachsen. Wachsen die Schichten weiter, erhöht sich die Wachstumsgeschwindigkeit da eine Art Saatschicht vorliegt und die Temperatur der Schichtoberfläche durch das Fehlen des Plasmakontaktes und den steigenden Abstand zur Heizfläche stetig abnimmt. Die Dünnschicht wächst inhomogen und raut auf. Einzelne Korngrenzen und Versetzungen entstehen, welche die Halbwertsbreite ansteigen lassen.

Eine abschließende Bewertung ist an dieser Stelle nicht möglich, da vielfältige Einflussfaktoren wie vertikale asymmetrische Spannungsgradienten, Änderungen in der Stöchiometrie, Koaleszenz der Kristallite, Relaxation und Aufräuhung oder der Übergang von 2D- zu 3D-Wachstum vorliegen können. Diese Problematiken sollen im Rahmen der Deposition weiterer Materialsysteme und schließlich vertieft in Kapitel 4.7 erneut aufgegriffen werden.

4.3 Nickeloxid

Ein weiteres, im Rahmen dieser Arbeit untersuchtes Materialsystem ist das durch Oxidation von metallischem Nickel entstehende NiO. Aufgrund seiner kristallinen Eigenschaften ist dabei ein ähnliches Wachstumsverhalten wie für Magnesiumoxid zu erwarten. Mögliche Anwendungsfelder optimierter Dünnschichten sind anodische Zwischenschichten in organischer Photovoltaik, elektrochrome Beschichtungen, Gassensorik, resistiver Zugriffsspeicher (RRAM) oder *pn*-Übergänge in Kombination mit *n*-Leitern wie beispielsweise ZnO.

Für eine erfolgreiche Anwendung in den genannten Aufgabenstellungen ist zunächst relevant, inwieweit Nickeloxid mit der IBSD-Anlage in kristalliner oder den elektrischen Anforderungen gerecht werdender Ausgestaltung synthetisiert werden kann. Als grundsätzlicher Startparameter der hier dargestellten Ergebnisse sei eine Substrattemperatur von 550°C, sowie Gasflüsse von 2.5 sccm für Argon und 10 sccm für Sauerstoff gewählt. Diese Parameterwahl beruht im Wesentlichen auf der Tatsache, dass Nickeloxid, deponiert von einem metallischen Target, zunächst oxidisch gewachsen werden muss. Das bedeutet, der Partialdruck von Sauerstoff muss ausreichend hoch gewählt werden, während der Partialdruck des Inertgases Argon, welches primär für den Sputtereffekt verantwortlich ist, gering gehalten werden muss, um ein zu hohes Abtragen des metallischen Verbindungspartners, hier Nickel, zu verhindern.

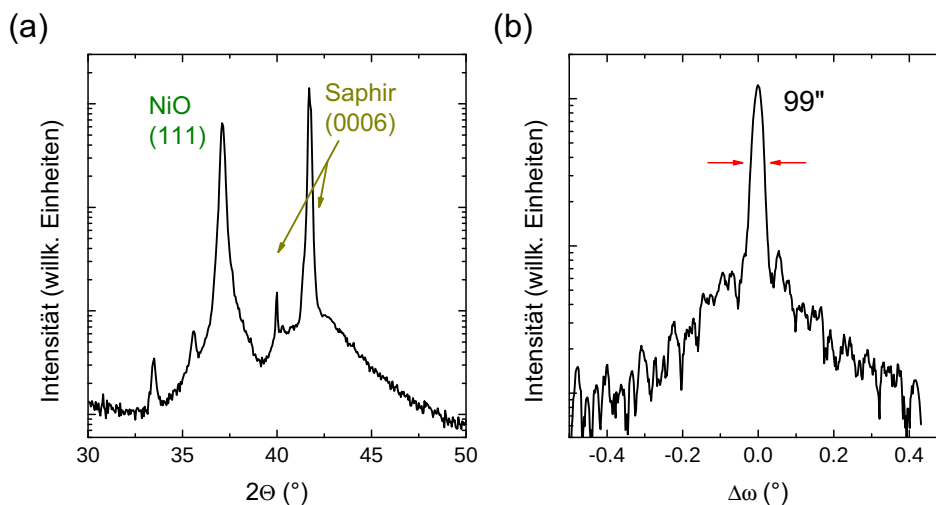


Abbildung 4.23: Übersichtsdiffraktogramm einer Nickeloxidschicht auf *c*-Saphir (a) sowie daran gemessener ω -Scan (b).

Ein typisches Übersichtsdiffraktogramm einer Nickeloxidschicht ist in Abbildung 4.23(a) gezeigt. Dabei ist der 2θ -Winkelbereich zwischen 30° und 50° dargestellt. Die Dünnschicht wurde dabei für etwa 120 min auf *c*-Saphir deponiert, dessen starker (0006)-Reflex bei 41.7° noch gut zu erkennen ist. Der Reflex hoher Intensität bei 37.1° kann der (111)-Orientierung kubischen Nickeloxids zugewiesen werden und liegt relativ nahe am Literaturwert von 37.335° für Volumenproben. Dies gilt weiterhin für alle unter variierten Sputterzeiten deponierten Filme (siehe Abbildung 4.24(a)). Hier werden Schichten mit Depositionsdauern zwischen 10 min und 240 min verglichen. Die Intensität des (111)-Reflexes nimmt wie erwartet mit der Schichtdicke zu. Die aus Röntgendiffraktometrie bestimmten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Depositionsdauer illustriert

Abbildung 4.24(b). Die Depositionsrates lässt sich daraus durch eine lineare Anpassung gewinnen und zu 1.7 nm/min bestimmen.

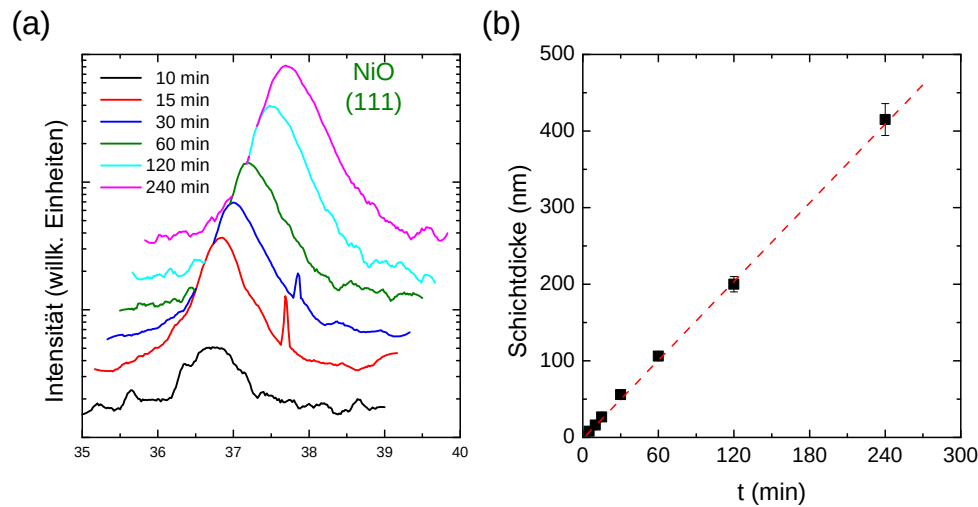


Abbildung 4.24: Wasserfalldiagramm einer Serie von Nickeloxidschichten unterschiedlicher Depositionsdauer (a) sowie aus Röntgendiffraktometrie / spektraler Transmission bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Depositionsdauer (b).

Gerade auch im Hinblick auf die mögliche Kombination des Materials NiO mit MgO und anstehende Deposition von Ternäroxiden wurden die hergestellten Dünnschichten auch mittels spektraler Transmission vermessen. Dabei konnte aus Schichten mit ausreichender Schichtdicke ebenfalls ein Rückschluss auf die wellenlängenabhängige Dispersion des Brechungsindex gezogen werden. Als Referenz wurden alle Daten mit den Arbeiten von *Kamal et al.* aus dem Jahre 2004 sowie von *Gowthami et al.* aus dem Jahre 2014 verglichen [154]-[155]. In erstgenannter Arbeit waren Nickeloxidschichten durch Spraypyrolyse einer Nickelchloridlösung hergestellt worden. Die Dispersionsrelationen wurden dabei für verschiedene Substrattemperaturen aufgenommen und im Bereich $250^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 350^\circ\text{C}$ gemittelt. Für die Sellmeier-Parameter ergaben sich dabei die in Tabelle 4.3 aufgeführten Werte. Ein Vergleich der aus den aus Referenz [154] entnommenen Parametern erhaltenen Dispersionskurven und den aus eigenen Messungen erhaltenen Messpunkten zeigt, dass eine Übereinstimmung beider qualitativen Verläufe nicht gegeben ist (siehe Abbildung 4.25(b)). Die dargestellten Datenpunkte stammen dabei sowohl von Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, als auch von Proben aus [156] oder [157]. Diese zeigen im Rahmen der Messungenauigkeit der Schichtdicken und der Einflüsse von Substrattemperatur und / oder Sauerstoffpartialdruck die grundlegend gleichen Verläufe. Im Vergleich zu Referenz [154] werden generell höhere Werte und ein Anstieg bei längeren Wellenlängen beobachtet. Dies ist insofern konsistent, dass die von *Kamal et al.* untersuchten Proben auch höhere Bandlücken zu zeigen schienen. Die Daten von *Gowthami et al.* werden ebenfalls in Abbildung 4.25(b) grafisch dargestellt [155]. Auch die von *Gowthami et al.* diskutierten Proben wurden mittels Spraypyrolyse hergestellt, wobei drei verschiedene Depositionstemperaturen (350°C , 400°C und 450°C) gewählt wurden. Vergleicht man nun diese Daten mit den eigenen Messungen, fällt eine recht gute Übereinstimmung für die höheren Depositionstemperaturen auf. Dies ist insofern glaubwürdig, da die ionenstrahlgesputterten Dünnschichten mit Substrattemperaturen zwischen 400°C und 500°C

deponiert wurden. Lediglich eine gewisse Abweichung für Wellenlängen nahe der Bandlücke ist zu beobachten. So ergeben sich im Vergleich mit den Proben aus Referenz [155] für die ionenstrahlgesputterten Proben eine steilere Absorptionskante und eine etwas größere Bandlücke, was grundsätzlich für eine etwas bessere kristalline Qualität sprechen könnte. In den späteren Kapiteln zu ternären Systemen mit NiO wird auf die eigenen Werte zurückgegriffen, die in Tabelle 4.3 zusammen mit den Daten aus [154] aufgelistet sind.

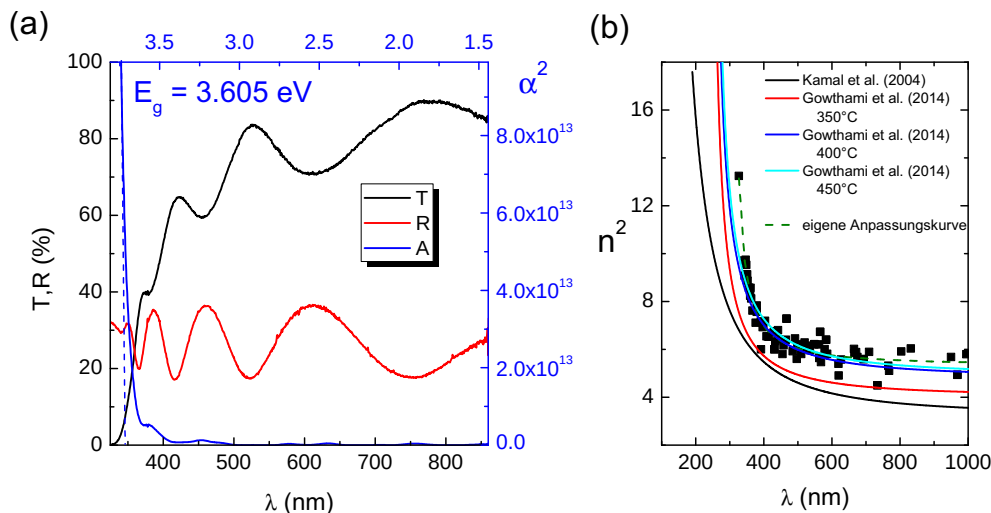


Abbildung 4.25: Beispielhafte Zusammenstellung von Transmittanz, Reflektanz und Absorbanz einer relativ dicken Nickeloxidschicht (a) sowie aus den Extrema bestimmte Werte des wellenlängenabhängigen Brechungsindex im Vergleich zu Daten aus der Literatur (b).

Sellmeier-Parameter	[154]	diese Arbeit
A	1.8	2.31812
B	294	22700.48588
C in nm	0.036	299.16117

Tabelle 4.3: Sellmeier-Parameter zur Anpassung der Dispersionsrelation des Brechungsindex von NiO. Enthalten sind neben Literaturdaten aus [154] auch im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte.

Nun beinhaltet Abbildung 4.25 wie erwähnt Dünnschichten diverser Dicken sowie diverser Depositionsparameter wie Substrattemperatur oder Extraktionsspannungen, um nur einige zu nennen. Im Folgenden wird deren Einfluss anhand kurzer Zusammenstellungen erläutert und dabei auf Besonderheiten im Vergleich zu MgO hingewiesen:

- **Einfluss der Substrattemperatur:**

Hierbei wurde die Temperatur zunächst mit einer vordefinierten Rampe auf die gewünschte Prozesstemperatur angehoben und dann während des Prozesses gehalten. Nachdem dieser beendet war, wurde die Heizung ausgeschaltet, was zur Abkühlung der Heizplatte mit dem darauf befindlichen Substrat führte. Wie bereits für andere Metalloxide festgestellt, förderte dies Wachstum entlang bestimmter Orientierungen und die Homogenität der gewachsenen Schichten. Folgerichtig verschiebt der beobachtende Nickeloxid-Reflex der (111)-Orientierung in Richtung des Volumenwertes und gewinnt zudem an Intensität. Diese

Qualitätsverbesserung und potentielle Reduktion an Verunreinigungen / Defekten erkennt man bereits am optischen Ersteindruck. So lässt sich eine deutliche Veränderung des Transmissionsverhaltens der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen deponierten Schichten vor allem für den sichtbaren Wellenlängenbereich erkennen. Für Temperaturen oberhalb von 300°C wurde ein starker Zuwachs der Transmission beobachtet, was sich durch etwa 20-30% höhere Transmissionswerte zeigte. Bei niedrigen Substrattemperaturen war in diesem Bereich die Intensität der transmittierten Strahlung deutlich verringert und fiel spektral schon bei längeren Wellenlängen und insgesamt flacher ab. Entsprechend war auch eine Verkleinerung der Bandlückenenergie sowie ein flacherer Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu verzeichnen.

- **Einfluss der Extraktionsspannungen:**

Die gemessenen Röntgendiffraktogramme zeigten hier, dass bei einer festen negativen Hochspannung von 150 V eine positive Hochspannung von etwa 1500 V die qualitativ besten Schichten liefert. Dies liegt, wie in Kapitel 4.1 diskutiert, an der resultierenden Stöchiometrieänderung. Werden die extrahierten Strahlteilchen mit höheren Energien auf das metallische Nickeltarget beschleunigt, so steigt die Sputterrate des Metalles. Bei gleichbleibendem Sauerstofffluss führt dies zu einem Ni-reichen Wachstum. Der Prozess läuft demnach Sauerstoff-begrenzt ab und die deponierte Schicht wächst bei zu hohen positiven Hochspannungen unter Nickelüberschuss auf. Zwar wird dann das Metall durch die erhöhten Substrattemperaturen abdampfen, allerdings sind Fehlstellen und interstitielles Nickel in der NiO-Matrix zu erwarten. Dies resultiert in einer verminderten kristallinen Qualität der Schichten.

- **Variation des Sauerstoffflusses / -partialdruckes:**

Man erkennt auch hier für alle untersuchten Parameter ein präferentielles Wachstum entlang der [111]-Richtung des NiO-Kristalles, allerdings ist dieses für geringe Sauerstoffflüsse gestört und der (200)-Reflex kubischen Nickeloxids tritt ebenfalls auf (siehe Abbildung 4.26). Um eine Erklärung hierfür zu finden, helfen Überlegungen bezüglich Oberflächen- und Verspannungsenergien. So ist die Verspannungsenergie laut Referenz [158] für Schichten mit Dicken $> 0.5 \mu\text{m}$ entscheidend. Die hier untersuchten NiO-Filme sind jedoch dünner, sodass das Wachstum wohl primär entlang der Kristallebene mit der geringsten Oberflächenenergie stattfindet.

Betrachtet man nun den NiO-Kristall, welcher Kochsalzstruktur aufweist, so wird die Anordnung der Nickel- beziehungsweise Sauerstoffatome aus dem Sputterprozess durch separat auf die Filmoberfläche auftreffende Spezies beider Elemente vorgegeben und ebenfalls durch die unterschiedlichen Radien von O^{2-} (0.140 nm) und Ni^{2+} (0.069 nm) beeinflusst. Läuft der Prozess demnach unter einer Atmosphäre mit hohem Sauerstoffanteil ab, so wird der Sputterprozess durch Dekomposition von O_2 mehr aktive Sauerstoffspezies als abgetragene Targetatome (hier Nickel) beinhalten. Die kristallografische Orientierung des wachsenden NiO-Films wird nun von der energetisch sinnvollsten Anordnung von O^{2-} dominiert. Infolgedessen ergibt sich eine (111)-Orientierung, da dies die am dichtesten mit O^{2-} gepackte Ebene darstellt. Die (111)-Orientierung reduziert demnach die freie Oberflächenenergie der wachsenden Dünnschicht.

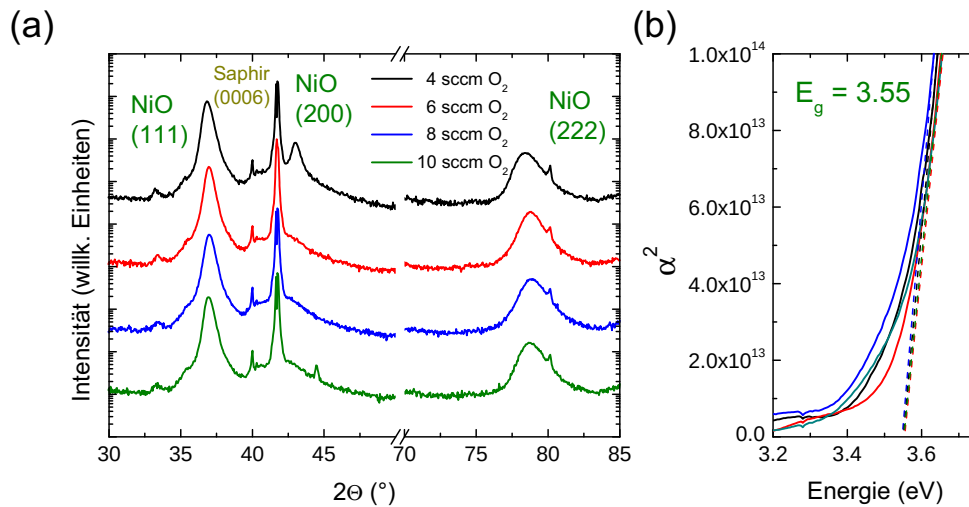


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramme von Nickeloxidschichten, gesputtert unter variiertem Sauerstofffluss (a) sowie deren Absorptionsspektren (b).

Be findet man sich hingegen in einer Inertgasatmosphäre oder zumindest in einer Atmosphäre mit reduziertem Sauerstoffanteil, so sputtert man primär Ni-Atome und es liegen weniger Sauerstoffspezies im Sputterprozess vor. Für das verwendete Ni-Target ist dies zwangsläufig der Fall, aber auch für keramische Targets wäre ein Ni-Überschuss zu erwarten, da der Energietransfer zwischen Argon und Metallionen effizienter verläuft als zwischen Argon und Sauerstoffatomen [159]. In einer Sauerstoff-ärmeren Atmosphäre wird die Ausbildung der (111)-Orientierung zunehmend schwierig. Zwar besteht ein entlang dieser Richtung wachsender Film aus alternierenden O_2 - und Nickellagen, jedoch wird der Nickelüberschuss zu einer aus Ni^{2+} und O^{2-} gemischten Ebene führen. Die dichtgepackteste Ebene in NiO, bestehend aus beiden Spezies ist die (100)-Ebene. Daher wird (100) für Sauerstoff-reduzierte Prozesse die bezüglich freier Oberflächenenergie zunehmend präferierte Orientierung sein, was Abbildung 4.26 unterstreicht.

- **Tempern der hergestellten Proben:**

Hierbei wurden bei Raumtemperatur deponierte NiO-Schichten für zwei Stunden unter verschiedenen Temperaturen zwischen 400°C und 1000°C an Luft thermisch nachbehandelt. Man erkennt deutlich den positiven Einfluss der Temperatur auf die kristallinen Eigenschaften der vorliegenden Proben. So gewinnen schichtbezogene Reflexe nicht nur an Intensität, sondern auch ihre Halbwertsbreite verringert sich signifikant. Mit dieser Tendenz einher geht eine Aufhellung der Dünnschichten. In Abbildung 4.27 sind sowohl die Transmittanz (siehe Teilbild (b)), als auch der Absorptionskoeffizient in Teilbild (c) dargestellt. Die Transmittanz wird durch die thermische Nachbehandlung gerade im sichtbaren Bereich des Spektrums von durchschnittlich 20-25% auf über 80% gesteigert. Auch die Absorptionskante verschiebt über 0.4 eV bis hin zu etwa 3.6 eV für die höchstgetempertem Dünnschichten. Dieser Wert entspricht deutlich besser der großen Bandlücke aus Referenz [52]. Auch die Lage des (111)-Reflexes und deutlich ausgeprägten Interferenzen sprechen für eine stöchiometrische Dünnschicht relaxierten Nickeloxids. Auch ein Verschmelzen der Materialkörner konnte festgestellt werden.

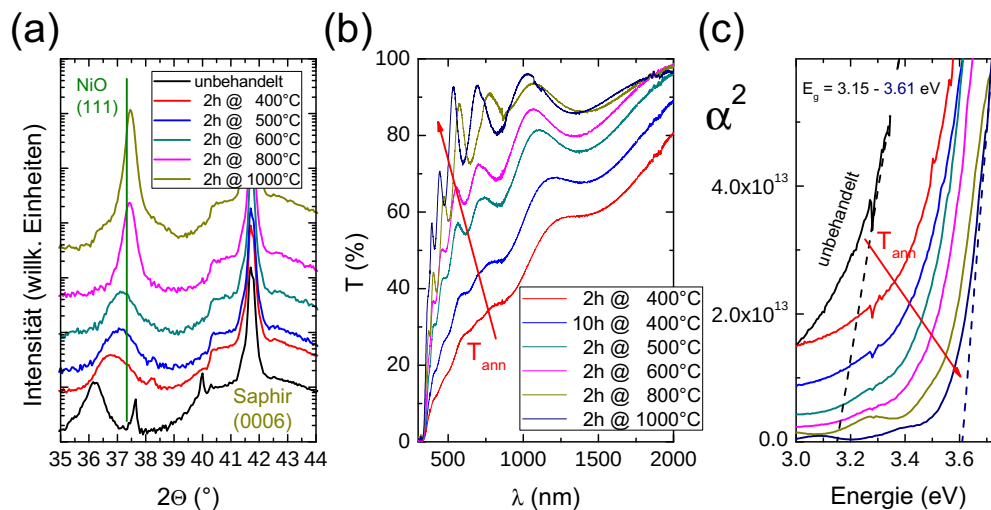


Abbildung 4.27: Röntgendiffraktogramme (a), Transmittanz (b) und Bandlückenabschätzung (c) unter verschiedenen Temperaturen zwischen 400°C und 1000°C an Luft thermisch nachbehandelter NiO-Dünnschichten.

Da die bei hohen Temperaturen angelassenen Schichten eine bessere kristalline Qualität aufweisen, muss man auch eingedenk der bräunlich-grauen Färbung ungetemperter Schichten davon ausgehen, dass die große Abweichung in der 2θ -Winkellage vor allem durch Nichtstöchiometrie verursacht wird. Mittels EDX und SIMS konnten keine Spuren von Fremdelementen in ausreichendem Maße nachgewiesen werden, allerdings konnte der Metallüberschuss mit XPS-Messungen bestätigt werden. Dieser Überschuss an metallischem Nickel kann aber durch Wahl höherer Temperaturen ausgeheilt werden. So ergeben höhere Temperaturen einen geringeren Nickelüberschuss und damit eine bessere Übereinstimmung mit den Volumenwerten des stöchiometrischen Einkristalles. Dies gilt allerdings lediglich für bereits relaxierte Schichten.

- **Einfluss der Schichtdicke:**

Es wurden für verschiedene Parametersätze Probenserien hergestellt, in welchen die Schichtdicke variiert wurde. Abbildung 4.28(a) stellt die so erhaltenen Wertepaare Winkellage-Schichtdicke in den Gesamtzusammenhang. In Teilbild (a) sind dabei alle Winkel 2θ als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Dabei fällt zunächst klar der Trend mit steigender Heizertemperatur hin zum Volumenwert auf. Weiterhin jedoch scheinen auch die anderen Parameter, wie das Verhältnis der Gasflüsse, einen klaren Einfluss zu besitzen. So variieren die Sättigungswerte der verschiedenen bei 500°C deponierten Messreihen doch deutlich, liegen jedoch zwischen denjenigen der 300°C- beziehungsweise 700°C-Reihe. Im Bereich geringer Schichtdicken (Teilbild 4.28(b)) zeigen alle Probenserien ein Sättigungsverhalten. Das bedeutet, die Werte ihrer 2θ -Winkellage steigen kontinuierlich bis zum Erreichen des relaxierten Gitters. Neben dem Sättigungswert, welcher durch die Stöchiometrie vorgegeben ist, existiert demnach noch eine charakteristische Schichtdicke, unterhalb derer zusätzlich ein Verspannungseffekt vorliegt.

Der Verspannungseffekt wird durch das Verhalten der ω -Halbwertsbreiten des NiO(111)-Reflexes (siehe Abbildung 4.29(a)) bestätigt. Allen Probenserien gemein ist ein Wert um et-

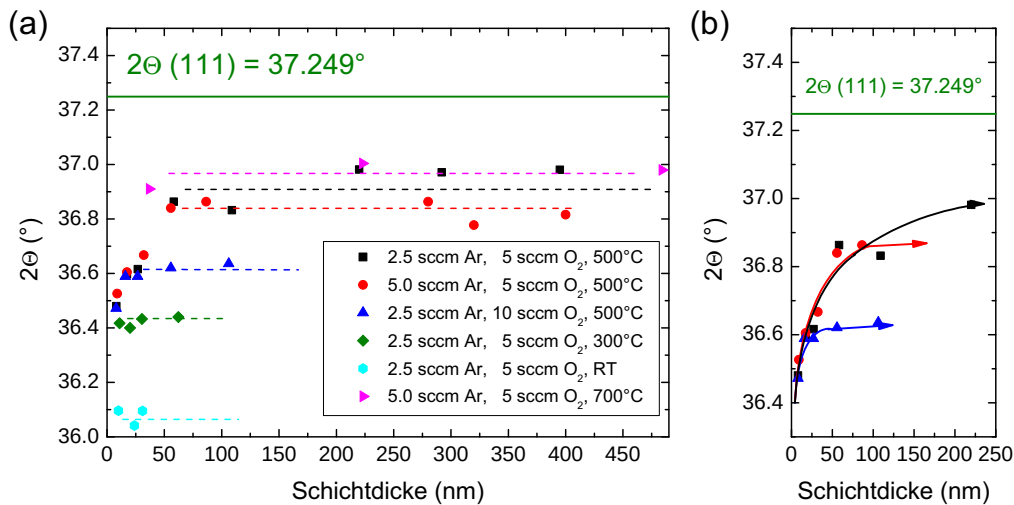


Abbildung 4.28: 2θ -Winkellage des NiO(111)-Reflexes in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

wa 30 nm, ab welchem die Halbwertsbreiten deutlich ansteigen. In Abbildung 4.29(b) ist die Abhängigkeit der a -Achse von der Sputterdauer angegeben. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Literaturwert einer Volumenprobe von 0.41771 nm. Man erkennt, dass die für alle Proben vorliegende tensile Verspannung für Proben mit einer höheren Sputterdauer merklich abnimmt. Es kommt demnach zu einer Relaxation der wachsenden Dünnschichten, sobald eine charakteristische Schichtdicke überschritten ist.

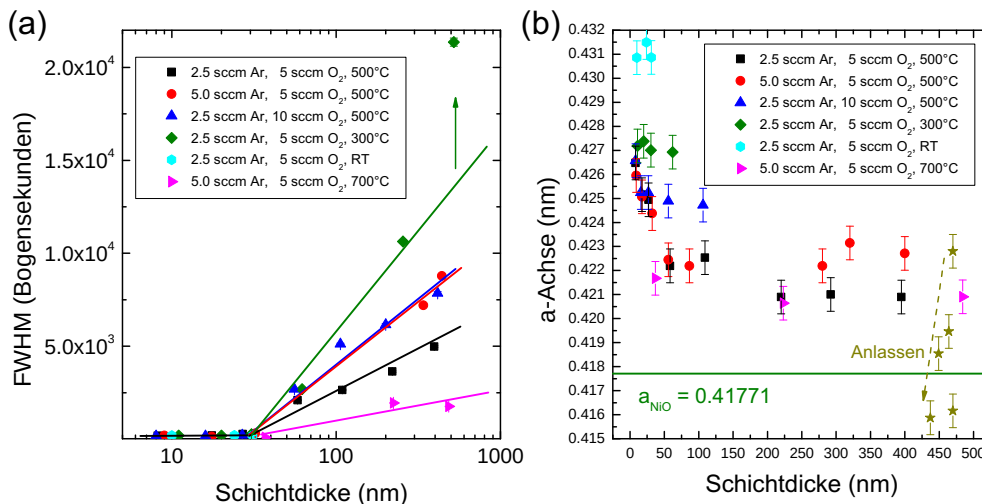


Abbildung 4.29: ω -Halbwertsbreite des NiO(111)-Reflexes (a) sowie Gitterkonstante a (b) in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Ebenfalls in Teilbild 4.29(b) dargestellt sind die berechneten Gitterkonstanten der Anlasse-rie. Im Gegensatz zu den Datenpunkten der anderen Messreihen erreichen diese schließlich den Literaturwert. Während Schichten, hergestellt bei Depositionstemperaturen bis 700°C, noch keine Stöchiometrie von 1 : 1 aufweisen, kann ein nachgeschalteter Anlassprozess in Luftatmosphäre dies gewährleisten.

4.3.1 Depositionen auf Saphir

In der Literatur findet sich Wachstum von Nickeloxid auf verschiedensten Substraten. (200)-vorzugsorientierte NiO-Schichten wurden beispielsweise auf ITO [160] und *Corning 7059* [161] gewachsen. Eine (111)-Vorzugsorientierung wurde für ungeheizt RF-gesputterte Dünnschichten auf Glassubstraten erhalten [162], andere Gruppen berichten Wachstum von (220)-orientierten Proben auf Glassubstraten [163]. Im Folgenden werden die Ergebnisse von NiO-Schichten, gewachsen auf verschiedenen Orientierungen des gleichen Materialsystems - auch hier Saphir - diskutiert. Dabei liegt der Fokus auf Gitterfehlانpassung und planarer Symmetrie. Da NiO eine kubische Struktur ($a = 4.17 \text{ \AA}$) und Saphir eine hexagonale Struktur ($a = 4.7588 \text{ \AA}$, $c = 12.996 \text{ \AA}$) aufweisen, wird keine Anpassung der Kristallstruktur der Schicht an das Substrat erwartet. Dennoch ergeben sich epitaktische Beziehungen. Dabei ist grundsätzlich zu erwarten, dass sich NiO wie MgO verhält, da beide kubischen Materialsysteme nahezu identische Gitterkonstanten ($\Delta a = 0.043 \text{ \AA}$) besitzen. Legt man erneut die vier Saphirorientierungen (0006) (*c*-Saphir), (11 $\bar{2}$ 0) (*a*-Saphir), (30 $\bar{3}$ 0) (*m*-Saphir) und (01 $\bar{1}$ 2) (*r*-Saphir) zugrunde, so würde man Vorzugsorientierungen entsprechend (111), (111), (110) beziehungsweise (100) erwarten.

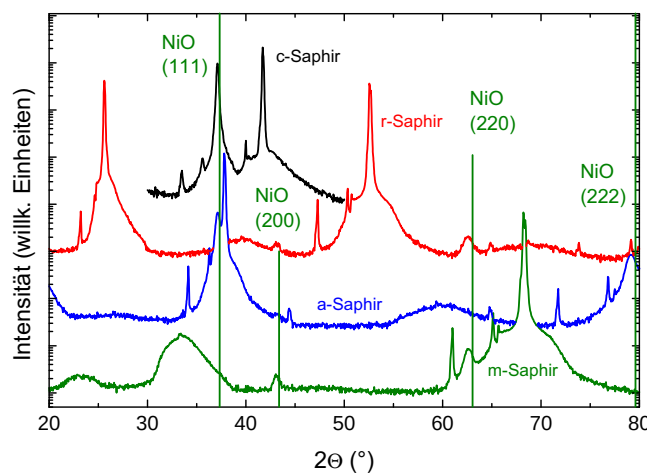


Abbildung 4.30: Zusammenstellung deponierter NiO-Dünnschichten auf unterschiedlichen Saphir-Substraten. Die Schichten auf *a*- (blau) und *c*-Saphir (schwarz) zeigen eine präferentielle Wachstumsorientierung entlang der (111)-Richtung, während auf *m*-Saphir (grün) eine Orientierung entlang (110) vorzuliegen zu scheint. Für Wachstum auf *r*-Saphir schließlich (rot) ist kein signifikanter Nickeloxidreflex zu beobachten.

Die Übersichtsdiffraktogramme, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie, zeigt Abbildung 4.30 im 2θ -Bereich zwischen 20° und 80° . Sie gehören zu Proben, welche allesamt in einem einzigen Depositionsprozess hergestellt wurden und sich lediglich in der Wahl der Orientierung des Saphirsubstrates unterscheiden. Im Einzelnen sind dies *c*- (schwarz), *r*- (rot), *a*- (blau) und *m*-Saphir (grün). Neben den dominanten Substratreflexen existieren lediglich drei dem Nickeloxid zuzuordnende Reflexe bei etwa 36.06° , 43.04° und 62.66° . Erstgenannter Reflex lässt sich der Orientierung (111) kubischen Nickeloxids zuordnen und tritt auf *c*- und *a*-Saphir auf. Da dies auf beiden Substraten den einzigen Reflex von Nickeloxid darstellt, kann die erwartete Vorzugsorientierung nachdrücklich bestätigt werden. Die beiden übrigen Reflexe erscheinen reproduzierbar für Dünnschichten auf *m*-Saphir und belegen kubisches NiO in (200)- beziehungsweise (220)-Orientierung. Für *r*-Saphir als Substrat lassen sich diese Reflexe ebenfalls sehr schwach erkennen, sodass zunächst wie bei MgO von einer primär nichtkristallinen Schicht ausgegangen werden muss. Die Wachstumsmechanismen beider Metalloxide auf Saphir scheinen analog zu sein.

c-Saphir

Die meisten Studien bezüglich des Wachstums von NiO wurden mittels Kathodenzerstäubung durchgeführt [164]-[171]. Dabei erzeugte Dünnschichten zeigten primär polykristallinen Charakter. Auch der Einfluss der kristallinen Qualität auf die magnetischen Eigenschaften des Nickeloxids wurden dabei untersucht [165]-[168],[172]-[175]. Für Wachstum auf c-Saphir wurden dabei die folgenden Ergebnisse erhalten:

Die zunächst zu erwartende epitaktische Wachstumsbeziehung stellt Abbildung 4.31 dar. Enthalten sind dabei die reziproke Einheitszelle des Saphirsubstrates sowie mögliche Orientierungen von NiO(111) (wie in Abbildung 4.23 nachgewiesen) und NiO(001). Beide möglichen NiO(111)-Orientierungen können durch Rotation der Einheitszelle um 60° im reziproken Raum ineinander überführt werden, sodass sich eine sechszählige Symmetrie ergibt. Die NiO-Einheitszelle ist dabei in der Wachstumsebene um 30° gegen die Einheitszelle des Saphirsubstrates verdreht.

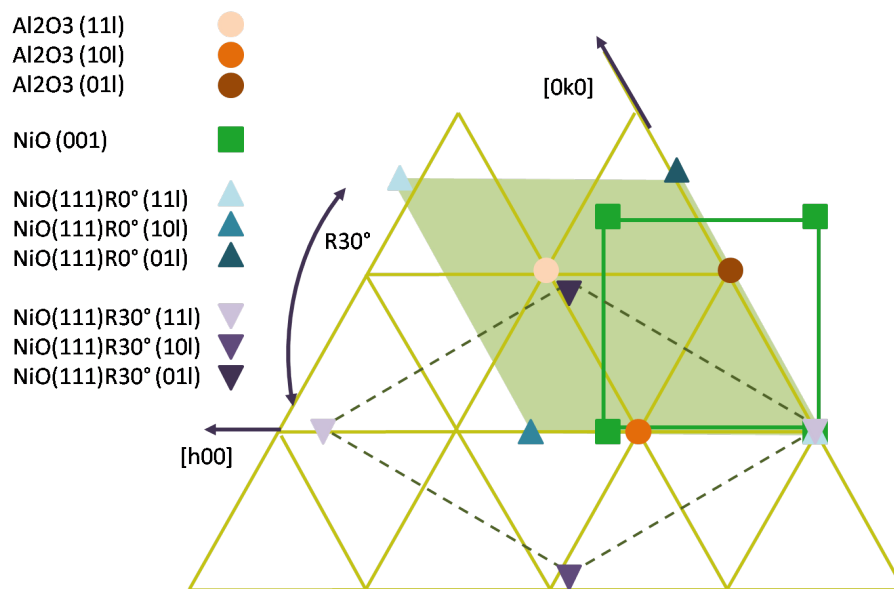


Abbildung 4.31: Darstellung des Übergangsbereichs zwischen NiO und Saphir(0001) im reziproken Raum. Dabei sind verschiedene epitaktische Beziehungen berücksichtigt: Al_2O_3 (0001) (Kreise, durchgezogene Linie in dunkelgelb), eine mögliche kubische Ausgestaltung NiO(001) (grüne Quadrate), NiO(111)R0° (blaue Dreiecke mit NiO(111)||Saphir(0001)) und NiO[h00]||Saphir[h000] sowie NiO(111)R30° (lila Dreiecke mit NiO(111)||Saphir(0001) und NiO[h0]||Saphir[h000]). Zwillingsbildung wurde zwecks Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Beide möglichen NiO(111)-Orientierungen können durch Rotation der Einheitszelle um 60° im reziproken Raum ineinander überführt werden. Die Grafik ist Referenz [176] nachempfunden.

Um nun diese Art Wachstumsbeziehung nachzuweisen oder zu widerlegen, wurden Polfiguren vermessen und ϕ -Scans durchgeführt. Dabei wurde ausgenutzt, dass eine Vermessung des (01 $\bar{1}$ 2)-Reflexes des Saphirsubstrates dessen Orientierung innerhalb der Wachstumsebene eindeutig beschreibt. Eine zusätzliche Vermessung des NiO(200)-Reflexes hingegen sollte drei Reflexe zeigen, da zwischen (111)- und (200)-Orientierung diese Zähligkeit besteht. Ein Blick auf Abbildung 4.32 zeigt jedoch, dass für NiO sechs (200)-Reflexe vorliegen. Diese lassen sich allerdings in zwei Dreiergruppen einteilen. Vergleicht man mögliche epitaktische Beziehungen, so lässt sich ver-

gleichbar mit den LEED-Mustern aus [176] eine Kristallgruppe $\text{NiO}(111)\parallel\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ zuweisen, welche relativ zum Saphirsubstrat in der Wachstumsebene um 30° verdreht aufwächst (mit $\text{NiO}(111)\text{R}30^\circ$ bezeichnet). Die zweite Kristallgruppe hingegen liegt dazu wiederum um 60° verdreht vor und wird folglich mit $\text{NiO}(111)\text{R}90^\circ$ bezeichnet.

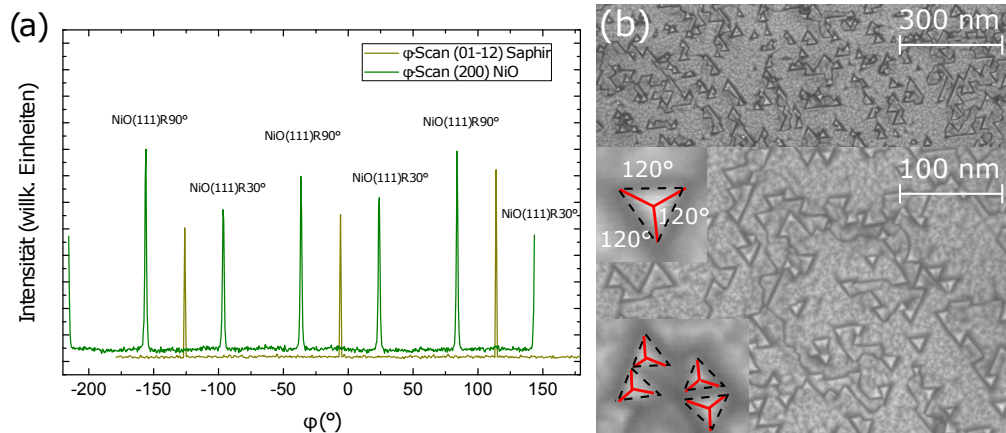


Abbildung 4.32: (a) Φ -Scans einer NiO-Schicht, deponiert auf c-Saphir: Enthalten sind die $(01\bar{1}2)$ -Orientierung des Substrates, sowie die (200) -Orientierung des Nickeloxids. Man erkennt die Ausbildung zweier Domänen.

(b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche dickerer Filme Nickeloxids auf c-Saphir. Sowohl das Vorkommen von Pyramidenstrukturen mit 120° -Facettierung als auch deren Orientierung innerhalb der Wachstumsebene belegen die Präsenz zweier Kristalldomänen.

Das Auftreten einer Orientierung entlang (111) parallel zur Substratnormalen weist bei Abscheidung aus der Gasphase ein Wachstum in Form von Pyramiden auf (siehe Abbildung 4.32(b)). Im Einklang mit diesem Befund berichteten auch *Mocuta et al.* von tetraederförmigen Pyramiden verschiedener Größe, abhängig von den Wachstumsparametern wie der Substrattemperatur [176]. Sie folgerten, dass auch die Oberflächenrauigkeit eine Funktion dieser Parameter sei, und zeigten dass Dünnschichten mit geringer Schichtdicke die geringsten Rauigkeiten (Pyramidenwachstum noch nicht fortgeschritten) und Schichten, deponiert bei hohen Substrattemperaturen, die höchsten Rauigkeiten (gefördertes Kristallwachstum) besitzen. Für IBSD-synthetisierte Dünnschichten bestätigt sich dieses Bild. Für Proben mit großen Pyramiden wurden die Winkel benachbarter Facetten der gleichen Pyramide vermessen und betrugen etwa 120° . Damit besitzen sie eine Dreiersymmetrie innerhalb der Wachstumsebene. Da der Winkel zwischen (111) - und (100) -Ebenen eines perfekt kubischen Kristalles 54.7° beträgt und diese Ebenen durch die Raumdiagonale des Kubus ($[111]$ -Richtung) betrachtet eine Dreizähligkeit und damit Winkel von 120° aufweisen, konnten die Facetten eindeutig (100) zugeordnet werden. Auch eine Verdrehung der Pyramiden um 60° gegeneinander konnte beobachtet werden, was die Präsenz zweier Kristalldomänen weiter stützte.

Für die ionenstrahldeponierten Dünnschichten $\text{NiO}\parallel\text{c-Saphir}$ liegen in den Θ -2 Θ -Scans in Abbildung 4.30 lediglich Reflexe des Oxids vom (hhh) -Typ vor, sodass in Einklang mit dem Befund von *Mocuta et al.* von einer stark präferenziellen (111) -Orientierung ausgegangen werden kann. Die (111) -Orientierung parallel zur Schichtnormale wird in den Φ -Scans des (200) -Reflexes in Abbildung 4.32(a) bestätigt. Es liegen die erwarteten sechs $\{200\}$ -Pole einer epitaktisch ge-

wachsenen, (111)-orientierte Dünnschicht, bestehend aus bis zu sechs, zueinander um $\phi = 60^\circ$ rotierten Kristalltypen, vor. Alle zugehörigen Reflexe besitzen nahezu gleiche Intensität, was für eine Gleichverteilung der Kristallorientierungen innerhalb der Dünnschicht spricht. Die Orientierungsbeziehungen zwischen Nickeloxid und Saphirsubstrat lauten $[\bar{1}01]\text{NiO} \parallel [10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[1\bar{2}1]\text{NiO} \parallel [12\bar{3}0]\text{Al}_2\text{O}_3$, was damit äquivalent zu der für MgO bestimmten Beziehung ist.

Die Halbwertsbreiten fallen für alle (200)-Reflexe relativ klein aus ($\Delta\omega \approx 200$ Bogensekunden selbst für dicke Schichten) und deuten auf eine relativ geringe Mosaizität und geringe Gitterfehlanspassungen hin. Nichtsdestotrotz existieren merkliche Tendenzen innerhalb einer Dickenseerie dergestalt, dass die relativ schmalen Rocking-Kurven für lange prozessierte Schichten durch einen breiteren Untergrund hinterlegt zu sein scheinen.

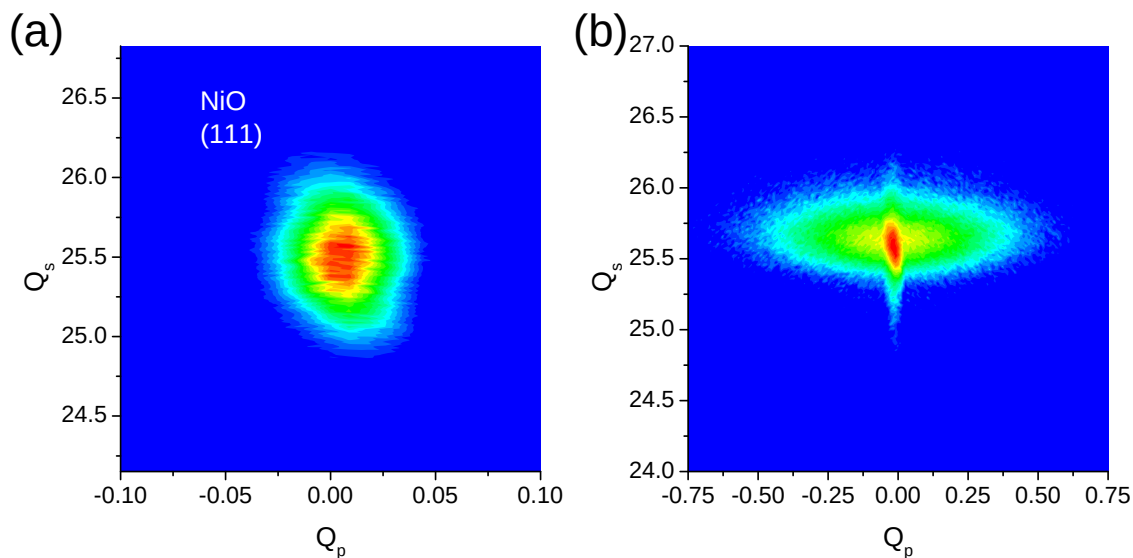


Abbildung 4.33: Symmetrische reziproke Raumkarten des NiO(111)-Reflexes für zwei unterschiedliche NiO||c-Saphir-Systeme. Die Probe in Teilbild (a) ist lediglich für etwa 5 min prozessiert und stellt demnach eine NiO-Schicht sehr geringer Dicke dar. Die in (b) gezeigte Dünnschicht hingegen wurde für etwa 2 Stunden deponiert. Im Gegensatz zur dünneren Schicht ist ihre Halbwertsbreite durch zusätzliche fehlorientierte Kristallite aufgeweitet.

Intensität und Halbwertsbreite der Röntgendiffraktogramme unter gleichbleibenden Messbedingungen können als Maß für die gleichmäßige Ausgestaltung der Netzebenenorientierung orthogonal zur Wachstumsebene angenommen werden. Mittels einer Rockingkurve und deren Breite lässt sich somit die kristalline Qualität der untersuchten Probe beschreiben. So repräsentieren die Flanken der Rocking-Kurve die fehlerhaften Ausrichtungen der betrachteten Netzebene repräsentiert. Die Breite der Rockingkurve wird damit indirekt proportional zur Größe der kohärent streuenden Bereiche. Die sehr geringen Halbwertsbreiten für dünne NiO-Schichten sind also ein Indiz für Wachstum arm an Fehlorientierungen. Die ab einer charakteristischen Dicke hinzukommende Verbreiterung ist ein Hinweis auf nun auftretende verkippte Kristallite. Diese Interpretation bestätigen die reziproken Raumkarten in Abbildung 4.33, welche eindeutig zeigen, dass die Verbreiterung nahezu ausschließlich innerhalb der Netzebene auftritt und nicht in Wachstumsrichtung. Angemerkt sei weiterhin, dass diese Interpretation im vollständigen Einklang mit den in Grafik 4.29 illustrierten Daten steht. Dort wurde unter Messung der ω -Halbwertsbreite und der

Abhängigkeit der a -Achse von der Sputterdauer ein Hinweis auf eine sich abbauende Verspannung oberhalb einer charakteristischen Schichtdicke geliefert.

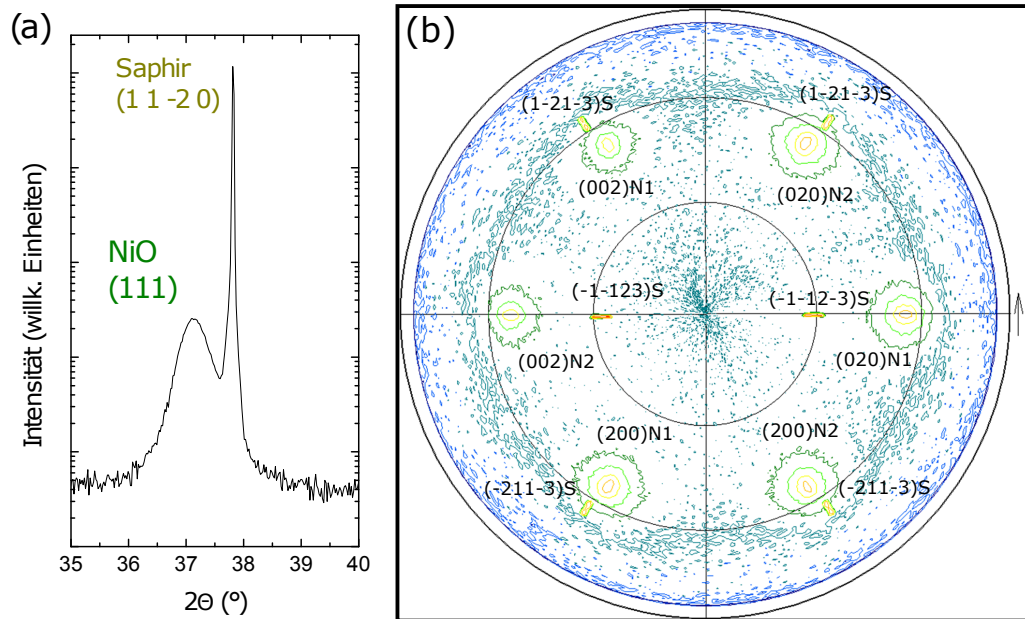


Abbildung 4.34: (a) Θ - 2Θ -Aufnahme einer NiO-Schicht, gewachsen auf a -Saphir ($11\bar{2}0$). (b) Polfigur des NiO(200)-Reflexes bei $2\Theta = 43.38^\circ$ für NiO|| a -Saphir. Die sechs $\{200\}$ -Pole bei $\chi \approx 55^\circ$ sind konsistent mit epitaktischem Wachstum zweier Typen von (111)-orientierten NiO-Kristallen (als N1 und N2 bezeichnet), welche um 180° gegeneinander in der Schichtebene verdreht vorliegen.

a -Saphir

Eine (111)-vorzugsorientierte NiO-Schicht auf a -Saphir ($1\bar{1}20$) lässt sich am besten unter einer Verkipfung um $\chi = 54.7^\circ$ nachweisen. Wenn in einer solchen nur $\{100\}$ -Maxima vorliegen, ist die Schicht bezüglich der Achse parallel zur Oberflächennormalen (111)-orientiert. Bei Vermessung unter einem Standardwinkel $\chi = 0^\circ$ ist die (111)-Orientierung der NiO-Schicht durch Substratreflexe überlagert. Diese Problematik ist von Magnesiumoxid bekannt und noch verstärkt, da NiO(111) näher an Saphir($1\bar{1}20$) liegt als MgO(111). Generell kann aber auch auf die höhere Ordnung beider Reflexe ausgewichen werden, da diese eine inhärent größere Winkeldifferenz aufzeigen, oder hochauflösend gemessen werden. Abbildung 4.34(a) stellt einen solchen hochauflösenden Θ - 2Θ -Scan im Bereich 1. Ordnung dar. Diese Abbildung, wie auch die Polfigur des NiO $\{200\}$ -Reflexes in Teilbild (b) belegen eindeutig das (111)-vorzugsorientierte Wachstum der NiO|| a -Saphir-Probe. In der in Teilbild (b) dargestellten, wie auch in allen im Rahmen dieses Unterkapitels folgenden Polfiguren, beschreibt N folgend einer (hkl) -Indizierung einen NiO-Reflex, während die Abkürzung S einen Reflex des Saphir-Substrates beschreibt. Man erkennt zunächst sechs $\{200\}$ -Pole bei einem Verkipfungswinkel von $\chi \approx 55^\circ$. Da man für eine kubische Struktur nur drei solche Pole erwarten würde, kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass die Schicht aus mindestens zwei Typen von Kristallen gebildet wird, welche zueinander um 60° rotiert vorliegen. Daher bestehen die sechs Pole aus zwei dreizähligen Strukturen N1 und N2. Ebenfalls möglich wäre jedoch auch eine Rotation beider Strukturen zueinander um 120° oder

180°. Von diesen drei Möglichkeiten erscheint eine Verdrehung beider Strukturen um 180° am naheliegendsten, da das darunter befindliche Substrat eine Zweizähligkeit aufweist. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für MgO ist keine erhöhte Intensität einer der beiden Domänen zu beobachten, sodass keine Asymmetrie in der Verteilung beider Ausgestaltungen zu erwarten ist.

Die gezeigte Polfigur erlaubt eine Bestimmung der Orientierungsbeziehung relativ zum Substratgitter. Das Ergebnis dieses Abgleiches ist $[11\bar{2}]\text{NiO} \parallel [000\bar{1}]\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $[1\bar{1}0]\text{NiO} \parallel [\bar{1}100]\text{Al}_2\text{O}_3$. Weitere, zur Kontrolle der Orientierungsbeziehung vermessene Polfiguren bestätigten sowohl das Vorliegen zweier Domänen, als auch deren Gleichverteilung innerhalb der Wachstumsebene. Angemerkt sei weiterhin, dass die Schichtqualität von dünnen Filmen Nickeloxids auf *a*-Saphir gegenüber der dünner NiO-Schichten auf *c*-Saphir unter vergleichbaren Depositionsbedingungen schlechter ausfällt.

m-Saphir

In Abbildung 4.35(a) ist das Diffraktogramm einer Θ -2 Θ -Aufnahme gezeigt. Die untersuchte Probe ist dabei eine NiO-Dünnschicht auf *m*-Saphir. Dabei sind für die gewachsene Schicht lediglich Reflexe der $\{hh0\}$ -Familie enthalten, sodass von (110)-orientiertem Material ausgegangen werden kann. Die zusätzlichen (*hkil*)-Reflexe des Saphirs weisen auf geringe Symmetrieverletzung in den Substraten hin. Die Halbwertsbreiten der (220)-Rockingkurven betrugen $> 1^\circ$, was auf signifikant gestörtes Wachstum, potentiell mehrerer Domänen hindeutet.

Um die Orientierungsbeziehungen innerhalb der Wachstumsebene bestimmen zu können, wurde im Folgenden eine Polfigur des (200)-Reflexes bei $2\Theta = 43.38^\circ$ vermessen (siehe Abbildung 4.35(b)). Da die $\{200\}$ -Ebenen im Vergleich zur (110)-Oberflächenebene um 45° geneigt sind, würde man deren Reflexe ebenfalls bei entsprechenden χ -Werten erwarten. In der Tat enthält die Polfigur zwei $\{200\}$ -Pole bei $\chi \approx 45^\circ$ - (020)*N*1 und (002)*N*1. Wie auch für MgO ist der dem NiO-Reflex (200)*N*1 zugeordnete Reflex nicht zu beobachten, sodass die betrachtete Domäne als unverkippt angenommen werden kann. Ein Vergleich mit Abbildung 4.19(b) zeigt jedoch, dass einige zusätzliche Reflexe auftreten, die stark verbreitert sind und daher definitiv nicht dem Substrat zugeordnet werden können. Aufgrund der Verkippungen bezüglich χ scheint es mehr als realistisch, sie zwei weiteren Domänen *N*2 und *N*3 zuzuordnen. Diese sind entsprechend um $\chi \approx 15^\circ$ gegen die Substratnormale verkippt und in der gleichen Größenordnung gegenüber der Primärorientierung verdreht. Aus der für die äquivalente Primärorientierung von Magnesiumoxid auf *a*-Saphir aufgetragenen Schemazeichnung ergeben sich für die einfachen Gitter recht große Gitterfehlانpassungen. Die Gitterfehlانpassung und Orientierungsbeziehung der zusätzlich vorliegenden Kristallite *N*2 und *N*3 sind durch die vorliegende Verkippfung und Verdrehung deutlich komplexer zu bestimmen und werden daher hier nicht weiter behandelt.

Warum eine Messung der röntgenografischen Intensität in Bragg-Brentano-Geometrie nur schwache Signale liefert, wird beim Blick auf die relativen Verhältnisse der einzelnen Domänen klar. Zwar können diese nicht qualitativ bestimmt werden, allerdings deuten bereits die relativen Signalintensitäten in Abbildung 4.35(b) darauf hin, dass Kristallittyp *N*1 nicht dominiert. Dieser Eindruck wird durch Aufnahme einer weiteren Polfigur untermauert (Abbildung 4.35(c)). Da die beiden zur gleichen Domäne gehörenden Signale in der $\{200\}$ -Polfigur relativ symmetrisch um den Ursprung liegen, reicht ein geringer χ -Bereich der $\{220\}$ -Polfigur hierzu aus. In diesem er-

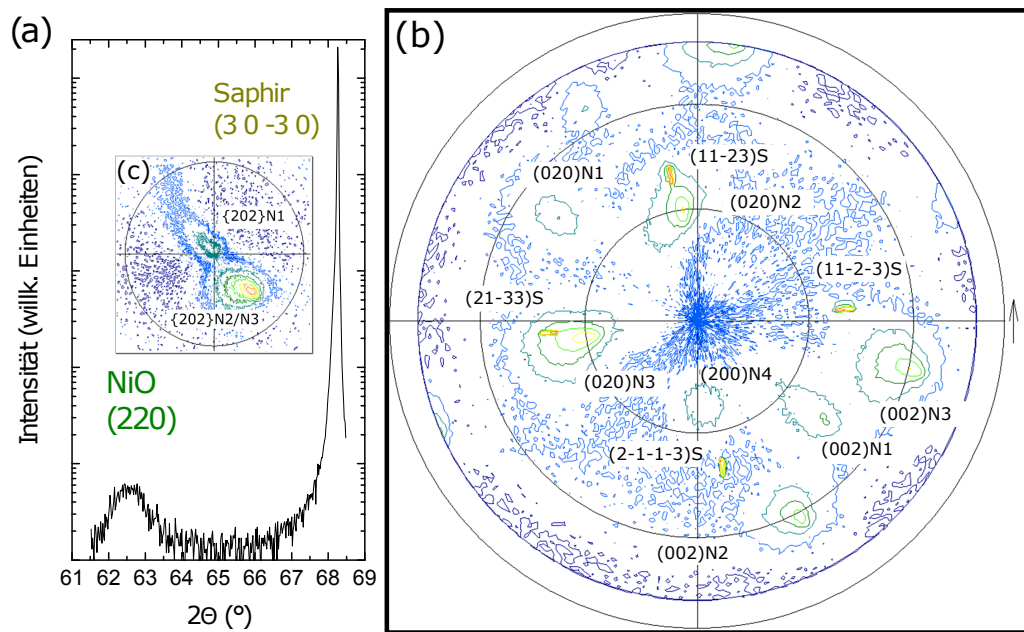


Abbildung 4.35: (a) Θ - 2Θ -Aufnahme einer NiO-Schicht, gewachsen auf *m*-Saphir ($30\bar{3}0$). (b) Polfigur des (200)-Reflexes von NiO bei $2\Theta \approx 43.4^\circ$. Man erkennt deutlich die Unterschiede zum Wachstum von MgO aus Abbildung 4.19(b). Während dort lediglich eine einzige Domäne nachgewiesen werden konnte, sind hier mindestens vier Domänen beteiligt. Dabei handelt es sich zunächst um eine Domäne, welche für den Reflex im Bragg-Brentano-Scan verantwortlich ist, zwei hierzu um etwa 10° verkippte Domänen, sowie eine nahezu perfekt (200)-orientierte Domäne. (c) Polfigur des NiO(220)-Reflexes bei $2\Theta \approx 62.5^\circ$. Man erkennt deutlich zwei Maxima, wobei sich im größeren die Reflexe der Kristalltypen N2 und N3 überlagern. Man erkennt deutlich, warum Bragg-Brentano-Daten nur schwache Intensitäten aufzeigen. So ist die einzig senkrecht aufwachsende Domäne verglichen mit den beiden verkippten intensitätsschwach, was auf eine geringere Beteiligung an der Schichtausbildung hindeutet.

kennt man, dass die einzig senkrecht aufwachsende Domäne (N1) verglichen mit den verkippten intensitätsschwach ist, was auf eine geringere Beteiligung an der Schichtausbildung hindeutet.

r-Saphir

Zunächst sei auch für diese Orientierung des Saphirsubstrates auf den Θ - 2Θ -Übersichtsscan verwiesen (siehe Abbildung 4.30). Dort war für Nickeloxid kein signifikantes kristallines Wachstum nachzuweisen, wodurch analog zum Magnesiumoxid aus Kapitel 4.2 von einer primär unkristallinen Ausgestaltung ausgegangen werden musste. Nichtsdestotrotz wurde eine Polfigurmessung des (200)-Reflexes von NiO bei $2\Theta \approx 43.4^\circ$ durchgeführt. Entgegen der Erwartung, nur Reflexe des Saphirsubstrates aufzufinden, konnten ebenfalls sechs breite Maxima nachgewiesen werden, welche sich in zwei Domänen N1 und N2 einteilen lassen. Vergleicht man dies mit der aus Referenz [141] entnommenen Polfigur für MgO||*r*-Saphir-Systeme aus Kapitel 4.2, so steht das Auftreten dieser Domänen unter einem Verkippfungswinkel von etwa 30° zur Oberfläche der *r*-Ebene im Einklang mit diesen Messungen. Auch die Rotation dieser beiden Kristalltypen von knapp 40° gegeneinander innerhalb der Wachstumsebene scheint ein analoges Wachstum zu unterstreichen.

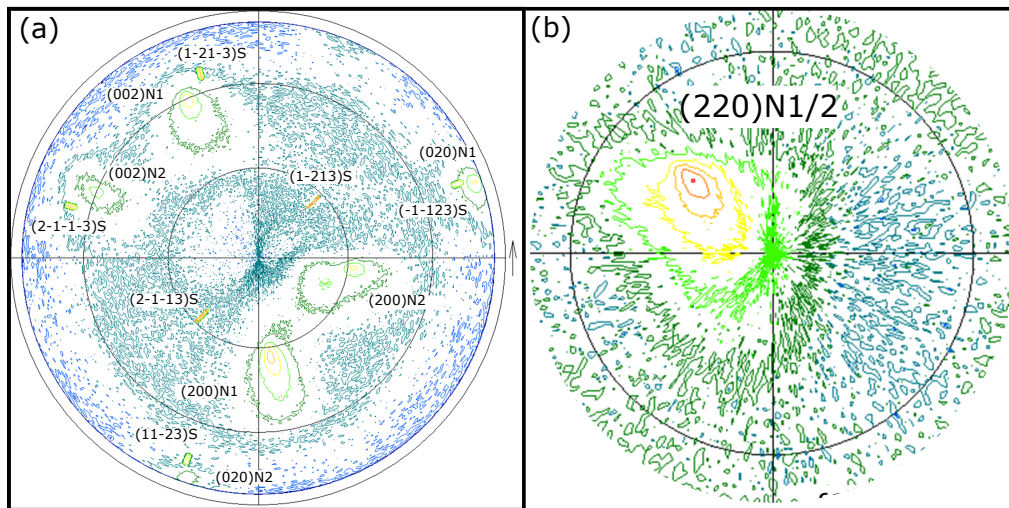


Abbildung 4.36: (a) Polfigur des NiO(200)-Reflexes bei $2\Theta \approx 43.4^\circ$ - Wachstum zweier (100)-orientierter NiO-Domänen unter Verkippung von etwa 30° , N1 und N2, deuten Kristallittypen an, welche in den Θ - 2Θ -Übersichtsaufnahmen nicht zu sehen waren. (b) Polfigur des NiO(220)-Reflexes bei $2\Theta \approx 62.5^\circ$. Man erkennt deutlich ein Maximum bei $\chi \approx 16^\circ$, in welchem sich die Reflexe der Kristallittypen N1 und N2 überlagern.

Neben diesen Übereinstimmungen existiert aber auch ein wesentlicher Unterschied. So wurde für MgO neben den genannten Domänen N1 und N2 eine dritte Kristallitvariante gefunden, welche gar die Primärorientierung darstellte. Diese (100)-orientierten MgO-Kristalle waren lediglich um etwa 5° zum Substrat verkippert und lagen bezüglich ihrer Orientierung entlang Φ exakt zwischen N1 und N2, demnach jeweils um 18° verdreht. Eine ähnliche Verkippung wurde durch Wang *et al.* für gesputtertes, (100)-orientiertes MgO auf *r*-Saphir veröffentlicht [146]. Eine Korrelation dieser Effekte mit der Oberflächenenergie und oberflächlicher Defektstruktur scheint naheliegend. Betrachtet man die gemessene Polfigur in Abbildung 4.36(a), so fehlt die dritte, zentral orientierte Domäne. Man könnte allerdings davon ausgehen, dass der gezeigte Reflex (200)N2 besagten Reflex beinhaltet. So ist dessen Form nicht aufgrund der erwarteten Verkippung / Verdrehung zu erklären und auch das beobachtete Nebenmaximum nicht durch Substrat oder die zwei Hauptdomänen zu deuten. Die in Abbildung 4.36(b) gezeigte Polfigur des NiO(220)-Reflexes bei $2\Theta \approx 62.5^\circ$ unterstreicht nahezu (220)-orientiert vorliegende Kristallite, aber gleichzeitig auch, warum reine Übersichtsdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie ein amorphes Material in Aussicht stellten.

Da das Wachstum auf *r*-Saphir, wie auch das zuvor gezeigte Wachstum auf *m*-Saphir keine Dünnschichten in reproduzierbar kristalliner Ausgestaltung weniger verkippeter Orientierungen in Aussicht stellten, wurden beide Optionen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.3.2 Zwischenfazit Nickeloxid

Für die Anwendung in Multischichtsystemen mit Zinndioxid oder in Kompositionsgradienten wurde ebenfalls erstmals Nickeloxid abgeschieden. Dabei konnten auf *a*- und *c*-Saphir (111)-orientierte Dünnschichten gewachsen werden. Auf *m*-Saphir kam es zu einem gemischten Wachstum aus (110)-orientiertem Material und (200)-orientierten Kristalliten. Auch für Material auf *r*-Saphir konnte in Θ -2 Θ -Übersichtsdiffraktogrammen kein signifikant kristallines NiO nachgewiesen werden. Dies relativierte sich jedoch bei Vermessung von Polfiguren und reziproken Raumkarten. Diese zeigten, dass NiO auch auf *r*-Saphir kristallin war, jedoch stark verkippt aufwuchs.

Al ₂ O ₃	NiO	Gitterorientierung in der Ebene	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
<i>a</i> -Ebene	(111)	$[11\bar{2}]_{\text{NiO}} \parallel [000\bar{1}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $[\bar{1}10]_{\text{NiO}} \parallel [\bar{1}100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	4.1774	4.1767	4.2174
<i>c</i> -Ebene	(111)	$[\bar{1}01]_{\text{NiO}} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $[\bar{1}\bar{2}1]_{\text{NiO}} \parallel [12\bar{3}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	4.1893	4.2232	4.1926
<i>m</i> -Ebene	(110)	$[1\bar{1}0]_{\text{NiO}} \parallel [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $[001]_{\text{NiO}} \parallel [01\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	4.2109	4.1910	4.2079
<i>r</i> -Ebene	-	-	4.1853	4.1944	4.1944
NiO	kubisch [52]		4.17	4.17	4.17

Tabelle 4.4: Zusammenstellung der Gitterorientierungen und Verspannungen von NiO-Dünnschichten auf verschiedenen Saphirsubstraten. *a*, *b* und *c* beziehen sich auf die Gitterkonstanten von NiO in [100]-, [010]- und [001]-Richtung.

Da die Gitterorientierungen in der Ebene für NiO analog zu denen von MgO sind, kann an dieser Stelle eine äquivalente Betrachtung erfolgen. Genaue Betrachtung der Gittersymmetrie auf *a*-Saphir legte die Vermutung nahe, dass die *c*-Achse ausgezeichnet sein könnte, da diese nur Verspannung entlang einer Richtung erfährt, während *a* und *b* zwar den gleichen, aber von *c* verschiedenen Verspannungen unterliegen. Während MgO-Filme relativ starke Abweichungen von der kubischen Struktur aufzeigten, waren diese für NiO weniger ausgeprägt. So lagen die Gitterparameter *a* und *b* nahezu exakt auf dem Volumenwert, und nur entlang *c* trat eine Aufweitung des Gitters auf.

Auf *c*-Saphir hingegen würde man für alle Achsen der NiO(111)-Ebene gleiche Verspannungen erwarten. Zwar lieferte eine Bestimmung der Gitterkonstanten nicht diesen Verlauf, allerdings war das Gitter entlang aller ausgezeichneten Richtungen gedehnt (siehe Tabelle 4.4). Es liegt demnach auf *a*-Saphir eine tetragonale Verzerrung vor, während auf *c*-Saphir eine orthorhombische Verzerrung der Einheitszelle auftrat. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte dabei für beide Orientierungen auch hier sequentiell über die 2 Θ -Winkellagen der Reflexe (200), (420) und (111), welche in dieser Reihenfolge ausgewertet die Gitterparameter *a*, *b* und *c* festlegen.

Wachstum auf *m*-Saphir lieferte Dünnschichten, welche nach Auswertung der Polfiguren aus mindestent drei Domänen bestehen. Die Berechnung der Gitterkonstanten über die Reflexe (200),

(220) und (111) lieferte hierbei analog zu den Erkenntnissen für MgO eine Aufweitung aller drei Gitterparameter.

r-Saphir schließlich lancierte stark verkipptes Wachstum von NiO, sodass hier auf eine Bestimmung von Gitterorientierungen verzichtet wurde. Auch eine Aussage über die Gitterparameter ist damit schwierig. Die in Tabelle 4.4 angegebenen Werte wurden dabei aus den Reflexen (200) und (111) bestimmt. Der Wert für Gitterparameter *a* kann damit als relativ gesichert angesehen werden, während *b* und *c* gemittelte Werte darstellen, da unter Verwendung der (111)-Winkellage und Kenntnis von *a* nicht zwischen *b* und *c* unterschieden werden kann. Hierzu müsste ein Reflex (*hkl*) vermessen werden, für welchen entweder *k* = 0 oder *l* = 0 gilt.

Da die Orientierungsbeziehungen von Nickeloxid zu den jeweiligen Saphirsubstraten identisch zu den für Schichtsysteme MgO||Saphir bestimmten Relationen waren, ist der Wachstumsmechanismus im Wesentlichen identisch. Dies bestätigten ebenfalls die Dickenabhängigkeiten der kristallinen Parameter. So waren große Halbwertsbreiten zu beobachten, allerdings nur für Schichtdicken oberhalb eines charakteristischen Wertes. Unterhalb fielen die Halbwertsbreiten stark ab und betrugen für Schichten mit weniger als ≈ 40 nm lediglich wenige Bogensekunden. Bereits im vorangehenden Kapitel wurden hierfür einige Einflussfaktoren genannt. Die hier für NiO durchgeführten Messreihen lassen zusätzlich den Schluss zu, dass eine unterschiedliche Stöchiometrie zwar die kristalline Ausgestaltung oberhalb der charakteristischen Schichtdicke beeinflusst, für den Bereich unterhalb dieser Dicke jedoch nicht erheblich ist. Als weitere Ursachen dieses Überganges kommen vor allem vertikale asymmetrische Spannungsgradienten in Betracht, wie sie durch die veränderten 2 Θ -Winkelpositionen und Gitterkonstanten belegt werden. Zum anderen ist jedoch auch die Koaleszenz der Kristallite und der damit verbundene Übergang zu 3D-Wachstum nicht ausgeschlossen.

4.4 Zinkoxid

ZnO ist ein multifunktionales Material, welches in vielen Anwendungen wie piezoelektrische Bauteile [177]-[178], transparente Elektroden [179] oder UV-Photoemitter Verwendung findet. Auch im Hinblick auf lichtemittierender Dioden [180]-[181] wurden und werden mit ternären $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ [182] oder ZnO/ZnMgO-Quantengraben [183] Fortschritte erzielt. Die meisten der genannten Prozesse und Anwendungen basieren dabei auf Wachstum des Metalloxids auf *c*- oder *a*-Saphir, da die dort auftretende Vorzugsorientierung des ZnOs entlang dessen *c*-Achse in hochqualitativen Proben resultiert.

Betrachtet man nun speziell mögliche Anwendungen im Bereich lichtemittierender Dioden oder Laserdioden, wird man auf eine auf QCSE (engl. "quantum-confined Stark effect") zurückzuführende Problematik stoßen, welche in piezoelektrischen und spontanen Polarisierungen in *c*-orientierten Quantengraben begründet liegt [184]. Dieses Problem ist bereits von InGaN/GaN-basierten Quantengraben, gewachsen auf *c*-Saphir, bekannt [185]. Um dieses Problem zu umgehen, wurden nichtpolare Quantenstrukturen mit *a*- und *m*-Ausrichtung hergestellt [186, 187, 188]. In Analogie sollte die Entwicklung ZnO-basierter Photoemitter und die damit verbundene Notwendigkeit, nichtpolare ZnO-Dünnschichten herzustellen, auf *r*- beziehungsweise *m*-Saphir möglich sein. Dies wurde 2005 durch Moriyama und Fujita für MOVPE-gewachsenes ZnO nachgewiesen [189].

4.4.1 Depositionen auf Saphir

Die in den folgenden Unterkapiteln diskutierten Dünnschichten wurden mit 550°C Heizertemperatur, Extraktionsspannungen von 2400/300 V sowie Gasflüssen von 5 sccm Argon und 10 sccm Sauerstoff hergestellt. Dabei erfolgte auch hier eine Optimierung der einzelnen Prozessparameter gemäß den in Kapitel 4.1 aufgeführten Abhängigkeiten.

c-Saphir

ZnO kristallisiert als hexagonale Wurtzit-Struktur (Punktgruppe C_{6v} , Raumgruppe $P6_3mc$ oder C_{6v}^4) mit den Gitterparametern $a = 0.32501$ nm und $c = 0.52071$ nm. Bei Überlegungen zum epitaktischen Wachstum kommen zunächst ebenfalls hexagonale Substrate wie Al_2O_3 [190]-[195], ZnO selbst [194]-[197] oder ScAlMgO_4 [198]-[199] in Frage. Heteroepitaktisches Wachstum von ZnO auf (0001)-Saphir wurde bereits mittels Laserablation, sowie mit MOCVD und MBE, als auch industrienahen Methoden wie RF-Sputtern realisiert [200]-[202].

Entlang der Flächennormalen kann *c*-Saphir als eine alternierende Abfolge sechszähliger Sauerstoffschichten und dreizähliger Aluminiumschichten aufgefasst werden. Die Wurtzit-Struktur des Zinkoxids hingegen zeigt in der (0001)-Ebene sowohl für Zink als auch für Sauerstoff eine sechszählige Symmetrie. Dies führt dazu, dass im Wachstum die Sauerstoffuntergitter von ZnO und Saphir deckungsgleich aufeinanderliegen [191]. Hierzu muss jedoch die Einheitszelle von ZnO um 30° um die [0001]-Richtung rotiert werden. Die zu erwartenden epitaktischen Beziehungen lauten somit $[10\bar{1}0]\text{ZnO} \parallel [11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[\bar{1}210]\text{ZnO} \parallel [01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$. Da der Abstand zweier Sauerstoffatome in der Ebene $a' = 0.275$ nm beträgt, reduziert sich die Gitterfehlانpassung von

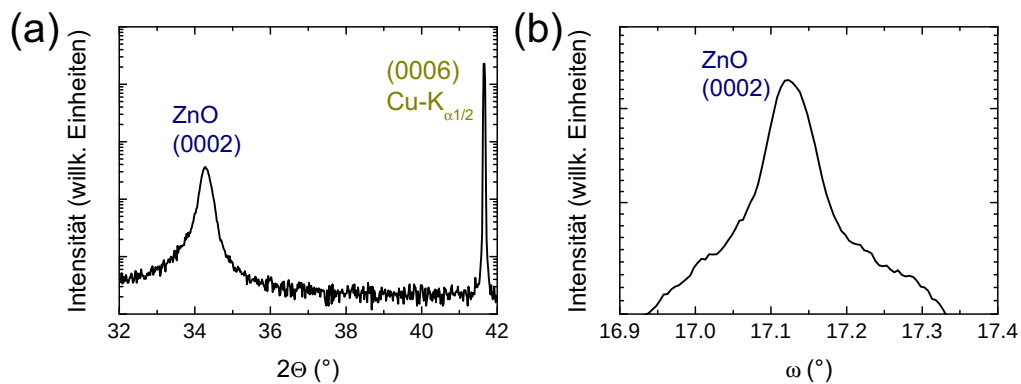


Abbildung 4.37: Θ - 2Θ -Aufnahme (a) sowie ω -Scan (b) der Vorzugsorientierung (0002) von ZnO auf (0001)-Saphir.

–30,4% auf 18,2%. Allerdings ist dies immer noch ein relativ großer Wert und führt zwangsläufig zu einer signifikanten Anzahl an Versetzungen. Durch die relativ hohe Gitterfehlانpassung zwischen ZnO ($a = 3,250 \text{ \AA}$, $c = 5,213 \text{ \AA}$) und dem darunterliegenden Saphirsubstrat ($a = 4,754 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$) zeigen die deponierten Schichten zusätzlich oftmals große Mosaizität, was ihren Nutzen für optoelektronische Anwendungen reduziert.

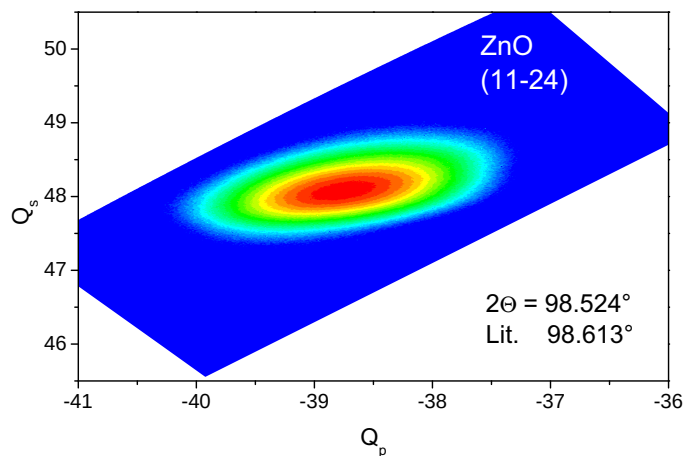


Abbildung 4.38: Reziproke Raumkarte in der Umgebung des asymmetrischen ZnO-Reflexes (11 $\bar{2}$ 4).

Zum Nachweis der epitaktischen Beziehung parallel zur Wachstumsnormale wurden einfache Θ - 2Θ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt (siehe Abbildung 4.37(a)). Dargestellt ist hierbei lediglich der Winkelbereich von 32° bis 42° . Das aufwachsende Oxid ist damit eindeutig vorzugsorientiert. Dabei befinden sich die hexagonalen Grundflächen beider Materialien in der selben Ebene und die Orientierungsbeziehung kann mit **ZnO(0001) || Saphir(0001)** angegeben werden. Dabei ergibt sich für die hier illustrierte Dünnschicht, abgelesen aus der Winkelposition, eine Länge der c -Achse von $c = 0,523 \text{ nm}$, was im Vergleich zum Literaturwert einkristallinen Materials ($c = 0,521 \text{ nm}$, [203]) eine Aufweitung des Kristallgitters entlang dieser Achse des Hexagons beschreibt. Inwieweit das gesamte Volumen der Einheitszelle betroffen ist, muss die Vermessung der a -Achse zeigen.

Diese kann grundsätzlich aus der 2Θ -Winkellage jedes ZnO-Reflexes (hkl) bestimmt werden, in welchem $h \neq 0$ oder $k \neq 0$ gilt. Da allerdings keine entsprechende Ebene in Wachstumsrichtung

vorliegt, muss die Probe verkippt und verdreht werden, um Zugang zu einem solchen Reflex zu bekommen. Hierzu wurde eine reziproke Raumkarte aufgezeichnet, da diese zusätzlich zur Information über Verkippfung und Winkellage auch Aussagen zur Mosaizität liefert. Abbildung 4.38 illustriert demnach die asymmetrische reziproke Raumkarte des $\text{ZnO}(11\bar{2}4)$ -Reflexes. Dieser ist senkrecht zum Streuvektor ausgedehnt, was auf signifikante Mosaizität hindeutet. Aus dem 2Θ -Wert des Reflexzentrums kann nun die a -Achse bestimmt werden:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\sin^2(\Theta_{hkl})}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{4\sin^2(\Theta_{11\bar{2}4})}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{3}{a^2} + \frac{16}{c^2}$$

$$a = \left(\frac{\sin^2(\Theta_{11\bar{2}4})}{\lambda^2} - \frac{4}{c^2} \right)^{-1/2}$$

$$\approx 0.324 \text{ nm}$$

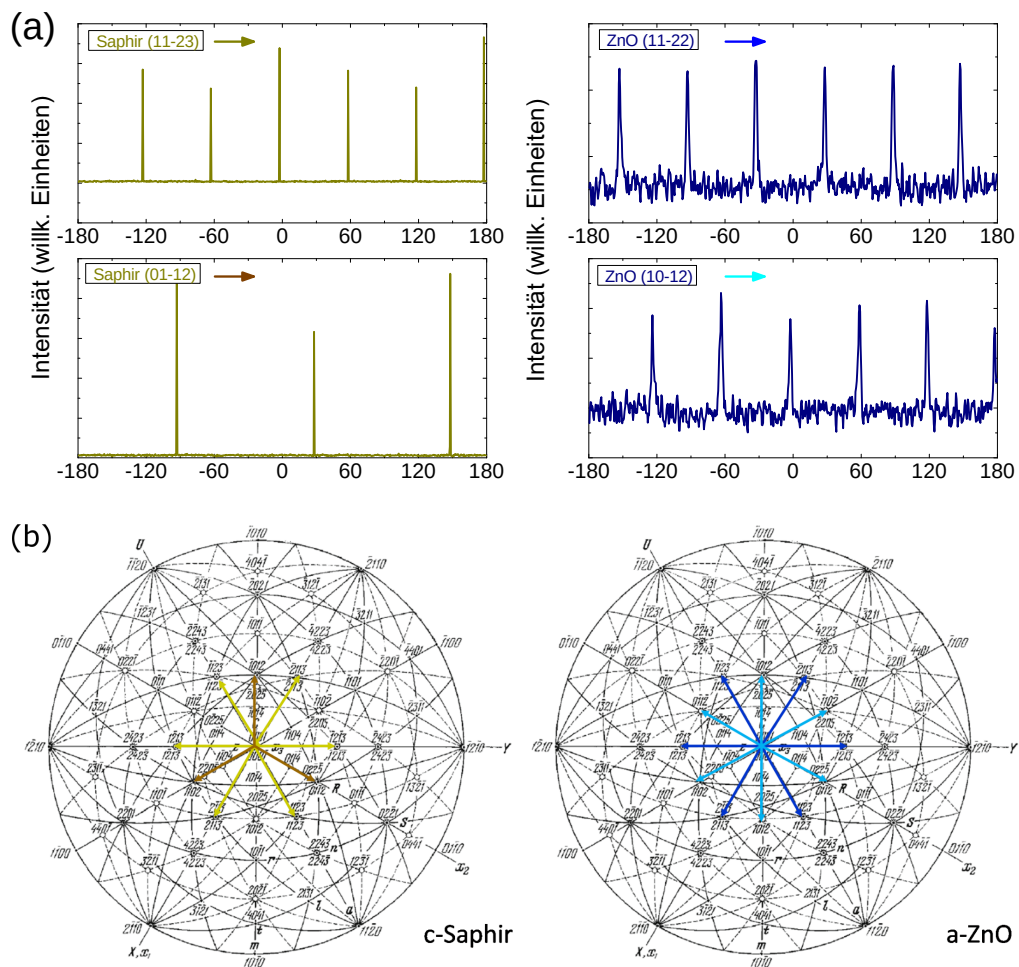


Abbildung 4.39: Φ -Scans der Reflexe $(11\bar{2}2)$ und $(10\bar{1}2)$ von ZnO sowie der Reflexe $(11\bar{2}3)$ und $(10\bar{1}2)$ von Saphir (a), ebenfalls verdeutlicht in den entsprechenden stereografischen Projektionen (b). Daraus resultieren die Orientierungsbeziehungen $\text{ZnO}[10\bar{1}0] \parallel \text{Saphir}[11\bar{2}0]$ und $\text{ZnO}[11\bar{2}0] \parallel \text{Saphir}[10\bar{1}0]$.

Dabei wurde für c der aus der Reflexposition des (0002)-Reflexes gewonnene Wert 0.523 nm eingesetzt. Weiterhin beinhaltet obiger Ausdruck die Annahme, dass sich lediglich die Längen der Gitterparameter ändern, die relativen Winkel jedoch erhalten bleiben. Dies ist für den betrachteten Fall einer relativ dicken ZnO-Schicht gerechtfertigt, da die aus Φ -Scans erhaltenen Winkel zwischen bestimmten Netzebenen im Rahmen der Messungenauigkeit den erwarteten Literaturwerten entsprachen. Der für a erhaltene Wert unterscheidet sich vom Literaturwert lediglich in der dritten Nachkommastelle, sodass eine leicht kompressive Verspannung vorliegt.

Neben der Bestimmung der Vorzugsorientierung senkrecht zur Substratoberfläche ist auch die Orientierung der Einheitszelle in der Wachstumsebene in Relation zum Substrat von Interesse. Im Falle hexagonalen Zinkoxids auf c -Saphir müssen dafür zwei Polfiguren gemessen werden. Die Orientierung des Substrates ist durch die drei (01 $\bar{1}2$)-Reflexe eindeutig festgelegt. Die azimutale Ausrichtung von Zinkoxid um diese hexagonale Achse kann durch einen willkürlich gewählten pyramidalen Reflex (in Abbildung 4.39 sind Φ -Scans der Reflexe (11 $\bar{2}2$) und (10 $\bar{1}2$) dargestellt) untersucht werden. Zusammengefasst ergibt sich daraus eine epitaktische Beziehung, in welcher die hexagonale Basis des Zinkoxids gegenüber der hexagonalen Basis des Saphirsubstrates um 30° verdreht ist. Damit ergeben sich die Orientierungsbeziehungen **ZnO**[10 $\bar{1}0$]**||Saphir**[11 $\bar{2}0$] und **ZnO**[11 $\bar{2}0$]**||Saphir**[10 $\bar{1}0$].

a -Saphir

Bezüglich des Wachstums von ZnO auf (11 $\bar{2}0$)-Saphir findet man in der Fachliteratur deutlich weniger Referenzen als für Wachstum auf (0001)-Saphir. Dies ist insofern erstaunlich, da die Orientierung der wachsenden Schicht senkrecht zur Substratoberfläche in beiden Fällen eine (0001)-Orientierung aufweist und sich demnach Arbeiten zwecks Vergleich des Wachstums anbieten würden. Erwähnt werden soll lediglich eine Arbeit von *Fons et al.*, in welcher ZnO mittels MBE auf a -Saphir abgeschieden und die Orientierung der Dünnschicht innerhalb der Wachstumsebene durch eine Polfigurmessung der Ebenenschar {10 $\bar{1}1$ } des Zinkoxids bei $2\theta = 36.283^\circ$ bestimmt wurde [204]. Da mit relativ breiten Spalten neben den {10 $\bar{1}1$ }-Polen des Zinkoxids auch die {10 $\bar{1}4$ }-Pole des Saphirsubstrates bei $2\theta = 35.183^\circ$ mitgemessen wurden, bot sich den Autoren die Möglichkeit, mit einer einzigen Polfigur die relative Orientierung des ZnO||Saphir(11 $\bar{2}0$)-Systems zu bestimmen. Dabei ergab sich eine Orientierungsbeziehung innerhalb der Wachstumsebene von ZnO[11 $\bar{2}0$]**||Saphir**[0001]. Da die Symmetrie der Saphir(11 $\bar{2}0$)-Oberfläche zweizählig ist, die Symmetrie der wachsenden ZnO(0001)-Ebene jedoch sechszählig, wurde spekuliert, dass die nahezu perfekte Anordnung der Richtungen ZnO[11 $\bar{2}0$] und Saphir[0001] diese einzigartige relative Orientierung bedingt [204].

Zunächst wurden für die im Rahmen dieser Arbeit deponierten Schichten die von *Fons et al.* gefundenen epitaktischen Beziehungen überprüft. Dies geschah unter Aufnahme eines Θ -2 Θ -Übersichtsdiffraktogrammes im Bereich von $2\Theta = 20^\circ$ bis $2\Theta = 85^\circ$. Innerhalb dieses Bereiches konnten neben den Reflexen (11 $\bar{2}0$) und (22 $\bar{4}0$) des Substrates nur die Diffraktionsmaxima von ZnO(0002) und dessen höherer Ordnung (0004) beobachtet werden, welche sehr gut zu den für ZnO in Wurtzitstruktur erwarteten 2Θ -Werten passen und damit Wachstum entlang der c -Achse beschreiben. Abbildung 4.40(a) zeigt zwecks Übersichtlichkeit lediglich den Winkelbereich der

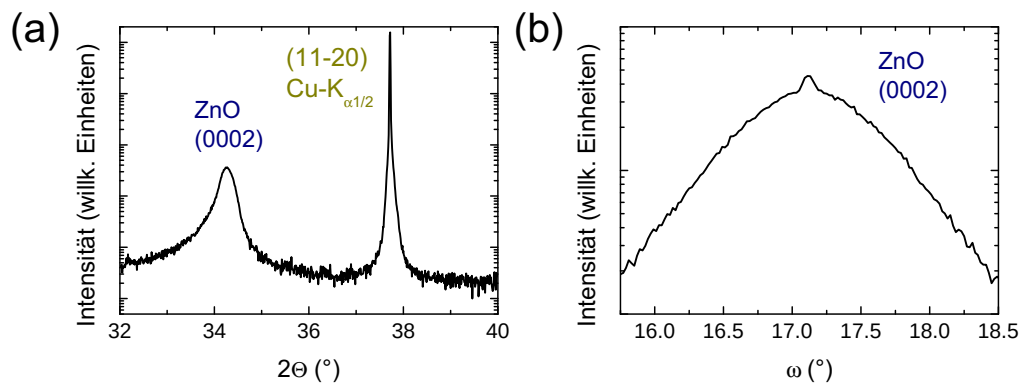


Abbildung 4.40: Θ - 2Θ -Aufnahme (a) sowie ω -Scan (b) der Vorzugsorientierung (0002) von ZnO auf (1120)-Saphir.

ersten Ordnungen von Schicht und Substrat. Der leicht asymmetrische Verlauf des ZnO(0002)-Reflexes und dessen 2Θ -Winkellage von $34,25^\circ$ (Literaturwert $2\Theta = 34,422^\circ$) weisen auf eine leicht tensile Verspannung hin. Einen Hinweis auf die epitaktische Qualität der Dünnschicht liefert die Vermessung eines ω -Scans des ZnO(0002)-Reflexes. Der erhaltene Wert von $0,82^\circ$ lag dabei in der Größenordnung von MOCVD-gewachsenen Pufferschichten [205]. Allerdings sollte angemerkt werden, dass die hier exemplarisch untersuchte Dünnschicht bereits eine Schichtdicke oberhalb des charakteristischen Umschlagpunktes aufweist, nach welchem der Einfluss der Mosaizität steigt. Ein Indiz hierfür ist das Vorliegen diffuser Streuanteile um einen schmalen Reflex herum (siehe Abbildung 4.40(b)). Diese Entwicklung soll zu einem späteren Punkt im Detail diskutiert werden. An dieser Stelle ist lediglich entscheidend, dass kristallines ZnO in Orientierung entlang der c -Achse vorliegt und die Halbwertsbreiten durch verringerte Sputterdauern weiter reduziert werden können.

Viele Autorengruppen berichten, dass die Gitterkonstanten durch hohe Substrattemperaturen während des Beschichtungsprozesses und anschließende Abkühlung stark beeinflusst werden. Die beobachteten Verspannungen würden demnach durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und durch Ionenbeschuss induzierte Materialschädigung entstehen. Zur näheren Untersuchung der Gitterkonstanten innerhalb der Wachstumsebene bietet sich die Vermessung eines asymmetrischen Reflexes an. Hierzu wurde die reziproke Raumkarte von ZnO($10\bar{1}4$) aufgenommen. Abbildung 4.41 stellt diese dar. Darin beobachtet man einen einzigen Reflex bei $2\Theta = 81,072^\circ$, einem Wert, der gegenüber dem Literaturwert des Volumenmaterials leicht verringert ist. Bestimmt man hieraus unter Zuhilfenahme des Gitterparameters c , welcher bereits aus dem Θ - 2Θ -Diffraktogramm erhalten wurde, Gitterparameter a , so ergeben sich für die gewachsene Dünnschicht die Werte $a = 0,324\text{ nm}$ und $c = 0,523\text{ nm}$. Diese Werte sind gegenüber dem einkristallinen Material ($a = 0,325\text{ nm}$ und $c = 0,521\text{ nm}$) kompressiv beziehungsweise tensil verspannt. Während die Einheitszelle innerhalb der Wachstumsebene leicht gestaucht wird, kann sie sich in Wachstumsrichtung ausdehnen. Dabei kann zumindest oberhalb der kritischen Schichtdicke von einem nahezu relaxierten System ausgegangen werden.

Ebenfalls überprüft wurde die von *Fons et al.* vorgeschlagene Orientierungsbeziehung parallel zur Substratebene. Hierzu wurden Φ -Scans der Reflexe ($10\bar{1}3$) und ($11\bar{2}3$) von ZnO sowie der

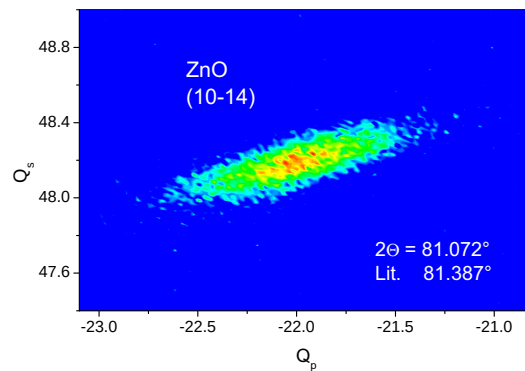


Abbildung 4.41: Reziproke Raumkarte in der Umgebung des asymmetrischen ZnO-Reflexes (10 $\bar{1}$ 4).

Reflexe (30 $\bar{3}$ 0) und (01 $\bar{1}$ 2) von Saphir durchgeführt (siehe Abbildung 4.42(a)). Beide ZnO-Reflexe spiegeln dabei durch ihre sechszählige Ausgestaltung eindeutig die hexagonale Basisfläche wider. Sowohl Saphir(30 $\bar{3}$ 0) als auch Saphir(01 $\bar{1}$ 2) zeigen hingegen zweizähliges Verhalten und legen somit die Anordnung der rechteckigen Substratzelle eindeutig fest. Betrachtet man die gegenseitige Lage aller vier Reflexe, wie in Abbildung 4.42(b) geschehen, so ergibt sich die Orientierungsbeziehung zu **ZnO**(0002)[11 $\bar{2}$ 0]||**Saphir**(11 $\bar{2}$ 0)[0001], wie sie auch *Fons et al.* vorfanden [204]. Diese Beziehung erscheint begünstigt, da die Gitterkonstante $a \approx 0.325$ nm von ZnO verglichen mit $c \approx 1.299$ nm von Saphir nahezu exakt einen Faktor 4 ergibt. Damit ist auch die Gitterfehlانpassung dieser Orientierung bei Raumtemperatur $< 0.08\%$.

Will man gerade die Φ -Scans aus Grafik 4.42(a) mit denen von Zinkoxidschichten, gewachsen auf c -Saphir, vergleichen - dies bietet sich an, da beide mit (0002)-Material verknüpft sind - so sind die Halbwertsbreiten der Systeme ZnO|| a -Saphir durchgehend geringer. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass durch Rotation unterscheidbare Domänen nicht oder schwerer ausgebildet werden und auch die Mosaizität geringer ausfällt. Gerade letzteren Punkt unterstreicht auch die signifikant verringerte Verbreiterung senkrecht zum Streuvektor des asymmetrischen Reflexes der reziproken Raumkarte 4.41. Hinweise auf derartige Effekte wurden auch durch *Hamada et al.* beobachtet [205].

Der Vollständigkeit halber sei festgehalten, dass neben der erwünschten Wachstumsorientierung entlang der c -Achse der Wurtzitstruktur auch oftmals eine störende Beimischung (1 $\bar{1}$ 01)-orientierter Kristallite beobachtet wird, welche beispielsweise bei angestrebtem Wachstum c -orientierter Nanodrähte in deren Verkipfung resultiert [206]-[207]. *Weigand et al.* fanden, dass für PLD-Wachstum mit Gold als metallischem Katalysator zwei bestimmte Ebenen präferiert werden [208]. Der exakte Einfluss (1 $\bar{1}$ 01)-orientierter Kristallite auf das Wachstum von ZnO(0002) wurde schließlich von *Madel et al.* untersucht [209]. Dabei wurde festgestellt, dass besagte Kristallite um $\approx 1.45^\circ$ verkippt vorlagen. Diese Verkipfung wurde durch Verspannungen am Interface zum Substrat erzeugt und resultierten in einer Schubverzerrung der hexagonalen Einheitszelle. *Madel et al.* untersuchten weiterhin die lokale Verteilung beider Orientierungen. Darin zeigte sich eine Tendenz beider Domänen, verkippt-(1 $\bar{1}$ 01) und (0002), ihre jeweiligen {1 $\bar{1}$ 01}-Ebenen parallel zueinander anzuordnen. Somit verkippten und verdrehten auch die c -orientierten Kristallite um einige Grad. Man kann also schlussfolgern, dass sich die ω -Halbwertsbreite unter Vorliegen beider Domärentypen Φ -abhängig verhalten muss. (1 $\bar{1}$ 01)-orientierte Kristallitanteile sind somit in Systemen ZnO|| a -Saphir Ursprung von Defekten und qualitätsbestimmender Faktor zugleich.

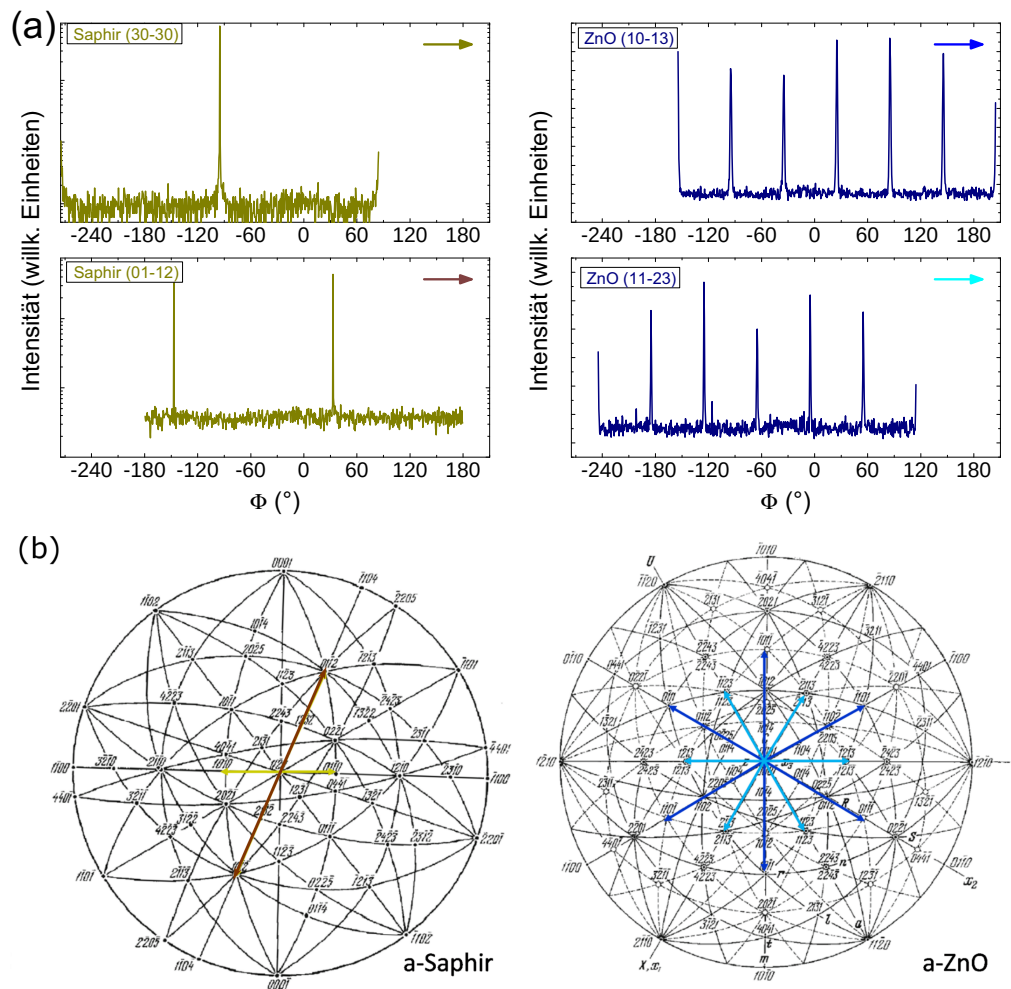


Abbildung 4.42: Φ -Scans der Reflexe $(10\bar{1}3)$ und $(11\bar{2}3)$ von ZnO sowie der Reflexe $(30\bar{3}0)$ und $(01\bar{1}2)$ von Saphir (a), ebenfalls verdeutlicht in den entsprechenden stereografischen Projektionen (b). Daraus resultiert die Orientierungsbeziehung $\text{ZnO}[11\bar{2}0] \parallel \text{Saphir}[0001]$.

Für die hier vorgestellten Schichten ist ein Einfluss des genannten Kristalltypus nahezu auszuschließen, da weder Signalbeiträge im Übersichtsdiffraktogramm zu finden waren, noch die ω -Halbwertsbreite der dominierenden ZnO(0002)-Kristallite winkelabhängig war. Die spezielle Sputterdynamik von IBSD könnte hier hemmend auf die Ausbildung von $(1\bar{1}01)$ -Kristalliten wirken.

m-Saphir

Für MOVPE-gewachsenen ZnO auf *m*-Saphir beobachteten Moriyama und Fujita für relativ niedrige Temperaturen (500°C) $(01\bar{1}0)$ - und $(01\bar{1}3)$ -orientierte ZnO-Kristallite [189]. Weitere Erhöhung der Wachstumstemperatur resultierte jedoch in reinem Wachstum in Richtung $[01\bar{1}0]$. Dies konnte qualitativ auch für ionenstrahlgesputterte Dünnschichten verifiziert werden. Abbildung 4.43(a) zeigt hierfür lediglich das Diffraktogramm einer bei 500°C deponierten Dünnschicht im 2Θ -Winkelbereich 30° - 70° . Analog zu Referenz [210] treten dabei drei Signale in Erscheinung,

welche der Substratorientierung $(30\bar{3}0)$ sowie den Schichtreflexen $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ und $\text{ZnO}(20\bar{2}0)$ zugeordnet werden können. Auffällig ist dabei, dass die ZnO -Reflexe im Vergleich zu Dünnschichten, deponiert auf a - und c -Saphir, trotz gleicher Depositionsdauer geringere Intensitäten aufweisen und auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis geringer ist. Auch die ω -Halbwertsbreite in Abbildung 4.43(b) ist mit etwa 4300 Bogensekunden deutlich erhöht. Aufgrund der hohen Gitterfehlanpassungen $> 9\%$ [210] erscheint dies dennoch realistisch.

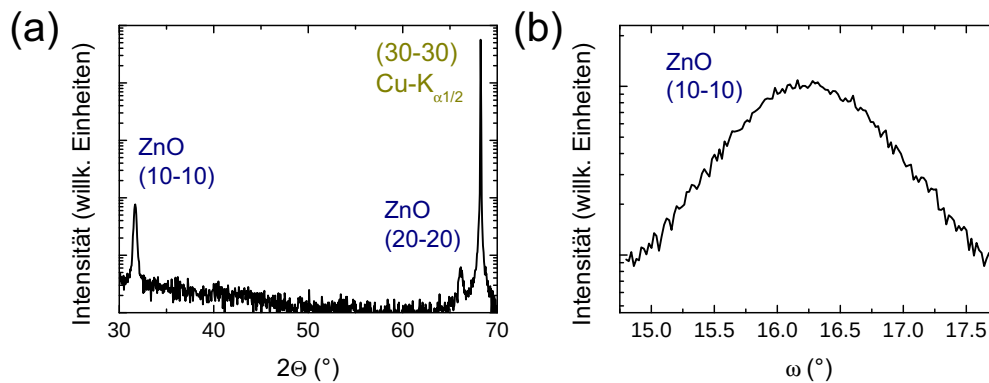


Abbildung 4.43: Θ - 2Θ -Aufnahme (a) sowie ω -Scan (b) der Vorzugsorientierung $(10\bar{1}0)$ von ZnO auf $(30\bar{3}0)$ -Saphir.

Zur Bestimmung der Orientierungsbeziehung innerhalb der Wachstumsebene sei auf Abbildung 4.44 verwiesen. Darin sind sowohl Φ -Scans des Saphirsubstrates als auch eine Polfiguraufnahme der $\{10\bar{1}0\}$ -Pole des Zinkoxides dargestellt. Vergleicht man die darin enthaltene Information, welche in Abbildung 4.44(c) durch Pfeile angedeutet ist, so erkennt man, dass beide Strukturen innerhalb der Wachstumsebene um 90° gegeneinander verdreht sind. Als Orientierungsbeziehungen ergeben sich daher $\text{ZnO}[0001] \parallel \text{Saphir}[\bar{1}2\bar{1}0]$ und $\text{ZnO}[1\bar{2}10] \parallel \text{Saphir}[0001]$.

Die in Abbildung 4.44(b) gezeigte Polfigur des ZnO - $(30\bar{3}0)$ -Reflexes weist ebenfalls erhöhte Intensität im gesamten Φ -Bereich zwischen $\chi \approx 30$ und $\chi \approx 60^\circ$ auf, was in Polfiguren anderer ZnO -Schichten nicht derart deutlich der Fall war. Nun ist literaturseitig bekannt, dass das Wachstum rein m -orientierter ZnO -Schichten schwierig zu realisieren ist und für Wachstum auf m -Saphir zumeist Spuren anderer Domänen wie $(10\bar{1}3)$, (0002) oder $(11\bar{2}2)$ beobachtet werden [211]-[215]. Auch *Zúñiga-Pérez et al.* [216] sowie *Moriyama und Fujita* [189], welche mittels MOCVD $(10\bar{1}0)$ -orientiertes ZnO auf m -Saphir wuchsen, lieferten keinen eindeutigen Beleg für domänenreines Material. Zusammenfassend kann demnach davon ausgegangen werden, dass das Wachstumsystem $\text{ZnO}(10\bar{1}0) \parallel m$ -Saphir anfällig für die Ausbildung von Defektstrukturen beziehungsweise störenden Fehlorientierungen ist, wie auch TEM-Untersuchungen belegen [217]. Das bedeutet, Substratvorbehandlung und thermischem Anlassen kommen eine hohe Bedeutung zu. Zurückführend auf Abbildung 4.44(b) könnte die erhöhte Intensität des Untergrundes auf Kristallite in beispielsweise $(10\bar{1}3)$ - oder $(11\bar{2}2)$ -Orientierung hindeuten, welche relativ zur untersuchten $(10\bar{1}0)$ -Ebene um 58.34° beziehungsweise 42.72° verkippt sind.

Abbildung 4.45 schließlich stellt zwei asymmetrische reziproke Raumkarten dar. Diese beinhalten die Zinkoxidreflexe $(22\bar{4}0)$ beziehungsweise $(20\bar{2}2)$ und zeigen für beide eine recht ausgedehnte Form, wobei vor allem der verbreiternde Anteil der Mosaizität heraussticht, was auf eine Störung des orientierten $(10\bar{1}0)$ -Wachstums hindeutet. Aus der Winkelposition dieses $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Reflexes

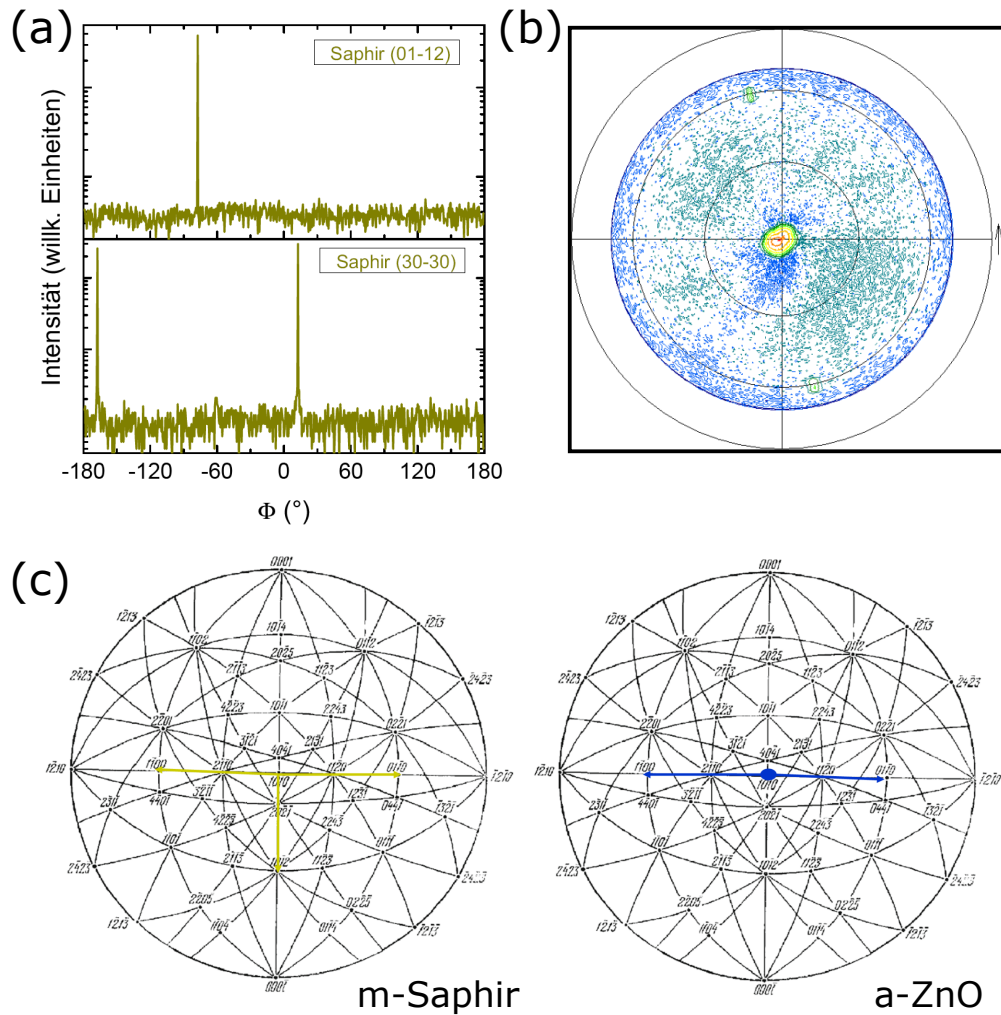


Abbildung 4.44: Φ -Scans der Reflexe $(01\bar{1}2)$ und $(30\bar{3}0)$ von Saphir (a), Polfigur des ZnO-(10 $\bar{1}$ 0)-Reflexes (b), verdeutlicht in den entsprechenden stereografischen Projektionen (c). Aus Kombination dieser Informationen resultieren die Orientierungsbeziehungen $\text{ZnO}[0001] \parallel \text{Saphir}[\bar{1}2\bar{1}0]$ und $\text{ZnO}[\bar{1}210] \parallel \text{Saphir}[0001]$.

kann die Gitterkonstante a zu einem Wert 0.326 nm bestimmt werden und ist damit leicht tensil gespannt. Um die c -Achse bestimmen zu können, muss auf Reflexe (hkl) zurückgegriffen werden, welche die Bedingung $l \neq 0$ erfüllen. Damit fällt der in Teilbild (a) gezeigte $(22\bar{4}0)$ -Reflex zur Bestimmung aus. ZnO($20\bar{2}2$) hingegen ist zur Bestimmung der Gitterkonstante c geeignet, da sowohl h als auch l in der allgemeinen Miller-Schreibweise (hkl) ungleich Null sind. Unter Zuhilfenahme des 2Θ -Wert des Reflexzentrums kann nun die c -Achsenausdehnung bestimmt werden:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2(\Theta_{hkl})}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{4 \sin^2(\Theta_{20\bar{2}2})}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{4}{a^2} + \frac{4}{c^2}$$

$$c = \left(\frac{\sin^2(\Theta_{20\bar{2}2})}{\lambda^2} - \frac{4}{3a^2} \right)^{-1/2} \approx 0.524 \text{ nm}$$

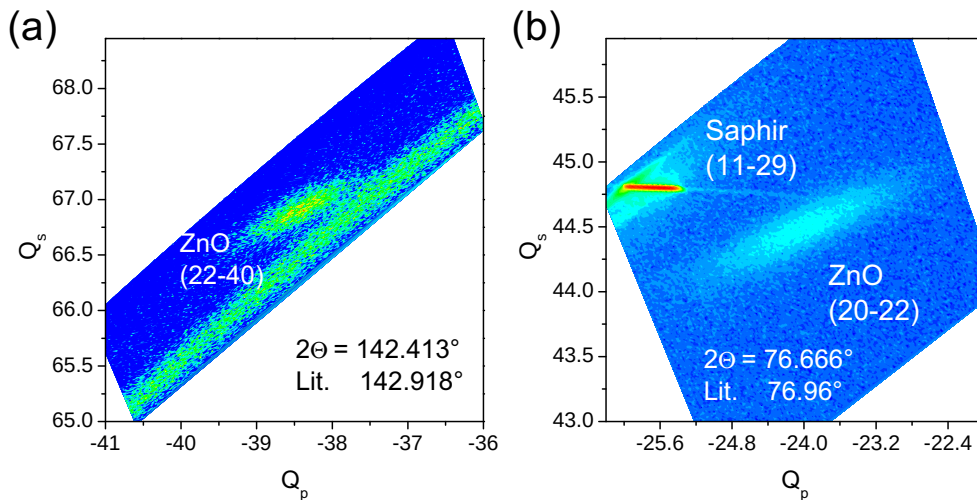


Abbildung 4.45: Reziproke Raumkarte in der Umgebung der asymmetrischen ZnO-Reflexe (22̄40) und (20̄22).

Der für c erhaltene Wert unterscheidet sich vom Literaturwert in der dritten Nachkommastelle, sodass von leicht tensiler Verspannung ausgegangen werden kann.

r -Saphir

Unpolares (10̄10) m -ZnO kann auf m -Saphir erzeugt werden, während (11̄20) a -ZnO auf r -Saphir hergestellt werden kann. Dies bildet eine noch preisgünstigere Variante unpolares ZnO abzuscheiden. Eine erste Arbeit zu dieser Thematik findet sich 1981 von Shiozaki *et al.* [218]. In jener wurde das Metalloxid mittels plasmaunterstützter MOCVD abgeschieden. Die Ausrichtung des Zinkoxids erfolgte hierbei gemäß der Beziehung $\text{ZnO}(11\bar{2}0) \parallel \text{Saphir}(01\bar{1}2)$ parallel zur Wachstumsnormalen. Mittlerweile wurde diese Orientierung in Wachstumsrichtung mit verschiedenen Depositionsmethoden wie PLD [219], Kathodenzerstäubung [220], plasma-assistierter MBE [221]-[222] und MOCVD [223] übereinstimmend reproduziert. Moriyama und Fujita bestätigten dies ebenfalls, wobei genannte Autoren zusätzlich die Orientierungsbeziehung innerhalb der Wachstumsebene zu $\text{ZnO}[0001] \parallel \text{Saphir}[01\bar{1}1]$ bestimmten [189].

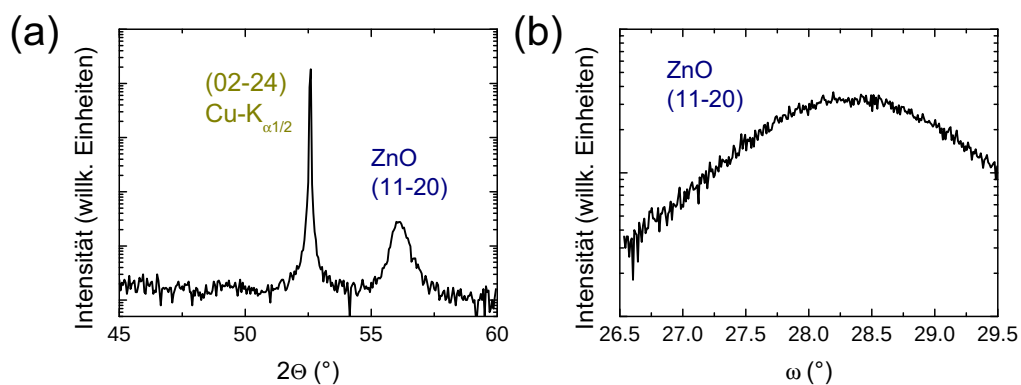


Abbildung 4.46: Θ -2 Θ -Aufnahme (a) sowie ω -Scan (b) der Vorzugsorientierung (11̄20) von ZnO auf (01̄12)-Saphir.

Nachdem für die mittels Ionenstrahlspatterns deponierten Proben ebenfalls ein präferentielles Wachstum des Zinkoxids entlang $(11\bar{2}0)$ festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 4.47(a)), wurden die Orientierungsbeziehungen innerhalb der Wachstumsebene untersucht. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Φ -Scan des Saphir(0006)-Reflexes aufgenommen, da dieser bereits die Orientierung des Saphirsubstrates eindeutig festlegt. Anschließend wurde eine Polfigur des ZnO(01 $\bar{1}2$)-Reflexes aufgenommen. Dieser ist, die stereografische Projektion der a -Ebene einer hexagonalen Struktur betrachtend, vierzählig, wobei jedoch die Maxima keinen Winkel von 90° einschließen. Daher ist eine Zuordnung der Reflexe zwar nicht eindeutig, jedoch die Bestimmung einer Orientierungsbeziehung. Diese lautet, die in Abbildung 4.47(b) veranschaulichten Informationen berücksichtigend, $\text{ZnO}[1\bar{1}02] \parallel \text{Saphir}[2\bar{1}\bar{1}0]$.

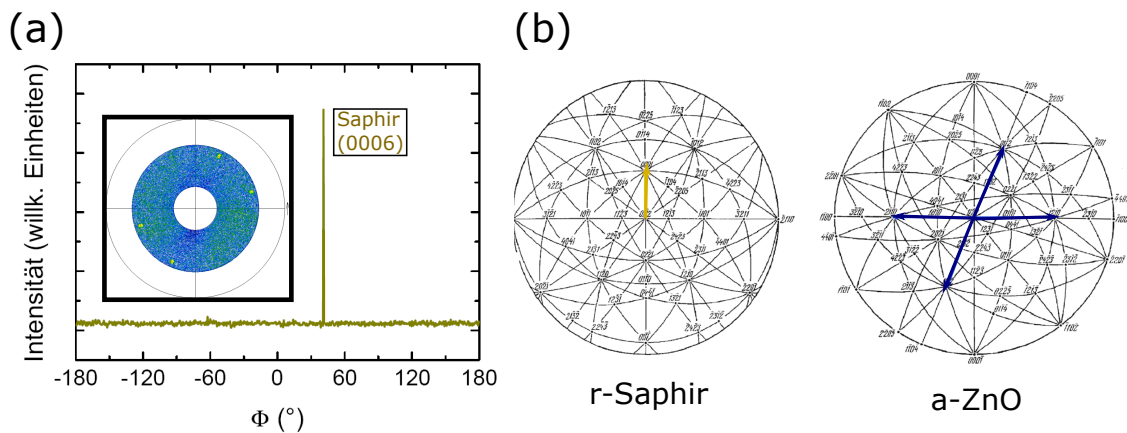


Abbildung 4.47: Φ -Scans des (0006)-Reflexes von Saphir sowie Polfigur des ZnO-(01 $\bar{1}2$)-Reflexes (a). Die daraus resultierende Orientierungsbeziehung lautet $\text{ZnO}[1\bar{1}02] \parallel \text{Saphir}[2\bar{1}\bar{1}0]$ und ist in Teilbild (b) veranschaulicht.

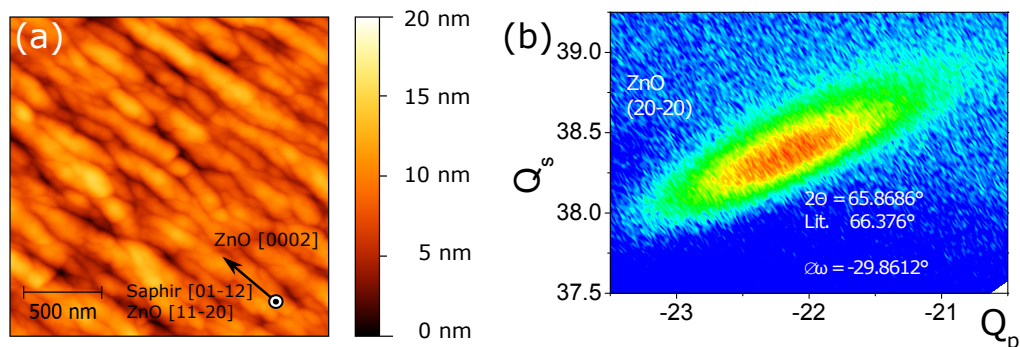


Abbildung 4.48: (a) Oberflächenmorphologie einer ZnO-Dünnschicht auf r-Saphir. Enthalten ist neben der Höhenskala ebenfalls die Kristallitorientierung des Zinkoxids innerhalb der Wachstumsebene. (b) Asymmetrische reziproke Raumkarte in der Umgebung des ZnO-Reflexes (200).

Betrachtet man eine typische ZnO-Dünnschicht auf r-Saphir mittels AFM, so fällt ebenfalls eine gewisse Vorzugsorientierung der Kristallite ins Auge, welche nach Abgleich mit den Φ -Scans mit der Richtung $[0002]$ des ZnO-Gitters übereinstimmt (siehe Abbildung 4.48). Über derartige Abhängigkeiten wurde auch von Moriyama und Fujita berichtet [189]. Für Temperaturen um 800°C wurde dabei von den Autoren eine präferentielle Ausdehnung der ZnO-Kristallite entlang

Saphir[$\bar{2}110$] festgestellt (ZnO[$01\bar{1}0$]). Für tiefere Temperaturen um 500°C hingegen lagen die Körner entlang Saphir[$01\bar{1}1$] (ZnO[0001]). Diese Ergebnisse stimmen, zumindest was den vergleichbaren Temperaturbereich angeht, mit den hier beobachteten Ergebnissen überein. So wachsen die ZnO-Kristallite präferentiell entlang ihrer c -Achse. Die höheren Substrattemperaturen konnten mit der IBSD-Anlage nicht erreicht werden. Mit dieser Wachstumsdynamik wurde auch erklärt, warum bei tieferen Substrattemperaturen deponierte Dünnschichten immer geringere Oberflächenrauigkeiten aufwiesen als vergleichbare Schichten, abgeschieden bei höheren Temperaturen. Ist demnach Wachstum entlang der c -Achsen präferiert, so wächst der Kristall in der Ebene und nicht senkrecht dazu. Letzteres führt zu einer Erhöhung der Rauigkeit.

4.4.1.1 Einfluss der Schichtdicke

Gerade dickere Schichten wiesen Hinweise auf Fremdorientierungen auf. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da oberhalb einer kritischen Schichtdicke wie auch für MgO und NiO vermehrt Inhomogenitäten und Fehlversetzungen auftreten. Diese können als Keime für Kristallite wirken, welche eine andere Orientierung parallel zur Wachstumsnormale besitzen, als es die eigentlich gültigen Orientierungsbeziehungen in Aussicht stellen. Übersichtsdiffraktogramme einer Sputterserie auf c -Saphir, deren Proben sich in den Depositionsdauern unterschieden, zeigten ab einer Dauer von etwa 2 Stunden neben der präferentiellen (0002)-Orientierung auch deutlich (11 $\bar{2}0$)-orientierte Körner. Die gleichen Orientierungen lagen auch für dicke ZnO-Schichten auf r -Saphir vor, hier jedoch in umgekehrter Wachstumstendenz. Für Schichten, deponiert auf m -Saphir, war in den röntgenografischen Untersuchungen eindeutig die Ausbildung von (10 $\bar{1}2$)- und (10 $\bar{1}3$)-Reflexen detektierbar. Lediglich Strukturen ZnO|| a -Saphir behielten im untersuchten Dickenbereich die eindeutige (0002)-Vorzugsorientierung bei. Abbildung 4.49 stellt alle diese Beobachtungen zusammen.

Wenn es aus Gründen der Wirtschaftlichkeit oder der Prozessierbarkeit mit anderen Materialien keine Einwände gegen a -Saphir gibt, dann sollte für Deposition von (0002)-orientierten Zinkoxiddünnschichten präferentiell auf diese Substratorientierung zurückgegriffen werden. So unterscheiden sich die Schichteigenschaften zwar nicht wesentlich bezüglich Temperatur- und Gasflussabhängigkeiten, zeigen aber ein größeres Prozessfenster zur Herstellung monokristalliner Körner. Auch die Tendenz zur Ausbildung signifikanter Mosaizität ist gerade im Vergleich zu gleich orientierten Schichten, abgeschieden auf c -Saphir, reduziert.

Abschließend sollen auch hier einige Anmerkungen zum Wachstumsmechanismus gemacht werden. So wurde bisher zwar auf die Orientierungsbeziehungen eingegangen, aber wenig auf die Tatsache, dass alle ZnO-Schichten eine relativ große ω -Halbwertsbreite aufweisen. Da alle Filme eine Dicke von 400 nm und mehr besaßen, liegen sie bezüglich der Entwicklung ihrer Halbwertsbreiten mutmaßlich oberhalb des charakteristischen Dickenwertes. Um diesen zu bestimmen, wurden einige Kurzzeitprozesse durchgeführt, um Filme mit Schichtdicken im gesamten Bereich zwischen 5 nm und 1.5 μ m vermessen zu können. Die ω -Halbwertsbreite stellt Abbildung 4.50(a) exemplarisch für Dünnschichten auf c -Saphir zusammen. Teilbild (b) illustriert die Messpunkte der Gitterkonstante c , ebenfalls als Funktion der Schichtdicke. Man erkennt deutlich, dass auch hier der von MgO beziehungsweise NiO bekannte Verlauf vorliegt. So bleiben die Halbwertsbreiten unterhalb einer charakteristischen Schichtdicke von etwa 30 nm unterhalb 100 Bogen Sekunden und steigen erst danach stark an.

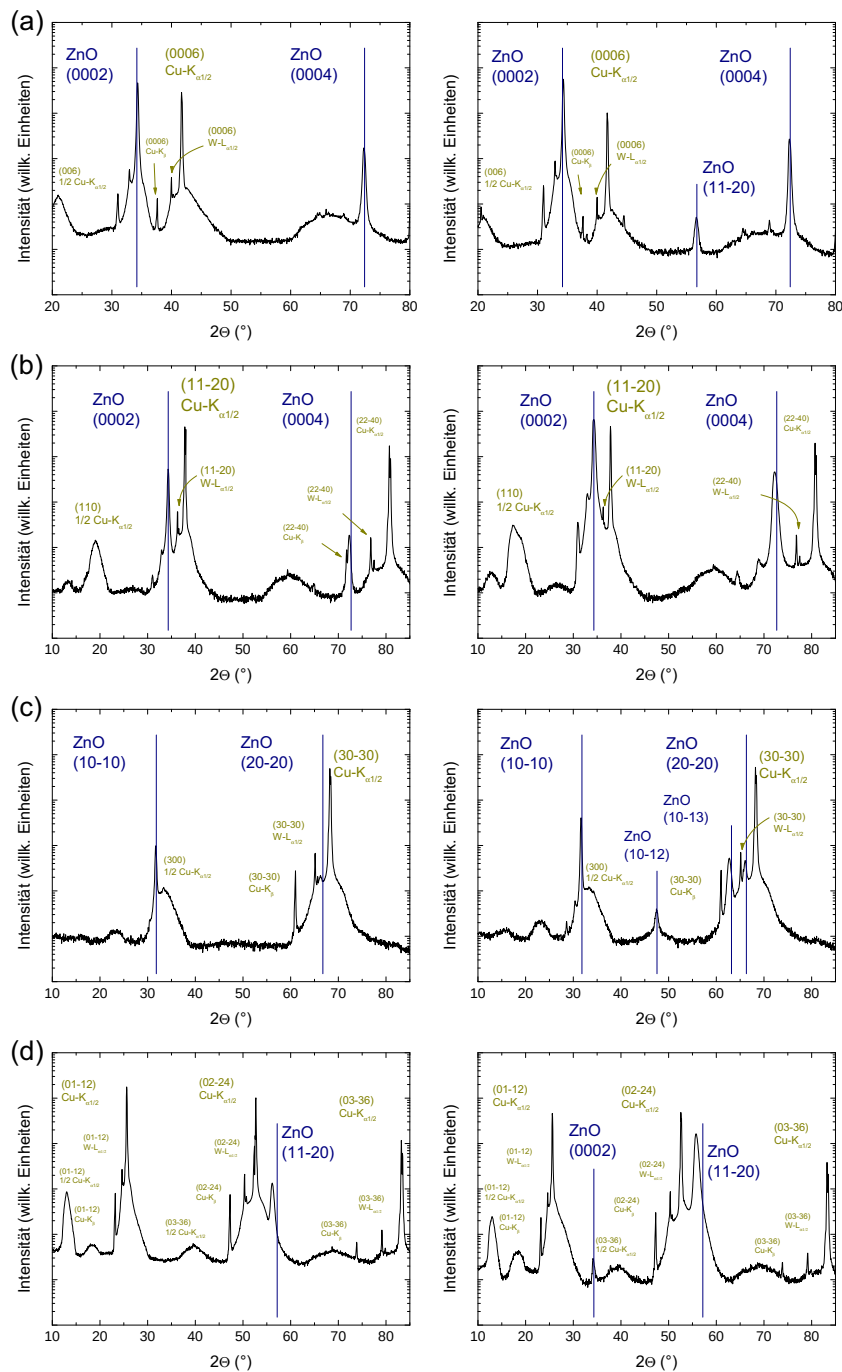


Abbildung 4.49: Θ - 2Θ -Übersichtsdiffraktogramme von Zinkoxid, deponiert auf verschiedenen Substratorientierungen. Verglichen werden sowohl Schichten auf (a) c-Saphir, (b) a-Saphir, (c) m-Saphir und (d) r-Saphir, als auch verschiedene Depositionsdauern (links=20 min, rechts=820 min). Man erkennt, dass die Vorzugsorientierung mit Ausnahme der Schicht auf a-Saphir mit zunehmender Schichtdicke verloren geht.

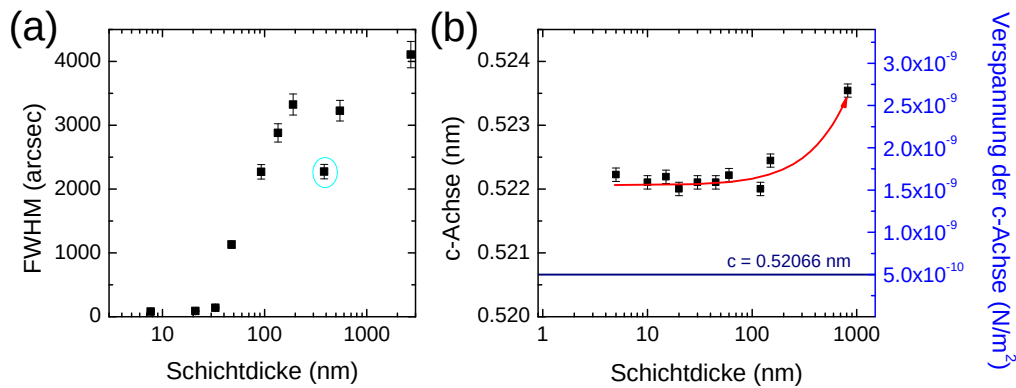


Abbildung 4.50: ω -Halbwertsbreite des (0002)-Reflexes von ZnO deponiert auf *c*-Saphir (a), sowie aus der 2Θ -Winkellage berechneter Gitterparameter *c* (b) als Funktion der Schichtdicke.

4.4.2 Zwischenfazit ZnO

Um zukünftig unterschiedliche Materialsysteme kristallin unter hohen Substrattemperaturen deponieren und kombinieren zu können, ist die Gitterfehlانpassung beziehungsweise die Orientierungsbeziehung der Materialien zueinander von entscheidender Bedeutung. Daher ist es für bestimmte Materialkombinationen unumgänglich, unterschiedliche Kristallorientierungen realisieren zu können. Umsetzung dessen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch Nutzung von Saphirsubstraten der Orientierungen (0001) (*c*-Achse), (11 $\bar{2}$ 0) (*a*-Achse), (10 $\bar{1}$ 0) (*m*-Achse) und (01 $\bar{1}$ 2) (*r*-Achse). Zinkoxid konnte auf Saphir-Substraten aller vier Orientierungen epitaktisch aufgewachsen werden. Die Orientierungsbeziehungen sowie deren schematische Darstellung sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Gerade für *m*-Saphir und *r*-Saphir zeigten sich vergleichsweise hohe Ausdehnungen der Schichtreflexe senkrecht zum Streuvektor und somit ein erhöhter Grad an Mosaizität. Diese fiel für *a*-Saphir am geringsten aus, sodass hier von einer geringen Tendenz zur Domänenbildung ausgegangen werden kann. Die ausgedehntesten Studien wurden auf *c*-Saphir durchgeführt, da dieser am kostengünstigsten und dessen Nutzung im Rahmen der übrigen Sputterprozesse und konventioneller Sputterverfahren ebenfalls am gängigsten ist. Auch hier kommt es zur Ausbildung der (0002)-Vorzugsorientierung, deren Reflexlage und -verbreiterung in Abhängigkeit von Heiztemperatur und Sauerstofffluss untersucht wurde. Dabei konnte ein optimales Schichtverhalten um 550°C ausgemacht werden, was sich in den geringsten ω -Halbwertsbreiten und den größten durchschnittlichen Korngrößen niederschlug.

Unabhängig von der Orientierung des zugrundeliegenden Substrates wurde auch hier der bisher im Rahmen dieser Arbeit als typisch geltende Verlauf der ω -Halbwertsbreiten als Funktion der Schichtdicke festgestellt. Da im Gegensatz zu kubischem MgO und NiO eine hexagonale Kristallstruktur der ZnO-Dünnschichten zugrundeliegt, zeigt der gleiche Befund, dass von einem generell geltenden Wachstumsmechanismus auszugehen ist, welcher durch die Methode der Abscheidung vorgegeben wird. Bisher waren hierfür zwei unterschiedliche Wachstumsmodi vorgeschlagen worden - Wachstum nach Volmer-Weber (nukleierende Inseln $\Rightarrow$ Schichtwachstum) beziehungsweise nach Stranski-Krastanov (homogene Schicht $\Rightarrow$ Inselwachstum). Als mögliche Ursachen wurden vertikale asymmetrische Spannungsgradienten, Änderungen in der Stöchiometrie, Koaleszenz der Kristallite, Relaxation, Aufräuhung oder eben auch der Übergang zwischen

Substrat	Orientierungsbeziehung	grafische Darstellung
<i>c</i> -Saphir	ZnO(0001) Saphir(0001) ZnO[10 $\bar{1}$ 0] Saphir[11 $\bar{2}$ 0]	
<i>a</i> -Saphir	ZnO(0001) Saphir(11 $\bar{2}$ 0) ZnO[11 $\bar{2}$ 0] Saphir[0001]	
<i>m</i> -Saphir	ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Saphir(10 $\bar{1}$ 0) ZnO[0001] Saphir[1 $\bar{2}$ 10] ZnO[1 $\bar{2}$ 10] Saphir[0001]	
<i>r</i> -Saphir	ZnO(11 $\bar{2}$ 0) Saphir(01 $\bar{1}$ 2) ZnO[1 $\bar{1}$ 02] Saphir[2 $\bar{1}$ 10]	

Tabelle 4.5: Orientierungsbeziehungen für ZnO auf diversen Saphirorientierungen.

Wachstumsmodi genannt. Schon die spannungsbedingten Ursachen sind jedoch vielfältig und nur mit XRD nicht sauber zu trennen. Lediglich für Stöchiometrieänderungen konnte festgestellt werden, dass diese den Wert der charakteristischen Übergangsdicke nicht beeinflussen.

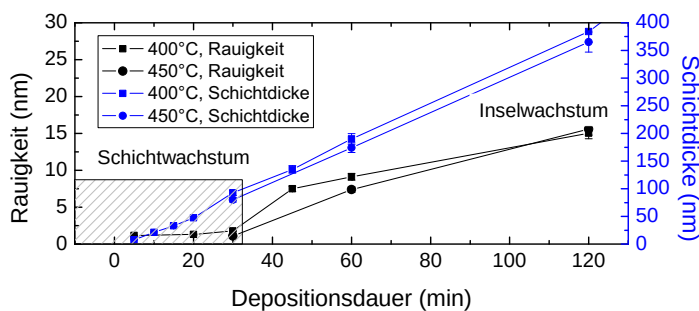


Abbildung 4.51: Oberflächliche Rauigkeit der ZnO-Dünnschichten, vermessen mittels Rasterkraftmikroskopie. Im inertialen Wachstumszeitraum scheinen sehr glatte Schichten zu entstehen, welche mit zunehmender Depositionsdauer aufrauen.

Da sich die beiden vorgeschlagenen Modi vor allem in der Oberflächenmorphologien der dünnen Schichten unterscheiden - einzelne Materialinseln gegenüber homogenen geschlossenen Schichten - wurden die Oberflächenrauigkeiten mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Abbildung 4.51 stellt die Ergebnisse für zwei Testreihen Zinkoxids auf *c*-Saphir zusammen. Sowohl die durchschnittliche Höhe, welche eine Referenzgröße des Messaufbaus darstellt, als auch die Rauigkeit der Oberfläche korrelieren für beide Probenreihen mit dem Verlauf der ω -Halbwertsbreite. So sind sehr geringe Rauigkeiten im Bereich unterhalb der charakteristischen Schichtdicke zu verzeichnen, während die Oberflächen oberhalb dieses Wertes aufrauen. Für ZnO erscheint daher das Aufweiten der Röntgenreflexe mit einem Übergang zwischen 2D- und 3D-Wachstum einherzugehen. Signifikantes Inselwachstum unterhalb der charakteristischen Schichtdicke ist unwahrscheinlich.

4.5 Titanoxid

Titandioxid in Form von Dünnschichten findet breite Anwendung in modernen Technologien. Dies liegt vor allem darin begründet, dass TiO_2 im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums keine Strahlung absorbiert und aufgrund seines hohen Brechungsindex ein großes Reflexionsvermögen besitzt. Anwendungsfelder sind optische Beschichtungen [224]-[225], Anti-beschlagschutz [226]-[231], Photokatalyse [232], kapazitive Schichten [233]-[235] sowie Gassensoren für Sauerstoff (elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes) und für Feuchte (optische Eigenschaften) [236]-[237].

Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch kein auf Titanoxid basierendes Bauteil angestrebt. Vielmehr soll hier TiO_2 in Kombination mit den eingehend behandelten Zinnoxiden betrachtet werden. Im Einzelnen lag der Fokus dabei auf folgendem Teilaspekt. Gerade eine Kombination aus SnO_2 und TiO_2 , welche beide in Rutilstruktur kristallisieren, sollte über einen weiten Kompositionsgradienten Ternäroxidbildung mittels IBSD erlauben. Eine graduelle Kombination beider Halbleiter sollte in einer Änderung der Bandlücke resultieren, welche für optische / optoelektronische Anwendungen von Interesse sein könnte (siehe hierzu Kapitel 4.8).

4.5.1 Optimierung von Titandioxid

Um zu verstehen, unter welchen Bedingungen die Titanoxidphase Rutil erhalten werden kann, soll ein kurzer Blick auf verschiedene Abscheidungsverfahren für TiO_2 gerichtet werden. So findet man literaturseitig sowohl Atmosphärendruckverfahren wie Plasmasprayverfahren (Ausgangsmaterial ist nanokristallines Titandioxid) [238], thermische Oxidation [239], Sol-Gel-Verfahren [240]-[242] und chemische Abscheidung aus der Gasphase (engl. "*atmosphere pressure chemical vapour deposition*", APCVD) [243], als auch vakuumgestützte Verfahren wie CVD und PVD. Weitere Verfahren wie die Laserpulsabscheidung oder Bogenlampenverfahren spielen eine untergeordnete Rolle. Amorphe Schichten können durch eine Wärmebehandlung zwischen 300 und 800°C in kristalline Schichten umgewandelt werden [244]-[250].

Bei der Abscheidung von Titandioxidschichten mittels DC- und Puls-Magnetronspultern kommen nur Titantargets zum Einsatz, während beim Magnetronspultern sowohl metallische Titantargets als auch hochohmige bis isolierende Titandioxidtargets verwendet werden können. Auch hier wird dem Sputtergas Argon meist etwas Sauerstoff zugesetzt, um die richtige Stöchiometrie sicherzustellen. Der Sauerstoffeinlass führt auch zu einer teilweisen bis vollständigen Oxidbedeckung des Targets. In Abhängigkeit von der Oxidbedeckung des metallischen Titantargets ergibt sich die bekannte Hysterese von Sauerstofffluss und Sauerstoffpartialdruck bzw. von Sauerstofffluss und Sputterrate aufgrund der unterschiedlichen Sputterraten von metallischen Titan und Titanoxiden [247], [251]. Der Prozess wird entweder im oxidischen Bereich (komplette Oxidbedeckung des Targets, sehr niedrige Sputterrate) oder im Übergangsbereich (nur teilweise Oxidbedeckung des Targets, Regelung der Prozessparameter notwendig, höhere Sputterraten erzielbar) durchgeführt. Die Struktur der abgeschiedenen Schichten ist dabei von mehreren Parametern abhängig. Dies sind im wesentlichen Substrattemperatur, Targetleistungsdichte, Totaldruck und Oxidbedeckung des Targets [250], [252]-[254]. Die Parameter (außer der Substrattemperatur)

sind jedoch nicht unabhängig voneinander. Auch das Substrat kann die Struktur beeinflussen [231]. Dieser Einfluss ist aber gering und nur von Bedeutung, wenn Orientierungsbeziehungen zwischen Substrat und Schicht vorliegen bzw. diese gezielt eingestellt werden. Systematische Untersuchungen zum Einfluss von Substrattemperatur und Sauerstoffanteil am Sputtergas auf die Struktur und Eigenschaften der TiO_2 -Schichten wurden von *Schiller et al.* [253] beim DC-Magnetronspinnen und von *Pawlewicz et al.* [252] beim RF-Diodensputtern durchgeführt. Ausgehend von diesen Ergebnissen und weiteren Versuchen (auch mit anderen Abscheidungsverfahren) haben *Löbl et al.* [246] ein Phasenmodell erstellt (siehe Abbildung 4.52). Das Modell erklärt die Ausbildung der Titandioxidstruktur als Funktion von Substrattemperatur und der Energie der auf das Substrat treffenden Teilchen. Andere Parameter lassen sich auf diese beiden Größen zurückführen. So führt zum Beispiel eine Erhöhung des Gesamtdruckes zu einer Verringerung der mittleren freien Weglänge und einer Erhöhung der Stoßzahl. Damit ist eine Erniedrigung der Teilchenenergie (Thermalisierung) verbunden.

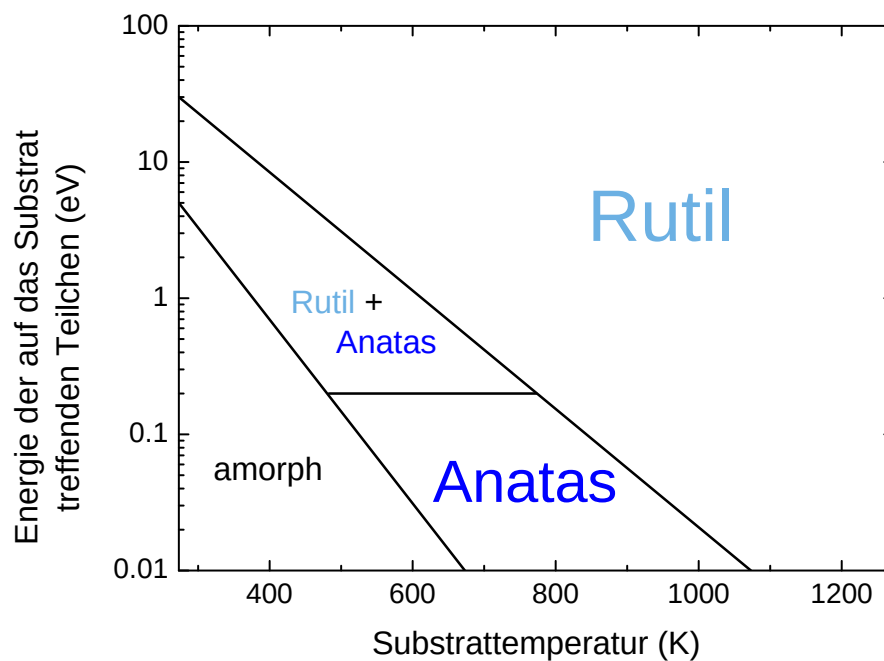


Abbildung 4.52: Phasenmodell für die Abscheidung von Titandioxidschichten nach Löbl et al. [246].

Beim Magnetronspinnen ergeben sich aus diesem Phasenmodell für die Abscheidung von kristallinen Schichten Substrattemperaturen von einigen 100°C . Die Teilchenenergie kann durch höhere Targetleistungsdichten, niedrigere Drücke und zusätzliche magnetische Führungen des Plasmas erhöht werden und somit können kristalline Schichten, insbesondere mit Rutilphase, schon bei etwa 150°C abgeschieden werden [255]-[256]. Ähnliche Tendenzen findet man auch für die Anatasphase [257]-[259].

Ziel hier war es die Rutilphase von TiO_2 zu synthetisieren, da diese in der gleichen Stöchiometrie und in der gleichen kristallinen Struktur wie Zinndioxid wächst. Hierzu wurden zunächst Gasflüsse von 2,5 sccm Argon und 10 sccm Sauerstoff gewählt. Abbildung 4.53 zeigt Diffraktogramme von Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Wie bereits bei der einleitenden Betrachtung möglicher Prozessparameter in Kapitel 4.1 angeklungen, ist die

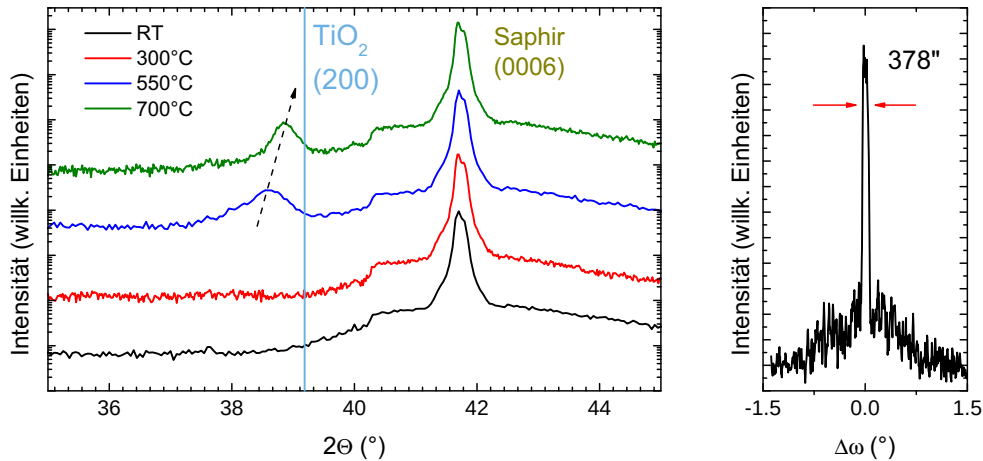


Abbildung 4.53: Röntgen-Übersichtsdiffraktogramme, gemessen an TiO_2 -Schichten, deponiert unter Variation der Substrattemperatur (links), sowie ω -Scan der 700°C -Probe (rechts).

Substrattemperatur von äußerst großer Bedeutung beim Ionenstrahlputtern, da sie den einzigen direkten Parameter der Energieeinkopplung beim Wachstum darstellt. So ist erst ab Temperaturen oberhalb 300°C eine Ausbildung des (200)-Reflexes zu beobachten. Die Position des Reflexes verschiebt mit steigender Temperatur hin zum Volumenwert des Einkristalles, wobei die gewählten Temperaturen unter oben genannten Gasflüssen zum Erreichen der Volumengitterkonstante noch nicht auszureichen scheinen. Hierbei sei angemerkt, dass auf eine gleichbleibende Schichtdicke geachtet wurde, um keine Überlagerung verschiedener Effekte zu generieren.

Eine weitere inhärente Problematik steckt in den geringen Sputterraten von TiO_2 . Wie bereits in Kapitel 4.1 beobachtet, senken sowohl die recht hohen Sauerstoffflüsse / Substrattemperaturen, als auch die Wahl eines keramischen Targets die Raten deutlich. Die aus Reflektometriemessungen bestimmte Depositionsrates beträgt demnach lediglich 0.45 nm/min . Zwar bedeutet dies eine ungeheuer gute Kontrollierbarkeit der Schichtdicke, allerdings ist dies für Dünnschichtanwendung ein deutlich zu geringer Wert, um Wirtschaftlichkeit und Qualität vereinen zu können.

Einige Methoden zur Erhöhung der Rate beziehungsweise Vermeidung der angesprochenen Problematik sollen folgen, allerdings sei der Fokus zunächst auf die generelle Tauglichkeit des Materials für die angedeuteten Anwendungsbeispiele gelegt. Abbildung 4.54 stellt hierfür sowohl die Röntgendiffraktogramme (a) als auch Raman-Spektren (b,c) zusammen. Zunächst bemerkt man, dass in beiden Teilabbildungen lediglich Reflexe beziehungsweise Moden von Titandioxid in Rutil-Struktur vorliegen, und keine der beiden anderen Modifikationen (Anatas, Brookit). Es kann demnach, gerade im Hinblick auf die Sensitivität von Raman-Spektroskopie auf kleinere Inklusionen von Fremdphasen von Phasenreinheit des gewachsenen TiO_2 ausgegangen werden. Zusätzlich erkennt man in Teilbild (a) die typischen Linien des Saphirsubstrates, wobei an dieser Stelle darauf hingewiesen werden sollte, dass für alle Schichten unterhalb einer Depositionsdauer von 120 min im Strahlengang zusätzlich zu den Beugungsspalten ein Ni-Filter Verwendung fand. Dies geschah, um die K_β -Linie des (0006)-Saphirreflexes abzuschwächen und eine mögliche Überlagerung mit schwachen TiO_2 -Signalen zu vermeiden. Entsprechend fehlen in besagten Dif-

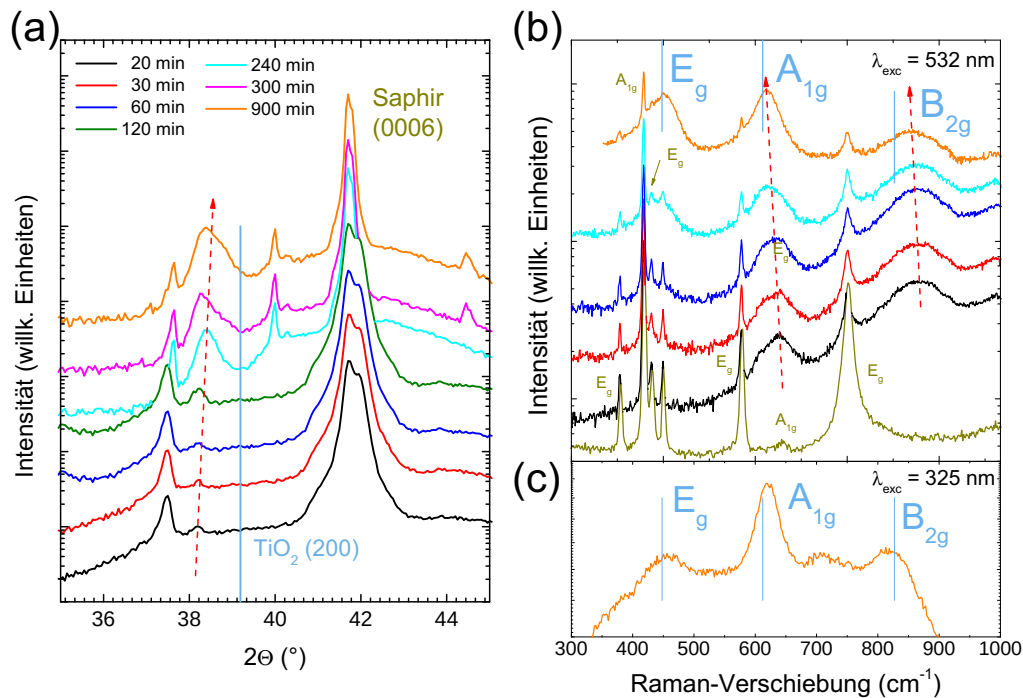


Abbildung 4.54: Röntgendiffraktogramme (a) sowie Raman-Spektren (b,c) verschieden dicker TiO₂-Schichten.

fraktogrammen auch die typischen Wolfram-Linien der Reflexe hoher Intensität. Wie es bereits für steigende Substrattemperatur der Fall war, gibt es auch mit steigender Schichtdicke eine Tendenz zur Annäherung der (200)-Reflexposition an den Literaturwert des einkristallinen Materials, so dass von einer gewissen Relaxation ausgegangen werden kann. Dies bestätigt ebenfalls der Trend der Positionen der Raman-Moden, welche ebenfalls zu den von *Porto et al.* veröffentlichten Werten für Volumenmaterial schieben. Ein Vergleich sollte hierbei allerdings vor allem anhand der A_{1g}-Mode geschehen, da die E_g-Mode um 430 – 450 cm⁻¹ auch für die dickste Schicht noch von Saphirmoden überlagert wird. Diesen störenden Einfluss kann man durch Wechsel des anregenden Lasers reduzieren, wie in Abbildung 4.54(c) anhand des Spektrums der 900 min deponierten Schicht unter Anregung mit 325 nm gezeigt.

Die Struktur der Titandioxidschicht hat Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Amorphe Schichten haben einen Brechungsindex von 2.2 bis 2.45. Enthält die Schicht die Anatasephase, liegt der Brechungsindex zwischen 2.4 und 2.5. Die Bildung der Rutilphase ist mit einem Anstieg des Brechungsindex auf 2.5 bis 2.7 verbunden [250], [256]. Die Werte der kristallinen Schichten entsprechen den Bulkwerten der jeweiligen Phasen. Neben der Bandlücke, welche zu 3.21 eV bestimmt wurde, konnte aus Messung der spektralen Transmittanz ebenfalls der Brechungsindex bestimmt werden. Dies war jedoch nur für die über mehrere Stunden deponierten Filme möglich, da andernfalls sowohl die Lage der Absorptionskante verfälscht ist, als auch nicht ausreichend Interferenzmaxima / -minima vorliegen. Nichtsdestotrotz wurden aus den Filmen ausreichender Schichtdicke mittels Transmissions- und Reflexionsmessungen die Parameter der wellenlängenabhängigen Dispersion bestimmt (siehe Abbildung 4.55). Dabei zeigt der Vergleich mit verfügbarer Literatur eine gute Übereinstimmung mit Rutil.

Abbildung 4.55: Aus den Extrema von Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmte Werte des wellenlängenabhängigen Brechungsindex im Vergleich zu Daten aus der Literatur. Entsprechend des in Tabelle 4.6 dargestellten Formalismus wurde hier die quadratische Auftragung n^2 gewählt.

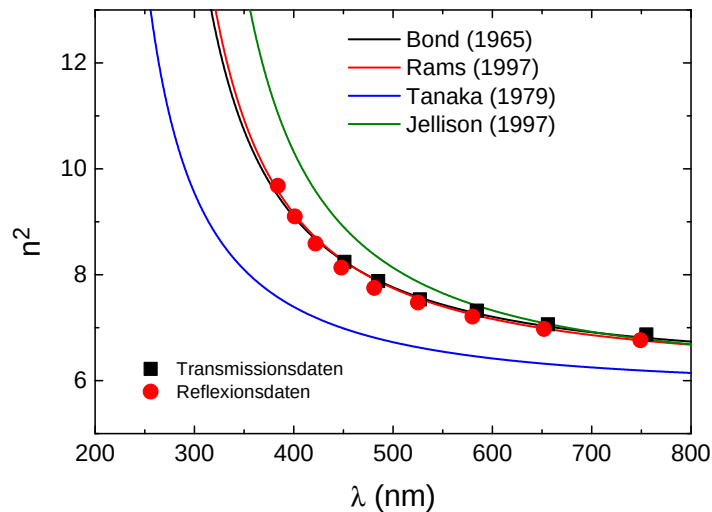


Tabelle 4.6 stellt schließlich ausgewählte Literaturdaten sowie die eigenen Simulationsergebnisse zusammen. Dabei fand eine Alternativform des Wemple-DiDomenico-Modells Anwendung, in dessen Ein-Oszillator-Modell $\hbar\omega$ die Energie der Photonen, $\langle E_o \rangle$ die gemittelte Bandlücke des Oszillators in eV sowie $\langle E_d \rangle$ die durchschnittliche Oszillatorstärke, ebenfalls in eV, beschreiben. Letztgenannter Parameter misst dabei die durchschnittliche Stärke der optischen Bandübergänge und ist über die Beziehung $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ mit physikalischen Größen verknüpft. Darin beschreiben N_c die kationische Koordinationszahl, Z_a die Anionenvalenz, N_e die effektive Anzahl an Valenzelektronen/Anionen sowie der Parameter β die Art der Verbindung ($\beta = 0.26$ für ionischen Charakter und $\beta = 0.37$ für kovalente Verbindungen).

verwendete Formel:	$n^2 = 1 + \frac{\langle E_o \rangle \cdot \langle E_d \rangle}{\langle E_o \rangle^2 - (\hbar\omega)^2}$				
WD-Parameter	Bond [260]	Rams et al. [261]	Tanaka et al. [262]	Jellison et al. [263]	diese Arbeit
$\langle E_o \rangle$ in eV	5.21	5.11	6.27	4.57	5.08
$\langle E_d \rangle$ in eV	27.25	26.35	30.29	23.00	26.49

Tabelle 4.6: Wemple-DiDomenico- oder WD-Parameter zur Anpassung der Dispersionsrelation des Brechungsindex von TiO_2 . Enthalten sind neben Literaturdaten aus [260]-[263] auch im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte.

Zunächst fällt auf, dass sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Bond [260] und Rams et al. [261] bestimmten Dispersionsrelationen ergibt. Entsprechend zeigen auch die aus Anpassung eigener Messdaten gewonnenen Fitparameter deutliche Übereinstimmung mit dortigen Werten. Vor allem die Größenordnung der gemittelten Oszillatorbandlücke $\langle E_o \rangle$ unterscheidet sich von den in Ref. [262] beziehungsweise Ref. [263] angegebenen Werten. Unterschiede sind vor allem darin zu suchen, dass sowohl Bond [260] als auch Rams et al. [261] zu Prismen verarbeitete Kristalle verwendeten und diese mittels Röntgenstrahlung beziehungsweise Laserlicht untersuchten, während der Probenursprung in Ref. [262] unerwähnt bleibt. So scheinen erstgenannte Quellen glaubwürdiger zu sein.

Nachdem die Phase des wachsenden Oxids konsistent geklärt ist, soll erneut die Problematik geringer Wachstumsraten aufgegriffen werden. Um diese zu erhöhen, stehen grundlegend mehrere Optionen zur Verfügung. Dabei sind die Wahl eines metallischen Targets, geringere Substrattemperaturen oder Erhöhung der Extraktionsspannungen im Falle der hier verwendeten IBSD-Anlage die naheliegendsten. Da TiO_2 auch mit den kleineren RIM-4-Quellen deponiert werden soll, fällt der Einsatz eines metallischen Targets aufgrund der notwendigen hohen Sauerstoffflüsse aus. Auch geringere Aufheizung des Substrathalters erscheint wenig zielführend, da dies die Kristallqualität negativ beeinflussen würde. Somit verbleibt zunächst nur die Erhöhung der positiven Hochspannung, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Primärteilchenenergie einhergeht. Die negative Hochspannung wird zur Erhaltung der Strahlfokussierung nachgeregelt. Kristallografische Ergebnisse zeigten, dass geringe Extraktionsspannungen eine amorphe Schicht zur Folge haben. Diese Tendenz ist jedoch konsistent mit den bisher gesammelten Erfahrungen an anderen Oxiden (siehe beispielhaft [22] für ZnO). Die unter höheren Primärteilchenenergien deponierten Schichten hingegen zeigen sowohl in Diffraktogrammen als auch in Raman-Spektren deutliche kristalline Signale. Dabei liefert röntgenografisch eine mittlere Spannung eine relativ gute Übereinstimmung mit den Volumenwerten der Rutilstruktur, während weitere Erhöhung der Spannung eine deutliche Verschiebung zu kleineren Winkeln ergibt. Auch vermessene Raman-Spektren bestätigen eindeutig rutil Material. Detaillierte Untersuchungen der Wachstumsorientierungen lieferten Tendenzen entsprechend denen beim Zinndioxid, sodass an dieser Stelle auf die dortigen Ausführungen verwiesen und hier auf eine umfangreiche Darstellung verzichtet werden soll.

4.5.2 Zwischenfazit Titandioxid

Zur Durchführung erster Depositionen von TiO_2 mittels IBSD musste zunächst ein brauchbares Sputtertarget hergestellt werden. Der Pressvorgang und die anschließende Temperaturbehandlung erfolgten dabei hausintern und waren dahingehend erfolgreich, dass das entstandene keramische Target bezüglich Röntgenreflexen eine deutliche Übereinstimmung mit Rutilpulver aufweist. Die Optimierung des IBSD-Prozesses für Rutil beinhaltete die Variation der technologischen Prozessparameter Heiztemperatur, Sauerstofffluss und Extraktionsspannungen. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die Kristallinität verschieden dicker Schichten gelegt. Auch wurde mittels optischer Spektroskopie und der damit vermessenen Dispersionsrelation die Ausbildung der Rutilphase überprüft und konsistent geklärt. Damit bietet sich die Voraussetzung zur Herstellung von Kompositionsgradienten mit TiO_2 .

4.6 Zinnoxide

4.6.1 Motivation

Da Zinnoxid das im Rahmen dieser Arbeit am ausführlichsten untersuchte Materialsystem darstellt, soll die Einführung detaillierter ausfallen, um einen Eindruck über die Vorteile gegenüber konkurrierenden Systemen zu erhalten. Da sich die unterschiedlichen Zinnoxid-Phasen in ihren Eigenschaften unterscheiden, ist auch die Motivation, sie zu erforschen durch unterschiedliche potentielle Anwendungen getrieben.

4.6.1.1 SnO_2

Eine Eigenschaft, welche SnO_2 zwangsläufig von anderen Materialien abgrenzt, ist die Kombination aus hoher Transparenz für Licht sichtbarer Wellenlängen und guter elektrischer Leitfähigkeit. Es gehört damit zur Klasse der transparenten oxidischen Leiter (engl. *transparent conducting oxides*, TCOs). Der am meisten Verwendung findende Halbleiter dieser Art ist **Sn-dotiertes Indiumoxid (ITO)** (Marktanteil 2012: 93%)., welcher Ladungsträgerkonzentrationen von 10^{21} cm^{-3} mit Widerständen unterhalb $10^{-5} \Omega\text{cm}$ aufweist [264]. Obwohl ITO daher insgesamt als sehr brauchbares Material gelten kann, konzentriert sich die Forschung auf die Ablösung des Materials durch andere Systeme, denn Indium ist ein beschränkt verfügbares und daher teures Element. Da es weiterhin neben der Anwendung in ITO auch in der ständig wachsenden InGaN-basierten Optoelektronik zum Einsatz kommt [265]-[269], scheint eine Suche nach Alternativen angebracht. Potentielle Kandidaten sind dabei die reinen oder dotierten Binärsysteme ZnO , SnO_2 , CdO und Ga_2O_3 sowie Vielkomponentensysteme wie beispielsweise CdIn_2O_4 oder SnZn_2O_4 [270]-[273].

Transparente leitende Schichten aus SnO_2 werden synthetisch seit über 50 Jahren hergestellt [274]. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Schichten sind recht umfangreich. So finden sich Applikationen im Bereich der Wärmereflektion in Sonnenkollektoren [275]-[276], auf Fensterscheiben [277] oder in Natriumdampf lampen [278]-[279], als Widerstandsheizer zur Enteisung von Fensterscheiben bei Flugzeugen [280] oder als transparente Elektroden in der Elektrochemie und Elektrotechnik. Die elektrische Leitfähigkeit von Zinndioxid kann dabei durch verschiedene Gase reversibel beeinflusst werden, was zu Anwendungen im Bereich der Gassensorik führt. Verschiedene Herstellungsmethoden und Dotierstoffe ermöglichen es, Zinndioxid für eine oder mehrere Gasarten zu sensibilisieren [281].

Seit den 70iger Jahren wird Zinndioxid auch für die Solarzellentechnik als Frontelektrode erforscht [281]-[284]. Besonders attraktiv ist der Einsatz von Zinndioxid zur Herstellung von materialsparenden Dünnschicht-Solarzellen. Um die Herstellungskosten zu senken, möchte man weniger reines und dadurch auch billigeres Silizium oder dünne amorphe Schichten aus Silizium bzw. Siliziumkarbid einsetzen [285]-[286]. Verwendung dieser Materialien setzt jedoch eine Herstellungstemperatur des Frontkontaktes unterhalb 500°C voraus, was sich mit SnO_2 realisieren lässt.

Eine weitere günstige Eigenschaft von Zinndioxid ist dessen Brechungsindex nahe 2, weshalb die Zinndioxidelektrode in Solarzellen gleichzeitig auch als reflexionsmindernde Schicht geeignet ist. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration von dotierten Zinndioxidschichten tritt eine Reflexion im IR-Bereich auf. Die IR-Strahlung kann in einer Solarzelle nicht in elektrische Energie umgewandelt werden, sondern bewirkt lediglich eine thermische Aufheizung der Solarzelle, welche den Wirkungsgrad herabsetzt. Im Labormaßstab wurde bei SnO_2/Si -Systemen ein Wirkungsgrad von 12.5% sowie bei SnO_2/InP -Systemen ein solcher über 14% erreicht [282],[284].

4.6.1.2 SnO

N-leitende Halbleiter besitzen allgemein hohe Elektronenbeweglichkeiten, da elektronischer Transport im Leitungsbandminimum durch räumlich ausgedehnte s -Orbitale der Metallkationen gefördert wird. Löcherbeweglichkeiten hingegen sind im Allgemeinen niedrig, da die entsprechenden Valenzbandmaxima durch lokalisierte $\text{O}2p$ -Orbitale gebildet werden. Eine mögliche Strategie zum Auffinden geeigneter p -Leiter ist demnach, ein Material zu suchen, dessen Valenzbandmaximum aus Hybridorbitalen aus $\text{O}2p$ und passenden Orbitalen benachbarter Kationen besteht. Kupfer-basierte Oxide wie CuXO_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) waren Kandidaten, da hierbei $\text{Cu}3d$ -orbitale mit $\text{O}2p$ hybridisieren. Der energetische Bereich um das Valenzbandmaximum in Zinnmonoxid schließlich besteht aus nahezu gleichen Beiträgen der Orbitale $\text{Sn}5s$, $\text{Sn}5p$ und $\text{O}2p$, während für das Maximum selbst $\text{Sn}5s$ und $\text{O}2p$ dominieren. SnO mag daher ein guter Lochleiter sein.

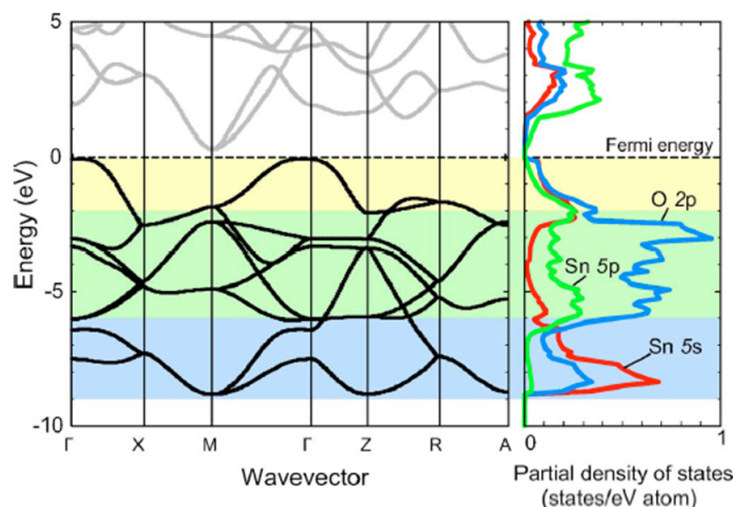


Abbildung 4.56: Bandstruktur und Zustandsdichte innerhalb der Einheitszelle von SnO . Die Energie des höchsten besetzten Bandes wurde dabei willkürlich auf Null gesetzt. Dieser Zustand liegt zwischen dem Γ - und dem M-Punkt, der niedrigste unbesetzte Zustand hingegen am M-Punkt. Die Grafik wurde aus Referenz [110] entnommen.

Dieses Defizit an guten p -Typ-Halbleitern fällt vor allem beim angestrebten Bau komplementärer Schaltkreise ins Gewicht. Oxidbasierte CMOS-Schaltkreise wurden daher oftmals unter Verwendung organischer p -Komponenten umgesetzt, die aber ihrerseits ebenfalls geringe Beweglichkeiten aufweisen. Eine Kernaufgabe ist daher weiterhin die Entdeckung eines geeigneten bipolaren oxidischen Halbleiters. Im Jahre 1997 wurde hierzu eine Arbeitshypothese von *Kawazoe et al.* formuliert [287]. Diese beinhaltete das Profil p -leitender Oxide mit großer Bandlücke und führte zur Entdeckung von Materialien wie CuAlO_2 , SnCu_2O_2 , und LaCuOX ($X = \text{S, Se, Te}$). Allen genannten Verbindungen gemein sind die inhärent eingebauten $\text{Cu}3d$ -Orbitale im $\text{O}2p$ -Niveau, welche kovalente Cu-O-Bindungen ergeben. Allerdings war für die Materialien keine n -Leitung umsetzbar. Die Ausnahme bildet hier CuInO_2 [288]. p -Leitung einfacher binärer Oxide hingegen ist selten

und stellt eine andere Herausforderung dar (Beispiel ZnO).

Stellt sich also generell die Frage, warum SnO ein geeigneter Kandidat sein sollte. Hierzu kann ein Blick auf eine Übersichtsgrafik zu Bandalignments verschiedener Verbindungen helfen, wie sie in Abbildung 4.57 zusammenstellt ist. Die dort verglichenen Energieniveaus zeigen, dass das Ionisationspotential von SnO 5.8 eV beträgt und damit vergleichbar mit Cu- und Ni-basierten Oxiden wie NiO oder CuAlO₂ ist, in denen *p*-Leitung vorliegt. Damit erklärt sich auch, warum SnO *p*-leitend herstellbar ist. Weiterhin betragen die experimentell bestimmten Bandlücken 2.7 eV (direkt) beziehungsweise 0.7 eV (indirekt). Diese Werte implizieren, dass das Leitungsbandminimum 5.1 eV unterhalb des Vakuumniveaus liegt. Dieser Wert entspricht in etwa dem von In₂O₃ (5.2 eV) oder dem von ZnO (4.1 eV) und macht *n*-Dotierung umsetzbar, während der große direkte Übergang relativ hohe Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums garantiert. Dass SnO damit grundsätzlich *p*- und *n*-leitend vorliegen kann, zeigten schließlich Hosono *et al.* in Seebeck-Messungen zu Antimon-dotiertem Zinnmonoxid [289].

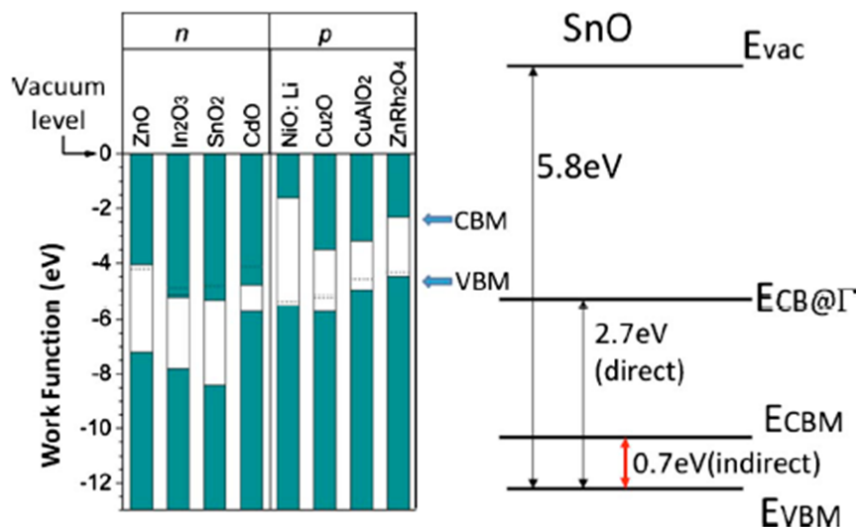


Abbildung 4.57: Bandalignment einiger *n*- und *p*-Typ Halbleiter, entnommen aus Referenz [289]. Die gepunktete Linien deutet das Fermi-Niveau an, die Energieniveaus für SnO entstammen XPS-Messungen.

4.6.2 Depositionen auf Saphir

Grundsätzlich existieren zwei stöchiometrische Zinnoxide - Zinnmonoxid SnO und Zinndioxid SnO_2 , beide in einer tetragonalen Schichtstruktur kristallisierend. Zunächst stellt sich demnach die Frage, inwieweit beide Oxide synthetisiert werden können und bei welchen Parametern mögliche strukturelle Phasenübergänge stattfinden. Durchgeführte Vorexperimente auf Glas zeigten, dass im wesentlichen Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur die entstehende Phase sowie deren Kristallinität und Morphologie bestimmen. Der Einfluss dieser Herstellungsparameter auf die Phasen in der Schicht soll in diesem Kapitel diskutiert werden. Dies soll in Wachstumsdiagrammen geschehen, in welchen die Proben anhand ihrer dominanten Phase eingeordnet wurden.

Als Referenzdiagramme seien zunächst Phasenschemata von *Muranaka* [290] und *Wind* [291] dargestellt (siehe Abbildung 4.58). Dabei unterscheiden beide Autoren zwischen Bereichen aus Sn - SnO , SnO , SnO_2 und amorphen Dünnschichten. *Wind* unterscheidet weiterhin zwischen amorphem SnO und amorphem SnO_2 .

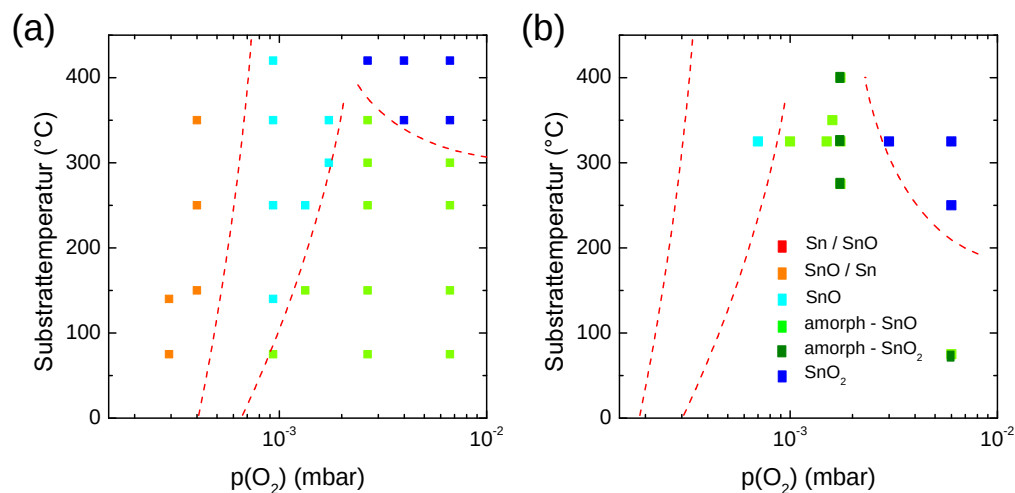


Abbildung 4.58: Phasen von Zinnoxid in Abhängigkeit von Sauerstoffmassenfluss und Heiztemperatur. Teilbild (a) stellt die qualitativen Ergebnisse von Muranaka [290] dar, während Teilbild (b) die reaktiv aufgedampften Schichten aus Referenz [291] behandelt.

Qualitativ beobachtet man den gleichen Verlauf, wobei die Datenlage aus Referenz [291] als relativ dürftig angesehen werden muss, um eine solche Aussage zu untermauern. Grundsätzlich sind jedoch die Unterschiede in beiden Phasendiagrammen gering und können durch experimentelle Parameter erklärt werden (Abstand zwischen Verdampfungsquelle und Substrat, Fehler / Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung, Wahl des Verdampfungstiegeles).

Will man die Ergebnisse auf den Prozess des Ionenstrahlsputters übertragen, so kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Parameter einer Verdampfungsquelle, wie sie in Referenz [290] zum Einsatz kam, auf eine Sputteranlage übertragbar sind. Allerdings ergeben sich einige Ansätze zur Überprüfung, inwieweit die verschiedenen Phasen von Zinnoxid überhaupt auf Saphir abzuscheiden sind. So kann generell erwartet werden, dass der höchstmögliche Sauerstoff-

fluss von 15 sccm in Kombination mit Temperaturen oberhalb 600°C immer zu Zinndioxidschichten führt. Zwar mag Reevaporation signifikant sein und damit die Depositionsrates unwirtschaftlich, aber SnO-Beträge sind nicht zu erwarten, da SnO bei derart hohen Temperaturen nicht stabil ist. Dies bedeutet im Umkehrschluss auch, dass mit erhöhter Substrattemperatur weniger Sauerstoff zugegeben werden muss, um SnO₂ herzustellen.

Weiterhin wird eine Verwendung sehr geringer Mengen an Reaktivgas beim Sputtern eines metallischen Targets in Kombination mit geringen Substrattemperaturen immer in einer Dünnschicht resultieren, welche metallisches Zinn enthält und wenig Tendenz zur Ausbildung von Zinndioxid besitzt. Dies wird allein durch die höhere Sputterrate eines Argon-lastigen Plasmas bedingt. Kann der Zinnüberschuss aufgrund der geringen Oberflächentemperatur des Substrates nicht durch Abdampfen abgebaut werden, muss die Dünnschicht ebenfalls Zinnüberschuss bishin zu metallischen Inklusionen aufweisen.

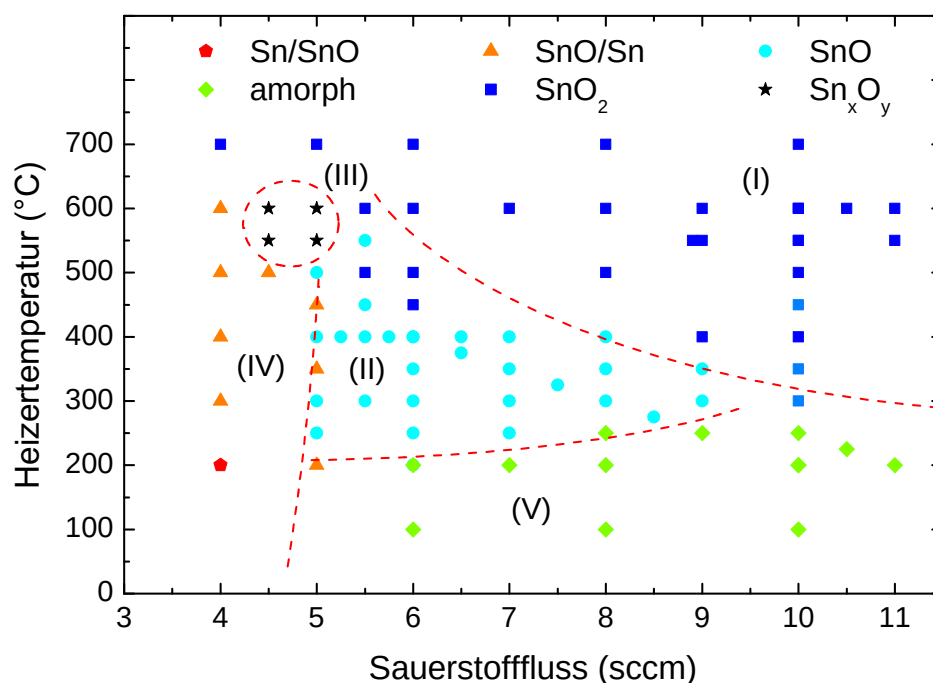


Abbildung 4.59: Abhängigkeit der sich ausbildenden Zinnoxidphase von beteiligtem Sauerstofffluss und angelegter Heizertemperatur. Die Zuordnung der Phasen erfolgte hier über die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, wobei jede vermessene Probe durch einen Punkt mit der der dominierenden Phase zugeordneten Farbe repräsentiert wird.

Nimmt man nun *c*-Saphir als Substrat zur Hand und führt Depositionsprozesse unter Variation der genannten Parameter Heizertemperatur T und Sauerstofffluss f_O durch, so erhält man ein analog zu Abbildung 4.58 aufgebautes Phasenschema. Dieses ist in Abbildung 4.59 dargestellt und beinhaltet Dünnschichten, welche in anderen Prozessparametern wie Argonfluss (5 sccm), Hochfrequenzleistung (230 W) und Extraktionsspannungen (2400/400 V) übereinstimmen. Jedes Symbol steht hierbei für eine individuelle Probe, die römischen Ziffern (I) bis (V) für verschiedene Wachstumsbereiche. Die gestrichelten Linien sollen lediglich als Leitlinien für das Auge des Betrachters dienen. Die Bereiche unterscheiden im Einzelnen (I) SnO₂, (II) SnO, (III) intermediäres

Sn_xO_y , (IV) Sn/SnO und (V) amorphes Zinnoxid. Diese Unterteilung geschah auf Basis röntgenografischer Untersuchungen. Grundsätzlich fällt zunächst der starke Einfluss der Substrattemperatur auf. So scheint es, dass eine minimale Heizertemperatur angelegt werden muss, um überhaupt kristallines Material zu erzeugen. Dies ist insofern zu erwarten, da die Ionenstrahlanlage keinen direkten Kontakt zwischen wachsender Schicht und Plasma bereitstellt und damit kein unabsichtliches Heizen über diesen Plasmakontakt erfolgt. Thermische Energie, um Temperaturen um 200°C zu erreichen, wie sie in konventionellen Anlagen als ungeheizt gelten, muss daher im Falle der IBSD zugeführt werden. Bezüglich des Sauerstoffflusses ergibt sich das erwartete Bild. So liegt bei geringem Fluss des Reaktivgases ein Gemisch aus SnO und metallischen Inklusionen vor, während hohe Sauerstoffflüsse die Bildung von SnO_2 fördern. Beispielhafte Röntgendiffraktogramme aller Wachstumsbereiche können Abbildung 4.60 entnommen werden.

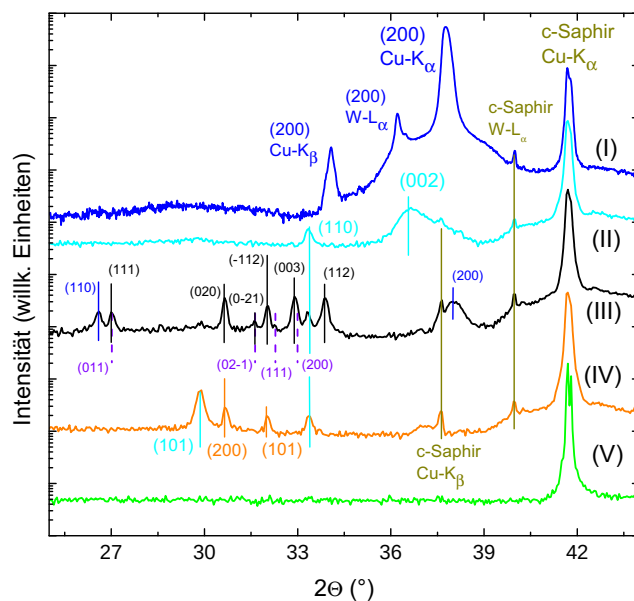


Abbildung 4.60: Röntgendiffraktogramme abgeschiedener Dünnschichten, repräsentativ für die Wachstumsbereiche (I) SnO_2 , (II) SnO , (III) Sn_xO_y , (IV) Sn/SnO und (V) amorphes Zinnoxid. Reflexe zusätzlich emittierter Wolfram- L_α -Röntgenstrahlung sind entsprechend markiert. Diese Linien deuten darauf hin, dass Wolfram innerhalb der Röntgenröhre aus der Kathode auf der Anode abgeschieden wurde und stellt einen Alterungseffekt der verwendeten Röhre dar.

Bei hohen Sauerstoffflüssen (9 – 11 sccm) und Heizertemperaturen oberhalb 300°C bestehen die abgeschiedenen Dünnschichten nahezu vollständig aus SnO_2 in Rutil-Struktur. Dieser Bereich weitet sich für höhere Temperaturen zu kleineren Flüssen und für höhere Flüsse zu geringeren Temperaturen aus. Steigert man demnach den Sauerstofffluss weiter bis auf Massenflüsse um 14 sccm oder höher (hier nicht gezeigt), so kann bereits für $T_{\text{heiz}} = 100^\circ\text{C}$ Zinndioxid erhalten werden. Abbildung 4.60(I) stellt das Diffraktogramm einer solchen Probe dar, Abbildung 4.61(I) die zugehörige Aufnahme der Morphologie. Dieser Film ist etwa 400 nm dick und wurde bei $T_{\text{heiz}} = 550^\circ\text{C}$ und $f_O = 15$ sccm abgeschieden. Neben den Substratreflexen zeichnet sich das Diffraktogramm nur durch (100)-orientierte SnO_2 -Kristallite aus. Der Reflex um 34° stammt dabei von den gleichen Kristalliten, angeregt mit Cu-K_β -Strahlung. Ein Beitrag (101)-orientierter Kristallite, deren Reflex auch im gleichen 2θ -Bereich zu liegen käme, konnte durch Polfigurmessungen ausgeschlossen werden. Die resultierende Schicht ist weiterhin extrem dicht und besitzt eine glatte Oberfläche. Unterhalb der gewählten Temperatur nimmt die Linienbreite der Reflexe in ω zu und auch der transparente Farbeindruck bekommt einen gelblichen Anteil. Beides kann als Indiz geringerer Schichtqualität gewertet werden.

Im Sauerstoffflussbereich zwischen 5 sccm und 8 sccm sowie Temperaturen 300 – 450°C konnte phasenreines α -SnO hergestellt werden. Abbildung 4.60(II) stellt das Diffraktogramm, Abbildung 4.61(II) die zugehörige Aufnahme der Morphologie einer etwa 500 nm dicken Schicht dar. Sauerstofffluss und Heizertemperatur betrugen hier $f_O = 7$ sccm beziehungsweise $T_{\text{heiz}} = 350^\circ\text{C}$. Im Übersichtdiffraktogramm waren zwei Reflexe nachweisbar, ein dominierender Reflex der (002)-Ebene und ein kleinerer (110)-Reflex. Auch die Morphologie des Films unterschied sich signifikant vom SnO_2 . So konnten hier deutlich definierte Kristallite unterschieden werden, welche Durchmesser um 200 nm aufwiesen und zumeist aus einer schichtartigen Struktur bestanden. Allerdings fehlte ein Nachweis des für Pulverdiffraktogramme dominanten (101)-Reflexes. Es ist daher davon auszugehen, dass *c*-Saphir ein Wachstum entlang der Orientierungen (002) und (110) fördert.

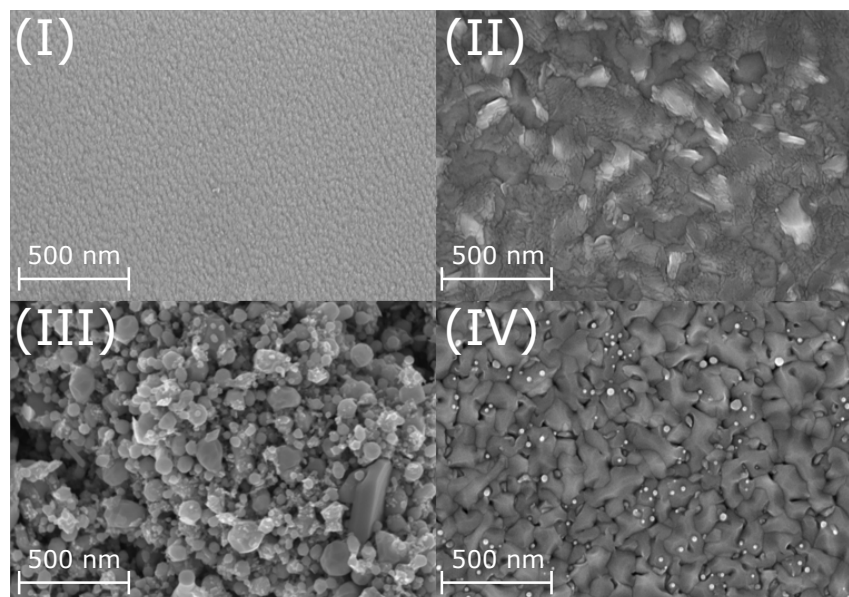


Abbildung 4.61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen abgeschiedener Dünnschichten, repräsentativ für die Wachstumsbereiche (I) SnO_2 , (II) SnO , (III) Sn_xO_y und (IV) Sn/SnO .

Innerhalb eines sehr eingeschränkten Parameterraumes ($\approx 4.5 - 5.5$ sccm, $\approx 500 - 600^\circ\text{C}$) erschienen im Diffraktogramm eine Vielzahl Reflexe, welche weder SnO noch SnO_2 zugeordnet werden können. Dies impliziert die Bildung einer intermediären Phase, was mittels ionenstrahlgestützter Prozesse noch nicht beobachtet wurde. Allerdings finden sich Berichte über Resultate thermischer Oxidationsexperimente der stabilen Zinnoxidphasen, welche ähnliche Signalbeträge lieferten. Exemplarisch sei an dieser Stelle Referenz [292] erwähnt. Erstmals erwähnt wurde eine solche Phase durch Lawson [85], ebenfalls in Oxidationsexperimenten zu SnO . Auf diesen nichtstöchiometrischen Phasen des Zinn-Sauerstoff-Systems finden sich vermehrt theoretische Studien zu Stabilität und Bestimmung der strukturellen, elektronischen und optischen Parameter [293]. So sollte beispielsweise eine Struktur Sn_3O_4 eine optische Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Exemplarisch für die hier deponierten Dünnschichten wurde eine bei $f_O = 5.5$ sccm und $T_{\text{heiz}} = 500^\circ\text{C}$ deponierte Probe röntgenografisch und morphologisch charakterisiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.60(II) und Abbildung 4.61(II) gezeigt. Gemäß Lawson wurde das Diffraktogramm auf Basis einer triklinen Sn_3O_4 -Kristallstruktur indiziert [85],

wobei zusätzlich auftretende Reflexe restlichen SnO-Kristalliten zugeordnet werden könnten. Allerdings könnte auch eine Indizierung gemäß einer von *Murken und Trömel* vorgeschlagenen triklinen Sn_2O_3 -Kristallstruktur durchgeführt werden [86]. Abbildung 4.60 beinhaltet daher beide Indizierungen. Durchgezogene Linien gehören dabei zu Referenz [85], während die gestrichelten Linien Referenz [86] entsprechen. Eine erste Betrachtung lässt die Struktur von *Lawson* und damit Sn_3O_4 wahrscheinlicher erscheinen. Allerdings kann dies hier nicht als gesichert gelten und soll in Kapitel 4.6.2.3 nochmals aufgegriffen werden. Die Oberflächenmorphologie ist gegenüber SnO und SnO_2 deutlich aufgeraut und zeigt eine Vielzahl unterschiedlich großer und unterschiedlich geformter Kristallite. Dies mag die diffuse Streuung von Licht und den milchigen, grau-braunen Farbeindruck erklären.

Als eine alternative Messmethode zur Unterscheidung der Zinnoxidphasen wurde auf Raman-Spektroskopie zurückgegriffen. Hierbei sollte herausgestellt werden, dass dies für Zinnoxide eine gängige Methodik ist und auch mögliche Zwischenphasen nachgewiesen werden können [105]. So sind auch die Moden der bekannten Phasen SnO und SnO_2 bekannt und zugewiesen [105]. SnO_2 in Rutil-Struktur (Raumgruppe D_{4h}^{14}) besitzt durch seine zwei SnO_2 -Einheiten in der Einheitszelle 3 akustische und 15 optische Schwingungsmoden in der ersten Brillouin-Zone. Davon sind jedoch nur A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} und die doppelt entartete E_g -Mode Raman-aktiv. Das in Abbildung 4.62(I) illustrierte Spektrum ist für Depositionen auf Saphir repräsentativ. Neben den dominanten Signalen des Substrates war die Raman-Intensität am stärksten für die A_{1g} -Mode bei etwa 639 cm^{-1} ausgeprägt, gefolgt von der E_g -Mode um 480 cm^{-1} . B_{1g} und B_{2g} , erwartet um 100 cm^{-1} beziehungsweise 782 cm^{-1} , konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Während erstgenannte durch den Filter des Raman-Spektrometers abgeschnitten wird, überlagert ein Saphir-Signal die zweite Mode. Allerdings traten zusätzliche Signale um 269 cm^{-1} beziehungsweise 312 cm^{-1} auf. Ein möglicher Ursprung sind die *TO*- oder *LO*-Komponenten der ansonsten Raman-inaktiven E_u -Mode, welche durch Symmetriereduktion aktiviert wurden [294]. Alternativ könnten die Signale auch Zwei-Phononen-Prozessen entstammen.

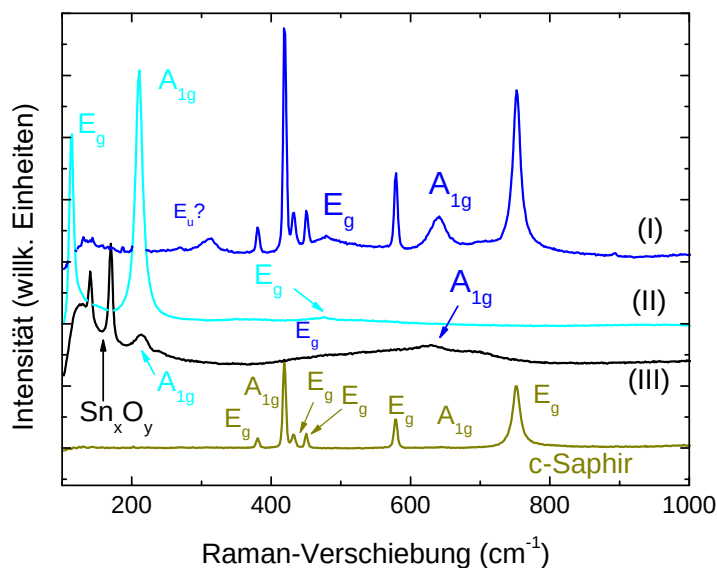


Abbildung 4.62: Raman-Spektren repräsentativer Dünnschichten für die Wachstumsbereiche (I) SnO_2 , (II) SnO und (III) Sn_xO_y im Vergleich zum Substratspektrum.

Für SnO liegen die Raman-aktiven Moden A_{1g} , B_{1g} und zweimal E_g bei 211 cm^{-1} [91, 105], 115 cm^{-1} [105] sowie 143 cm^{-1} und 494 cm^{-1} [91]. Ein typisches Spektrum IBSD-deponierter Dünnschichten zeigt Abbildung 4.62(II). In Übereinstimmung mit dieser Literatur konnten im Spektrum die Moden E_g und A_{1g} bei 115 cm^{-1} beziehungsweise 210 cm^{-1} klar unterschieden und zugeordnet werden. Die zusätzlich erwarteten Moden B_{1g} und E_g sind grundsätzlich intensitätsschwächer, sodass das schwache Signal um 475 cm^{-1} womöglich der zweiten E_g -Mode entstammt [91].

Phononenmoden, welche weder SnO noch SnO₂ zugeordnet werden konnten, traten beispielsweise in bereits erwähnten Oxidationsexperimenten auf und wurden als Nachweis intermediärer Phasen wie Sn₂O₃ oder Sn₃O₄ herangezogen [105, 292]. Besagte Signale traten dabei um 145 cm^{-1} und um 170 cm^{-1} auf, wobei bisher keine Modenzuordnung bezüglich Symmetrie möglich war. Dies soll in Kapitel 4.6.2.3 wieder aufgegriffen werden. Ein typisches Raman-Spektrum einer solchen, mittels IBSD prozessierten Dünnschicht ($f_O = 5.5\text{ sccm}$ beziehungsweise $T_{\text{heiz}} = 500^\circ\text{C}$) kann Abbildung 4.62(III) entnommen werden. Dabei sind zwei schmale Moden zu erkennen, welche mit Sn_xO_y bezeichnet den Signalen aus Referenz [292] entsprechen. Zusätzliche Spuren von Moden um 120 cm^{-1} und 213 cm^{-1} sowie um 479 cm^{-1} und 631 cm^{-1} können auf Inklusionen von SnO in Litharge-Struktur und SnO₂ in Rutil-Struktur zurückgeführt werden.

Es kann festgehalten werden, dass es im Massenflussbereich $f_O = 4 - 15\text{ sccm}$ bei gleichzeitiger Variation der Heiztemperatur zwischen 100°C und 600°C mittels Ionenstrahlsputterdeposition möglich ist, die kristalline Phase der abgeschiedenen Dünnschichten zu modifizieren und reproduzierbar einzustellen. Dabei konnte ein Wachstumsfenster für Zinnmonoxid definiert werden, und auch die direkte Herstellung intermediären Zinnoxids scheint möglich. Inwieweit die einzelnen Parameter oder auch zusätzliche Parameter wie Argonfluss, Hochfrequenzleistung und Extraktionsspannungen die Stöchiometrie verändern, soll anhand von Depositionsserien der einzelnen Phasen auf *c*-Saphir näher beleuchtet werden. Dies ist Aufgabe der Unterkapitel 4.6.2.1 bis 4.6.2.3.

4.6.2.1 SnO₂ - Optimierung

Zwecks Betrachtung der einzelnen Phasen des Zinn-Sauerstoff-Systems soll der Fokus zunächst auf der höchsten Oxidationsstufe liegen - Zinndioxid, SnO₂. Eine Optimierung dieser Phase sollte erwartungsgemäß am einfachsten zu realisieren sein, da Zugabe hoher Mengen an Sauerstoff zum Gasgemisch der Ionenquelle zwangsläufig zur Bildung der höchsten Oxidationsstufe führen muss. Dies bestätigte bereits das eingangs erläuterte Phasenschema aus Abbildung 4.59. Neben der Ausbildung von SnO₂ durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes führte auch eine Temperaturerhöhung zur präferentiellen SnO₂-Bildung. Grund hierfür ist die Metastabilität von SnO und dessen Disproportionierung oberhalb kritischer Temperaturwerte. Weiterhin war die Tendenz zu beobachten, dass eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Restgas im Rezipienten die zur Ausbildung von Kristallinität notwendige Temperatur senkte. Als Faustregel kann man demnach festhalten, dass hohe Temperaturen in Kombination mit hohen Sauerstoffflüssen immer in Abscheidung von Zinnoxiden der Form SnO₂ resultieren werden. Gibt man einen ausreichenden O₂-beziehungsweise Ar-Fluss vor, hier 15.5 sccm und 2.5 sccm , und variiert die Substrattemperatur, dann findet man einen Temperaturwert, bei dem die Stöchiometrie wie auch die Kristallqualität der SnO₂-Dünnschicht optimal sind. Im vorliegenden Fall entspricht dies $T_{\text{Heiz}} = 550^\circ\text{C}$.

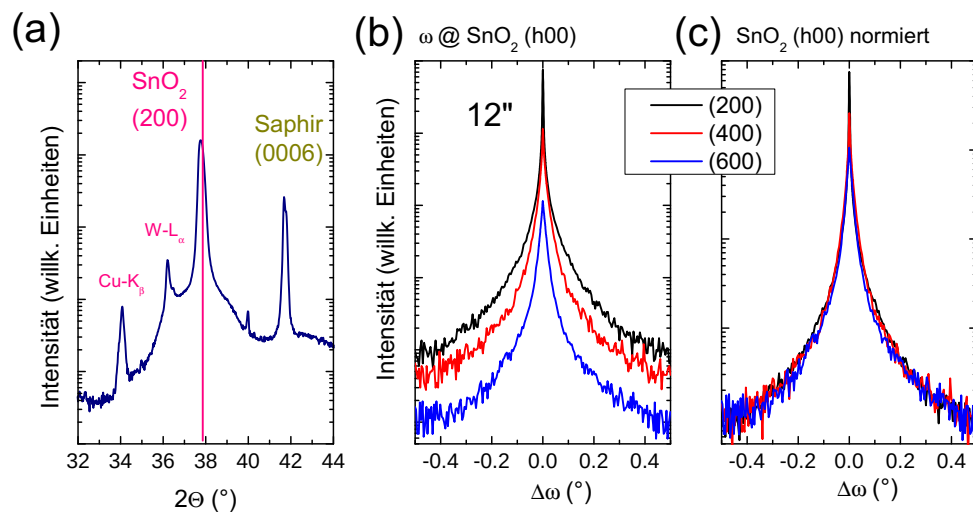


Abbildung 4.63: Röntgendiffraktogramm einer optimierten SnO_2 -Probe im 2Θ -Winkelbereich zwischen 32° und 44° (a) sowie Rocking-Kurven der Reflexe ($h00$) ebendieser Probe, hier vermessen mit hochauflösender XRD (b). Die Halbwertsbreite beträgt hier lediglich 12 Bogensekunden und zeigt auch für höhere Reflexordnungen keine signifikante Aufweitung (c).

Abbildung 4.63 zeigt sowohl das Übersichtsdiagramm als auch Rocking-Kurven einer solchen Probe. Da 80 Bogensekunden der Auflösungsgrenze des in Gießen genutzten Diffraktometers entsprechen, wurden von Dr. Bläsing an der Otto-von-Guericke Universität zu Magdeburg die dargestellten hochauflösenden Messungen durchgeführt. Dabei sind sowohl der (200)-Reflex, als auch dessen höhere Ordnungen (400) und (600) illustriert - in Teilbild (b) wie vermessen, in Teilbild (c) auf das Untergrundsignal normiert. Die FWHM des Korrelationspeaks sind wohl kleiner als $12''$, für gesputterte Proben ein sehr geringer Wert, und auch die Intensität fällt relativ langsam, sodass von geringer Unordnung ausgegangen werden kann. Gerade durch die Normierung fällt auf, dass sich eine gleichbleibende Form und Winkelbreite des diffusen Streubeitrags unabhängig von der Ordnung der Streuung ergibt. Ein derartiges Verhalten nennt man hochkorreliert. Obwohl man die Ursache für diffuse Streuung genauer mittels TEM ermitteln müsste, legen die Ergebnisse nahe, den Ursprung in Verkipfung zu suchen.

Abbildung 4.63(a) zeigt weiterhin, dass in Wachstumsrichtung ein homogenes Verspannungsprofil bestehen muss. Dies erkennt man anhand des asymmetrischen Untergrundsignals, welches für höhere Winkel eine höhere Intensität aufweist. Inwieweit ebenfalls ein Verspannungsprofil innerhalb der Wachstumsebene vorliegt, könnten tiefenabhängige Messungen unter streifendem Einfall (engl. "depth-sensitive grazing incidence diffraction", GIID) zeigen.

Die Substrattemperatur ist nicht der einzige Parameter, welcher einen direkten Einfluss auf die Kristallinität der Dünnschichten hat. Eine zusätzliche Optimierung ist über die Hochfrequenzleistung und die Extraktionsspannungen möglich. Dies wurde durchgeführt, wird hier aber nicht weiter ausgeführt. Die Wahl geeigneter Prozessparameter während des Sputtervorganges optimierte die Kristallqualität bis auf Halbwertsbreiten, wie sie selbst in epitaktischen Prozessen nicht berichtet wurden.

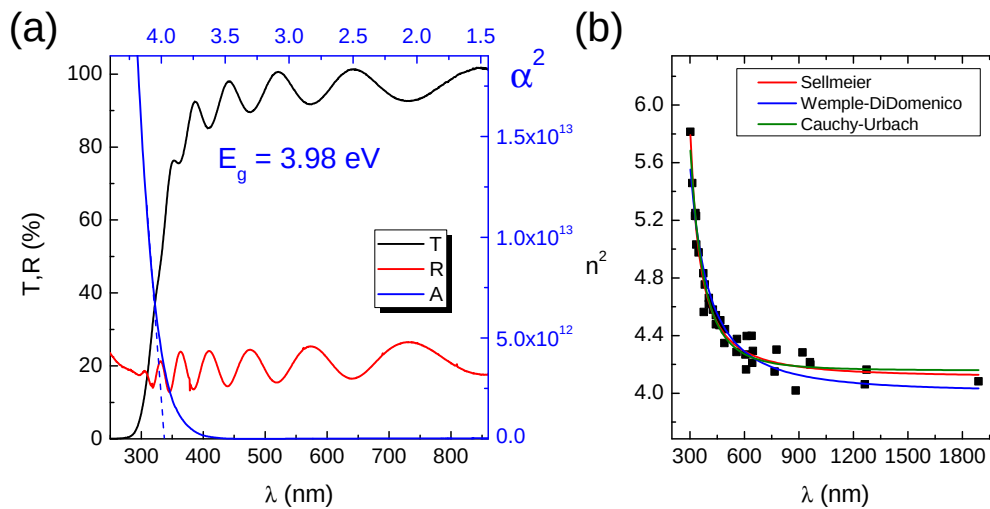


Abbildung 4.64: Beispielhafte Zusammenstellung von Transmittanz, Reflektanz und Absorbanz einer Zinndioxidschicht (a) sowie aus den Extrema bestimmte Werte des wellenlängenabhängigen Brechungsindex (b).

Die derart optimierten Dünnschichten wurden zur Bestimmung der optischen Parameter verwendet. Abbildung 4.64 stellt exemplarisch Transmittanz, Reflektanz und Absorbanz einer Zinndioxidschicht (a) sowie den aus den Extrema bestimmten wellenlängenabhängigen Brechungsindex (b) einer Dickenserie dieses Materials dar. Die Messpunkte wurden dabei sowohl nach dem Modell von Sellmeier, als auch nach den Modellen von Wemple-DiDomenico und Cauchy-Urbach angepasst. Die leichte Streuung der Messpunkte im Bereich um 900 nm sorgt dafür, dass nicht alle Anpassungskurven exakt den Verlauf beschreiben. So sind die erhaltenen Parameter, welche Tabelle 4.11 zusammenfasst, ebenfalls in diesem Zusammenhang zu sehen. Zur Anpassung aller SnO₂-Dünnschichten im Rahmen dieser Arbeit wurde schließlich auf den Ansatz nach Wemple-DiDomenico zurückgegriffen, welcher zwar im Bereich hoher Wellenzahlen von den beiden anderen Modellen abweicht, jedoch sowohl hier als auch für SnO eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten zeigte. Dies verbesserte weiterhin die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben und Oxide untereinander.

verwendete Formel:	$n^2 = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2}$	$n^2 = 1 + \frac{\lambda^2}{B\lambda^2 - A}$	$n^2 = \left(A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}\right)^2$
Parameter			
A	3.206	10394.057	2.039
B	0.907	0.333	2932.758
C	59224.887	-	$2.608 \cdot 10^9$

Tabelle 4.7: Sellmeier-Parameter zur Anpassung der Dispersionsrelation des Brechungsindex von SnO₂. Enthalten sind die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte nach den Modellen von Sellmeier, Wemple-DiDomenico und Cauchy-Urbach.

Nach Festlegung der optischen Konstanten konnten die Dicken der Schichten bestimmt werden, welche zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten nach dem Lambert-Beer-Gesetz notwendig

sind. Mit Erhöhung der Substrattemperatur gehen eine optische Aufhellung der Dünnschichten sowie eine vergrößerte optische Bandlücke einher. Die steigende kristalline Qualität der abgechiedenen Dünnschichten wird demnach auch durch eine erhöhte Transparenz begleitet.

4.6.2.1.1 Schichtdicke

Im Rahmen der Optimierung von SnO_2 sei ein gesondertes Augenmerk auf den Einfluss der Schichtdicke gelegt. Im Gegensatz zur Deposition auf Kalk-Natron-Glas konnte für die SnO_2 -Dünnschichten auf Saphir kein Einfluss der Schichtdicke auf die Vorzugsorientierung festgestellt werden. Alle Proben blieben (200)-vorzugsorientiert, allerdings ist dieser Reflex selbst abhängig von der Schichtdicke und verschiebt mit steigender Ausdehnung der Dünnschicht in Wachstumsrichtung zu kleineren Winkeln. Abbildung 4.65 stellt dieses Verhalten exemplarisch für bei $f_{\text{Ar}} = 2.5 \text{ sccm}$, $f_{\text{O}} = 15.5 \text{ sccm}$ und $T_{\text{heiz}} = 550^\circ\text{C}$ deponiertes SnO_2 dar. Während die dünnste Schicht noch einen Reflex bei $2\Theta = 37.95^\circ$ aufweist, ist dieser für die einstündig prozessierte Probe auf $2\Theta = 37.27^\circ$ verschoben.

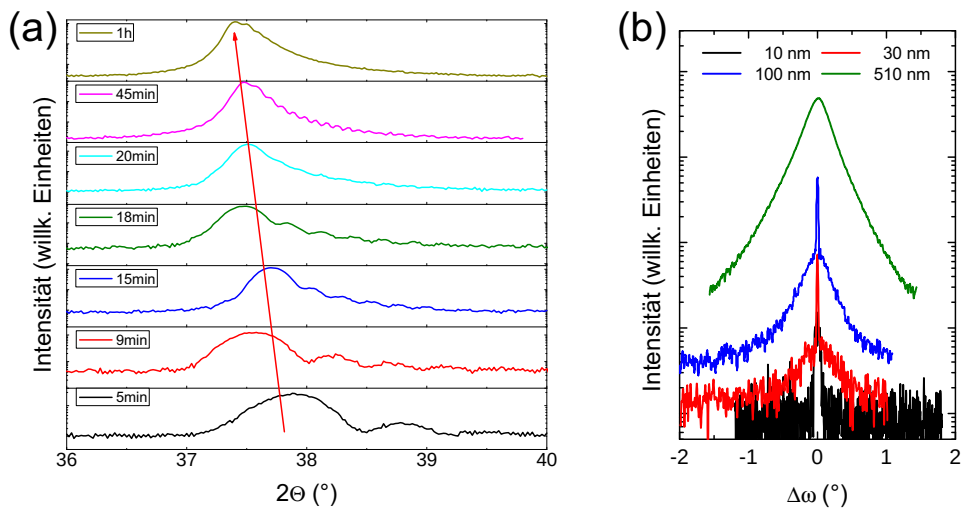


Abbildung 4.65: Röntgendiffraktogramme des (200)-Reflexes von Zinndioxid, deponiert bei $f_{\text{Ar}} = 2.5 \text{ sccm}$, $f_{\text{O}} = 15.5 \text{ sccm}$ und $T_{\text{Heiz}} = 550^\circ\text{C}$ (a) sowie dessen Rocking-Kurven (b) in Abhängigkeit von der Depositionsdauer. Es ergibt sich eine eindeutige Verschiebung der Winkellage zu kleineren Winkeln und damit eine zunehmende Aufweitung der Einheitszelle. Dies steht im Widerspruch zur erwarteten Relaxation für dickere Schichten, ist aber für verschiedenste Parametersätze reproduzierbar.

Das Verhalten ist unabhängig von den exakten Prozessparametern und damit von einer bestimmten Stöchiometrie. Es lässt sich durch eine zunehmende tensile Verspannung in Wachstumsrichtung erklären. Inwieweit sich auch die Gitterparameter innerhalb der Wachstumsebene verändern, müssen Vermessungen mittels Vierkreis-XRD zeigen, welche im Rahmen der folgenden Unterkapitel eingehend behandelt werden sollen.

Betrachtet man das Übersichtsdiffraktogramm genauer, stellt man fest, dass sich die Annahme eines Verspannungsprofils in Wachstumsrichtung bestätigt. So weist das dort beobachtete asymmetrische Untergrundsignal deutliche Interferenzen auf, welche für höhere Beugungswinkel eindeutig höhere Intensitäten aufweisen. Gerade diese sogenannten Pendellösungen sind es, welche

ein sehr homogenes Wachstum der Dünnschicht auf dem verwendeten Substrat belegen. Aufgrund der relativ geringen Depositionsraten ist dies nicht verwunderlich und bestätigt die nahezu strukturlos wirkenden REM- beziehungsweise AFM-Aufnahmen.

In Teilbild (b) sind die Rocking-Kurven der (200)-Reflexe zusammengestellt. Deren Farbskalierung und Stapelreihenfolge entspricht dabei denen der Übersichtsdiffraktogramme. Man bemerkt, dass sich der Reflex um $\Delta\omega = 0$ mit steigender Schichtdicke eindeutig verändert. Besteht er für Dicken einiger Nanometer lediglich aus einem sehr schmalen Maximum, so wird dieses mit zunehmender Schichtdicke in Wachstumsrichtung mehr und mehr von einem weiteren, deutlich breiteren Maximum überlagert. Für Schichtdicken einiger hundert Nanometer schließlich ist nur noch dieses breite Maximum zu erkennen. Derartige Streumuster sind literaturseitig bekannt und wurden gerade für epitaktische Systeme diskutiert, um Kenntnisse über Verkippungen oder Korrelationslängen zu gewinnen [295]. Die Art der Beugungsmuster wurde dabei durch lang- beziehungsweise kurzreichweitige Ordnungen im behandelten Materialsystem erklärt. Das breite, diffuse Maximum kann seinen Ursprung dabei entweder in einer gewissen Auffächerung der Wachstumsachse (Verkippung), kleiner Korrelationslängen innerhalb der Wachstumsebene (stark gefördertes kolumnares Wachstum) oder einer Kombination beider Einflüsse haben. Sind nur die kleinen Korrelationslängen verantwortlich, sollte die Winkelbreite des diffusen Signalbeitrages mit höheren Streuordnungen abnehmen. Abbildung 4.63 zeigte jedoch bereits, dass dies nicht der Fall ist. Allerdings zeigten Bruchkantenaufnahmen, dass innerhalb der Ebene durchaus kleine Korrelationslängen vorherrschen. Es ist daher von einer Kombination beider Effekte auszugehen. Für eine allgemeine Behandlung solcher Problematiken sei an dieser Stelle auf die Referenzen [296] und [297] verwiesen. Gerade in erstgenannter Quelle wird betont, dass die Beugung an Oberflächen / Materialübergängen mit korrelierten Höhenfluktuationen immer aus zwei Beiträgen besteht: Einer scharfen Komponente und einem diffusen Untergrund.

Von einem perfekt orientierten Kristall kann dann gesprochen werden, wenn die Oberflächennormale (Bezugsrichtung des Substrates) und die Netzebenennormale (kristallographische Richtung) parallel zueinander stehen. Die mögliche Abweichung des Maximums der Rocking-Kurve vom theoretischen Wert der Netzebene ist der sogenannte Fehlorientierungswinkel. Abbildung 4.65(b) zeigt, dass der Anteil leicht verkippter Kristallite mit steigender Schichtdicke steigt - die Orientierungsgenauigkeit geht verloren. Es muss demnach ein Mechanismus vorliegen, welcher für dickere Schichten die Kristallqualität einschränkt. Auch dies soll im folgenden Unterkapitel näher untersucht werden.

An dieser Stelle hingegen sei vielmehr auf die sehr gute kristalline Qualität gerade dünner SnO_2 -Schichten eingegangen. So zeigten Untersuchungen im Hinblick auf eine Schichtverbesserung unter Verwendung eigener gesputterter Pufferschichten einen enormen Einfluss auf mögliche Hauptschichten. So wurden mannigfache Serien unter Variation der Pufferdicke und Pufferparametern wie Substrattemperatur und Gaszusammensetzung hergestellt. Abbildung 4.66 stellt exemplarisch für alle diese Serien lediglich den Einfluss der Heizertemperatur während der Herstellung der Pufferschicht dar. Dabei sind jedoch nicht die Übersichtsdiffraktogramme in Teilbild (a) entscheidend, sondern vielmehr die Rocking-Kurven der darauf deponierten Hauptschicht. War diese ohne Pufferschicht unter den gewählten Herstellungsparametern noch durch einen breiten Reflex hoher ω -Halbwertsbreite gekennzeichnet, so nahm diese unter Verwendung eines

Puffers immer weiter ab, wenn dessen Herstellungstemperatur erhöht wurde. Genauer betrachtet bedeutet dies, dass es die Optimierung des Puffers entsprechend der gezeigten Einflüsse von Temperatur und Sauerstofffluss auf den Stöchiometriepunkt erlaubt, auch andere nicht ganz optimierte Parametersätze für die Hauptschicht zu verwenden. Dies mag zwar zunächst nicht zielführend erscheinen, würde es aber erlauben, Prozesszeiten zu minimieren. So könnte ein kurzer Hochtemperaturprozess mit anschließendem Langzeitprozess bei niedrigen Temperaturen erlauben, ähnlich gute Schichten herzustellen, wie ein zeitlich deutlich aufwendigerer Langzeitprozess (gesenkte Depositionsraten) bei hohen Heizertemperaturen.

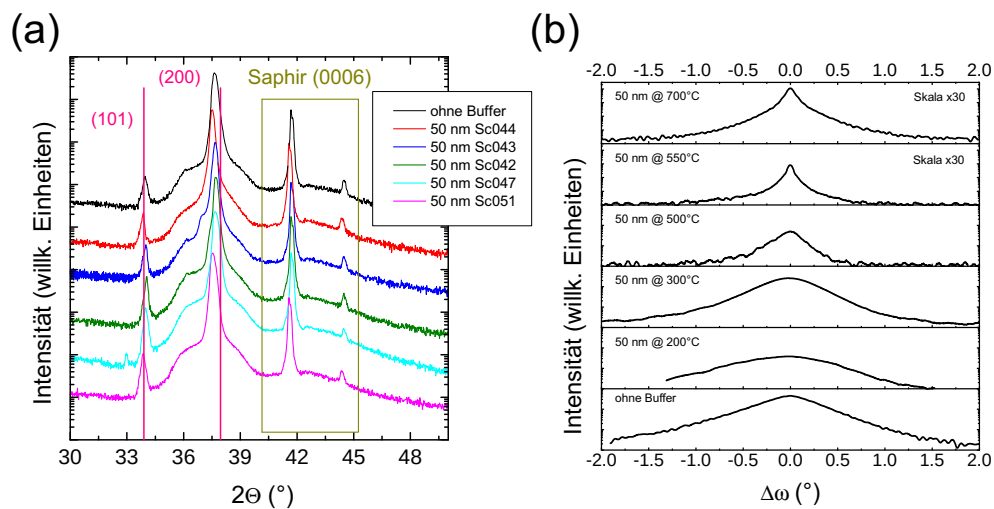


Abbildung 4.66: Einfluss einer dünnen Pufferschicht auf die Halbwertsbreite der Hauptschicht. Verglichen werden Pufferschichten, welche unter verschiedenen Heizertemperaturen abgeschieden wurden.

Dass diese Pufferschichten ebenfalls für andere Depositionsmethoden geeignet erscheinen, wurde in einer gemeinsamen Untersuchung mit Y. Lu festgestellt. Entsprechend der Beobachtungen IBSD-deponierter Proben konnten auch hier grundsätzlich mit steigender Schichtdicke erhöhte Halbwertsbreiten festgestellt werden, welche bereits für Schichtdicken von etwa 200 nm mehr als 750 Bogensekunden betragen. Optimierte IBSD-Proben gleicher Schichtdicke zeigten hier noch etwa 1/10 dieses Wertes. Gemäß oben beschriebener Optimierung wurden etwa 30-50 nm dicke IBSD-Puffer hergestellt und darauf mittels CVD die Hauptschichten aufgebracht. Die entsprechenden Proben besaßen auch für Schichtdicken um bis zu 500 nm noch sehr geringe Halbwertsbreiten. Diese Ergebnisse konnten auch unter Verwendung CVD-eigener Puffer nicht erreicht werden. Auf diesen positiven Nutzen IBSD-prozessierter Pufferschichten soll gesondert in Abschnitt 4.7 eingegangen werden.

4.6.2.1.2 Vorzugsorientierungen

Im Hinblick auf unterschiedliche Wachstumsreihenfolgen in Multischichtsystemen und / oder Ausbildung bestimmter Kristallorientierungen ist die Texturierung der wachsenden Dünnschichten entscheidend. Schichttextur und Kristallinität können beide direkt über die Wahl des Substratmaterials und dessen Orientierung beeinflusst werden. Auch unterschiedliche Depositionsver-

fahren liefern eine Variation der präferentiell zu erwartenden Wachstumsrichtungen. Für SnO_2 -Wachstum auf verschiedenen Saphirsubstraten unterschiedlicher Orientierung wurden die Orientierungsbeziehungen bestimmt.

c-Saphir

Epitaktisches Wachstum dünner Schichten von SnO_2 auf (0001)-orientiertem Saphir wurde beispielsweise 1995 durch *Liu et al.* mittels MOCVD untersucht [298]. Obwohl die dort hergestellten Schichten epitaktisch waren, erhielten *Liu et al.* keine Einkristalle, sondern Schichten aus Domänen verschiedener, allerdings äquivalenter Orientierungen.

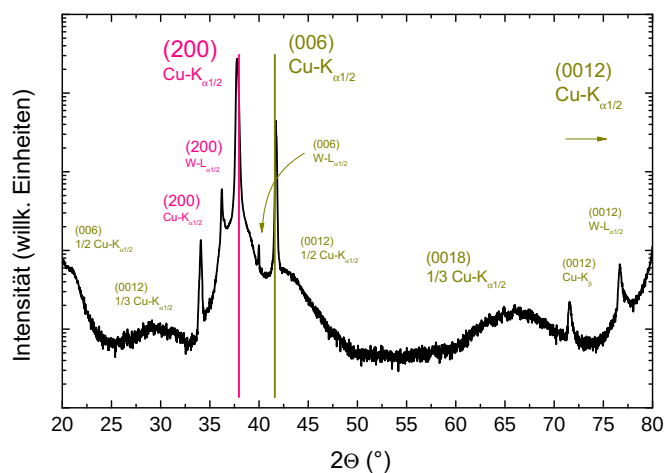


Abbildung 4.67: Röntgen-Diffraktogramm einer SnO_2 || c - Al_2O_3 -Schicht, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie.

In einfachen Bragg-Brentano-Messungen an IBSD-deponiertem SnO_2 auf c -Saphir konnte neben einem starken Maximum bei 41.71° , welches als (0006)-Reflex des Saphirsubstrates identifiziert werden kann, lediglich ein Maximum bei 37.96° als SnO_2 -Reflex beobachtet werden. Alle weiteren Maxima in Abbildung 4.67 sind lediglich als Reflexe vielfacher Wellenlängen sowie als Produkte von Umweganregung oder als Hinweise auf Röntgenröhrenalterung zu interpretieren. Genannter Reflex bei 37.96° kann der (200)-Ebene des Zinndioxids in seiner Rutilstruktur zugeordnet werden, sodass sich eine Orientierungsbeziehung senkrecht zur Substratoberfläche gemäß $\text{SnO}_2(200) \parallel c\text{-Saphir}(0001)$ ergibt.

In dieser Messanordnung konnte jedoch nicht auf unterschiedliche Domänen geschlossen werden, da diese in Bragg-Brentano-Geometrie, also ohne zusätzliche Probenverkipfung oder Probenverdrehung einander überlagern. *Liu et al.* wiesen das Vorliegen verschiedener Domänen durch TEM-Aufnahmen und SAED-Raster nach [298]. Diesen Aufnahmen entnahmen die Autoren eine Schichtstruktur, bestehend aus nahezu rechteckigen Körnern, getrennt durch einen relativen Winkel von 120° . Die SAED-Aufnahmen zeigten einige azimuthal orientierte Streifen, die durch Winkel von 60° voneinander getrennt waren, sodass von keiner willkürlichen Anordnung, sondern vielmehr sechs verschiedenen aber äquivalenten Orientierungsmöglichkeiten ausgegangen werden konnte. Grundsätzliche Ursache einer solchen Strukturvariante sind Symmetrieunterschiede zwischen wachsender Dünnschicht und vorgegebenem Substrat. So kann dies auch im vorliegenden Falle einer tetragonalen Rutilstruktur des Zinndioxids auf hexagonalem Saphir er-

wartet werden. Da die (100)-Wachstumsebene in der Rutilstruktur eine zweizählige Symmetrie aufweist, würden die sechs beobachteten Orientierungsmöglichkeiten mit Rotation von 60° drei unterschiedliche, nicht übereinstimmende Strukturen ergeben. Im Folgenden soll ein mögliches Modell aus Referenz [298] zur Beschreibung dieser Ergebnisse genutzt werden und anhand eigener Röntgenbeugungsergebnisse überprüft werden. Dazu wird zunächst eine kristallografische Konstruktion zwischen $\text{SnO}_2(100)$ -Ebene und Saphir(0001)-Ebene vorgenommen, um die epitaktischen Orientierungsbeziehungen zu bestimmen:

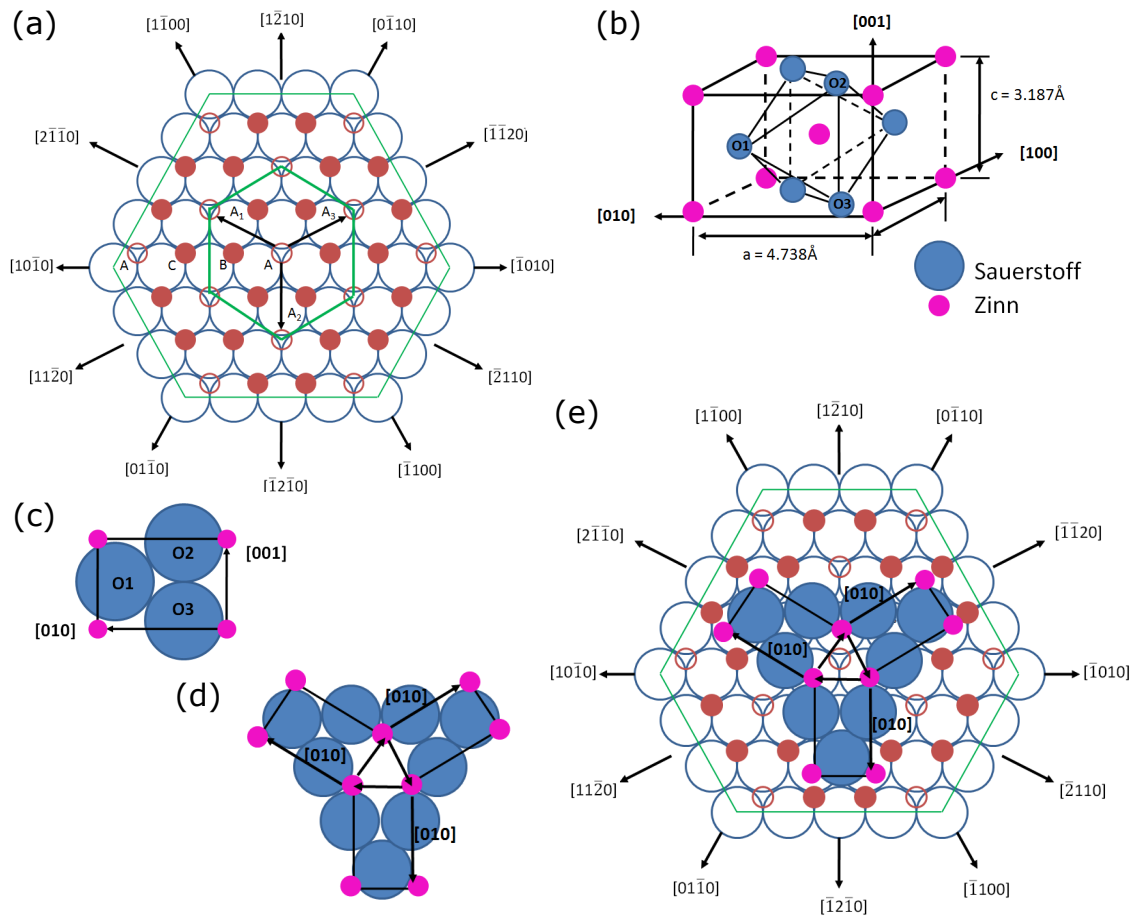


Abbildung 4.68: Kristallstruktur der (0001)-Ebene in Saphir (a) sowie Kristallstruktur von Zinndioxid in Rutilmodifikation (b), dessen Projektion auf die (100)-Ebene (c) sowie drei unterscheidbare Wachstumsorientierungen generiert durch Bildung einer annähernd dichtesten Kugelpackung in der $\text{SnO}_2(100)$ -Ebene (d). Teilbild (e) schließlich kombiniert die Teilbilder (a) und (d); Referenz [298] nachempfunden.

Abbildung 4.68(a) zeigt zunächst die Kristallstruktur von Saphir mit Blick auf die (0001)-Ebene, in welcher die zweifach negativ geladenen Sauerstoffanionen eine näherungsweise hexagonal dichtgepackteste Anordnung einnehmen, während die Kationen zwei Drittel der Oktaederlücken besetzen. Die unbesetzten Plätze der Kationenunterstruktur definieren die Ecken der Einheitszelle [299]. Abbildung 4.68(b) stellt die Kristallstruktur des Zinndioxids in Rutilmodifikation dar. Dabei wurden zusätzlich die grundlegenden Kristallachsen $[xyz]$ eingezeichnet sowie einige ausgewählte Sauerstoffanionen nummeriert. In Teilbild (c) wurde diese Einheitszelle auf die (100)-Ebene projiziert. Dabei fallen Sn^{4+} -Kationen mit den Ecken der Einheitszelle zusammen, wäh-

rend die drei nummerierten, benachbarten Sauerstoffanionen O1, O2 und O3 auf den Positionen $(1/4, 3/4, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1)$ und $(1/4, 1/4, 0)$ liegen. Alle drei Anionen teilen die gemeinsame kristallografische Ebene (400). Bildet man aus dieser Grundeinheit eine dichtgepackte Kugelpackung, so ergibt sich die in Abbildung 4.68(d) dargestellte Situation, in welcher drei unterscheidbare Wachstumsrichtungen resultieren.

Stellt man nun diese Zinndioxidstruktur mit dem verwendeten *c*-Saphirsubstrat dar, so hat diese Packung folgende Eigenschaften:

1. Die vier Sn^{4+} -Kationen besetzen die vier ungefüllten Zwischengitterplätze der Saphirebene und bilden dabei eine rechteckige Anordnung.
2. Die drei Sauerstoffanionen der (400)-Ebene ordnen sich derart auf dem Saphir an, dass dessen hexagonale Struktur fortgesetzt wird. Dies erscheint energetisch vorteilhaft, da die dichte Packung der Atome erhalten bleibt [299].

Die beschriebene atomare Anordnung resultiert schließlich in den sechs beobachteten Orientierungen in der Wachstumsebene. Drei werden durch die strukturelle Unterscheidbarkeit geliefert, während sich die Multiplikation mit zwei aus der zweizähligen Symmetrie der $\text{SnO}_2(100)$ -Ebene erschließt. Nukleiert demnach SnO_2 auf der Oberfläche eines (0001)-Saphirsubstrates, so ist für das inertielle Wachstum eine (100)-Ebene energetisch sinnvoll. Durch die dreizählige Symmetrie der Substratebene kann Wachstum lediglich entlang drei Richtungen parallel zur Substratoberfläche erfolgen. Dies resultiert in einem anisotropen epitaktischen Wachstum. Die schließlich beobachtete Struktur der verschiedenen Domänen wird durch Koaleszenz der isolierten Bereiche erzeugt. Besitzen diese die gleiche Kristallorientierung, kommt es zur Koaleszenz und Kornbildung ohne Korngrenze. Ist dies nicht der Fall, entstehen Korngrenzen zwischen zwei unterschiedlichen Körnern. Der entstehende Winkel zwischen den Korngrenzen beträgt entweder 60° oder 120° . Allerdings sind beide aufgrund der Zweizähligkeit der $\text{SnO}_2(100)$ -Ebene nicht unterscheidbar. Damit muss festgestellt werden, dass zwar jedes wachsende Korn allein betrachtet epitaktisch aufwächst, der sich bildende Film jedoch aufgrund der verschiedenen Strukturvarianten nicht einkristallin sein wird.

Basierend auf dem vorgestellten kristallografischen Modell sind die folgenden Orientierungsbeziehungen zu erwarten:

$$\begin{array}{lll}
 \text{SnO}_2 [001] \parallel \text{Saphir } [\bar{1}010] & \text{und} & \text{SnO}_2 [010] \parallel \text{Saphir } [1\bar{2}10] \\
 \text{SnO}_2 [001] \parallel \text{Saphir } [1\bar{1}00] & \text{und} & \text{SnO}_2 [010] \parallel \text{Saphir } [11\bar{2}0] \\
 \text{SnO}_2 [001] \parallel \text{Saphir } [01\bar{1}0] & \text{und} & \text{SnO}_2 [010] \parallel \text{Saphir } [\bar{2}110]
 \end{array}$$

Zur Überprüfung dessen boten sich einige Ebenenscharen an, welche unter Verkipfung der Dünnschicht zum Lot und anschließenden Φ -Scans diese Sechszähligkeit aufweisen müssten. Hierbei sind vor allem die Ebenen $\{101\}$ und $\{110\}$ Kandidaten, da sie zum einen Reflexe kleiner Indizes darstellen und zum anderen relativ hohe Intensitäten aufweisen. Abbildung 4.69(a) stellt exemplarisch die Polfigur der $\{101\}$ -Ebenenschar dar, während in Teilbild (b) auch $\{110\}$ im Vergleich zur Saphirorientierung (01 $\bar{1}2$) als Φ -Scan ergänzt wurde. Deutlich wird dabei die Sechszähligkeit beider Zinnoxidreflexe sowie deren Verdrehung innerhalb der Wachstumsebene um 30° . Da für

beide Reflexe eine Zähligkeit von 2 erwartet wird, wenn man einen Einkristall vermisst, müssen drei Domänen vorliegen, deren gegenseitige Verdrehung in Winkeln von 60° oder 120° zwischen den Korngrenzen resultiert.

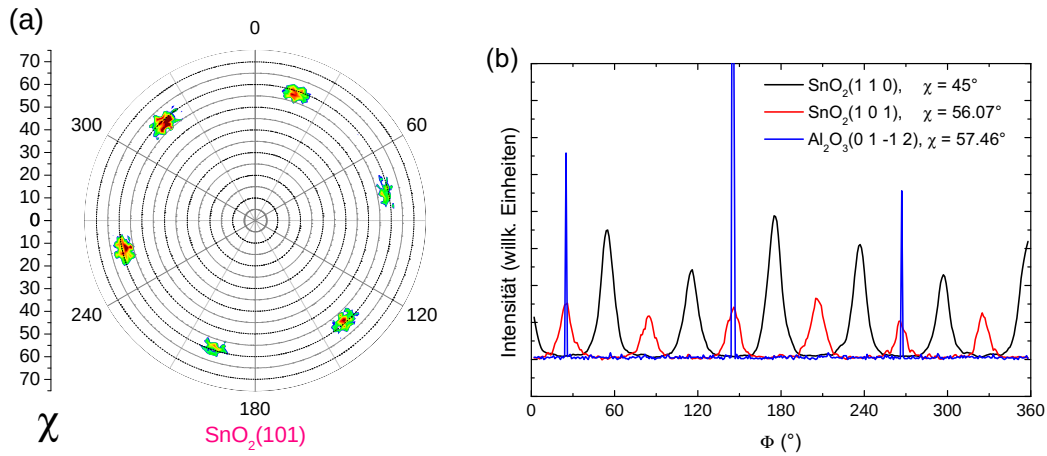


Abbildung 4.69: $\text{SnO}_2(101)$ -Polfigur (a) sowie Φ -Scans der in-plane-Orientierungen $\text{SnO}_2(101)$, $\text{SnO}_2(110)$ und $\text{Saphir}_2(01\bar{1}2)$ (b).

Bereits an dieser Stelle manifestierte sich der Eindruck, dass die Reflexe innerhalb der Wachstumsebene gegenüber dem (200)-Reflex deutlich verbreitert sind. Um dies zu überprüfen, wurden sowohl von (200) als auch von (101) und (110) die ω -Halbwertsbreiten vermessen. Die erhaltenen Ergebnisse fasst Abbildung 4.70 zusammen. Dabei ist eine signifikante Aufweitung der Reflexe für die beiden letztgenannten Orientierungen zu erkennen (Halbwertsbreiten $\geq 8^\circ$). Um hierfür eine Erklärung zu finden, muss man sich der Art des Wachstums bewusst werden. Zunächst ist davon auszugehen, dass die heteroepitaktische Beziehung zwischen Substrat und wachsender Dünnschicht nicht zu einer perfekt einkristallinen Domäne führen kann, sondern im besten Fall lediglich zu hochorientierten Kristalliten. Liegt zudem eine große Gitterfehlانpassung vor, ist zumeist eine gute Orientierung in Wachstumsrichtung in Kombination mit einem geringen Orientierungsgrad innerhalb der Ebene die Folge. Entsprechend fallen die Rocking-Kurven in Q_s -Richtung (parallel zur Substratnormalen) schmal aus, während die Rocking-Kurven in Q_p -Richtung, also in der Ebene, relativ breit werden. Diese Ergebnisse belegen eine geringe charakteristische lateraler Ausdehnung der kristallinen Bereiche, was gleichzeitig eine signifikante Dichte an Versetzungen in diesen Richtungen bedeutet.

Zur Überprüfung dieser Argumentationskette boten sich mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche an. Hierzu wurde auf die Vermessung der Bruchkante zurückgegriffen, wie sie exemplarisch Abbildung 4.71 für eine etwa 700 nm dicke SnO_2 -Schicht zeigt. Durch die gesamte Schicht hindurch entsteht dabei der Eindruck sehr eng aneinander gereihter Säulenstrukturen. Deren Ausdehnung senkrecht zur Substratnormalen ist sehr gering, wodurch sich im reziproken Gitter eine starke Aufweitung ergibt. Das kolumnare Wachstum in Kristallrichtung [200] hingegen scheint nahezu für jeden Kristallit durch die gesamte Schicht zu verlaufen, woraus im reziproken Raum eine schmale Halbwertsbreite resultiert. Die Bruchkantenaufnahmen sind daher konsistent mit den Röntgendaten aus Abbildung 4.70.

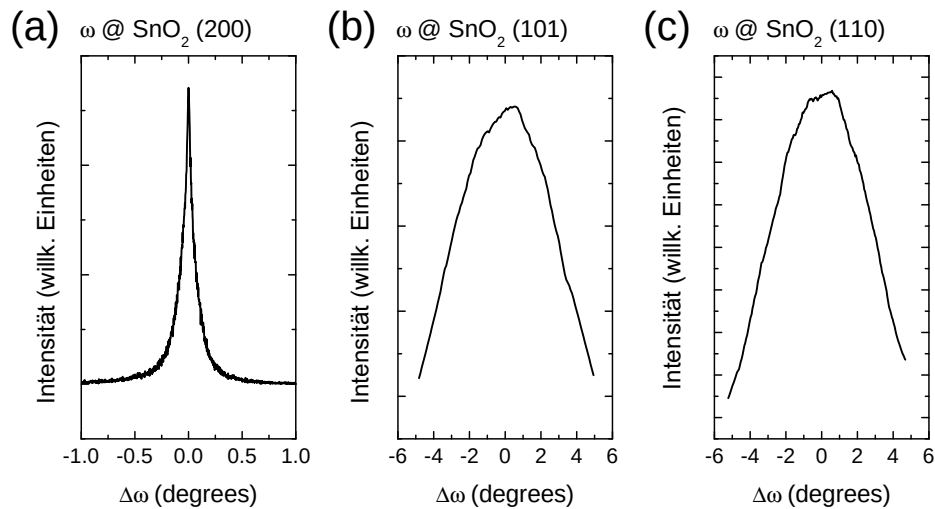
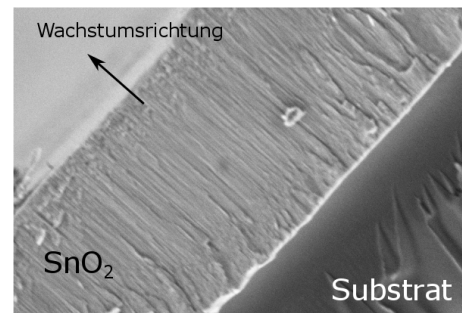


Abbildung 4.70: Rocking-Kurven der Zinndioxidreflexe (200), (101) und (110). Während die Halbwertsbreite in Wachstumsebene sehr gering ausfällt, zeigen die Reflexe innerhalb der Wachstumsebene eine starke Aufweitung, was auf signifikante Versetzungsdichten hindeutet.

Abbildung 4.71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante einer $\text{SnO}_2(200)\parallel c$ -Saphir-Struktur. Das kolumnare Wachstum sehr schmaler Säulen ist deutlich erkennbar. Ist demnach die reale Ausdehnung der Kristallite lateral deutlich kleiner als diejenige in Wachstumsrichtung, ist für die ω -Halbwertsbreiten im reziproken Raum der exakt entgegengerichtete Verlauf zu erwarten.



Weiterhin von Interesse war die substrat- und verspannungsinduzierte Verzerrung der Einheitszelle gegenüber Volumenmaterial. Da im Rahmen dieser Arbeit auch auf verschiedene Schichtdicken zurückgegriffen werden sollte, sei es für Multischichtkonzepte oder als Pufferschicht, war auch deren Entwicklung mit steigender Schichtdicke wichtig. Grundsätzlich wurde bereits betont, dass es vor allem den ähnlichen hexagonalen Sauerstoffuntergittern der $\text{SnO}_2(100)$ - und der Saphir(0001)-Oberfläche geschuldet ist, dass die oben beschriebene Schichtorientierung bevorzugt wird. Saphir besitzt dabei lediglich ein quasi-hexagonales Gitter. Dies wird deutlich, wenn man die schematisch in Abbildung 4.72 dargestellten atomaren Anordnungen der beteiligten Oberflächen betrachtet. Da die Radien der Kationen Al^{3+} und Sn^{4+} kleiner als der des Anions O^{2-} sind, stellen die kleineren Kugeln darin die Kationen dar und die größeren roten Kugeln den Sauerstoff. Die Oberfläche (0001) des Saphirkristalles kann durch drei nahezu rechteckige Einheitszellen beschrieben werden, welche gegeneinander um 120° verdreht sind. Allerdings existieren aufgrund der Quasihexagonalität zwei unterschiedliche Rechteckformen. Auch $\text{SnO}_2(100)$ besitzt eine rechteckige Einheitszelle, was das Wachstum dreier Domänen fördert. Die Gitterfehl-anpassung zwischen den Zellenparametern $4.760 \text{ \AA}$ und $4.738 \text{ \AA}$ ist dabei äußerst gering (0.5%), in der dazu senkrechten Richtung jedoch mit 11% beziehungsweise 26% recht hoch. Diese beiden Werte resultieren aus dem Vergleich der Länge $3.187 \text{ \AA}$ von Zinndioxid und den zwei Varianten $2.866 \text{ \AA}$ und $2.528 \text{ \AA}$ von Saphir.

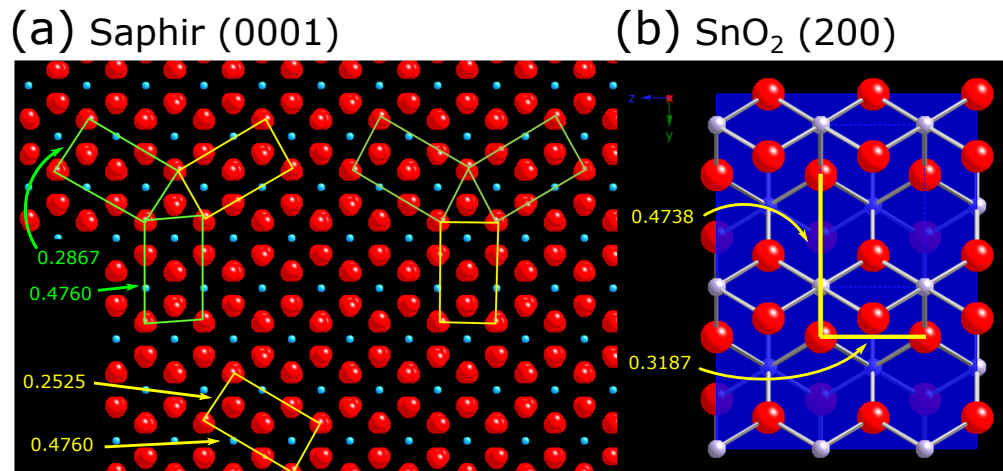


Abbildung 4.72: Atomare Ansicht der Saphir(0001)-Oberfläche (a) im Vergleich zur $\text{SnO}_2(100)$ -Oberfläche mit notierten Atomabständen in nm. Man erkennt in Teilbild (a) deutlich das Auftreten dreier möglicher Einheitszellen, welche die Ausbildung der drei Zinnoxid-domänen beeinflusst. Auch die Quasihexagonalität des Saphirs spielt dabei eine Rolle, wobei sich der Einfluss über eine große Oberfläche mittelt. Dennoch ist aufgrund der Beteiligung der drei Domänen von einer Verbreiterung der Reflexe des Zinndioxids innerhalb der Wachstumsebene auszugehen.

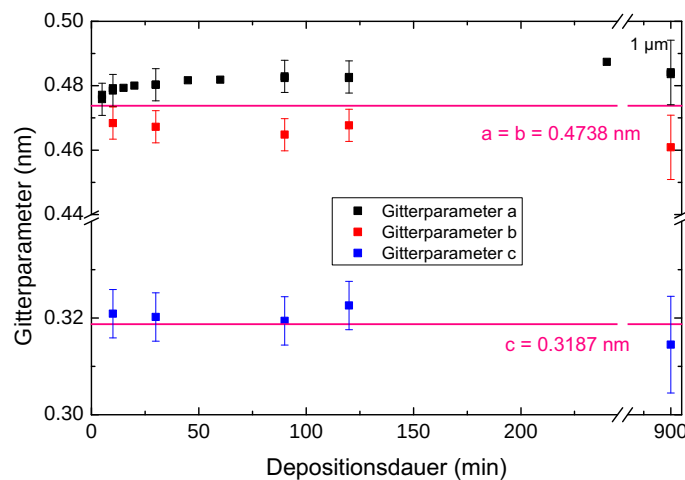
Für das Verhalten der Gitterparameter kann demnach dickenabhängig erwartet werden, dass die Gitterkonstante b nahezu von Beginn des Wachstums an nahe am Volumenwert liegt, während c im Falle pseudomorphes Wachstums kompressiv verspannt ist. Mit steigender Schichtdicke müssten beide Parameter auf die Werte des Einkristalles relaxieren, da der Einfluss des Substrates schwindet. Um dies experimentell zu bestätigen, mussten die 2Θ -Winkellagen einiger intensitätsstarker Reflexe vermessen werden, welche außerhalb der Wachstumsebene liegen. Hierzu wurden die Reflexe (110) und (101) gewählt, deren Rocking-Kurven bereits diskutiert wurden. Für beide Reflexe gilt, dass die Kenntnis der Gitterkonstante a aus der Orientierung (200) in Wachstumsrichtung die Bestimmung eines weiteren Gitterparameters ermöglicht. Ein möglicher Ablesefehler der (200)-Winkellage wird daher auch b und c beeinflussen. Um diese Fehler zu minimieren wurde der Reflex (200) hochauflösend vermessen. Die damit experimentell bestimmten Gitterparameter fasst Tabelle 4.8 zusammen. Die Erwartungen an die Gitterparameter innerhalb der Wachstumsebene werden nicht erfüllt. So ist weder c für dünne Schichten kompressiv verspannt, noch kann eine signifikante Relaxation festgestellt werden. Selbst eine für 15 h deponierte Schicht zeigt nahezu unveränderte Gitterparameter. Lediglich c erscheint verändert, jedoch sollte angemerkt werden, dass diese IBSD-Probe bereits stark verbreiterte Reflexe zeigte und damit auch die potentiellen Messfehler größer waren. Gerade die nicht vorhandene kompressive Verspannung schließt pseudomorphes Wachstum aus. So erscheinen die wachsenden Kristallite in Richtung von c tendenziell sogar eher tensil verspannt zu sein. Da dies bereits für Schichten der Fall ist, welche nur 10 min deponiert wurden und damit nur 25-35 nm Schichtdicke aufweisen, ist es wahrscheinlicher von einer Art Übergitterstruktur auszugehen, welche energetisch günstiger ist als eine Anordnung mit 11% beziehungsweise 26% Gitterfehlانpassung. Nimmt man beispielsweise an, Zinndioxid würde entlang seiner Gitterkonstante c mit vier Einheitszellen auf fünf Einheitszellen des Saphirsubstrates wachsen, so wären die für die beiden Saphirgrundflä-

chen resultierenden Gitterfehlanpassungen 0.85% und –11%. Ob eine derartige Annahme haltbar ist, müssten TEM-Aufnahmen bestätigen.

	Depositionsdauer [min]	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$a = \frac{\lambda}{\sin(\Theta_{200})}$ $b = \left(\frac{4\sin^2(\Theta_{110})}{\lambda^2} - \frac{1}{a^2} \right)^{-1/2}$ $c = \left(\frac{4\sin^2(\Theta_{101})}{\lambda^2} - \frac{1}{a^2} \right)^{-1/2}$	5	4.778	-	-
	10	4.755	4.684	0.3209
	30	4.803	4.672	0.3202
	90	4.829	4.648	3.194
	120	4.827	4.677	3.216
	900	4.841	4.609	3.145

Tabelle 4.8: Aus der 2 Θ -Winkellage der Reflexe SnO₂(200), SnO₂(101) und SnO₂(110) berechnete Gitterparameter für verschieden lange deponierte SnO₂-Dünnschichten auf c-Saphir.

Abbildung 4.73: Grafische Auftragung der Gitterparameter a , b und c von SnO₂ als Funktion der Depositionsdauer. Auffällig ist vor allem die Aufweitung des Kristallgitters in Wachstumsrichtung. Auch die Ursache des signifikanten Unterschieds der nominell gleichen Gitterparameter a und b ist fraglich.



Auch Gitterparameter a , der direkt aus Bragg-Brentano-Messungen zugänglich ist, zeigt ein interessantes Verhalten. So zeigen sehr dünne Schichten nahezu Werte eines perfekten Rutilgitters, während mit steigender Schichtdicke eine ebenfalls steigende Abweichung erfolgt. Aufgrund der Vielzahl vermessener Proben ist hier ein Mess- oder Gerätefehler auszuschließen, zumal die eingetragenen Messwerte eine grafische Kombination aus Messungen zweier unterschiedlicher Röntgendiffraktometer darstellen. Der Einfluss eines weiteren Faktors ist damit zu erwarten. Ob dieser methodenspezifisch ist, kann an dieser Stelle noch nicht eindeutig festgelegt werden. Durch die fehlende Aufheizung durch Plasma während langwieriger Wachstumsprozesse bei dicken Schichten muss die Oberflächentemperatur der Schicht abnehmen. Daraus könnte eine zusätzliche Minderung der Schichtqualität resultieren, welche hier nicht berücksichtigt wird. Inwiefern ein solches Verhalten typisch ist, müssen Studien auf anderen Substraten zeigen.

Für die These einer mit der Schichtdicke abnehmenden Kristallqualität sprechen ebenfalls erste reziproke Raumkarten. So zeigt die symmetrische Raumkarte des (200)-Reflexes in Abbildung

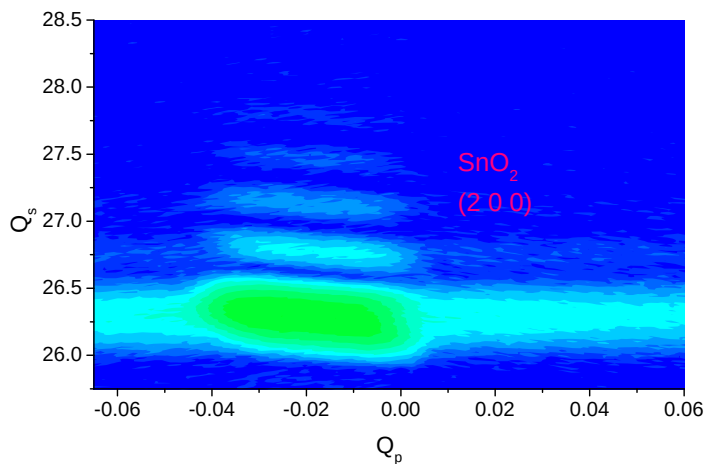


Abbildung 4.74: Symmetrische reziproke Raumkarte einer sehr dünnen SnO_2 -Schicht auf c -Saphir. Entlang der 2Θ -Achse (Q_s) erkennt man deutlich Pendellösungs-Interferenzen, was auf homogenes Schichtwachstum dünner Filme hindeutet.

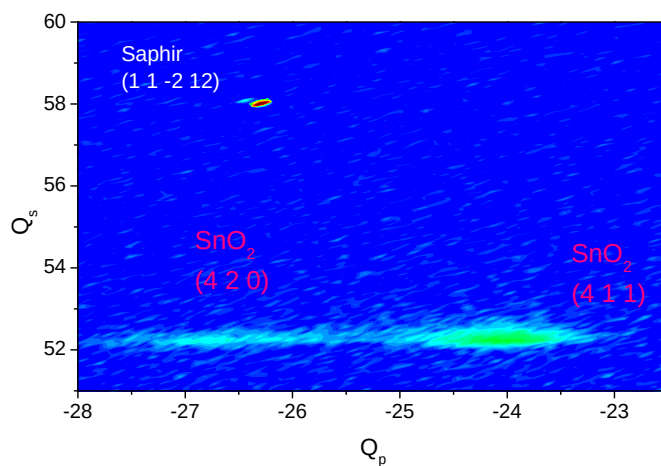


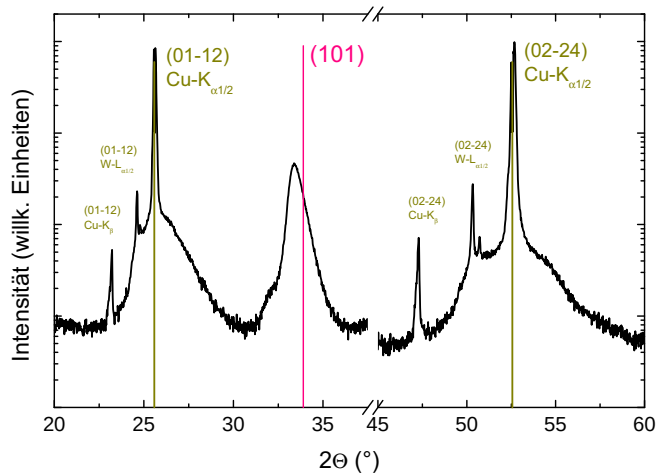
Abbildung 4.75: Reziproke Raumkarte im Bereich des Zinnoxidreflexes (420), in dessen Nähe ebenfalls der Saphirreflex ($11\bar{2}12$) vermessen werden kann. Die starke Aufweitung des Zinnoxidreflexes parallel zur Substratebene deutet auf signifikante Mosaizität beziehungsweise kleine laterale charakteristische Längen hin.

4.74 unter Vermessung des unmittelbaren Phasenraumes ausgebildete Interferenzen, sogenannte Pendellösungen, welche allgemein einen Hinweis auf gute kristalline Qualität und homogenes Wachstum liefern. Die asymmetrische Raumkarte des (420)-Reflexes von SnO_2 einer dickeren Schicht hingegen illustriert eine innerhalb der Wachstumsebene stark ausgeprägte Verzerrung über mehrere Grad (siehe Abbildung 4.75). Dies deutet auf sehr kleine laterale charakteristische Längen hin. Dies hatten bereits die Rocking-Kurven aus Abbildung 4.70 und die Bruchkantenaufnahme aus Grafik 4.71 gezeigt.

r -Saphir

Für die auf r -Saphir deponierten Zinndioxide zeigt Abbildung 4.76 ein typisches Röntgendiffraktogramm. Zusätzlich zu den Saphir repräsentierenden Reflexen ($01\bar{1}2$) und ($02\bar{2}4$) sowie deren Nebenlinien existiert im Winkelbereich zwischen 20° und 60° lediglich ein weiterer Reflex, welcher der (101)-Ebene von SnO_2 in Rutilstruktur zuzuordnen ist. SnO_2 konnte daher auf r -Saphir vorzugsorientiert gewachsen werden. Allerdings deuten die großen Halbwertsbreiten gemessener Rocking-Kurven ($> 1^\circ$, hier nicht gezeigt) auf eine signifikante Anzahl an Zwillingsgrenzen oder Versetzungsfehlern hin.

Abbildung 4.76: Röntgen-Diffraktogramm einer SnO_2 || $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie. Neben den Substratreflexen $(01\bar{1}2)$ und $(02\bar{2}4)$ und deren Nebenlinien ist nur der $\text{SnO}_2(101)$ -Reflex zu erkennen.



Will man die Orientierungsbeziehung zwischen der wachsenden Zinndioxidschicht und dem darunter befindlichen $(01\bar{1}2)$ -Saphir bestimmen, bietet sich im Falle (101) -orientierter Kristallite die Vermessung eben jener Polfigur an, da diese neben dem Zentralreflex drei weitere Maxima der $\{101\}$ -Ebenenschar besitzen sollte. Diese befinden sich jedoch nicht bei gleichem χ -Winkel und ebenfalls nicht äquidistant bezüglich Φ , sodass eine eindeutige Zuordnung der drei Maxima zu (011) , $(\bar{1}01)$ und $(0\bar{1}1)$ ermöglicht wird. So eine Messung wurde für IBSD-deponierte Dünnschichten durchgeführt. Ein exemplarisches Ergebnis zeigt Abbildung 4.77(a). Teilbild (b) illustriert eine entsprechende Polfigur eines mittels ALD abgeschiedenen Zinndioxids [300]. Wie man jedoch in beiden Polfiguren erkennt, liegen weitere Maxima vor. Bei der IBSD-Probe können diese keinem parasitär mitgemessenen Reflex von Saphir zugeordnet werden. Die Annahme einer zweiten, gegenüber der Primärdomäne um $\Phi = 180^\circ$ gedrehten Domäne beschreibt jedoch alle zusätzlichen Maxima. Hierbei ist anzumerken, dass zwei zur Komplettierung der Reflexpositionen notwendige Maxima nicht deutlich zu erkennen waren. Diese wurden in Abbildung 4.77(a) durch rote Umrandungen hervorgehoben. Nichtsdestotrotz liegen an den erwarteten Stellen die Intensitäten oberhalb derer des Untergrundes, sodass eine zweite um $\Phi = 180^\circ$ gedrehte Domäne definitiv vorliegt. In der zum Vergleich gezeigten ALD-Probe aus Referenz [300] liegen weitere, mit T2 und T3 bezeichnete Domänen vor. Erstgenannte stellen laut Autoren Beiträge von Zwillingen mit Zwillings Ebenen (011) und $(0\bar{1}1)$ dar, letztere Signale 46.5° verkippter Kristallite. Zwillingsbildung ist dabei ein bekanntes Phänomen bei Rutil-Strukturen [301] und trat für SnO_2 auch bei Verwendung anderer Vorstufen auf [300].

Für IBSD-gesputterte Proben dieser Arbeit waren Strukturen der Typen T2 und T3 nicht zu beobachten, allerdings die in Referenz [300] mit T1 bezeichnete Spiegelung der erwarteten Polfigur am Ursprung. Somit ergeben sich die beiden Orientierungsbeziehungen

$$\begin{array}{lll} \text{SnO}_2 [010] \parallel \text{Saphir} [10\bar{1}0] & \text{und} & \text{SnO}_2 [10\bar{1}] \parallel \text{Saphir} [\bar{1}\bar{2}31] \text{ sowie} \\ \text{SnO}_2 [0\bar{1}0] \parallel \text{Saphir} [10\bar{1}0] & \text{und} & \text{SnO}_2 [\bar{1}01] \parallel \text{Saphir} [\bar{1}\bar{2}31]. \end{array}$$

Es ist bekannt, dass das Verhältnis der beiden Domänen durch die Depositionstemperatur oder die Wahl des Depositionsverfahrens beeinflusst werden kann [302]. Um also zu überprüfen, ob eine Verringerung der Wachstumsrate zu einer Hinderung der Zwillingsbildung führt, wurde

meln die Gitterparameter bestimmt werden. Dabei ist es aufgrund der eindeutigen Abhängigkeit zwingend zuerst (200) zur Bestimmung des Gitterparameters a zu verwenden und dessen Wert in die Berechnung von b und c einfließen zu lassen. Trägt man die erhaltenen Werte über die Depositionsdauer auf, so fallen einige Tendenzen auf (siehe Abbildung 4.81). Zunächst liegen beide Gitterparameter der quadratischen Fläche der tetragonalen Einheitszelle, a und b , für alle untersuchten Dünnschichten unterhalb des Literaturwertes und damit gestaucht vor. Gitterparameter c hingegen ist gestreckt, sodass das Volumen der Einheitszelle für dünne Schichten erhalten ist. Für dickere Schichten scheinen sich die Längen a und b zu entspannen und dem Volumenwert anzunähern, während c weiter gestreckt wird.

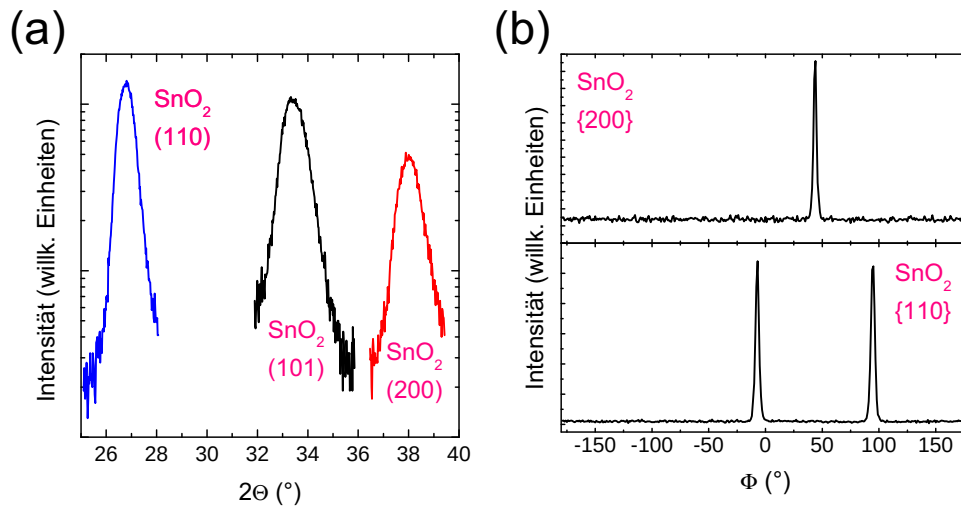


Abbildung 4.79: 2Θ-Messungen der Wachstumsorientierung (101) sowie (110) und (200) (a). Die zugehörigen Φ-Scans zeigen die erwartete Symmetrie einer einzigen Domäne.

	Depositionsdauer [min]	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$a = \frac{\lambda}{\sin(\Theta_{200})}$	5	4.718	4.652	3.224
$b = \left(\frac{4 \sin^2(\Theta_{110})}{\lambda^2} - \frac{1}{a^2} \right)^{-1/2}$	15	4.701	4.653	3.251
$c = \left(\frac{4 \sin^2(\Theta_{101})}{\lambda^2} - \frac{1}{a^2} \right)^{-1/2}$	30	4.715	4.710	3.253
	60	4.733	4.674	3.253

Tabelle 4.9: Aus der 2Θ-Winkellage der Reflexe SnO₂(200), SnO₂(101) und SnO₂(110) berechnete Gitterparameter für verschieden lange deponierte SnO₂-Dünnschichten auf r-Saphir.

Abbildung 4.80 illustriert zur Erklärung die atomare Anordnung sowohl in der Saphirebene (01 $\bar{1}$ 2) als auch in der Schichtebene (101). Wie Abbildung 4.78 eindeutig zeigte, liegen dabei die Richtungen Saphir[10 $\bar{1}$ 0] und SnO₂[010] parallel. Bestimmt man deren Gitterfehlانpassung, so erhält man einen sehr kleinen Wert von −0.46%. Die Erwartung, dass eine Orientierung dieser Art in sehr geringen Versetzungsdichten resultiert, konnte 2006 durch Sundqvist et al. mittels TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden [302]. In der senkrecht dazu stehenden Richtung, in welcher demnach die Orientierungsbeziehung SnO₂[10 $\bar{1}$] $\parallel$ Saphir[$\bar{1}$ 231] gilt, ist die Gitterfehlانpassung

mit $\approx 11.3\%$ deutlich erhöht. Auch hier untersuchten *Sundqvist et al.* die Versetzungsdichten, und erhielten eine deutlich erhöhte Anzahl in dieser Kristallrichtung. So waren hier im Abstand von etwa 10 Gitteratomen Versetzungen nachzuweisen [302].

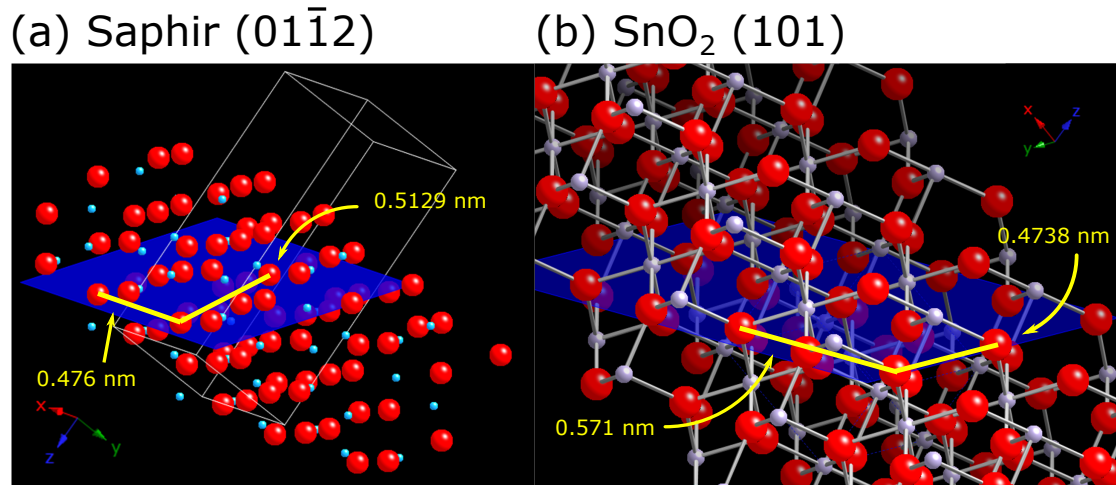


Abbildung 4.80: Atomare Ansicht der Saphir($01\bar{1}2$)-Oberfläche im Vergleich zur SnO_2 (101)-Oberfläche mit notierten Atomabständen in nm. Man erkennt, dass die Gitterfehlانpassung entlang einer Basisrichtung nahezu Null beträgt, während die andere signifikant höher ausfällt. Damit sind Verzerrungen innerhalb der Wachstumsebene zu erwarten.

Will man diese Erkenntnisse auf die hier ionenstrahlgesputterten Proben anwenden, so ist zunächst festzustellen, dass eine Verspannung der (101)-orientierten Körner nicht entlang der in der Wachstumsebene befindlichen quadratischen Seitenfläche auftritt, sondern sich primär die c -Achse verspannen wird, um eine Anpassung an das darunterliegende Saphirsubstrat zu ermöglichen. So wird auch die gemessene Abweichung des (101)-Reflexes von seiner Lage im Volumenkristall primär durch die Verspannung der c -Achse bestimmt sein. Diese Vermutung bestätigt eine Auftragung der tabellierten Werte als Funktion der Schichtdicke (siehe Abbildung 4.81).

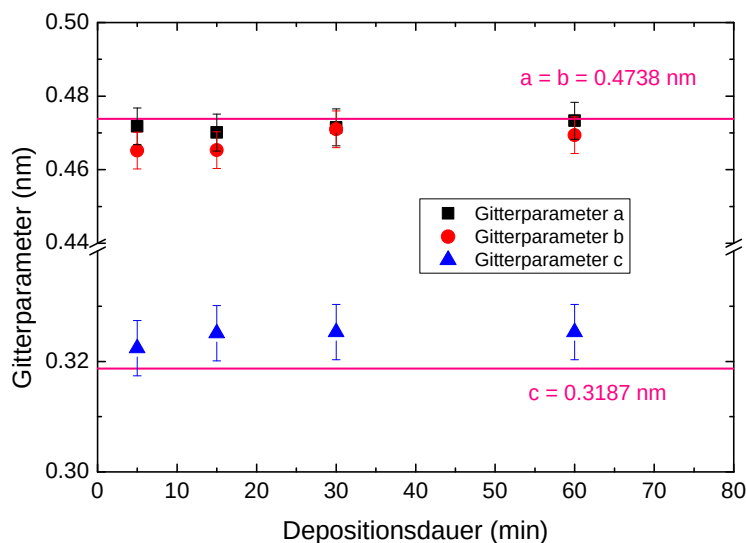


Abbildung 4.81: Grafische Auftragung der Gitterparameter a , b und c von SnO_2 als Funktion der Depositionsdauer. Auffällig ist vor allem die Aufweitung des Kristallgitters entlang c .

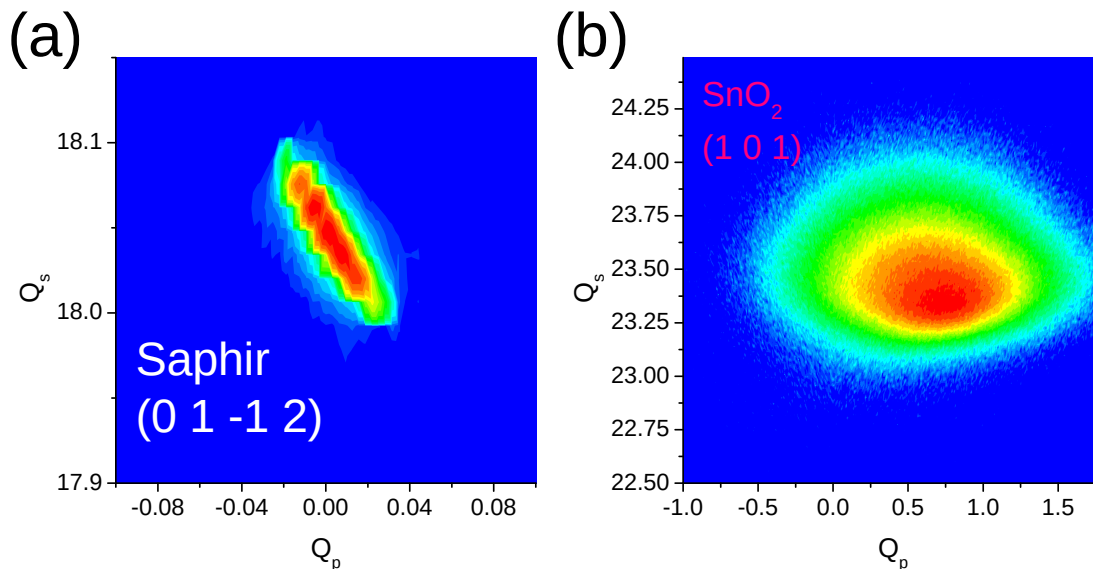


Abbildung 4.82: Symmetrische Raumkarte einer $\text{SnO}_2||r\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht im Winkelbereich um Saphir($01\bar{1}2$) (a) und $\text{SnO}_2(101)$ (b).

Während die Gitterparameter der quadratischen Grundfläche mit zunehmendem Abstand zum Substrat relaxieren, verbleibt die c -Achse in einem tensil verspannten Zustand. Inwiefern sich hier durch weitere Erhöhung der Schichtdicke auch eine Relaxation einstellt, bleibt jedoch fraglich. So lag auch für 15-stündiges Wachstum auf c -Saphir noch eine Verspannung in den erzeugten Dünnschichten vor. Grund ist die Abnahme der thermischen Energie auf der Oberfläche des wachsenden Films, wenn die Schichtdicke im Laufe eines IBSD-Prozesses zunimmt. Die resultierende Abweichung der Gitterparameter vom Volumenwert ist jedoch weitaus kleiner als für Wachstum auf c -Saphir. Dies mag ebenfalls dadurch getrieben sein, dass für Wachstum auf r -Saphir unter geeigneten Bedingungen lediglich eine einzelne Domäne vorliegt. Entsprechend ist die Ausdehnung der Zinndioxidreflexe im reziproken Raum gegenüber ihrer Erscheinung auf c -Saphir deutlich symmetrischer und weniger weit ausgedehnt. Abbildung 4.82 zeigt hierzu in Teilbild (b) beispielhaft die symmetrische Aufnahme des (101)-Reflexes.

m -Saphir

Im Rahmen dieses Unterkapitels sollen die SnO_2 -Orientierungen auf m -Saphir diskutiert und mit experimentellen Daten abgeglichen werden. *Kwon et al.* beispielsweise bestimmten experimentell die Atomkonfigurationen in der Wachstumsebene und berechneten daraus die zu erwartenden Gitterfehlanspassungen entlang ausgewählter Richtungen [303]. Diese betrugen 9.30% für $[010]\text{SnO}_2||[0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie -0.42% für $[100]\text{SnO}_2||[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ und lagen damit unter denen für Wachstum auf r -Saphir.

Mittels IBSD wurden Dünnschichten mit präferentieller Orientierung $\text{SnO}_2(002)$ erhalten (siehe Abbildung 4.83). Dies ist konsistent mit Messungen aus [303]-[304] und [305], wobei in Referenz [305] auch ein $\text{SnO}_2(301)$ -Reflex mit signifikanter Intensität gemessen wurde. Dieser konnte in den an ionenstrahlgesputterten Proben gemessenen Polfiguren nicht nachgewiesen werden. Dies

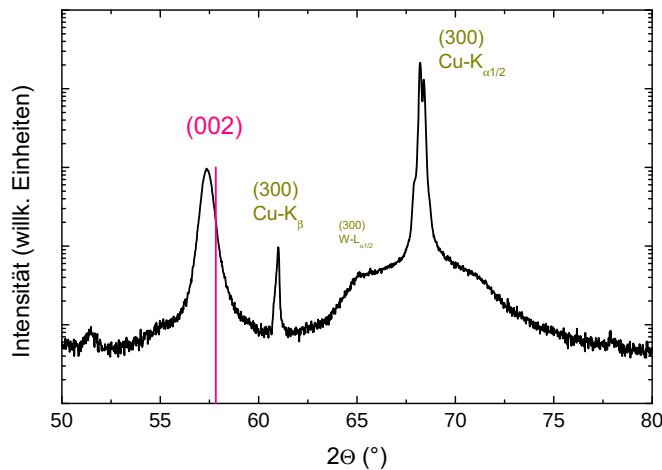


Abbildung 4.83: Röntgen-Diffraktogramm einer $\text{SnO}_2\|m\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie. Gezeigt wird an dieser Stelle nur der eingeschränkte Winkelbereich $2\Theta = 50 - 80^\circ$, da außerhalb dessen keine Reflexe zu beobachten waren.

spricht für eine sehr stark ausgeprägte Vorzugsorientierung und bestätigt die für c -Saphir beobachtete nahezu epitaktische Qualität der deponierten Dünnschichten. Aufgrund der Möglichkeit, die Orientierung des Saphirsubstrates in der Ebene des Substrathalters eindeutig festzulegen, ergab sich eine Orientierungsbeziehung von $[100]\text{SnO}_2\| [01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie $[010]\text{SnO}_2\| [0001]\text{Al}_2\text{O}_3$. Abbildung 4.84(a) stellt die entsprechende Polfigur der $\text{SnO}_2(101)$ -Orientierung dar. Dabei erkennt man erwartungsgemäß vier Intensitätsmaxima im äquidistanten Abstand von $\Phi = 90^\circ$, deren Zentrum mit dem Koordinatenursprung übereinstimmt. Es ist demnach keine Verkipfung der Kristallite gegenüber der Wachstumsrichtung messbar. Inwieweit an dieser Stelle mehrere Domänen vorliegen, kann jedoch nicht näher festgelegt werden. Ein darauf hindeutendes Indiz könnte jedoch die gerade im Vergleich zu Wachstum auf c -Saphir enorm verbreiterte Rocking-Kurve der Vorzugsorientierung sein. Allerdings findet man in Arbeiten anderer Autorengruppen auch Erklärungsansätze über parasitäre $\text{SnO}_2(301)$ -Kristallite.

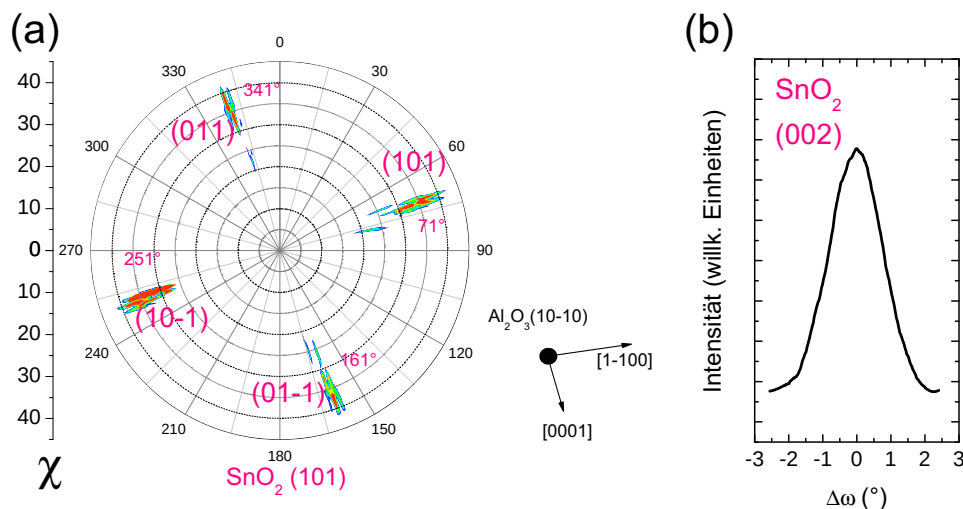


Abbildung 4.84: $\text{SnO}_2(101)$ -Polfigur einer $\text{SnO}_2\|a\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, aufgenommen mittels Röntgen-Diffraktometrie inklusive Vierkreisgoniometer.

Will man Aussagen über eine mögliche Stauchung / Streckung der einzelnen Gitterparameter treffen, so muss deren 2Θ -Winkellage bestimmt werden. Die Bestimmung von c ist dabei auf

m -orientiertem Saphir trivial, da die Substratnormale (002) die Vorzugsorientierung des Zinnoxids darstellt. Auch der niederindizierte und intensitätsstarke Reflex (101) kann wieder verwendet werden, um aus dessen Winkellage und Kenntnis von c den Gitterparameter a zu bestimmen. Um nun jedoch den verbleibenden Parameter b bestimmen zu können, kommt der bisher verwendete (110)-Reflex nicht in Frage. Zwar könnte über vorherige Berechnung von a eine Zuordnung durchgeführt werden, allerdings ist (110) für Wachstum auf m -Saphir nicht messbar, da zur Vorzugsorientierung eine Verkippung um 90° vorliegt. Ausweichend wurde daher an dieser Stelle auf (211) zurückgegriffen. Da Verknüpfung des Netzebenenabstandes mit dessen Winkellage die Kenntnis aller drei Gitterparameter voraussetzt, lautet die Sequenz der Auswertung (002) $\rightarrow$ (101) $\rightarrow$ (211).

	Depositionsdauer [min]	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$c = \lambda / \sin(\Theta_{002})$	5	4.757	4.608	3.207
$a = \left(\frac{4 \sin^2(\Theta_{101})}{\lambda^2} - \frac{1}{c^2} \right)^{-1/2}$	15	4.721	4.644	3.208
$b = \left(\frac{4 \sin^2(\Theta_{211})}{\lambda^2} - \frac{4}{a^2} - \frac{1}{c^2} \right)^{-1/2}$	30	4.749	4.535	3.210
	60	4.691	4.730	3.204

Tabelle 4.10: Aus der 2Θ -Winkellage der Reflexe $\text{SnO}_2(002)$, $\text{SnO}_2(101)$ und $\text{SnO}_2(211)$ berechnete Gitterparameter für verschieden lange deponierte SnO_2 -Dünnschichten auf m -Saphir.

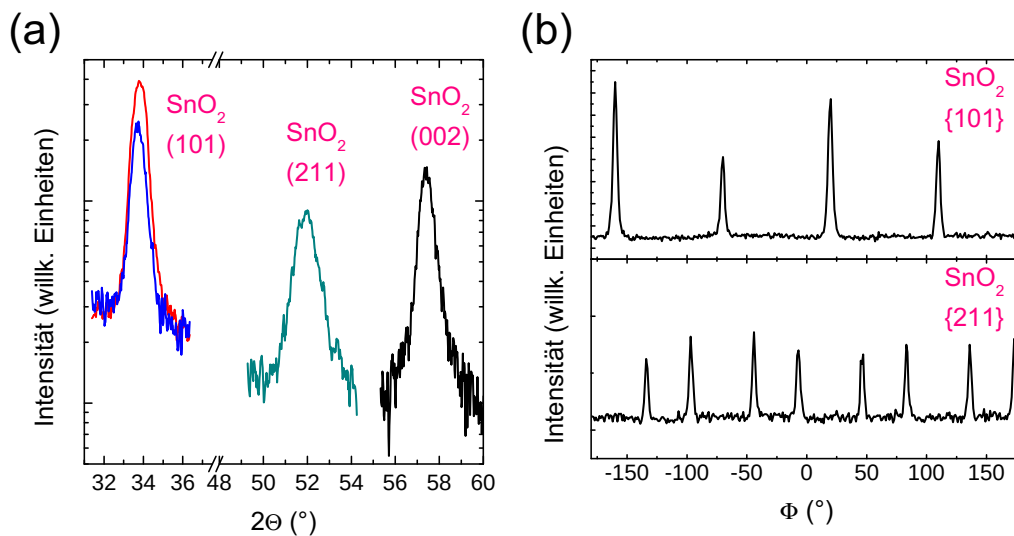


Abbildung 4.85: 2Θ -Messungen der Wachstumsorientierung (101), (211) und (200) (a) sowie die zugehörigen Φ -Scans der nicht senkrecht zur Wachstumsrichtung liegenden Ebenen.

Tabelle 4.10 beinhaltet exemplarisch die bestimmten Gitterparameter für IBSD-Proben. Die literaturseitig angegebenen Werte $a = b = 4.738 \text{ Å}$ und $c = 3.187 \text{ Å}$ werden dabei jedoch nur teilweise wiedergegeben. So liegen die Gitterparameter a und c recht gut auf dem Volumenwert, während Gitterparameter b signifikant abweicht. Dennoch lassen sich hier signifikante Unterschiede zu c - und r -Saphir als Substrat ausmachen. Zunächst scheint die Schichtdicke nicht den starken

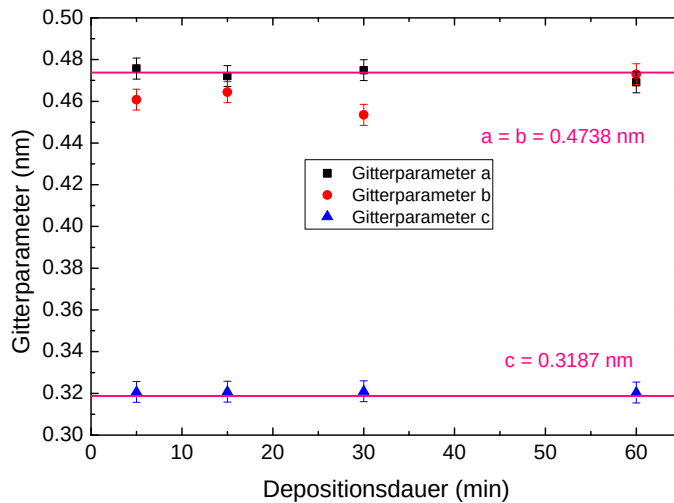


Abbildung 4.86: SnO_2 ||*m*-Saphir: Grafische Auftragung der Gitterparameter a , b und c von SnO_2 als Funktion der Depositionsdauer. Während a und c nahezu dickenunabhängig wirken, scheint b mit steigender Schichtdicke gegen den Literaturwert zu tendieren

Einfluss zu besitzen, wie es für die anderen Substrate der Fall war. Während dort die Gitterparameter weiter von den Literaturwerten abweichen, scheint hier eher eine Relaxation stattzufinden. In zweierlei Hinsicht scheint das untersuchte Verhalten sinnvoll:

1. Die Gitterfehlanspassungen für das System SnO_2 ||*m*-Saphir betragen 9.30% für $[010]\text{SnO}_2$ || $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie -0.42% für $[100]\text{SnO}_2$ || $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ und liegen damit unter denen für Wachstum auf *r*-Saphir. Es ist daher allgemein mit weniger Verspannung zu rechnen.
2. Gerade in Richtung $[100]$ von SnO_2 liegt nahezu keine Fehlanpassung vor. Das bedeutet entlang des Gitterparameters a entsteht keine substraterzeugte Abweichung vom Volumenwert des SnO_2 -Einkristalles. Entsprechend liegt a unabhängig von der Schichtdicke nahe bei $4.738 \text{ \AA}$. Im Gegensatz dazu entspricht die Fehlanpassung entlang $[010]$ 9.30%. Damit liegt entlang des Gitterparameters b eine gewisse Verspannung vor, welche mit steigender Schichtdicke relaxieren sollte. Bis auf einen Ausreisser für 30 min Sputterzeit ist dies der Fall.

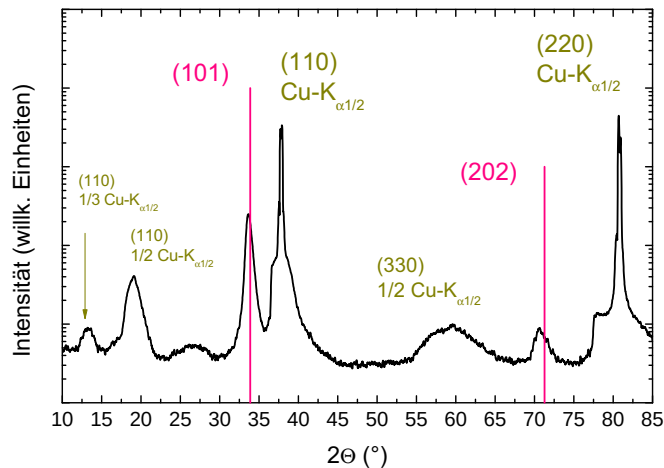
Abbildung 4.86 stellt die Daten aus Tabelle 4.10 grafisch zusammen.

a-Saphir

SnO_2 -Schichten, deponiert auf $(11\bar{2}0)\text{Al}_2\text{O}_3$ weisen zunächst eine präferentielle (101) -Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche auf (siehe Abbildung 4.87). Wählt man diese Orientierung in einer Polfigur aus, so ergibt sich eine Messung entsprechend Abbildung 4.88, wobei man ausschließlich Reflexe der $\{101\}$ -Familie beobachtet. Betrachtet man die theoretische Position dieser Reflexe, so fällt auf, dass neben dem Zentralmaximum eigentlich nur die mit (011) und $(01\bar{1})$ bezeichneten Maxima erscheinen sollten. Da jedoch zwei weitere Maxima, verschoben um 180° , zu erkennen sind, muss von einer zusätzlich um eben diesen Winkel gedrehten Domäne ausgegangen werden. Erklärbar ist dies durch Zwillingsbildung der (101) -Orientierung - ein bekanntes Wachstumsschema in (101) -orientierten Rutilstrukturen [306]. Auch sind die Intensitäten beider Reflexpaare annähernd gleich, sodass davon ausgegangen werden muss, dass originale und Zwill-

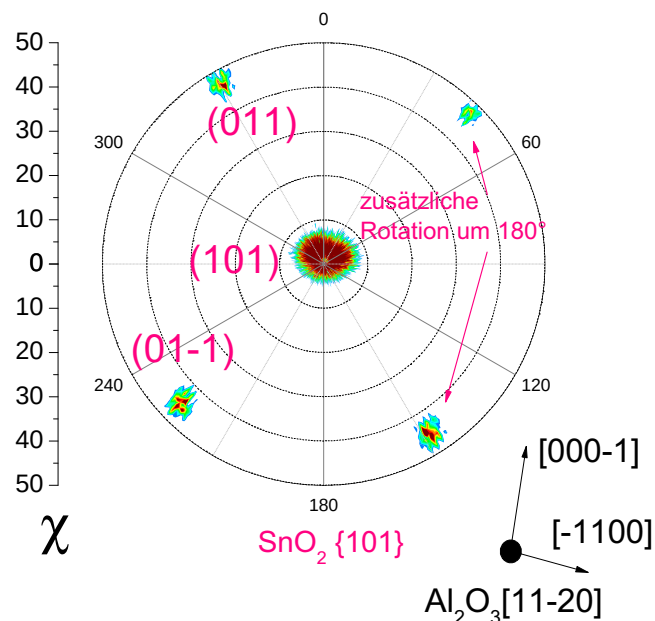
lingsorientierung nahezu gleiche Wachstumswahrscheinlichkeiten besitzen.

Abbildung 4.87: Röntgen-Diffraktogramm einer $\text{SnO}_2||a\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie. Neben den auftretenden Substratreflexen sind lediglich die Schichtorientierung (101) sowie deren höhere Ordnung (202) nachzuweisen.



Die definierten Winkel zwischen beiden Zwillingen deuten auf eine Orientierungsbeziehung zwischen Dünnschicht und Substrat hin. Eine solche wurde bereits in [305] beobachtet und stimmt mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben überein: $[010]\text{SnO}_2 \parallel [0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[101]\text{SnO}_2 \parallel [11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$. Dabei betrug die abgeschätzte Gitterfehlانpassung 9.3% beziehungsweise -1.21% $[303]\text{-}[304]$. Angenommene Gitterkonstanten waren hierbei $a_{\text{SnO}_2} = 4.74 \text{ \AA}$, $c_{\text{SnO}_2} = 3.19 \text{ \AA}$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4.76 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 12.99 \text{ \AA}$.

Abbildung 4.88: $\text{SnO}_2(101)$ -Polfigur einer $\text{SnO}_2||a\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mittels Röntgen-Diffraktometrie inklusive Vierkreisgoniometer. Aufgrund der beobachteten Symmetrie ist von zwei Domänen auszugehen, welche innerhalb der Wachstumsebene um 180° gegeneinander verdreht sind.



Interessanterweise zeigte sich in Referenz [305] neben den beiden um 180° verdrehten Domänen auch eine etwa $\sim 6.51^\circ$ große Verschiebung der Zentralreflexe zu $\Phi = 0^\circ / \chi = 0^\circ$. Diese konnte ebenfalls in Rocking-Kurven nachgewiesen werden [305]. Dabei zeigte sich für $\Phi = 0^\circ$ das zu erwartende Diffraktogramm eines aus spekularem (scharfem) und diffusum (breitem) Signal zusammengesetzten Reflexes. Der diffuse Anteil wurde dabei im Wesentlichen der Existenz ei-

ner Interfaceschicht mit hohen Defektdichten zugeordnet, welche ihren Ursprung in der relativ großen Gitterfehlانpassung zwischen Dünnschicht und Substrat besitzt. Wurde der Winkel Φ jedoch zu 90° gewählt, so beobachteten *Kim et al.* neben dem scharfen Zentralreflex zwei breite Maxima, verschoben um $\sim 6^\circ$. Dies ist konsistent mit der Polfigur aus Abbildung 4.89(a). *Kim et al.* ordneten diese äußeren Reflexe (101)-Ebenen zu, welche aufgrund der Gitterfehlانpassung zur Substratnormale verkippt aufgewachsen waren [305].

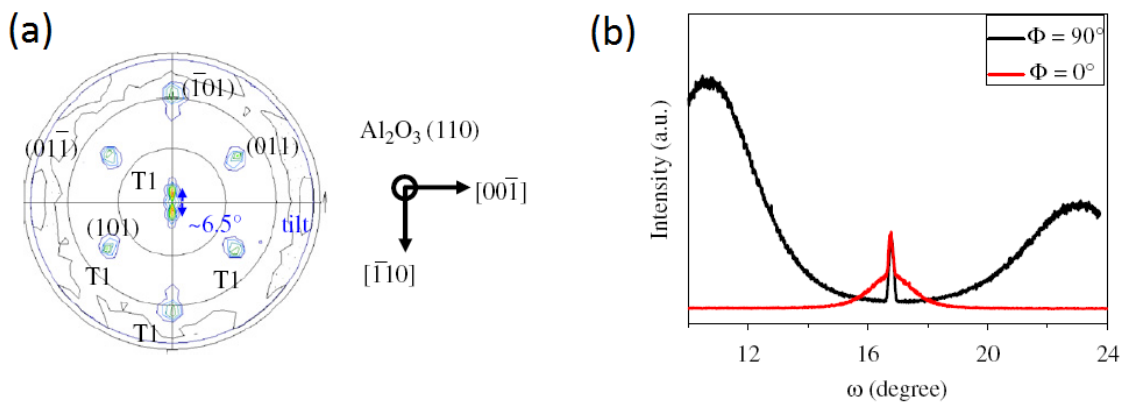


Abbildung 4.89: 101-Polfigur (a) sowie Rocking-Kurven (b) von SnO₂-Schichten, deponiert auf a-Saphir. Beide Grafiken wurden aus Referenz [305] entnommen.

Den Ursprung in der generell vorliegenden Gitterfehlانpassung zu vermuten, mag naheliegend sein, muss allerdings nicht zwingend ein inhärentes Phänomen darstellen. So zeigen sowohl die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben, als auch Proben aus Referenz [303] keine solche Verkipfung des Zentralmaximums oder gewisser Kornanteile. Vielmehr sollte davon ausgegangen werden, dass dieses Phänomen methodenbedingt ist. So handelt es sich bei *Kim et al.* um plasmaunterstützt gewachsene ALD-Schichten, wobei Dibutylzinndiazetat ((CH₃CO₂)₂Sn [(CH₂)₃-CH₃]₂) als Zinnvorstufe diente, während Sauerstoff direkt gasförmig genutzt wurde [305]. Der Transport der Zinnvorstufe in die Depositionskammer geschah mittels Argon als Trägergas. Ein solches Einströmen in die Depositionskammer kann als gerichteter Prozess verstanden werden. Daher erscheint es wahrscheinlich, eine gewisse Orientierungsvorgabe entlang ausgewählter Richtungen zu vermuten. *Kim et al.* machen hierzu jedoch keine Angaben. *Kwon et al.* hingegen verwendeten Kathodenzerstäubung unter Verwendung von Hochfrequenz und Magnetron [303]. Ein solcher Prozess ist im konventionellen Design einer Depositionskammer nicht strömungsbestimmt, da das Plasma als symmetrisch zur Substratoberfläche und damit zum Wachstumsbereich angesehen werden kann. Verändertes Wachstum entlang einer bestimmten Achse senkrecht zur Substratnormalen sollte demnach nicht erfolgen. Unter diesen Annahmen erkennt man erneut den intermediären Charakter des Ionenstrahlsputters. Zwar ist grundlegend von einem gerichteten Prozess auszugehen. Allerdings betrifft dies im Wesentlichen die Ionenextraktion in Richtung Sputtermaterial. Das Wachstum hingegen scheint neben den Einflüssen auf die Depositionsraten jedoch nicht richtungsbestimmt.

4.6.2.2 SnO - Optimierung

Die Optimierung von SnO ist nicht über eine einfache Erhöhung von Temperatur und Sauerstofffluss zu erreichen, wie es für SnO₂ der Fall war. So zeigt bereits Abbildung 4.59 für Depositionen auf *c*-Saphir, dass lediglich bestimmte Prozessfenster bezüglich Heizertemperatur und Gaszusammensetzung bestehen, um die gewünschte Phase auszubilden. Im Wachstum auf Saphir sind alle bekannten Phasen des Zinn-Sauerstoff-Systems herstellbar. Abbildung 4.59 zeigte dies für Depositionsprozesse unter Variation der genannten Parameter Heizertemperatur T_{heiz} und Sauerstofffluss f_{O} , während Argonfluss (5 sccm), Hochfrequenzleistung (230 W) und Extraktionsspannungen (2400/400 V) beibehalten wurden.

Im Sauerstoffflussbereich zwischen 5 sccm und 8 sccm sowie Temperaturen 300°C und 450°C konnte phasenreines α -SnO hergestellt werden. So wird eine Erhöhung des Massendurchsatzes von Argon in einem gesteigerten Metallanteil resultieren, da sich die Sputterrate und somit der Anteil zerstäubten Zinns erhöht. Im umgekehrten Fall erlaubt es eine Reduktion des Inertgasanteils, den Reaktivgasanteil zu senken, um die gleiche Stöchiometrie zu erhalten. Auch die Heizertemperatur besitzt erwartungsgemäß einen starken Einfluss auf das sich bildende Zinnmonoxid. So steht zu vermuten, dass sich die Disproportionierungsreaktion ab bestimmten, zu bestimmenden Temperaturen durch die Bildung von Fremdphasenanteilen bemerkbar macht. Nichtsdestotrotz ist eine möglichst hohe Temperatur zur Förderung des Kornwachstums zu nutzen.

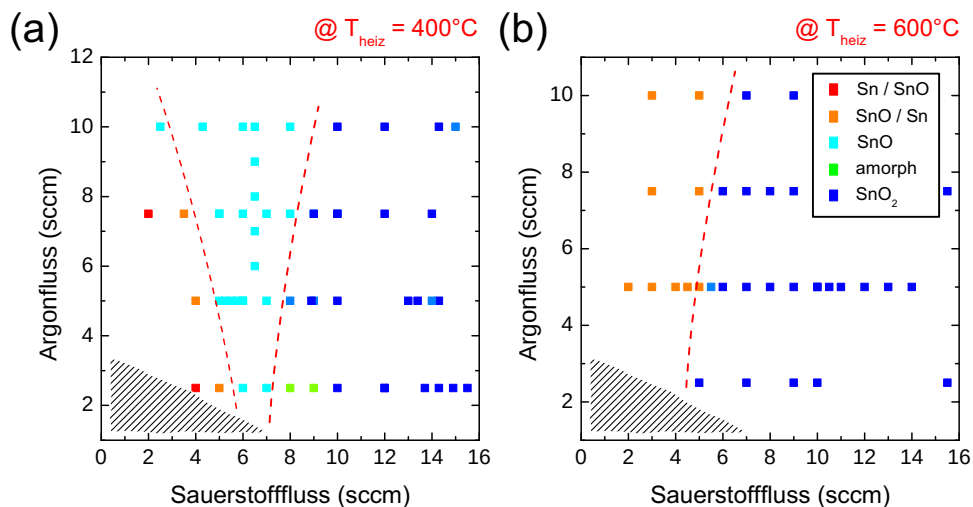


Abbildung 4.90: Phasenschemata zur Übersicht der möglichen Wachstumsbereiche von SnO. Während für $T_{\text{heiz}} = 400^\circ\text{C}$ ein Prozessfenster im mittleren Sauerstoffbereich besteht (a), schließt dieses für hohe Temperaturen aufgrund der Disproportionierung von SnO. Teilbild (b) illustriert hier exemplarisch den direkten Übergang von Dünnschichten mit erheblichem metallischen Anteil zu SnO₂.

Abbildung 4.90 stellt zwei Diagramme mit Ergebnissen an deponierten Schichten dar, für die das Verhältnis von Argonfluss und Sauerstofffluss durch Variation beider Gasdurchsätze geändert wurde. Die beiden Serien unterscheiden sich durch die Wahl der angelegten Heizertemperatur an der Heizwendel der Substrathalterung. In Teilbild (a) sind dies 400°C, in Teilbild (b) 600°C. Wachstum bei einer Heizertemperatur von 600°C liegt oberhalb der Disproportionierungstemperatur. So ist der für 400°C noch erhaltene Bereich für die Abscheidung von Zinnmonoxid gänzlich

verschwunden. SnO hat sich demnach bereits in SnO₂ umgewandelt, beziehungsweise ist residuell nur noch in einem Phasengemisch mit metallischem Zinn nachzuweisen.

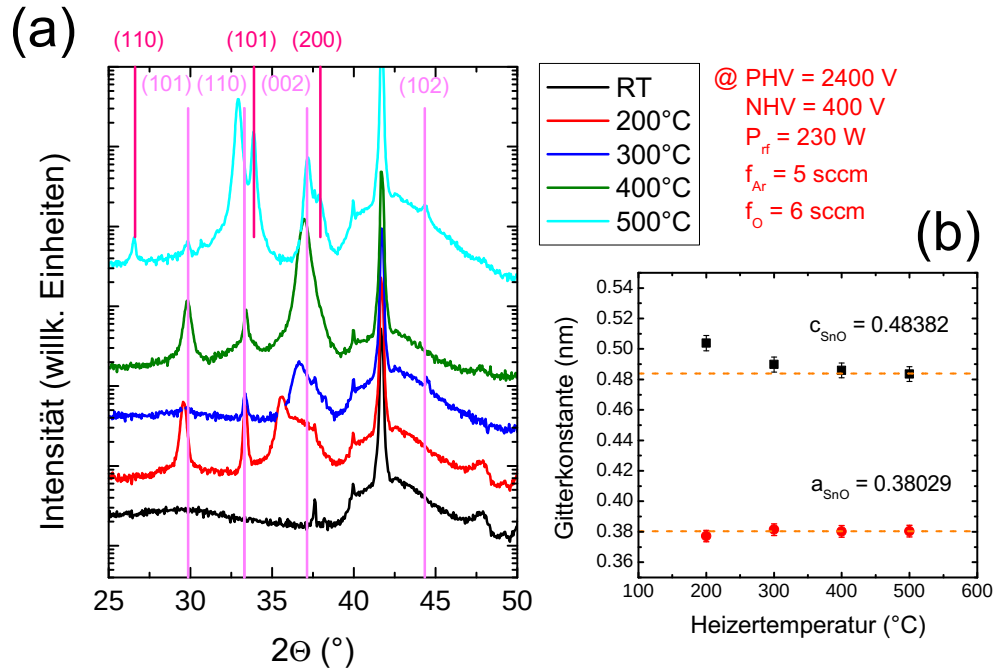


Abbildung 4.91: Exemplarische Temperaturabhängigkeit der kristallinen Eigenschaften von SnO für eine Sputterserie mit $f_{\text{Ar}} = 5$ sccm und $f_{\text{O}} = 6$ sccm. Die übrigen Depositionsparameter wie Extraktionsspannungen und HF-Leistung entsprechen den Standardwerten. Man erkennt vor allem die mit steigender Substrattemperatur zum Literaturwert tendierende Winkellage des (002)-Reflexes. Während die Gitterparameter der Dünnschichten damit volumenähnlicher werden, steigt jedoch bereits für $T_{\text{heiz}} = 500^\circ\text{C}$ signifikant der Anteil an Zinndioxid in den Dünnschichten.

Diese Einteilung basiert dabei im Wesentlichen auf den Ergebnissen röntgenografischer Untersuchungen mittels XRD. Eine entsprechende Temperaturabhängigkeit der kristallinen Eigenschaften von SnO zeigen exemplarisch die Θ - 2Θ -Messungen in Abbildung 4.91 für eine Sputterserie mit $f_{\text{Ar}} = 5$ sccm und $f_{\text{O}} = 6$ sccm. Dabei ist zunächst festzustellen, dass alle erhaltenen Dünnschichten polykristallin sind. Für SnO treten die Reflexe (101), (110) und (002) auf. Dies entspricht dem bereits in Abbildung 4.59 beobachteten Verhalten und scheint für Wachstum auf *c*-Saphir typisch zu sein. Die Ausbildung dieser Ebenen basiert dabei vor allem auf thermodynamischen Überlegungen, nach welchen genannte Ebenen niedriger Indizierung begünstigt sind. Wären alleine die Eigenschaften des Wachstums durch Wahl des Substrates entscheidend, so wäre nicht eine präferentielle (002)-Orientierung zu erwarten. So ist die Gitterfehlanpassung der Ebene SnO(110) auf Saphir zum einen durch 1.7% beziehungsweise durch -6.3% / 6.3% gegeben. Der doppelte Wert $\pm 6.3\%$ wird auch hier durch die nicht perfekte Hexagonalität des Saphirs hervorgerufen. Damit ergeben sich vergleichsweise geringe Werte. Die Ebenen SnO(101) und SnO(002) besitzen deutlich höhere Gitterfehlanpassungen, wie Abbildung 4.92 zeigt. Obwohl dies nicht der dominante Einflussfaktor auf das Wachstum mittels IBSD zu sein scheint, ist allerdings nicht verwunderlich, dass SnO(110) bereits für relativ geringe Heizertemperaturen die geringste Verspannung und damit die geringste Abweichung vom Volumenwert aufweist (siehe

Abbildung 4.91).

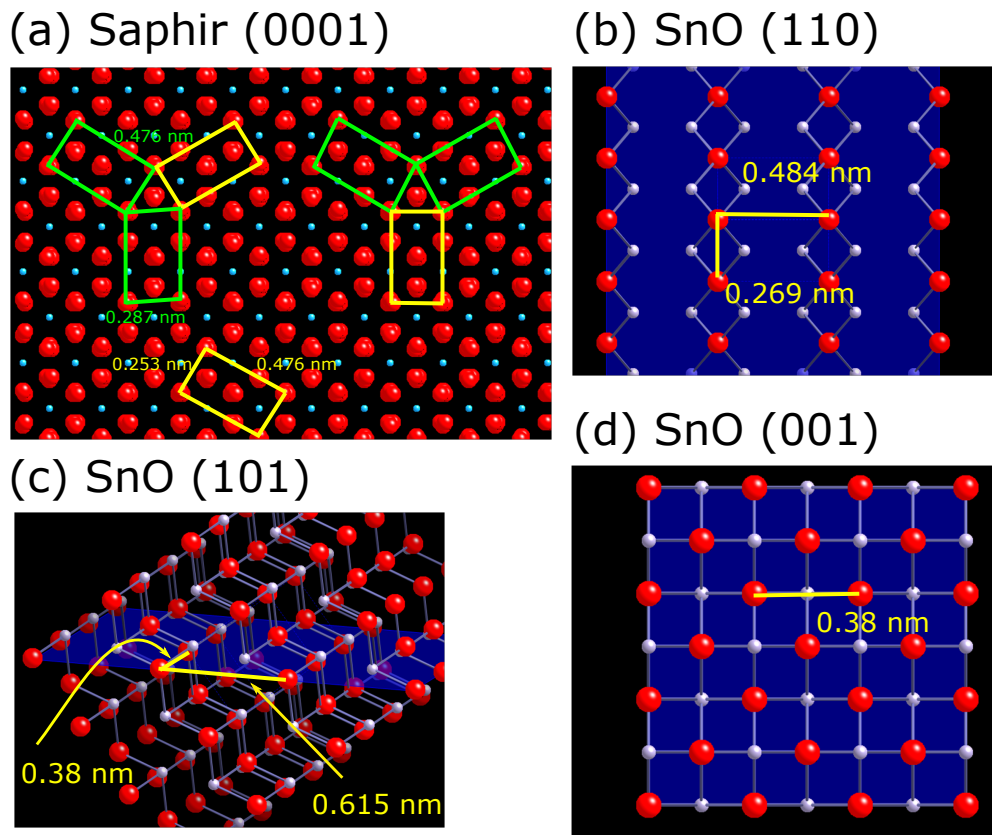


Abbildung 4.92: Atomare Ansicht der Saphir(0001)-Oberfläche (a) im Vergleich zu ausgewählten SnO-Oberflächen (b)-(d) mit notierten Atomabständen in nm. SnO(110) besitzt damit aufgrund der deutlich geringsten Gitterfehlانpassung erwartungsgemäß die geringste Verspannung beim Wachstum auf Saphir.

Erhöht man nun die Temperatur der Heizwendel, so relaxieren auch die anderen Gitterebenen aufgrund der erhöhten thermischen Energie. Abbildung 4.91 stellt die Ergebnisse für eine Temperaturserie zwischen Raumtemperatur und 500°C zusammen. Dabei stellt man zunächst fest, dass Raumtemperatur-deponierte Dünnschichten röntgenografisch amorph sind. Erst ab 200°C wird eine verstärkte Kristallitusbildung beobachtet. So steigen zum einen die Signalintensitäten und auch die Halbwertsbreiten sinken. Für 500°C schließlich treten neben den SnO-Reflexen bereits Signalbeiträge von Zinndioxid auf. So sind deutlich die beiden Maxima der Cu-K_α-angeregten Reflexe (110), (101) und (200) zu erkennen. SnO muss damit eine maximale Disproportionierungstemperatur zwischen 400°C und 500°C besitzen.

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass die Abweichung des (002)-Reflexes vom Volumenwert von SnO bei tiefen Temperaturen nicht allein durch Verspannungseffekte erklärt werden kann. So ist der Einfluss der unterschiedlichen thermischen Expansionskoeffizienten der Dünnschicht und des Substrates maximal für etwa 0,5° Abweichung verantwortlich. Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten einer zweiphasigen Schicht; eine Phase texturierter Körner und eine zweite Phase polykristallinen und nicht texturierten Materials. Einen Hinweis hierauf könnte das Profil des SnO(002)-Reflexes geben, welches sich für die 200°C-Probe als Überlagerung zwei-

er Reflexe darstellen lässt. Aufgrund der Polykristallinität ist eine Abklärung der Orientierung einzelner Kristallite mittels Vierkreis-Röntgendiffraktometrie jedoch nicht zielführend. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung besteht in der Annahme einer nichtstöchiometrischen Besetzung der Einheitszelle durch Sauerstoffverarmung oder Sauerstoffüberschuss. Dieser würde für die tiefen Wachstumstemperaturen auftreten, aber durch Erhöhung der Wachstumstemperatur kompensiert.

Einen Einblick bietet das Verhalten der Gitterkonstanten a und c als Funktion der Heizertemperatur in Abbildung 4.91(b). Für den Gitterparameter c erkennt man dabei für nahezu ungeheizte Proben einen Wert oberhalb 0.5 nm, welcher mit Erhöhung der Temperatur kontinuierlich auf den Literaturwert des Volumenmaterials absinkt. Im Gegensatz dazu expandiert die a -Achse mit steigender Temperatur leicht, nähert sich dabei allerdings auch dem Volumenwert an. Dieses Verhalten steht jedoch in keinem Vergleich zur starken temperaturabhängigen Kontraktion der c -Achse. Berücksichtigt man die literaturseitig angegebenen Werte $a = b = 3.8029 \text{ \AA}$, $c = 4.8382 \text{ \AA}$ und $V = 69.97 \text{ \AA}^3$, findet man eine Expansion der Einheitszelle für niedrige Heizertemperaturen, die im Einvernehmen mit der Annahme einer Nichtstöchiometrie ist. Die Dünnschichten enthalten Defekte im Zwischengitter, welche dieses "dehnen". Es scheint in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht abwegig, einen verstärkten Einbau entlang der c -Achse zu erwarten. So besteht die kristalline Struktur von SnO in dieser Kristallrichtung aus einer Schichtstruktur (siehe Abbildung 3.10), in welcher ein Einbau energetisch günstiger erscheint, als dies in der a - b -Ebene der Fall wäre.

Zu einem gewissen Grad wird auch ein verbessertes Kornwachstum zu einer schmaleren Halbwertsbreite der Röntgenreflexe beitragen. Diesen Eindruck bestätigen REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.93). Hierbei werden die Morphologien bei (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C sowie (d) 500°C deponierter SnO-Dünnschichten verglichen. Neben der ansteigenden Korngröße fällt dabei in Übereinstimmung mit den Röntgendaten vor allem die Bildung kleinerer Strukturen oberhalb 500°C auf. Diese sind mit der Auflösung der SnO-Struktur und der Bildung von intermediärem Oxid beziehungsweise generell der Disproportionierungsreaktion zu verknüpfen. Es ist daher auch nicht verwunderlich, dass gewisse Strukturen in den Rasterelektronenaufnahmen heller erscheinen, was grundsätzlich auf eine veränderte Elektronendichte hinweist. Sehr helle Bereiche weisen auf metallische Inklusionen hin.

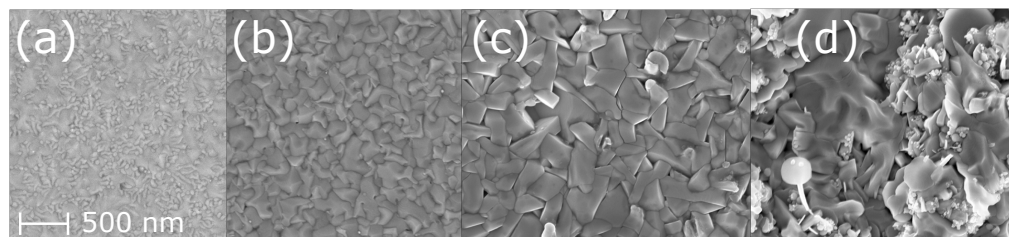


Abbildung 4.93: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Oberflächen bei (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C sowie (d) 500°C deponierter SnO-Dünnschichten.

Neben der Substrat- beziehungsweise Heizertemperatur zeichnete besonders das Verhältnis aus Inertgas Argon und Reaktivgas Sauerstoff verantwortlich für einen Wechsel der primär gebil-

deten Materialphase (siehe hierzu exemplarisch Abbildung 4.59). Eine Optimierung der Phase Zinnmonoxid ist damit auf mittlere Sauerstoffflüsse beschränkt, wobei der exakte Bereich wiederum vom gewählten Argonfluss abhängt. Weitere Einflussfaktoren wie die Sputterrate des metallischen Targets, welche die Elementverteilung im Rezipienten beeinflusst, oder die Pumpleistung des Vakuumsystems seien hier nicht weiter behandelt. Exemplarisch sei hier eine Sputterserie bei $f_{Ar} = 7.5 \text{ sccm}$ diskutiert. Entsprechend der Übersichtsgrafik 4.90 ist mit einem Prozessfenster für SnO zwischen 4 sccm und 9 sccm O_2 zu rechnen. Abbildung 4.94 stellt die REM-Aufnahmen ausgewählter Dünnschichten zusammen. Bei deren Betrachtung fällt zunächst auf, dass lediglich die Proben (b)-(d) den Eindruck gewachsener SnO-Körner vermitteln. Proben, deponiert bei höherem Sauerstofffluss zeigen das bekannte Verhalten sehr glatter, homogener SnO_2 -Schichten. Proben, deponiert unterhalb 4 sccm O_2 -Fluss hingegen sind sehr rau und vermitteln einen sehr diffusen optischen Ersteindruck, was auf die hohen Depositionsraten metallischen Zinns zurückzuführen ist. Ein genauerer Blick auf die Teilbilder (b)-(d) zeigt jedoch, dass sich auch diese Proben morphologisch und auch kompositionell stark unterscheiden. So liegen in Teilbild (b) neben der Kornstruktur viele kleinere Kristallite vor, welche in den Rasterelektronenaufnahmen sehr hell erscheinen und auf metallische Anteile hinweisen. 8 sccm Sauerstofffluss auf der anderen Seite scheinen sich ebenfalls negativ auf das Kornwachstum von SnO auszuwirken. So erscheinen die Kristallite dieser Probe in Auflösung begriffen, was darauf hindeuten könnte, dass bereits SnO_2 -Anteile auftreten. Ein Reaktivgasfluss um 6 sccm erscheint unter diesen Gesichtspunkten am Geeignetesten für weitere Untersuchungen.

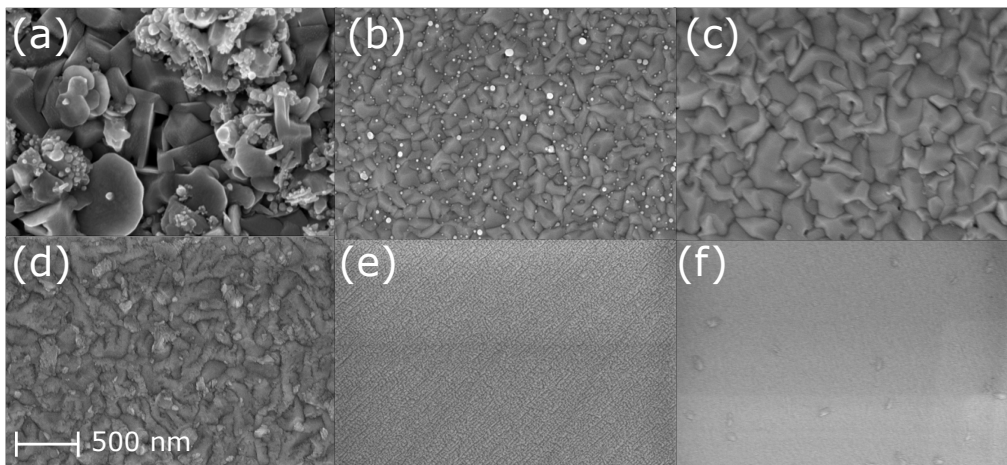


Abbildung 4.94: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Oberflächen bei (a) 3 sccm, (b) 4.5 sccm, (c) 6 sccm, (d) 8 sccm, (e) 10 sccm sowie (f) 14 sccm deponierter SnO-Dünnschichten.

Um die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden an SnO-Schichten spektrale Transmissionsmessungen durchgeführt. Die extrahierte wellenlängenabhängige Dispersion des Brechungsindex ist in Abbildung 4.95 dargestellt. Dabei wurden nur Dünnschichten verwendet, welche innerhalb des optimierten Stöchiometriebereiches zwischen $f_O = 5 \text{ sccm}$ und $f_O = 6 \text{ sccm}$ sowie zwischen $T_{Heiz} = 300^\circ\text{C}$ und $T_{Heiz} = 400^\circ\text{C}$ hergestellt wurden. Zur Anpassung verwendet wurden die Modelle nach Sellmeier (2 Varianten) sowie Cauchy-Urbach. Die beste Übereinstimmung sowohl für kleine als auch große Wellenlängen lieferte dabei das modifizierte Modell nach Sellmeier, dessen Parameter daher in dieser Arbeit zur weiteren Anpassung und zur Bandlückenbe-

stimmung Verwendung fanden.

verwendete Formel:	$n = 1 + \frac{\lambda^2}{B\lambda^2 - A}$	$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$
Parameter		
A	33129.89	2.236
B	0.248	76378.226
C in nm	-	$3.905 \cdot 10^{10}$

Tabelle 4.11: Modifizierte Sellmeier- sowie Cauchy-Urbach-Parameter zur Anpassung der Dispersionsrelation des Brechungsindex von SnO. Enthalten sind die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte.

Eine Auftragung des Absorptionskoeffizienten als Funktion der eingestrahlten Energie illustriert Abbildung 4.96 sowohl für eine direkte Bandlücke (a) als auch für eine indirekte Bandlücke (b). Dabei sind an dieser Stelle die Ergebnisse der Proben der zuvor behandelten Temperaturserie dargestellt. Für die direkte optische Bandlücke ergeben sich für Proben des kristallinen Stöchiometriebereiches Werte von 2.35 eV bis 2.55 eV. Diese liegen damit in guter Näherung zum theoretisch vorhergesagten Wert [111], allerdings im unteren Bereich der experimentell angegebenen Werte. Jedoch machen nicht alle experimentellen Arbeiten Aussagen über die Stöchiometrie oder allgemein über die Phasenreinheit der dort untersuchten Dünnschichten, sodass in vielen Fällen von einer Art effektivem Medium aus SnO und SnO₂ ausgegangen werden muss. Dies gilt ebenfalls für die indirekten Bandlücken, deren Bestimmung gerade aus optischer Spektroskopie nur unter Angabe größerer Fehlerbereiche sinnvoll erscheinen. Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte liegen im Bereich zwischen 0.7 eV und 1.2 eV und damit deutlich innerhalb der literaturseitig angegebenen Wertespanne.

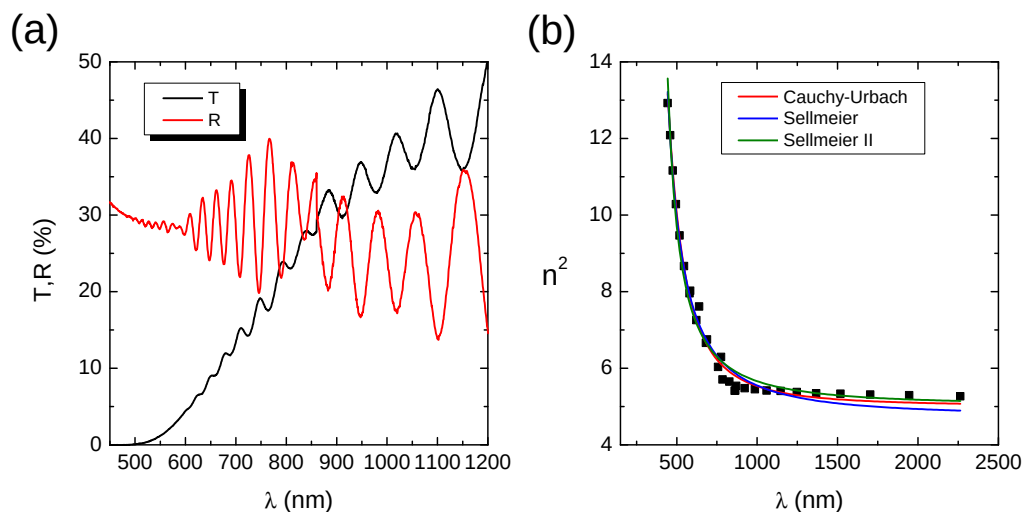


Abbildung 4.95: Beispielhafte Zusammenstellung von Transmittanz und Reflektanz einer relativ dicken Zinnoxidschicht (a) sowie aus den Extrema bestimmte Werte des wellenlängenabhängigen Brechungsindex (b).

Neben der allgemeinen Lage der Bandlücken lässt sich tendenziell auch eine leichte Blauverschiebung mit steigender Substrat- beziehungsweise Heizertemperatur beobachten. Dies ist konsistent

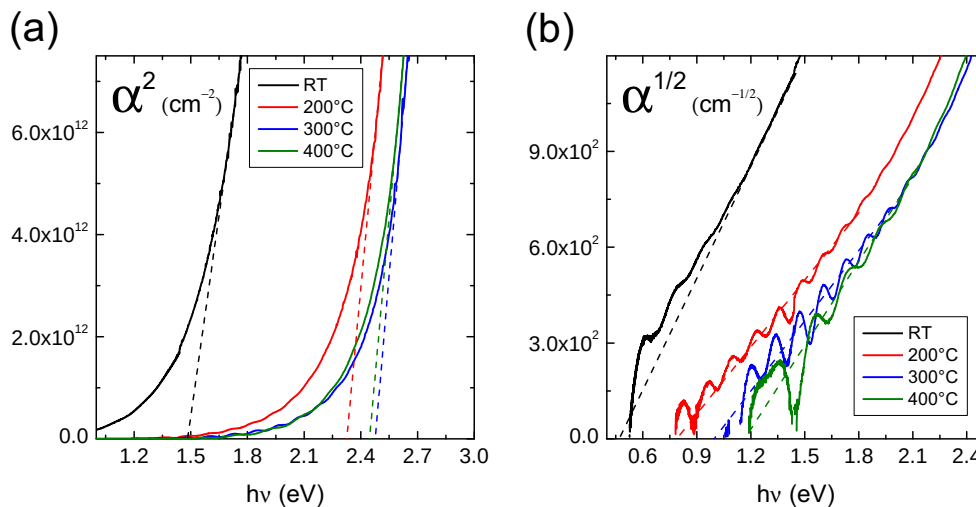


Abbildung 4.96: Bandlückenbestimmung nach dem Modell einer direkten (a) und einer indirekten (b) Bandlücke. Die sich ergebenden Werte um etwa 2.5 eV (a) und um etwa 1 eV decken sich eingedenk der Bestimmung durch optische Spektroskopie gut mit den Erwartungen.

mit Beobachtungen von *Toyama et al.* [107], steht jedoch in Widerspruch zu *Guo et al.* [109], welche für elektronenstrahlbedampfte Proben eine Blauverschiebung unter Absenken der Substrattemperatur beobachteten. Letztgenannte Autoren werteten diese Blauverschiebung als Anzeichen einer Reduktion von Sauerstoffleerstellen. Dieser Annahme widersprachen *Toyama et al.* und brachten stattdessen die effektive Mediumtheorie nach Bruggemann ins Gespräch. Nach dieser Theorie würde eine Erhöhung eines SnO_2 -Anteils verantwortlich für die Blauverschiebung sein.

4.6.2.3 Sn_xO_y - Optimierung

In diesem Unterkapitel soll auf das intermediäre Oxid eingegangen werden, welches auch literaturseitig oftmals experimentell nachgewiesen oder theoretisch betrachtet wurde. Aufgrund des recht kleinen Prozessfensters (siehe Abbildung 4.59) ist die Bezeichnung Materialoptimierung hier jedoch irreführend. Vielmehr soll der Versuch unternommen werden, einen Beitrag zur Aufklärung der Stöchiometrie dieses instabilen Oxids zu leisten.

Die Frage nach dem exakten atomaren Aufbau dieser metastabilen Phase stellt sich in der Fachliteratur bereits seit ersten Disproportionierungsexperimenten zu SnO im Jahre 1882 [307]. Gerade im Hinblick auf eine mögliche Kombination von SnO und SnO_2 in Bauteilen ist die Kenntnis des Aufbaus intermediärer Phasen jedoch zwingend notwendig. Die Herstellung phasenreinen Materials oder zumindest größerer Mengen stellt allerdings aufgrund dessen Metastabilität eine experimentelle Herausforderung dar. Dies hat zur Folge, dass die Debatte der exakten Komposition immer noch kontrovers geführt wird. So wurden sowohl Sn_2O_3 , als auch Sn_3O_4 oder sogar Sn_5O_6 vorgeschlagen. Als den unterschiedlichen Strukturen zugrundeliegend setzten sich zwei verschiedene triklinen Einheitszellen durch, welche durch kombinierte Messung von Elektronenbeugung und Röntgenbeugung [85] beziehungsweise durch Röntgendiffraktometrie [86] bestimmt wurden. Auch finden sich neuerdings viele Veröffentlichungen zu Nanostrukturen, welche aus dem intermediären Oxid bestehen.

Um zu klären, welche Strukturen zur Erklärung der eigenen Daten geeignet scheinen, wurde ein

kombinierter Ansatz aus experimenteller Vermessung (Raman-Spektroskopie, XRD) und *ab initio*-Rechnungen zu möglichen Stöchiometrien durchgeführt. Zunächst jedoch sei ein kurzer Abriss zur Fachliteratur gestattet, um aufzuzeigen, in welchem experimentellen Umfeld man sich durch IBSD-deponierte Dünnschichten bewegt.

In der bereits zitierten Arbeit von *Geurts et al.* aus dem Jahre 1984 wurde nicht nur Zinnmonoxid, sondern auch dessen Oxidation zu SnO_2 detailliert untersucht [105]. Ziel war es dabei, die Oxidationsdynamik und die Änderung der Kristallstruktur besser zu verstehen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde folgende Prozedur durchgeführt: Die Proben wurden zunächst für 10 min in einem vorgeheizten Ofen einer Atmosphäre strömenden Sauerstoffes ausgesetzt. Anschließend folgte eine schnelle Abkühlung, um einen Nichtgleichgewichtszustand auszufrieren. An dieser Stelle wurden nun Raman-Messungen durchgeführt. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt, wobei in jedem Schritt die Temperatur des Ofens um 100°C erhöht wurde. Erste Oxidationseffekte konnten bereits bei 200°C beobachtet werden, eine komplette Umwandlung zu SnO_2 war jedoch erst bei 650°C zu beobachten.

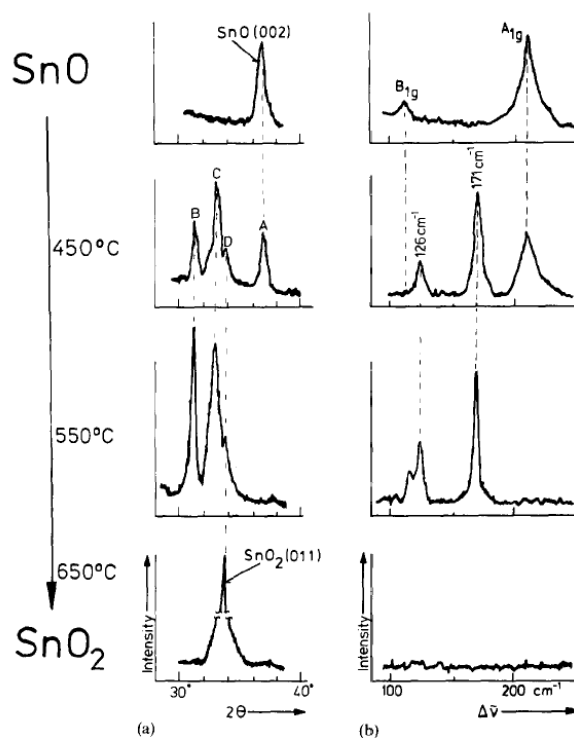


Abbildung 4.97: Oxidationsdynamik und Änderung der Kristallstruktur, untersucht in [105]:

(a) Röntgendiffraktogramme und (b) Raman-Spektren, gemessen zu verschiedenen Zeitpunkten der Temperaturbehandlung. Gestrichelte Linien indizieren Maxima, gemessen zu anderen Zeitpunkten der Behandlung und dienen als Hilfslinien für das Auge des Lesers.

Abbildung 4.97 stellt die röntgenografischen Daten und Raman-Spektren einiger Stationen dieser Temperaturbehandlung dar. Der intensitätsmäßig stärkste Reflex im Diffraktogramm trat bei $2\theta = 37^\circ$ auf und spiegelt die (002)-Ebene von SnO wider. Zur besseren Übersichtlichkeit stellten *Geurts et al.* lediglich den Bereich um diesen Reflex dar. Während unter Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der $\text{SnO}(002)$ -Intensität verzeichnet wurde, bildeten sich weitere Reflexe bei 31° , 33° und 33.8° aus, welche die Autoren mit B, C und D kennzeichneten. Weitere Erhöhung der Temperatur ließ die Reflexe B und C wieder abklingen, während Reflex D weiter an Intensität gewann. Dieser wurde von *Geurts et al.* als (011)-Orientierung von SnO_2 identifiziert. B und C hingegen konnten weder als Orientierungen von SnO noch als solche von SnO_2 erklärt werden.

Allerdings merkten die Autoren an, dass die Winkellage des Reflexes B mit derjenigen eines Maximums in metallischem β -Sn übereinstimmt. Für C, welches ebenfalls keiner Orientierung von β -Sn entsprach, schlugen *Geurts et al.* die Struktur einer Stöchiometrie zwischen SnO und SnO₂, wie etwa Sn₂O₃, vor.

Auch die Raman-Daten ließen ähnliche Schlüsse zu. So verschwanden die anfänglich für SnO beobachteten Moden B_{1g} (wohl eher $E_g^{(1)}$) und A_{1g} bei ansteigender Oxidation, während neue Moden bei 126 cm^{-1} und 171 cm^{-1} an Intensität gewannen. Diese verschwanden bei weiterer Erhöhung der Oxidationstemperatur, was eine Korrelation zu den für die Reflexe B und C in den Röntgendiffraktogrammen verantwortlichen Strukturen nahelegte. Da sich die Autoren in ihren Darstellungen auch für die Raman-Spektren auf einen Wellenzahlbereich um die SnO-Moden herum beschränkten, zeigte eine komplett in SnO₂ umgewandelte Probe keine Moden [105]. Allerdings gaben die Autoren an, in Volumenproben Moden bei 476 cm^{-1} , 638 cm^{-1} und 782 cm^{-1} gemessen zu haben, was im Vergleich mit der Literatur eine Zuweisung als E_g , A_{1g} und B_{2g} von SnO₂ erlaubte.

Derartige Moden, zugewiesen zu intermediären Phasen SnO_x, wurden auch von anderen Autoren beobachtet. *Sangaletti et al.* beispielsweise ermittelten solche Daten bei Oxidationsexperimenten an Dünnschichten metallischen Zinns [292]. Raman-Spektren besagter Arbeit zeigten bei 450°C neben aktiven Raman-Moden von SnO bei 115 cm^{-1} und 211 cm^{-1} ebenfalls Moden bei 145 cm^{-1} und 171 cm^{-1} . Die Autoren führten weiterhin μ Raman-Spektroskopie durch, um die Oberfläche ihrer Probe mit einer lateralen Auflösung von $1\text{ }\mu\text{m}$ abzurastern und wiesen eine uneinheitliche Verteilung der verschiedenen Phasen in der Probe nach. Die intensitätsstarken Maxima bei 145 cm^{-1} und 171 cm^{-1} wurden im Folgenden als substöchiometrisches SnO_x mit $1.33 < x < 1.5$ gedeutet, wobei *Sangaletti et al.* keine Partei, weder für Sn₃O₄ noch für Sn₂O₃, ergriffen. Röntgenanalyse der Proben ergab jedoch Reflexe bei 27° und 31.7° , wobei ersterer SnO₂(110) entsprechen könnte.

Der vorgeschlagenen Phase Sn₃O₄ soll an dieser Stelle mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die erste Erwähnung in der Literatur ist bereits aus dem Jahre 1967 zu finden [85]. *Lawson* beobachtete dort unbekannte XRD-Reflexe bei der Oxidation von SnO. Theoretisch sollte Sn₃O₄ eine Bandlücke im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums besitzen, was für optische Anwendungen sehr interessant wäre [105],[308]-[310]. Folgerichtig wurden die nichtstöchiometrischen Intermediärphasen des Zinnoxids Objekt intensiver theoretischer Bemühungen bezüglich Strukturstabilität und optoelektronischer Eigenschaften. Eine Arbeit von *Seko et al.* verwendete *first-principles*-Techniken und Cluster-Entwicklungen um die wahrscheinlichsten Strukturen intermediärer Systeme im Einklang mit Pulverdiffraktometrie zu erhalten [293]. Da SnO entlang seiner *c*-Achse aus einer Art Schichtstruktur besteht, kann es formal aus SnO₂ gewonnen werden, indem aus dessen tetragonaler Struktur eine Sauerstoffebene entfernt wird. *Seko et al.* schlugen daher vor, dass die intermediären Strukturen ähnlich zu konstruieren wären, aber eben durch Entfernen weniger Sauerstoffebenen verglichen mit SnO. Sie erhielten so mögliche Strukturen für Sn₂O₃ und Sn₃O₄. In einer eigenen Arbeit wurden ebenfalls Untersuchungen bezüglich Strukturstabilität durchgeführt und ebenfalls die in Referenz [293] vorgeschlagenen Strukturen als Optimum erhalten [311].

Folgt man der Literatur, entsteht Sn_3O_4 als Zwischenprodukt bei der Synthese von SnO_2 . SnO formt sich demnach zunächst in Sn_3O_4 um, welches seinerseits in metallisches Zinn und SnO_2 zerfällt [312]. Ist der Oxidationsprozess kontrollierbar, sollte diese nichtstöchiometrische Verbindung daher entstehen können. *Leite et al.* synthetisierten Sn_3O_4 durch carbothermische Verdampfung oxidischer Quellen [313]. Eine mögliche Umwandlungsreihenfolge sieht vor, dass zunächst entstehende SnO_2 -Nanostrukturen mit Zwischenschichten aus SnO versehen sind, um Stabilität zu gewährleisten. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgendiffraktometrie analysiert und als triklin Sn_3O_4 -Phase indiziert [314]. Die präferentielle Orientierung war dabei die $[001]$ -Richtung. Allerdings waren weiterhin Spuren der Phasen SnO und SnO_2 zu identifizieren, was von den Autoren als Indiz des schichtweisen Wachstums gewertet wurde. Eine Untersuchung der Gitterdynamik mittels Raman-Spektroskopie lieferte die bereits aus Referenz [105] bekannten Moden um 143 cm^{-1} und 172 cm^{-1} , welche in [292] ebenfalls einer triklinen Struktur zugeordnet wurden. Schwach ausgeprägte Moden bei $473, 540, 632, 695$ und 776 cm^{-1} sowie bei 110 und 212 cm^{-1} bestätigten die Ergebnisse der XRD bezüglich Inkorporation anderer Phasen, da sie SnO_2 in Rutil-Struktur bzw. tetragonalem SnO zugeordnet werden konnten.

Exemplarisch für die im Rahmen dieser Arbeit deponierten Dünnschichten wurden bereits Ergebnisse röntgenografischer und morphologischer Untersuchungen einer IBSD-Probe in metastabiler Phase in Abbildung 4.60(III) und Abbildung 4.61(III) dargestellt. Diese Probe war bei $f_{\text{Ar}} = 5\text{ sccm}$, $f_{\text{O}} = 5.5\text{ sccm}$ und $T_{\text{heiz}} = 500^\circ\text{C}$ für 2 h abgeschieden worden. Gemäß *Lawson* [85] und *Murken und Trömel* [86] war das dort gezeigte Diffraktogramm durch eine triklin Sn_3O_4 -Kristallstruktur indiziert worden, wobei zusätzlich auftretende Reflexe restlichen SnO -Kristalliten zugeordnet wurden. Dies ist jedoch eingedenk der von *Seko et al.* [293] sowie *Mäki-Jaskari et al.* [315] diskutierten Schichtstruktur nicht weiter verwunderlich.

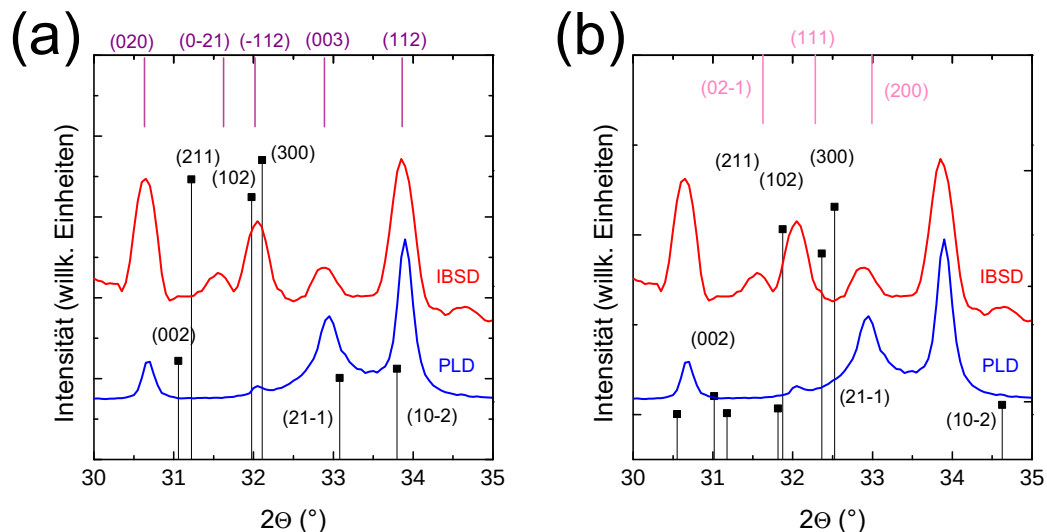


Abbildung 4.98: Experimentell bestimmte Röntgendiffraktogramme an IBSD- sowie PLD-gewachsenen Proben (durchgezogene Linien) im Vergleich zu simulierten Diffraktogrammen (untere Referenzpunkte) und Referenzkarten (obere Referenzlinien). Verglichen wird die Übereinstimmung zu den Referenzstrukturen (a) Sn_3O_4 nach *Lawson* [85] und (b) Sn_2O_3 nach *Murken und Trömel* [86].

Abbildung 4.98 vergleicht die experimentell bestimmten Röntgendiffraktogramme mit simulierten Diffraktogrammen (untere Referenzpunkte) und Referenzkarten (obere Referenzlinien). Verglichen wird die Übereinstimmung zu den Referenzstrukturen (a) nach *Lawson* [85] und (b) nach *Murken und Trömel* [86]. Neben dem Diffraktogramm der Ionenstrahldeponierten Dünnschicht ist dabei auch das einer PLD-gewachsene Probe miteingezeichnet, die mit einer Laserenergie von 200 mJ/Puls für 30 min auf *r*-Saphir abgeschieden wurde. Im Gegensatz zum metallischen Target der IBSD wurde hierbei keramisches SnO als Ablationsquelle verwendet. Dies geschah nach vorherigem Heizen des Substrathalters auf etwa 725°C.

Mittels *ab initio*-Berechnungen in der AG Heiliger wurden Referenzstrukturen unter Verwendung des *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) und PAW-Potentialen [316]-[320] berechnet. Die Strukturen wurden mittels GGA-PBE und HSE06 relaxiert [321]-[323]. Die dabei erhaltenen Gitterparameter waren im HSE06-Ansatz um etwa 1 – 1.5% kleiner als im PBE-Ansatz, sodass sich hier eine Verschiebung der strukturelevanten Daten wie beispielsweise Reflex-Positionen ergab. Gerade aufgrund der korrekt wiedergegebenen Bandlücke ist HSE06 für Zinnoxide das zu präferierende Funktional.

Die in Abbildung 4.98 schließlich integrierten Pulverdiffraktogramme (untere Referenzpunkte) entstammen daher den mittels HSE06-Funktional relaxierten Strukturen. Teilbild (a) stellt dabei einen Vergleich der experimentellen Daten mit den für die Sn₃O₄-Struktur berechneten dar, Teilbild (b) den mit den für die Sn₂O₃-Struktur berechneten. Der gewählte Winkelbereich der Darstellung ist auf die 2 Θ -Winkel zwischen 30° und 35° eingeschränkt, da hier von den bekannten Phasen lediglich SnO(110) bei 33.29° und SnO₂(101) bei 33.89° zu erwarten wären. Damit wäre es möglich, den letzten Reflex der beiden Diffraktogramme einer der beiden stöchiometrischen Phasen zuzuweisen, nicht jedoch die übrigen Reflexe. Man kann demnach sowohl für die IBSD- als auch die PLD-Probe von einer Probe mit signifikanten Anteilen an intermediärem Oxid ausgehen. Der reine Vergleich der Winkellagen mit den Berechnungen / Referenzkarten legt die Vermutung nahe, dass dessen Stöchiometrie Sn₃O₄ folgt, kann jedoch keinen abschließenden Beweis erbringen.

Zur eindeutigen Phasenidentifikation können Raman-Spektren eingesetzt werden. Die Spektren aus Abbildung 4.62 waren bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm mit einem *Renishaw inVia*-Raman-Mikroskop in Rückstreuengeometrie unter Normalbedingungen (Raumtemperatur, Atmosphärendruck) aufgezeichnet worden. Die abgeschiedenen PLD-Proben wurden entsprechend vermessen, um die Vergleichbarkeit aufrecht zu erhalten. Beide gemessenen Spektren sind in Abbildung 4.99 mit dargestellt. Die simulierten Raman-Spektren wurden auf Basis der Berechnungen mit dem HSE06-Funktional berechnet.

Zunächst lässt sich im Vergleich mit SnO und SnO₂ (siehe Abbildung 4.99) festhalten, dass die dominanten Moden der experimentellen Daten um 145 cm⁻¹ und 170 cm⁻¹ in keinsten Weise durch die beiden Phasen SnO und SnO₂ beschrieben werden können. Genannte Moden rühren demnach von der intermediären Phase her. Symmetriezuweisungen sind auf Basis der Messungen allein nicht möglich und aus der Literatur nicht bekannt. Spuren Raman-aktiver Moden bei 120 cm⁻¹ und 213 cm⁻¹, gerade in der PLD-Probe auftretend, können restlichen SnO-Anteilen in der Dünnschicht zugeordnet werden. Dies zeigt erneut, wie speziell die Herstellung und Stabilisierung eines eigenen Wachstumsfensters für dieses intermediäre Oxid in der IBSD ist. Grafik 4.99 fol-

gend, muss damit festgehalten werden, dass gerade die deutlichen Signale bei 73 cm^{-1} , 90 cm^{-1} , 128 cm^{-1} , 139 cm^{-1} und 168 cm^{-1} sowie der Doppelstruktur zwischen 230 cm^{-1} und 250 cm^{-1} nur durch eine intermediäre Phase beschrieben werden können.

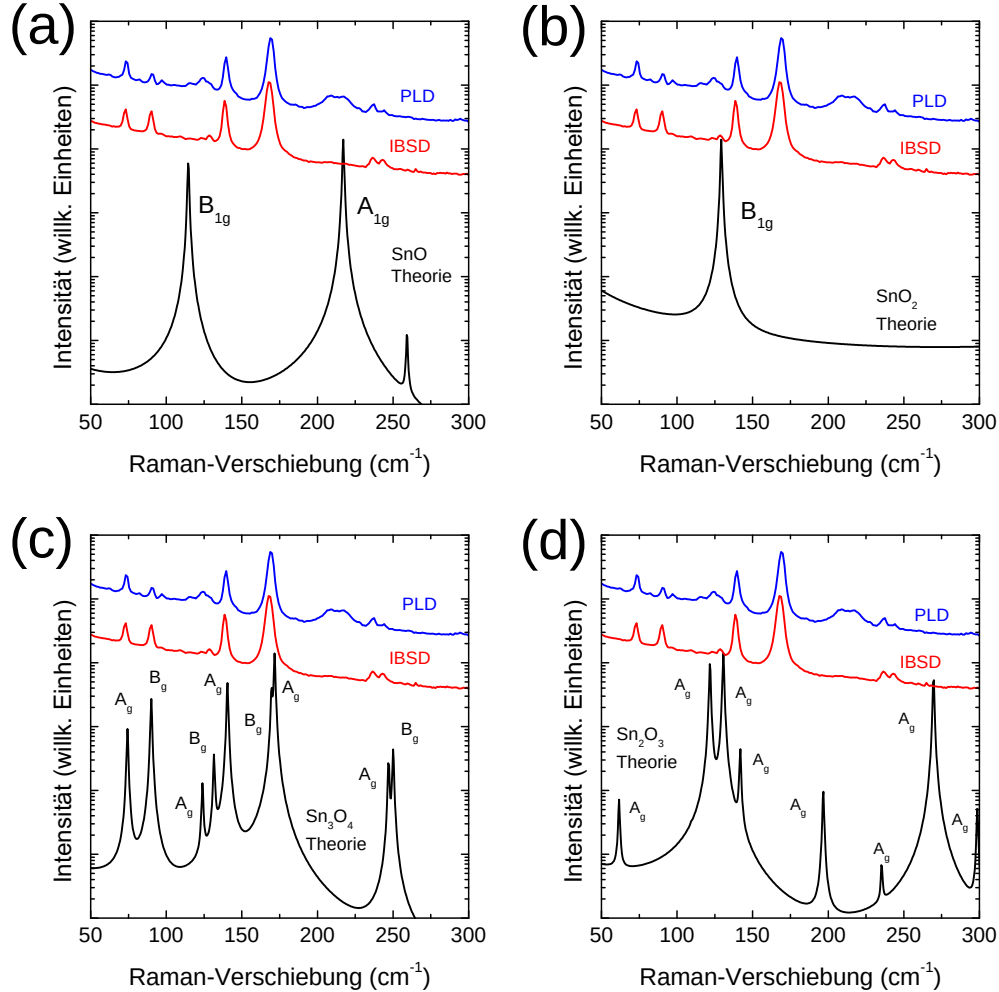


Abbildung 4.99: Experimentell an IBSD- sowie PLD-gewachsenen Proben bestimmte Raman-Spektren im Vergleich zu simulierten Spektren für SnO (a), SnO₂ (b), Sn₃O₄ (c) und Sn₂O₃ (d).

Vergleicht man die experimentellen Daten mit den simulierten Spektren von Sn₂O₃ und Sn₃O₄, so fällt auf, dass Sn₃O₄ seine intensitätsstärksten Moden bei 140 cm^{-1} und 170 cm^{-1} besitzt und damit die experimentellen Daten am besten wiedergibt (siehe Abbildung 4.99(c)). Auch die übrigen beobachteten Moden werden allesamt wiedergegeben. Viel wichtiger ist jedoch, dass das simulierte Spektrum für Sn₂O₃ keine Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Vielmehr sind hier starke Moden bei 122 cm^{-1} und 131 cm^{-1} zu beobachten. In den IBSD-Proben ist hier jedoch keine erhöhte Intensität festzustellen. Im Einklang aus XRD, Raman-Spektroskopie und theoretischer Strukturbestimmung kann demnach die erzeugte Zwischenphase eindeutig als Sn₃O₄ identifiziert und zukünftig auch die Raman-Moden mit den in Abbildung 4.99 integrierten Symmetrieangaben versehen werden.

4.6.3 Zwischenfazit Zinnoxide

Es wurde für das Materialsystem der Zinnoxide geklärt, inwieweit die verschiedenen Phasen des Zinn-Sauerstoff-Systems von einem metallischen Target prozessierbar sind. Bei Variation des Sauerstoffflusses ändert sich die Zusammensetzung der wachsenden Schicht von einer Mischung aus metallischem Zinn und Zinnmonoxid über reines SnO und einen amorph wirkenden Bereich bis hin zu Zinddioxid. Alle aus den Reflexpositionen berechneten Gitterparameter passen sehr gut zu den entsprechenden Literaturwerten der SnO_x -Phasen und auch die über optische Spektroskopie bestimmten optischen Bandlücken spiegelten SnO und SnO_2 wider. Eigenschaften einiger Proben deuteten jedoch das Vorhandensein intermediärer Phasenanteile an. Alle Kenntnisse mündeten schließlich in einem Phasenschema, in welchem in Abhängigkeit von Inert- und Reaktivgasfluss die zu erwartende Phase abgelesen werden kann. Die verschiedenen Phasenbereiche ließen sich durch Analyse der Röntgendaten einteilen, allerdings kann man auch innerhalb der Phasen deutliche Oberflächenmorphologieunterschiede feststellen. Im Wesentlichen bestimmten Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur die entstehende Phase sowie deren Kristallinität und Morphologie. Zur Bestimmung des Phasenschemas wurde ein komplexes Probenraster erstellt, dessen Hauptparameter Heizertemperatur sowie die beiden Beträge der Gaskomponenten darstellten. Grundsätzlich fiel zunächst der starke Einfluss der Substrattemperatur auf. So schien es, dass eine minimale Heizertemperatur angelegt werden musste, um überhaupt kristallines Material zu erzeugen. Bei hohen Sauerstoffflüssen und Heizertemperaturen oberhalb 300°C bestanden die abgeschiedenen Dünnschichten nahezu vollständig aus SnO_2 in Rutil-Struktur. Dieser Bereich weitete sich für höhere Temperaturen zu kleineren Flüssen und für höhere Flüsse zu geringeren Temperaturen aus. Die resultierenden Schichten waren extrem dicht und besaßen sehr glatte Oberflächen. Im intermediären Sauerstoffflussbereich sowie Temperaturen $300 - 450^\circ\text{C}$ konnte phasenreines $\alpha\text{-SnO}$ hergestellt werden. Die Morphologie dieser Filme unterschied sich signifikant von SnO_2 . So konnten hier deutlich definierte Kristallite unterschieden werden, welche Durchmesser um 200 nm aufwiesen und zumeist aus einer schichtartigen Struktur bestanden (siehe hierzu die Abbildungen 4.100-4.101). Innerhalb eines sehr eingeschränkten Parameterraumes konnte das intermediäre Zinnoxid hergestellt werden.

Eine Optimierung von SnO_2 ergab sich erwartungsgemäß durch Zugabe hoher Mengen an Sauerstoff zum Gasgemisch der Ionenquelle und Erhöhung der Substrattemperatur. Gerade letztgenannter Parameter führte zu einer temperaturabhängigen Verschiebung des SnO_2 -Reflexes. Dies geschieht nahezu linear, wobei ab etwa 550°C eine Übereinstimmung der Winkelposition mit dem Literaturwert des Volumenmaterial gefunden wurde. Auch die Halbwertsbreiten sanken mit steigender Heizertemperatur. Dabei wurden Werte unter 12 Bogensekunden beobachtet, welche selbst für epitaktisches Wachstums mittels CVD kaum erreicht werden. Die erhaltenen Proben waren hochkorreliert und hochtransparent, sodass die steigende kristalline Qualität der abgeschiedenen Dünnschichten von einer erhöhten Transparenz begleitet wurde. Neben der Substrattemperatur wurden auch Hochfrequenzleistung, Argonfluss und Extraktionsspannungen zur weiteren Optimierung herangezogen. Ebenfalls konnte ein Einfluss der Schichtdicke festgestellt werden, hier jedoch nicht durch eine potentielle Änderung der Vorzugsorientierung, sondern durch eine zunehmende tensile Verspannung in Wachstumsrichtung. Dabei konnte ein Verspannungspro-

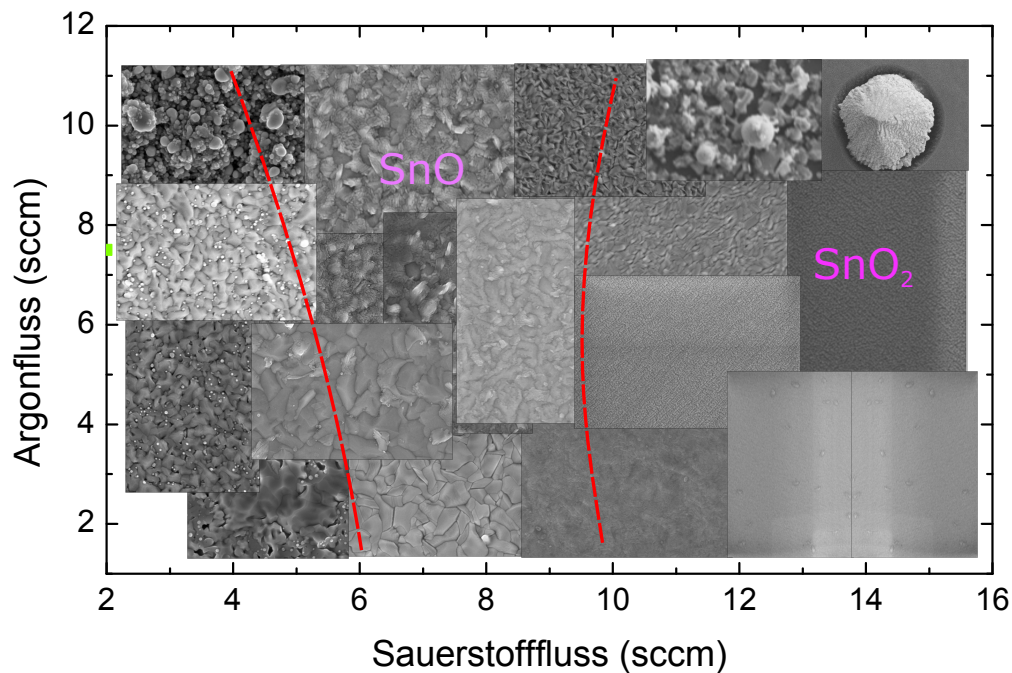


Abbildung 4.100: Probenraster aus Argonfluss und Sauerstofffluss, deponiert bei $T_{\text{heiz}} = 400^\circ\text{C}$. Diesem überlagert dargestellt sind die REM-Aufnahmen der jeweiligen Proben. Man erkennt eindeutig die veränderte Oberflächenmorphologie.

fil in Wachstumsrichtung (Asymmetrie) ebenso bestätigt werden wie sehr homogenes Wachstum (Pendellösungen). Gerade dünne IBSD-Schichten zeigten hervorragende kristalline Eigenschaften und geringe ω -Halbwertsbreiten, sodass sie für Anwendung als Pufferschichten geeignet sind.

Die Optimierung von Zinnmonoxid stellte sich als etwas komplexer heraus, da eine einfache Erhöhung von Temperatur und Sauerstofffluss nicht zielführend waren. So unterläuft SnO in beiden Fällen einen Übergang zu SnO₂. Es müssen demnach bestimmte Prozessfenster der Heizertemperatur und Gaszusammensetzung eingehalten werden. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht und SnO innerhalb der sich ergebenden Parameterräume nach kristallinen Gesichtspunkten optimiert. Dabei zeigte sich, dass bestimmte Kristallitorientierungen begünstigt werden und mögliche Nichtstöchiometriedefekte in bestimmten Kristallrichtungen vermehrt eingebaut werden. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit für SnO die optischen Konstanten zur Berechnung des Brechungsindex sowie die Disproportionierungstemperatur bestimmt.

Aufgrund des recht kleinen Prozessfensters der intermediären Phase wurde die Materialoptimierung im Wesentlichen durch den Versuch ersetzt, die exakte Stöchiometrie dieses instabilen Oxids zu bestimmen. Dies gelang schließlich durch das Zusammenspiel aus Experiment (XRD, Raman-Spektroskopie) und Theorie (HSE06). So wurde die erzeugte Zwischenphase als Sn₃O₄ identifiziert.

Für SnO₂ wurden weiterhin die Orientierungsbeziehungen zu verschiedenen Saphirsubstraten bestimmt. Tabelle 4.12 fasst diese für die verwendeten Saphirsubstrate zusammen.

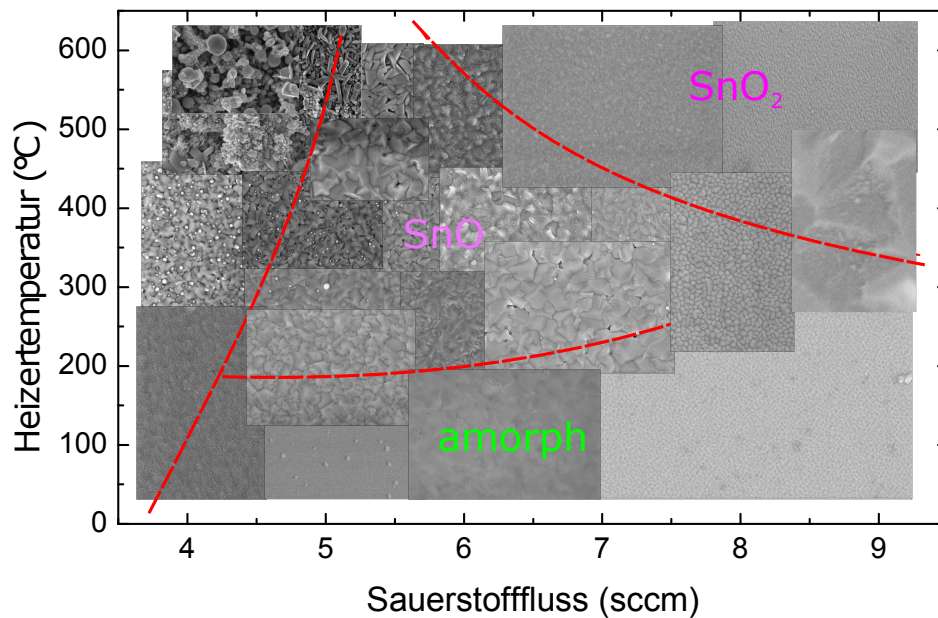


Abbildung 4.101: Probenraster aus Heizertemperatur und Sauerstofffluss, deponiert bei $f_{Ar} = 5 \text{ sccm}$. Diesem überlagert dargestellt sind die REM-Aufnahmen der jeweiligen Proben. Man erkennt eindeutig die veränderte Oberflächenmorphologie.

Bezüglich eines allgemein gültigen Wachstumsmechanismus der Depositionsmethode, wie er für ZnO vorhergesagt wurde, ist an dieser Stelle zu ergänzen, dass gerade Zinndioxid dem Trend dickenabhängig ansteigender ω -Halbwertsbreiten folgt, wobei für SnO_2 eine charakteristische Schichtdicke von etwa 100-120 nm ausgemacht werden konnte. Auch die in Abbildung 4.65 für dünne Schichten nachgewiesenen Interferenzerscheinungen der Röntgenreflexe (Pendellösungen) sprechen für den in Kapitel 4.4 präferierten Mechanismus nach Stranski-Krastanov und einen Übergang zwischen der Ausbildung homogener Schichten hin zu einem 3D-Wachstum für erhöhte Schichtdicken. Allerdings sei erwähnt, dass für die Ausbildung von Pendellösungen Schichten genügen, welche innerhalb der lateralen Kohärenzlänge der Messung (geräte- und winkelabhängig, einige μm) homogen und glatt sind. Die Dünnschicht muss demnach insgesamt nicht geschlossen sein, um diese Eigenschaften aufzuzeigen. Hier liefert die Reflektometrie grundsätzlich bessere Aussagen. Auch diese ließ jedoch bereits für Dünnschichten von etwa 5-10 nm Dicke deutliche Interferenzen erkennen.

Wie für ZnO wurden auch für Zinndioxid die Rauigkeiten der Filme mittels Rasterkraftmikroskopie vermessen. Dabei zeigten auch diese eine qualitativ herausragende Übereinstimmung mit dem dickenabhängigen Verlauf der ω -Halbwertsbreiten. Zum einen konnte die charakteristische Dicke zwischen 100 nm und 120 nm bestätigt werden, zum anderen auch, dass eine Veränderung der Wachstumsbedingungen lediglich den Anstieg der Rauigkeit oberhalb der charakteristischen Ausdehnung beeinflusst. Dass die Rauigkeit dabei für Schichten höherer Wachstumstemperatur schneller ansteigen, ist dem geförderten Kristallwachstum geschuldet. Keinen Einfluss hingegen besitzt die Wahl des Substrates und damit die jeweils vorliegenden Orientierungsbeziehungen. Zusammen mit den Daten der Röntgenbeugung erscheint ein Wachstum gemäß Stranski-Krastanov daher am wahrscheinlichsten. Vertikale asymmetrische Spannungsgradienten, wie sie neben ZnO auch für SnO_2 nachgewiesen wurden, bedingen den Verlauf der Gitterkonstanten.

Substrat	Orientierungsbeziehung	grafische Darstellung
<i>a</i> -Saphir	$\text{SnO}_2(101) \parallel \text{Saphir}(11\bar{2}0)$ $\text{SnO}_2[010] \parallel \text{Saphir}[0001]$ $\text{SnO}_2[101] \parallel \text{Saphir}[11\bar{2}0]$	
<i>c</i> -Saphir	$\text{SnO}_2(100) \parallel \text{Saphir}(0001)$ $\text{SnO}_2[001] \parallel \text{Saphir}[\bar{1}010]$ $\text{SnO}_2[010] \parallel \text{Saphir}[1\bar{2}10]$	
<i>m</i> -Saphir	$\text{SnO}_2(001) \parallel \text{Saphir}(10\bar{1}0)$ $\text{SnO}_2[100] \parallel \text{Saphir}[01\bar{1}0]$ $\text{SnO}_2[010] \parallel \text{Saphir}[0001]$	
<i>r</i> -Saphir	$\text{SnO}_2(101) \parallel \text{Saphir}(01\bar{1}2)$ $\text{SnO}_2[100] \parallel \text{Saphir}[\bar{2}110]$	

Tabelle 4.12: Zusammenfassung der Orientierungsbeziehungen für SnO_2 auf den Saphirorientierungen *a*-, *c*-, *m*- und *r*-plane.

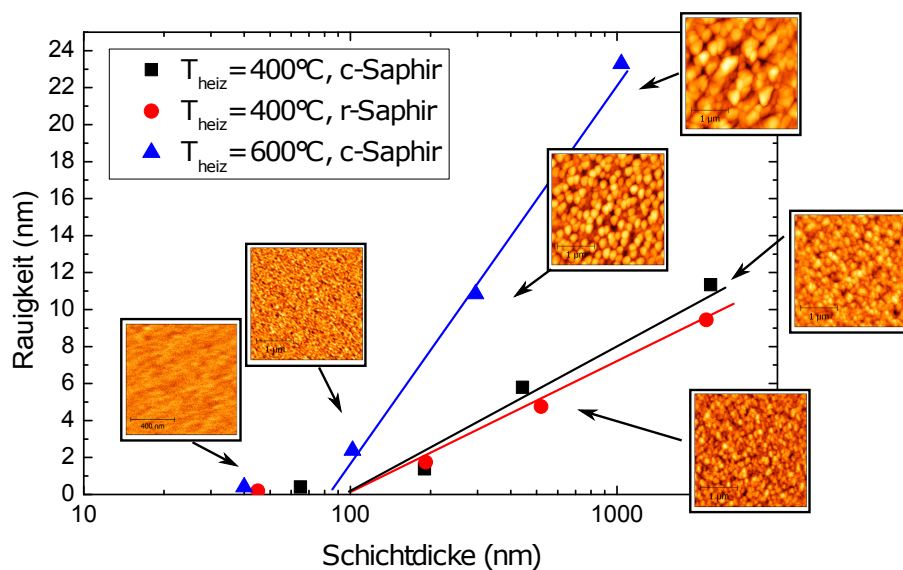


Abbildung 4.102: Oberflächliche Rauheit der SnO_2 -Dünnschichten, vermessen mittels Rasterkraftmikroskopie. Im inertialen Wachstumszeitraum scheinen sehr glatte Schichten zu entstehen, welche mit zunehmender Depositionsdauer aufrauen. Die hierfür charakteristische Schichtdicke um 100 nm stimmt dabei hervorragend mit dem aus Röntgenbeugungsdaten bestimmten Wert überein.

4.7 Pufferschichten

Wie die vorangehenden Unterkapitel zeigten, bietet die aufgebaute Prototypanlage die Möglichkeit, verschiedenste Metalloxide in guter Qualität abzuscheiden. Dabei ergeben sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Gitterfehlanspassungen und Orientierungsbeziehungen zwischen wachsender Dünnschicht und gewähltem Substrat oftmals ungünstige Wachstumsbedingungen, welche entweder in Ausbildung unterschiedlicher Domänen oder stark verspannten Dünnschichten resultieren.

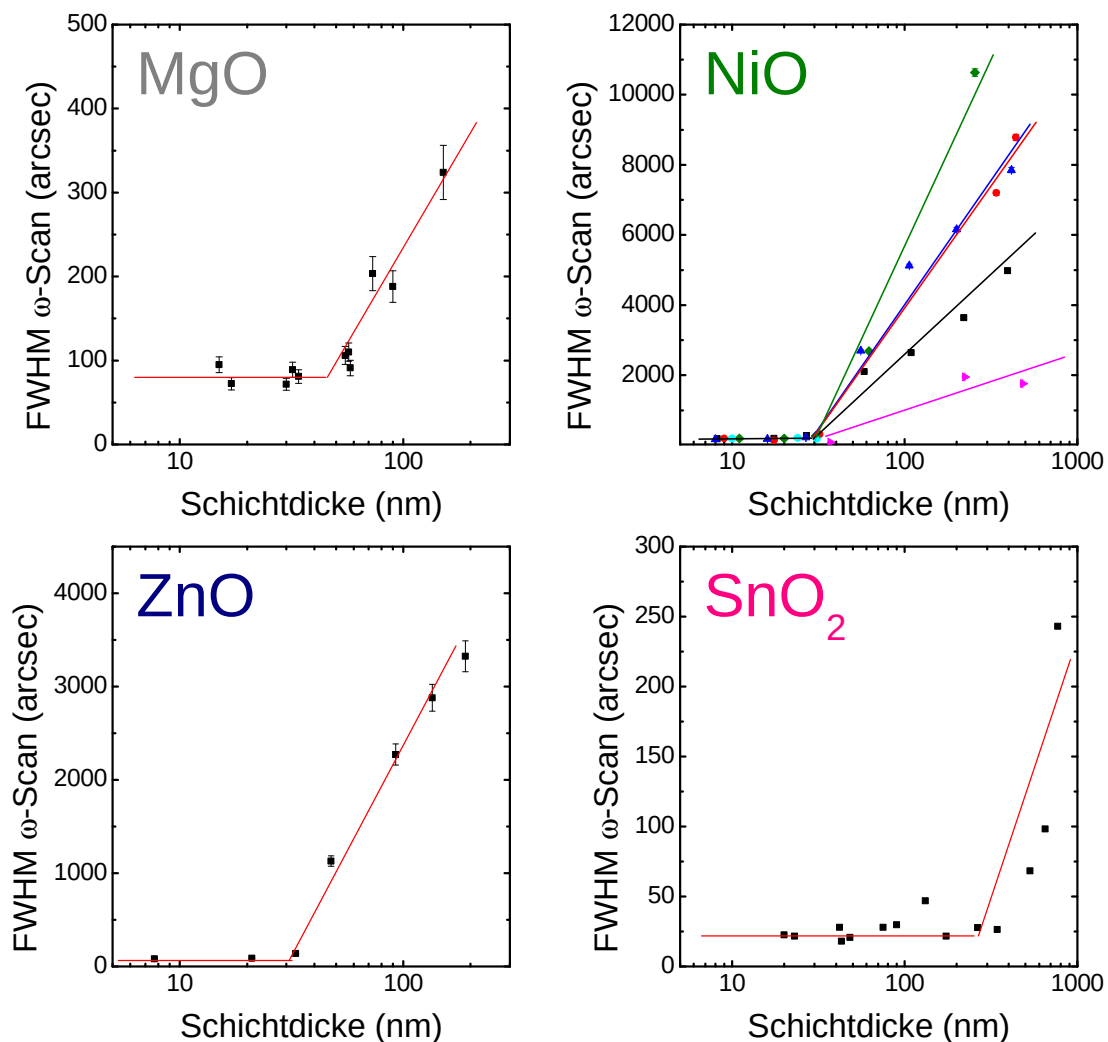


Abbildung 4.103: ω -Halbwertsbreite des Reflexes der jeweiligen Vorzugsorientierung verschiedener Metalloxide auf *c*-Saphir in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Für alle Materialien ergibt sich eine charakteristische Schichtdicke, ab welcher die Halbwertsbreite signifikant ansteigt. Diese scheint unabhängig von den gewählten Prozessparametern zu sein, wie Testreihen - gerade für NiO - zeigten.

Der Ansatz aus Kapitel 2.3.2.2, mehrere Sputtertargets sequenziell zu zerstäuben, erlaubt das Einbringen dünner Zwischenschichten. Dass dies die kristallinen Eigenschaften der eigentlichen

Hauptschicht stark verbessern kann, ist aus der Literatur bekannt [324]-[326]. Im Rahmen dieses Unterkapitels soll dieser Ansatz für mögliche Kombinationen verschiedener oxidischer Materialien getestet werden.

Dabei profitiert man wesentlich von der materialübergreifenden Eigenschaft ionenstrahlgesputterter Dünnschichten, gerade im Dickenbereich einiger zehn Nanometer sehr homogen aufzuwachsen. Weiterhin ergeben sich für die ω -Halbwertsbreiten der jeweiligen Vorzugsorientierung sehr geringe Werte (siehe Abbildung 4.103). Die entsprechenden reziproken Raumkarten dieser Reflexe zeigten nahezu keine asymmetrische Ausdehnung, sodass keine starke Materialverspannung oder Mosaizität vorliegt. Für alle untersuchten Oxide, und Abbildung 4.103 stellt hier nur eine Auswahl dar, konnten nahezu unabhängig von den Depositionsparametern charakteristische Schichtdicken bestimmt werden, unterhalb derer Halbwertsbreiten < 100 Bogensekunden, in manchen Fällen gar ≈ 10 Bogensekunden realisierbar waren. Lediglich der absolute Wert dieser charakteristischen Länge variierte von Materialsystem zu Materialsystem. Vermutlich repräsentiert dies den Einfluss von Gitterfehlanspassung / Domänenbildung in Kombination mit Saphir, dem Substrat der Wahl.

Die folgenden Unterkapitel 4.7.1 und 4.7.2 sollen beispielhaft den Nutzen möglicher Pufferschichten auf darauf deponierte Materialien beschreiben und damit auch die inhärent in Ionenstrahlsputtern innewohnende Möglichkeit gerichteter, sequenzieller Zerstäubung betonen, welche konventionelle Sputtermethodiken aufgrund multipler Sputterplätze und / oder Totzeiten nicht bieten können.

4.7.1 MgO als Pufferschicht

MgO besitzt eine kubische Gitterstruktur sowie eine geringe Gitterfehlanspassung zu Cu_2O . Daher ist es gerade für epitaktisches Wachstum dieses Oxids bestens geeignet und wird als Substrat in Waferform häufig eingesetzt. Diese Substrate sind jedoch instabil gegenüber Luftkontakt, sodass eine längere Einwirkung von Luft Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Wachstumseigenschaften hervorruft [327].

Auf der anderen Seite gab und gibt es Bemühungen, MgO in Dünnschichtform zu optimieren. Dabei wurden sowohl Sputterprozesse [328], als auch Prozesse mit PLD [329], MBE [330] oder CVD [331]-[332] untersucht. Eine mögliche Option ist es demnach, MgO als dünne Schicht auf Saphir-Substraten abzuscheiden, da Saphir in hoher Qualität und in relativ geringen Herstellungskosten zu beziehen ist. MgO würde demnach als Puffer-Schicht zwischen Cu_2O und Saphir zum Einsatz kommen, um sowohl die positiven Wachstumseigenschaften auf MgO, als auch die preislichen Vorteile von Saphir zu nutzen. Solche Schichtstrukturen wurden erstmals von *Li et al.* mittels MBE untersucht [333]. Da MgO auf *c*-Saphir (111)-orientiert aufwächst, ist auch eine Cu_2O -Orientierung entsprechend (111) zu erwarten. Demnach sollten nur XRD-Reflexe bei etwa 36.4° ($\text{Cu}_2\text{O}(111)$) und 41.7° (Saphir(0006)) sowie deren höhere Ordnungen auftreten. Auch Reflexe anderer Phasen wie Cu, CuO oder Cu_3O_4 sollten bei geeigneter Wahl von Heiztemperatur und Sauerstofffluss nicht zu beobachten sein. Bezüglich der Orientierung in der Wachstumsebene zeigten *Peng et al.* mittels Φ -Scans jedoch eine sechszählige Symmetrie der $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Reflexe, welche auf eine Ausbildung von Zwillingskristallen hindeutet [334]. Dies ist in kubischen Kris-

tallen nicht weiter außergewöhnlich, für hochqualitative Schichten jedoch hinderlich. *Li et al.* hingegen erhielten für ihre MBE-gewachsenen Cu_2O -Dünnschichten unter Verwendung von MgO -Pufferschichten jedoch lediglich drei $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ -Maxima mit Winkelabstand $\Delta\Phi = 120^\circ$, was auf ein Ausbleiben der Zwillingsbildung hindeutete und damit eine weitere Verbesserung der Kristallqualität möglich machte. Weiterhin lieferten durchgeführte RHEED-Messungen die Orientierungsbeziehungen $\text{Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0] \parallel \text{MgO}[\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{Cu}_2\text{O}[11\bar{2}]$ und $\text{Al}_2\text{O}_3[1\bar{2}10] \parallel \text{MgO}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] \parallel \text{Cu}_2\text{O}[1\bar{1}0]$. Das Cu_2O wächst demnach in der Ebene um 90° verdreht auf und folgt trotz geringer Gitterfehl-anpassung beider kubischen Systeme nicht der Orientierung des MgO -Puffers. Das MgO ist stark verspannt. Die so veränderte Gitterkonstante von MgO in der Ebene führt zu einem verdrehten Aufwachsen. Die Autoren schlugen daher ein Koinzidenzgitter-Modell vor. Wie in Abbildung 4.104 ersichtlich, passen die Kristallstrukturen so aufeinander. Die fünffache planare Gitterkonstante des verspannten MgO ist annähernd so groß wie die dreifache Diagonale der planaren Einheitszelle des Cu_2O . Eine weitere Möglichkeit könnte im Gegensatz zur Erklärung der Autoren jedoch auch die Bildung einer Spinellschicht als kubischer Puffer sein. Bei MgO -Pufferschichten, die beim ZnO -Wachstum verwendet werden, wurde beobachtet, dass das MgO durch Reaktion mit dem Al_2O_3 ein MgAl_2O_4 -Spinell bildet [335]. Die Autoren berichteten zudem von einer Abhängigkeit der Schichtqualität von der Dicke der Pufferschicht, deren optimaler Wert mit 2 nm angegeben wurde. Allerdings werden keine Angaben zu Dicke und auch keine Abhängigkeiten einzelner kristalliner Parameter gemacht.

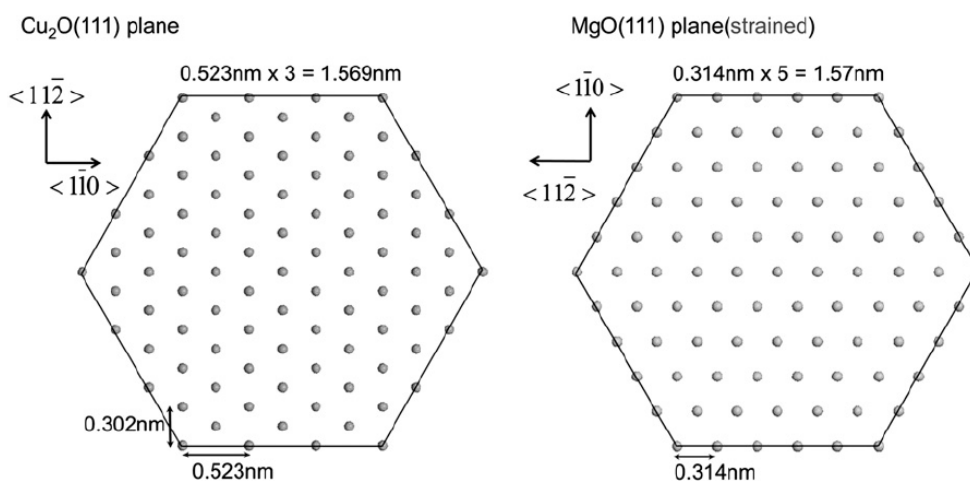


Abbildung 4.104: Schematische Darstellung der koinzidenten periodischen Anordnung von $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ auf verspanntem $\text{MgO}(111)$ -Buffer. Das Bild wurde entnommen aus [336].

Die in dieser Arbeit optimierten MgO -Schichten versprechen ebenfalls einen positiven Nutzen, sodass ein Versuch mittels konsekutiver Kathodenzerstäubung unternommen wurde, um Schichten von Cu_2O auf MgO -Puffern abzuscheiden. Abbildung 4.105 stellt die Ergebnisse erster eigener Depositionsversuche dar. Dabei illustriert Teilbild (a) den Fall einer Cu_2O -Schicht ohne Verwendung einer zusätzlichen Pufferschicht im Vergleich zum Saphirsubstrat. Es fällt zunächst auf, dass die deponierte Dünnschicht keine eindeutig dominante Vorzugsorientierung besitzt. So besitzt zwar die Orientierung (111) eine mit dem Saphirsubstrat vergleichbare Intensität, allerdings ist der Beitrag (110)-orientierter Körner signifikant. Einen direkten Vergleich hierzu liefert Teilbild (b). Hier illustriert ist neben dem Ergebnis am Saphirsubstrat auch das des Zwischen-

zustands eines (111)-orientierten MgO-Puffers auf Saphir (schwarz) sowie das des endgültigen Schichtsystems $\text{Cu}_2\text{O}||\text{MgO}||c\text{-Saphir}$ (rot). Teilbild (b) zeigt nun einen wesentlichen Unterschied zu Teilbild (a). So ist Cu_2O nun eindeutig (111)-vorzugsorientiert, während die (110)-orientierten Körner deutlich reduziert wurden.

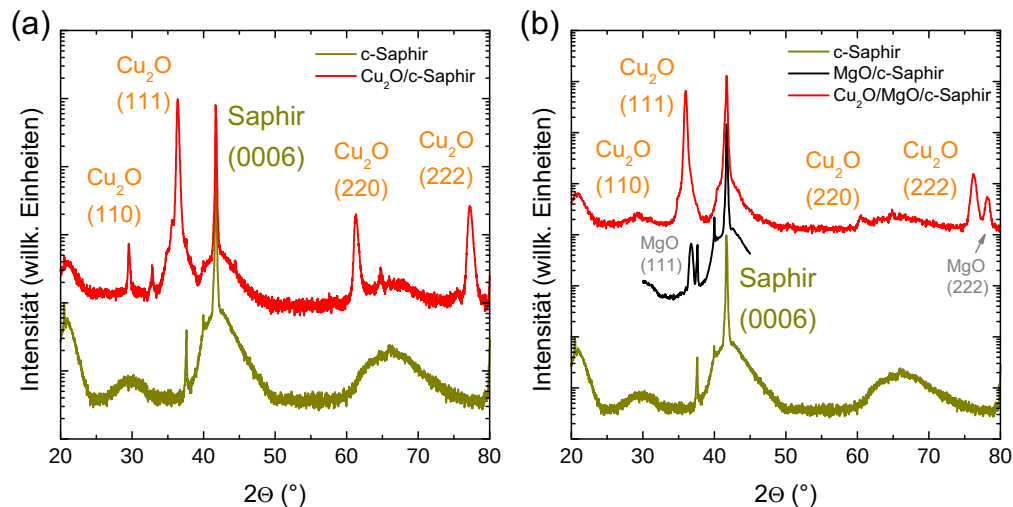


Abbildung 4.105: Röntgendiffraktogramme einer Cu_2O -Dünnschicht auf (0001)-orientiertem Saphir ohne (a) und mit (b) MgO-Pufferschicht.

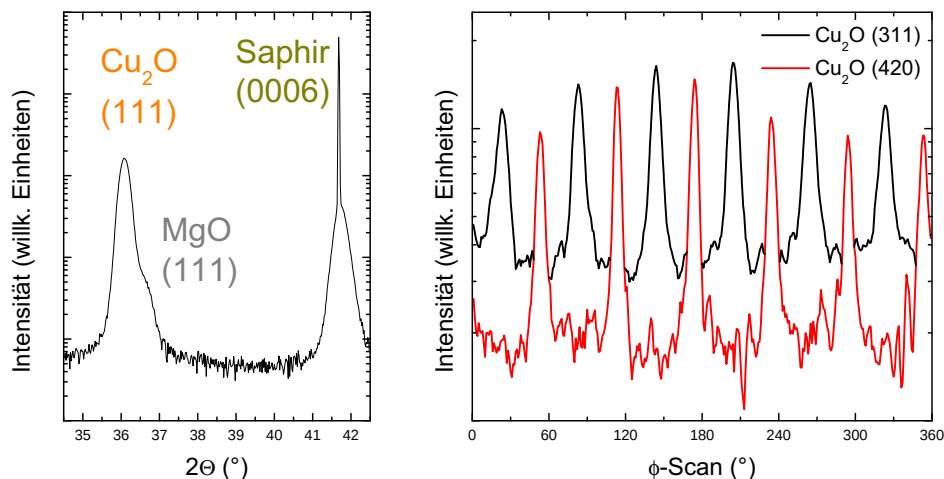


Abbildung 4.106: Röntgendiffraktogramm einer Cu_2O -Dünnschicht auf (0001)-orientiertem Saphir mit MgO-Pufferschicht, vermessen mittels 4-Kreis-Diffraktometrie: (a) Übersichtsdiffraktogramm sowie (b) Φ -Scans der (311)- sowie (420)-Orientierungen von Cu_2O .

Um die möglichen Orientierungen in der Wachstumsebene zu untersuchen, wurde die Probe mittels 4-Kreis-XRD vermessen. Teilbild (a) aus Abbildung 4.106 illustriert das resultierende Übersichtsspektrum, worin neben dem (111)-Reflex von Cu_2O auch derjenige des MgO-Puffers als Schulter erahnt werden kann. Teilbild (b) zeigt die Φ -Scans der (311)-sowie (420)-Orientierungen von Cu_2O . Wäre die Dünnschicht frei von Zwillingsbildung würde man lediglich drei Maxima erwarten, allerdings liegen sechs Maxima und damit zwei um 60° zueinander verdrehte Domänen

vor. Dies ist zwar im Widerspruch zu Literaturergebnissen, allerdings nicht weiter verwunderlich, da bereits die unter dem Cu_2O liegenden MgO-Schichten zwei Domänen aufweisen (siehe hierzu beispielsweise Abbildung 4.17).

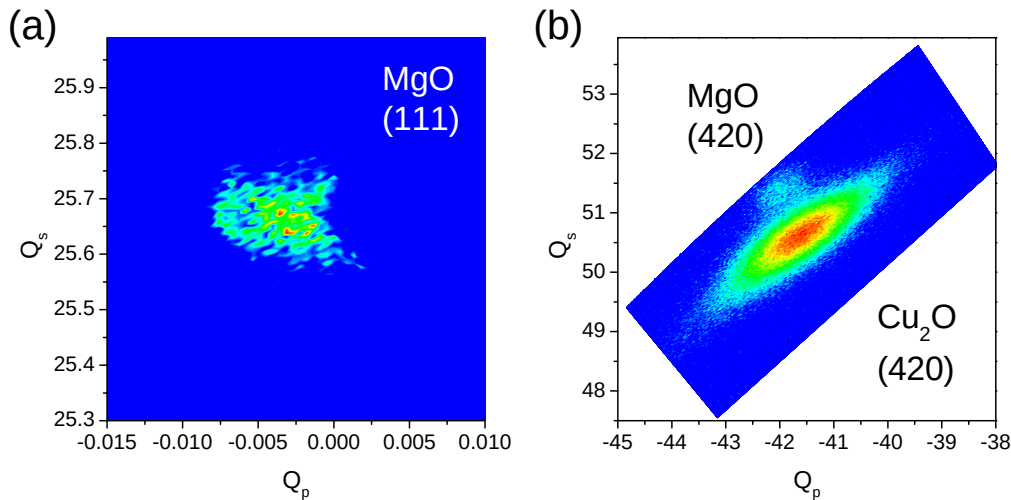


Abbildung 4.107: Symmetrische Raumkarte um den (111)-Reflex von MgO (a) sowie reziproke Raumkarte für Cu_2O auf einer MgO-Pufferschicht mit den (420)-Reflexen von MgO und Cu_2O (b). An der sehr symmetrischen Ausgestaltung der Magnesiumoxidreflexe erkennt man die sehr gute kristalline Qualität der Pufferschichten, wodurch auch die Mosaizität des Kupferoxids vergleichsweise gering ausfällt.

Dass eine dünne MgO-Schicht als Pufferschicht sehr gute kristalline Voraussetzungen für das Wachstum des Kupferoxids bereitstellt, bestätigen die reziproken Raumkarten, dargestellt in Abbildung 4.107. So zeigt der Reflex des MgO-Puffers im reziproken Raum keinen signifikanten Einfluss von Korngrenzen (Verbreiterung parallel zur Grenzfläche / in Richtung Q_p), Mosaizität (Verbreiterung senkrecht zum Streuvektor) oder Verspannung (Verbreiterung in Richtung des Streuvektors). Dies gilt zwar nur noch eingeschränkt für das darauf deponierte Kupferoxid, dennoch scheint die Mosaizität im Vergleich zu Proben, deponiert auf käuflich erworbenen MgO-Waferstücken, leicht reduziert.

Neben Wachstum auf (0006)-orientiertem Saphir wurden auch m -Achsen-orientierte Saphirsubstrate prozessiert, da MgO auf m -Saphir lediglich in einer Domäne aufwuchs (siehe Abbildung 4.19). Abbildung 4.108 stellt zunächst den Fall einer Cu_2O -Schicht ohne Verwendung einer zusätzlichen Pufferschicht im Vergleich zum m -Saphirsubstrat dar. Die wachsende Dünnschicht weist sowohl die Orientierung (220) mit einer dem Saphirsubstrat vergleichbaren Intensität auf, allerdings treten ebenfalls (200)-orientierte Körner auf. Einen direkten Vergleich hierzu liefert Teilbild (b). Hier illustriert sind Ergebnisse am Saphirsubstrat, am Zwischenzustand einer (220)-orientierten MgO-Pufferschicht auf m -Saphir (schwarz) sowie am endgültigen Multischichtsystem $\text{Cu}_2\text{O}||\text{MgO}||m\text{-Saphir}$ (rot). Die Cu_2O -Schicht mit Puffer zeigt nun einen wesentlichen Unterschied zu der ohne Puffer. So ist Cu_2O mit Puffer nun eindeutig (220)-vorzugsorientiert, während die (200)-orientierten Körner gänzlich vermieden wurden. Bezüglich der Orientierung innerhalb der Wachstumsebene ergibt sich das in Abbildung 4.109 illustrierte Bild. Dabei sind die Reflexe der Ebenen $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ und $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ derart angeordnet, dass sich zum Saphir die gleichen Orientierungsbeziehungen ergeben wie für MgO auf Saphir. Cu_2O übernimmt also die Orientierung

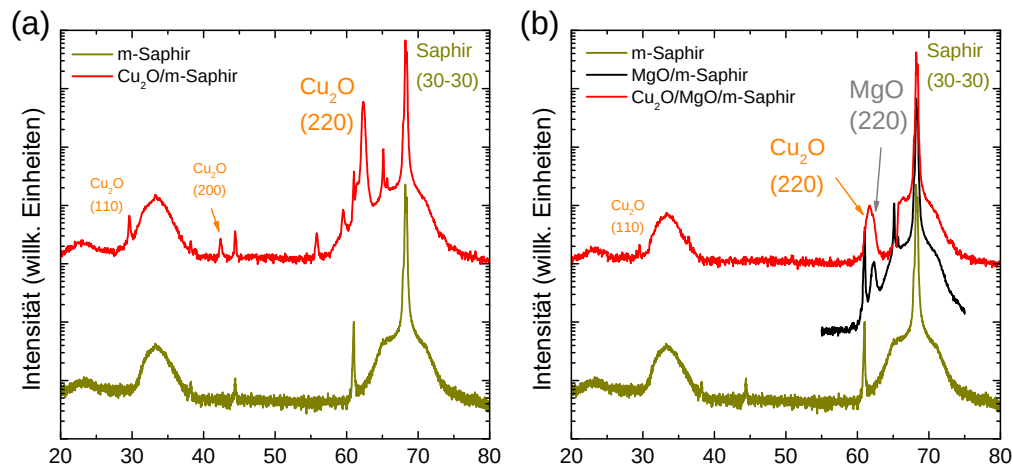


Abbildung 4.108: Röntgendiffraktogramme einer Cu_2O -Dünnschicht auf $(10\bar{1}0)$ -orientiertem Saphir ohne (a) und mit (b) MgO-Pufferschicht.

vom MgO-Puffer. Die Zähligkeit der Reflexe zeigt, dass nur eine einzige Domäne vorliegt. Auch dies war für MgO auf m -Saphir der Fall.

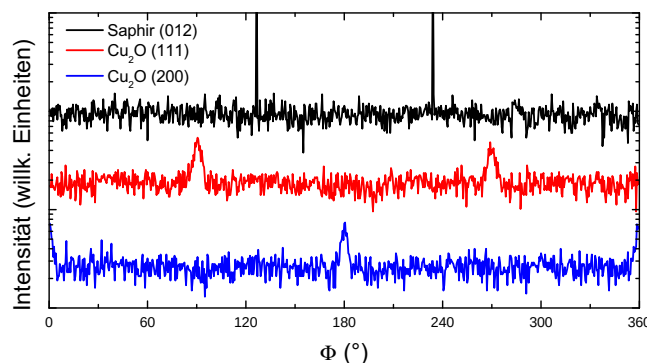


Abbildung 4.109: Φ -Scans der (110)- sowie (200)-Orientierungen von Cu_2O im Vergleich zum Saphir-Substrat. Es ergibt sich eindeutig nur eine Domäne und Cu_2O folgt der Orientierungsbeziehung von MgO zu Saphir.

4.7.2 Nickeloxid in Laminatstrukturen mit Zinndioxid

NiO ist ein p -leitendes Oxid und somit ein Kandidat zur Ausbildung von Heteroübergängen mit n - ZnO , welche zum Bau von Diodenstrukturen Verwendung finden sollen und bereits umgesetzt wurden. Ein alternatives Material für ZnO ist ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenes Zinndioxid. Dieses ist als intrinsischer n -Leiter mit einer Bandlücke von etwa 3.5 eV ebenfalls zur Bildung eines pn -Heteroübergangs mit NiO geeignet. Dies fand bereits in der Gassensorik Anwendung [337]-[340].

Wie die Resultate aus Kapitel 4.6 zeigten, kann Zinndioxid in sehr guter kristalliner Qualität mittels Ionenstrahlputterns bei Heiztemperaturen ab 550°C reproduzierbar deponiert werden. Im Zusammenhang mit einer möglichen Deposition von SnO_2 auf NiO ist demnach von entscheidender Bedeutung wie stabil NiO gegenüber diesen Mindesttemperaturen zum SnO_2 -Wachstum ist. So darf es, wenn als Pufferschicht oder als erste Komponente eines Heteroüberganges depo-

niert, keine Phasenumwandlung oder Reevaporation in großem Maßstab unterlaufen. Eine NiO-Probe wurde bis 700°C erwärmt und dabei in situ mittels Raman-Spektroskopie gemessen. Abbildung 4.110 stellt die entsprechenden Spektren zusammen. In Teilbild (b) wurden die Modenlagen der 2M-, 2P- und der 1P-Moden von NiO über die Temperatur aufgetragen. Diese verhalten sich linear und verschieben mit steigender Temperatur zu kleineren Wellenzahlen. Das Spektrum generell bleibt bis zu Temperaturen um 650°C qualitativ unverändert, sodass eine Wahl von 550-600°C als Depositionstemperatur für SnO₂ keine Schädigung des Nickeloxids hervorrufen sollte. Im Gegenteil ist sogar eine Materialverbesserung zu erwarten, da ein starker Zuwachs der Transmittanz und ein steilerer Anstieg des Absorptionskoeffizienten auftreten. Da sich auch die 2 Θ -Winkellage und damit die bestimmbare Gitterkonstante näher an den Literaturwert für Volumenmaterial verlagern, erscheint der Hochtemperaturschritt sogar nützlich, um das NiO zu optimieren. Es muss jedoch ein Kompromiss zwischen zusätzlicher Optimierung und einer möglicherweise stärker ausgeprägten Interdiffusion von Nickel in SnO₂ und Sn in NiO eingegangen werden. Für erste Depositionsversuche wurden dennoch hohe Temperaturen von 600°C gewählt.

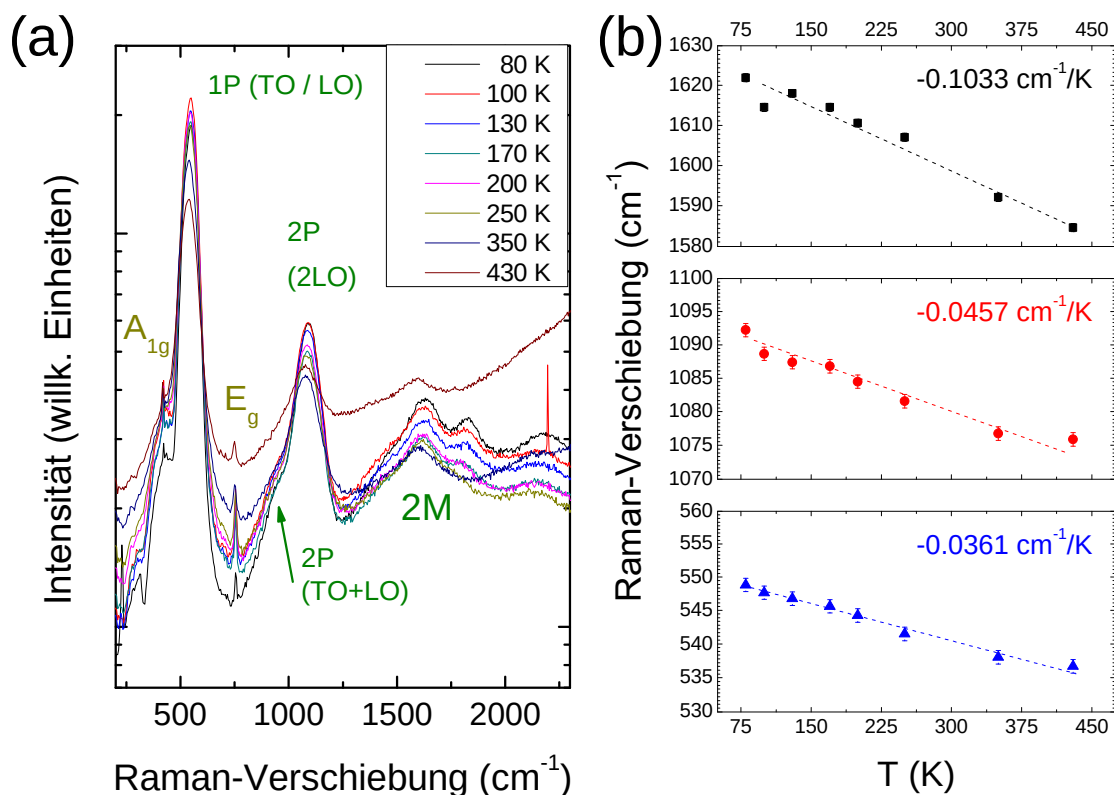


Abbildung 4.110: Raman-Spektren (a) sowie Modenlage der 2M-, 2P- und der 1P-Moden von NiO (b). Variiert wurde die Messtemperatur der Probenbühne.

Zunächst von Interesse waren die optischen Eigenschaften der deponierten Schichten. Hierzu wurden Schichtsysteme beider Oxide hergestellt, wobei Sputterdauer und Reihenfolge verändert wurden. Alle Depositionen fanden hierbei auf *c*-Saphir statt, da beide Einzeloxide deponiert auf dieser Saphirorientierung relativ gute kristallografische Eigenschaften aufwiesen. Die resultierenden optischen Transmissionsspektren einiger repräsentativer Dünnschichten fasst Abbildung

4.111 zusammen. Dabei wurden die Proben hinsichtlich der Oxidreihenfolge auf die zwei Teilbilder (a) und (b) aufgeteilt. Die Probenserien unterscheiden sich zunächst nicht weiter signifikant. Im direkten Vergleich in Teilbild (c), in welchem zwei Proben verglichen werden, die sich eben nicht in ihrer Schichtdicke unterscheiden, sondern lediglich in der Folge der Oxide, ist allerdings eine leichte Abhängigkeit der Transparenz von der Depositionsreihenfolge erkennbar. So scheinen Dünnschichten, in denen zunächst SnO_2 deponiert wurde, um darauf NiO abzuscheiden, immer eine höhere Transmittanz zu besitzen. Man vergleiche hierzu neben den Kurven aus Teilbild (c) die Kurven (a)-cyan und (b)-schwarz oder (a)-grün und (b)-rot.

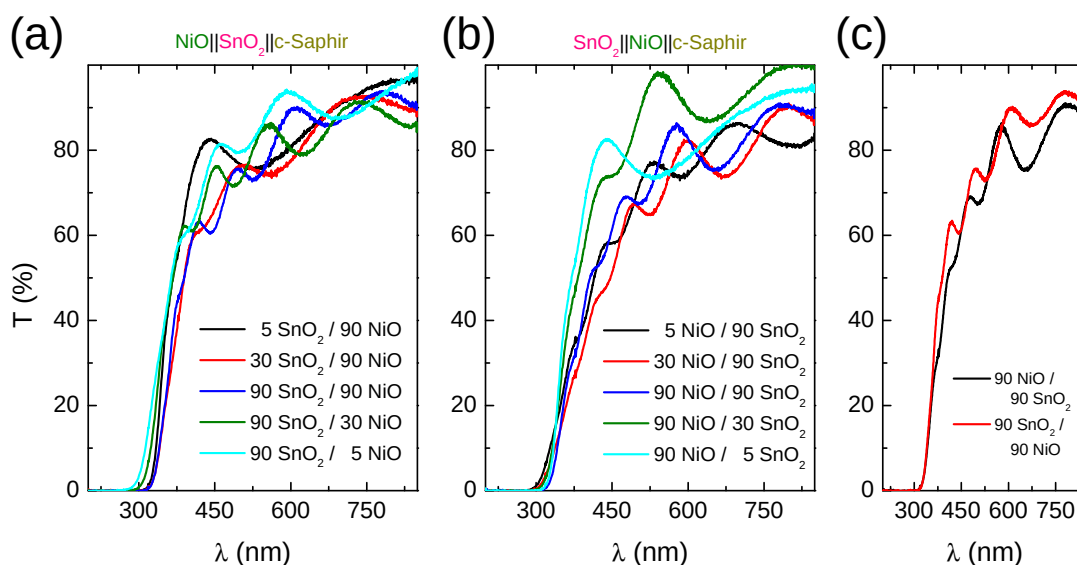


Abbildung 4.111: Transmissionsspektren ausgewählter Schichtsysteme aus NiO und SnO_2 . In Teilbild (a) werden Systeme mit Zinndioxid als Pufferschicht und Nickeloxid als Deckschicht zusammengestellt, in Teilbild (b) der umgekehrte Fall. Teilbild (c) schließlich vergleicht die Transmittanz zweier Dünnschichten unterschiedlicher Sputterreihenfolge aber gleicher Schichtdicke.

Um diesen Unterschied zu verstehen, wurden alle Proben, deren Transmission in den Teilbildern (a) und (b) aus Abbildung 4.111 gezeigt sind, mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die entsprechenden Übersichtdiffraktogramme im 2Θ -Bereich zwischen 20° und 50° sind in Abbildung 4.112 illustriert.

Für $\text{NiO}||\text{SnO}_2||c\text{-Saphir}$ in Teilbild (a) ergab sich im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.6 (siehe beispielhaft Abbildung 4.67) eine eindeutige Vorzugsorientierung in $[200]$ -Richtung. Für alle Proben können weiterhin Spuren von (110) - und (101) -orientierten Kristalliten nachgewiesen werden. Deponiert man nun auf diese primär (200) -orientierte SnO_2 -Oberfläche Nickeloxid, so können weitere Reflexe beobachtet werden. Dies betrifft vor allem die (111) -Orientierung des kubischen NiO , jedoch auch Spuren von (200) , welche als Schulter im Saphir(0006)-Reflex detektiert werden können. Eine primäre Wachstumsbeziehung würde demnach entsprechend mit $(111)\text{NiO}||(\text{200})\text{SnO}_2||(\text{0006})\text{Al}_2\text{O}_3$ angegeben werden.

Betrachtet man im Gegensatz dazu $\text{SnO}_2||\text{NiO}||c\text{-Saphir}$ in Abbildung 4.112(b), so bemerkt man sofort einige Unterschiede. Das zuerst deponierte Nickeloxid zeigt nun neben der bekannten (111) -Orientierung eindeutig Beiträge von (200) -orientierten Kristalliten. Dies war zuvor nur für

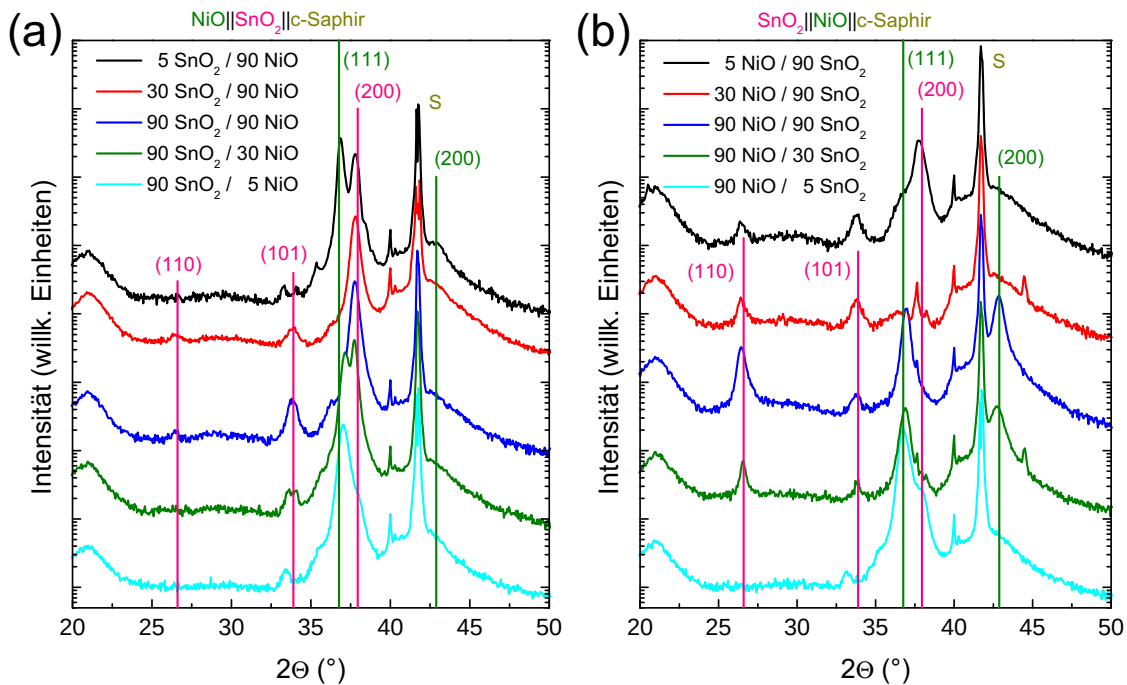


Abbildung 4.112: Übersichtsdiffraktogramme einiger ausgewählter Schichtsysteme $\text{NiO}||\text{SnO}_2||c\text{-Saphir}$ (a). Dabei wurde sowohl die Sputterdauer der SnO_2 -Pufferschicht variiert, als auch die Depositionsdauer der NiO-Deckschicht. Teilbild (b) stellt die äquivalenten Abhängigkeiten für $\text{SnO}_2||\text{NiO}||c\text{-Saphir}$ -Schichtsystemen dar.

hohe Sauerstoffflüsse und / oder lange Sputterdauern beobachtet worden. Da die Gasflüsse entsprechend der Voruntersuchungen der Einzelsysteme angepasst wurden, ist davon auszugehen, dass die Vorzugsorientierung bei Übersteigen einer charakteristischen Länge verloren geht. Liegen die genannten Kristallite vor, kommt es zu signifikanter Verstärkung von Fehlorientierungen im aufwachsenden SnO_2 . War dieses auf c -Saphir noch eindeutig (200)-orientiert, werden die Signalbeträge von (101) und besonders (110) nun sehr stark. Das Zinndioxid wächst somit auf NiO nicht präferentiell, sondern polykristallin. Betrachtung des Wachstums innerhalb der Ebene bestätigte dies. Ein positiver Effekt des Wachstums auf einer Pufferschicht ist demnach nur für $\text{NiO}||\text{SnO}_2||c\text{-Saphir}$ gegeben. Diesem Materialablauf $\text{NiO}||\text{SnO}_2||c\text{-Saphir}$ folgend, sind hochqualitative Schichtsysteme prozessierbar, wenn man sich mit den Depositionsdauern unterhalb der charakteristischen Schichtdicken des jeweiligen Materials befindet. Abbildung 4.113 zeigt hierzu die Übersichtsdiffraktogramme zweier $\text{NiO}||\text{SnO}_2||c\text{-Saphir}$ -Systeme im Bereich von 35.5° bis 42.5° , wobei die Materialstärke des SnO_2 -Puffers variiert wurde.

Beide Teilbilder zeigen zunächst den (0006)-Reflex des Saphirsubstrates, auf welchen die Grafiken normiert wurden. Zusätzlich zeigen sie $\text{NiO}(111)$ und $\text{SnO}_2(200)$, welche sich beide durch eine überlagerte Interferenzstruktur auszeichnen. Diese Pendellösungen resultieren aus der endlichen Dicke der Schicht. Sie sind allerdings nur dann aufzulösen, wenn die Schicht äußerst homogen gewachsen ist. Grundsätzlich werden derartige Erscheinungen daher nur für Wachstumsmethoden wie MBE oder MOCVD beobachtet und nicht für Sputtertechniken. Zusätzlich entfällt die oftmals beobachtete Asymmetrie in der Intensität der Untergrundstruktur, welche auf starke Ver-

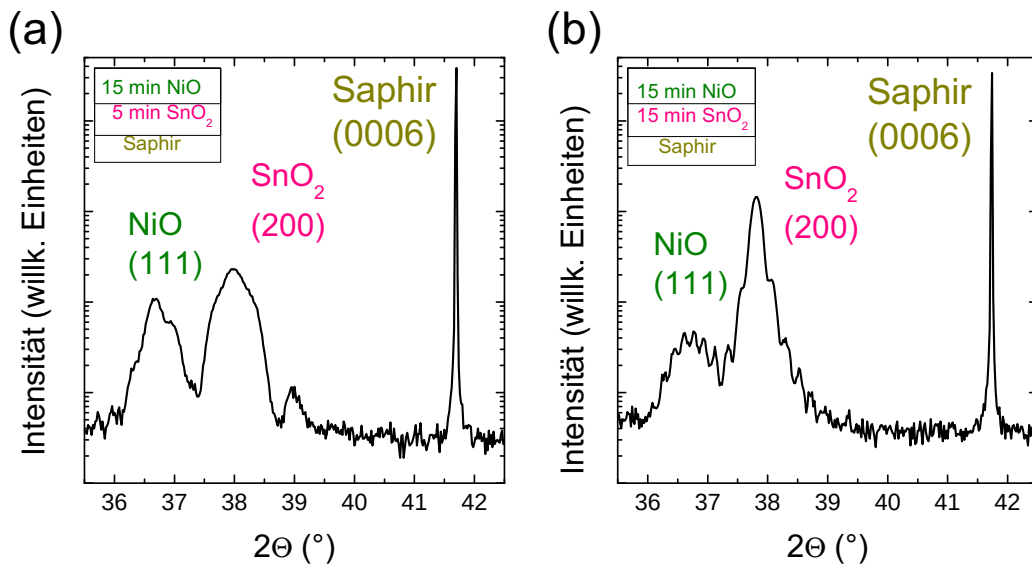


Abbildung 4.113: Übersichtsdiffraktogramme zweier ausgewählter Schichtsysteme NiO||SnO₂||c-Saphir. Wachstum dieser Strukturen resultiert in verbesserten kristallinen Eigenschaften des Nickeloxides. So sind beide Einzelschichten sehr homogen, was die Ausbildung von Pendellösungen beweist.

spannungen hindeuten würde. Es kann demnach in beiden Dünnschichten von der Ausbildung einer nahezu perfekten Kristallstruktur ausgegangen werden. Dies unterstreicht die Aufnahme der entsprechenden ω -Halbwertsbreiten (siehe Abbildung 4.114), hier exemplarisch für die Probe aus Abbildung 4.113(b) geschehen. Beide Reflexe besitzen mit unter 10 Bogensekunden extrem geringe Halbwertsbreiten. Hochauflösend vermessen, beinhalten sie keinerlei Spuren diffuser Anteile. Abbildung 4.115 schließlich zeigt die symmetrische Raumkarte im Bereich der Reflexe NiO(111) und SnO₂(200). Das Bild wird dominiert durch die Interferenzstruktur beider Reflexe.

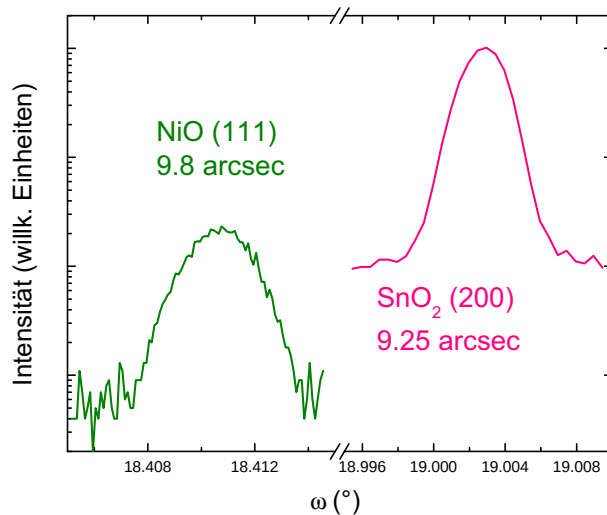
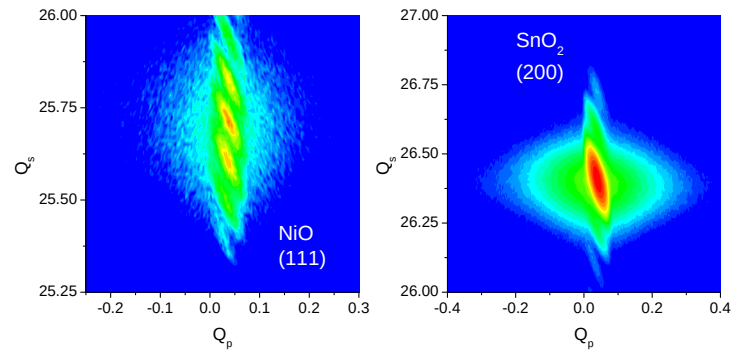


Abbildung 4.114: ω -Scans der Reflexe NiO(111) und SnO₂(200) einer Struktur NiO||SnO₂||c-Saphir. Werden für beide Oxide Sputterdauern gewählt, welche zu Schichtdicken unterhalb der charakteristischen Dicke führen, können die Halbwertsbreiten extrem klein gehalten und damit die kristallinen Eigenschaften verbessert werden.

Abbildung 4.115: Reziproke Raumkarten des 2Θ - ω -Bereiches um die Reflexe NiO(111) und SnO₂(200). Neben einem leichten diffusen Anteil parallel zur Wachstumsebene wird das Bild durch die Interferenzstrukturen dominiert, welche die beiden homogenen Dünnschichten erzeugen und welches die Schichtdicke direkt bestimmbar macht.



4.7.3 Zwischenfazit Puffer- / Multischichten

In ersten Anwendungsbeispielen wurden Pufferschichten für das Wachstum von Kupferdioxid hergestellt und positive Effekte auf die kristallinen Eigenschaften nachgewiesen. So konnten Systeme Cu₂O||MgO||*c*-Saphir nun eindeutig (111)-vorzugsorientiert gewachsen werden, während Systeme Cu₂O||*c*-Saphir ebenfalls Spuren von (110)-orientierten Körner aufwiesen. Für Depositionen auf *m*-Saphir ergab sich ein äquivalentes Bild hinsichtlich der Unterdrückung störender (110)-Kristallite.

Weiterhin wurden erste Multischichtsysteme aus NiO und SnO₂ auf *c*-Saphir untersucht. Dabei fiel auf, dass die Reihenfolge des Oxidwachstums unterschiedliche Kristallitorientierungen hervorruft. Das Wachstum von Strukturen der Art NiO||SnO₂||*c*-Saphir ist dabei gegenüber Strukturen SnO₂||NiO||*c*-Saphir zu bevorzugen. Während letztere für dicke Schichten mindestens fünf unterscheidbaren NiO-Domänen aufweist, behält SnO₂ auf *c*-Saphir auch bei steigender Schichtdicke die drei unterscheidbaren Domänen bei und liefert so dem darauf aufwachsenden NiO gleiche Startbedingungen. Gerade Schichtsysteme geringer Dicken der Einzelschichten zeigen hervorragende kristalline Eigenschaften.

4.8 Ternäre Systeme

Transparente Metalloxide definieren sich durch eine ähnlich hohe Leitfähigkeit wie metallische Verbindungen sowie eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich. Diese einzigartige Kombination begründet ihren vielfältigen Einsatz in modernen optoelektronischen Bauteilen [341]. Charakteristisch für *n*-leitende TCOs ist dabei ein niederenergetisches, räumlich delokalisiertes Leitungsband mit geringer effektiver Masse, welches primär durch die *s*-Orbitale des Metalles gebildet wird. Solche Zustände ergeben sich unter Beteiligung von Kationen mit geschlossenen Schalen wie Zn(II), Ga(III) und In(III). Im Gegensatz zur delokalisierten Natur des Leitungsbandes sind die Valenzbandzustände typischerweise lokalisierte *2p*-Zustände von Sauerstoff. Akzeptordotierung dieser Materialien resultiert in tiefen lokalen Zuständen, welche durch die lokale Verzerrung des Kristallgitters stabilisiert werden - es bilden sich Polaronen [342]-[343]. Um nun *p*-leitende TCOs zu erhalten, ist der gewöhnlich gewählte Ansatz, ein Metall zu integrieren, dessen Energiezustände an der Valenzbandkante gefüllt sind. Ein solches ist Cu(I), welches Löchertransport ermöglicht [344]-[345]. Diesem Ansatz ternärer Kupferoxide folgte beispielsweise *Hosono et al.* mit CuAlO₂ [346]. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit anderen Delafossiten (CuGaO₂ [344], CuCrO₂ [347]-[349], CuScO₂ [350] und CuBO₂ [351]) sowie verwandten ternären Kupferoxiden mit Sr und Pb [345], [352]-[353]. Limitierender Faktor dieser Materialklasse ist jedoch die geringe Löcherbeweglichkeit ($< 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), begründet in den relativ lokalisierten *d*-Bändern von Kupfer sowie der indirekten elektronischen Bandlücke. Diese Nachteile sind schwer zu beheben, da sie bereits dem Ausgangssystem Cu₂O inhärent sind.

Die Herstellung von Oxiden multipler Komponenten bietet die Möglichkeit, Transparenz und Leitfähigkeit gezielt zu steuern. Während die Kristallstrukturen binärer Systeme den Prinzipien von *Pauling* [354]-[355] folgen, tragen in Systemen mit mehreren Typen von Kationen Effekte wie Polaritätsumkehrung, Stapelfehler oder zufällige Besetzung der Gitterplätze bei, was theoretische Vorhersagen schwierig macht. Hinzu kommt, dass auch die binären Systeme noch nicht vollständig verstanden sind. Dem Fortschritt theoretischer Berechnungen im Einklang mit experimentellen Daten wird es demnach obliegen, fehlendes Wissen über die innewohnenden Eigenschaften der Binärsysteme offenzulegen und auf Multikomponentensysteme zu übertragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige der binär deponierten Oxide MgO, NiO, (Cu_xO), ZnO, TiO_x und SnO_x als Ternärsysteme in Form von Kompositionsgradienten hergestellt. Dabei wurde die aus Kapitel 2.3.2.3 bekannte Geometrie mehrerer Ionenquellen verwendet. Diese wurden mittels der einzeln kontrollierbaren Parameter Inert- / Reaktivfluss beziehungsweise HF-Leistung und Extraktionsspannungen auf das jeweilige Binärsystem optimiert. Diese Optimierung basiert auf den Ergebnissen der Unterkapitel 4.2 bis 4.6. Es wurden die Depositionsraten entsprechend angepasst, um die Einzelraten und damit den Bereich des verfügbaren Materialgradienten einzustellen. Für die hier behandelten Kompositionsgradienten wurde daher eine Grundgeometrie gewählt, in welcher beide Materialfoki auf dem Substrat lagen. Damit sollte gewährleistet sein, dass der vollständige Kompositionsgradient zwischen den beteiligten Binärsystemen durchfahren werden kann. Auch die Winkelanordnung der Targetebene zu den entsprechenden Ionenstrahlen wurde entsprechend angepasst.

Die Analyse der hergestellten Ternärsysteme als Funktion der Zusammensetzung wurde vor allem mittels optischer Spektroskopie realisiert. Auf eine Charakterisierung mittels Röntgenbeugung wurde weitestgehend verzichtet, da nicht auszuschließen war, dass methodenbedingt intermediäre Systeme zunächst amorph vorliegen, insbesondere weil alle Kompositionsgradienten aufgrund der benötigten Substratmaße zunächst auf Glassubstraten abgeschieden wurden. Stichprobenartige XRD-Messungen an ausgewählten Proben bestätigten den kristallografisch amorphen Charakter. Alle abgeschiedenen Systeme sollten jedoch aufgrund ihrer optischen Bandlücken unterscheidbar sein. Dabei stellt sich jedoch zwangsläufig die Frage, inwiefern die Bandlücken überhaupt durch die durchgeführten Reflexions- und Transmissionsmessungen zugänglich sind. So wird für die Bestimmung der optischen Bandlücken aus den Absorptionskoeffizienten die Kenntnis der Schichtdicke vorausgesetzt. Diese wiederum kann prinzipiell aus den Interferenzen der Transmissions- beziehungsweise Reflexionsmessungen gewonnen werden, dazu muss allerdings der wellenlängenabhängige Brechungsindex bekannt sein. Dieser ist im allgemeinen nur für die Binärsysteme bekannt, nicht jedoch für die einzelnen Bereiche des Kompositionsgradienten. Demnach kann auch keine Umrechnung der Maxima / Minima der $T(\lambda)$ -Kurven in Werte des Brechungsindex erfolgen und die daraus bestimmten Absorptionskoeffizienten sind unglaublich. Eine Lösung bietet der Ansatz nach dem Bruggeman-Modell [356], das den Brechungsindex des ternären Materials in Bezug zu den Brechungsindizes der binären Komponenten setzt:

$$f \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} + (1 - f) \frac{n_2^2 - n^2}{n_2^2 + 2n^2} = 0. \quad (4.1)$$

Dabei steht f für den Volumenanteil der Komponente mit Brechungsindex n_1 , $(1 - f)$ ist damit der Volumenanteil der Komponente mit Brechungsindex n_2 . Eine exemplarische Zusammenstellung der Dispersionsfunktionen für verschiedene Kombinationen von SnO und SnO₂ zeigt Abbildung 4.116(a). Dabei wurde die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Energie respektive der Wellenlänge unter Verwendung des Wemple-DiDomenico-Modelles (WD-Modell) berechnet. Dieser Ansatz verwendet im Wesentlichen zwei Parameter - die durchschnittliche Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsbändern E_0 und einen Energieparameter der Dispersion E_d . Für transparente, leitfähige Materialien mit $k \ll 0.1$ und $n > 1.5$ ergibt sich:

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2}.$$

Empirisch konnte gezeigt werden, dass E_0 und E_d weiterhin mit der Ionizität der Materialien korreliert werden können, sodass das WD-Modell nicht nur zur Beschreibung optischer Eigenschaften herangezogen werden kann, sondern auch auf strukturelle Eigenschaften hinweist [357]. E_d ist dabei mit der Art der chemischen Bindung, der Koordinationszahl sowie der chemischen Valenz verknüpft und folgt in Kristallen mit einem einzigen Anion dem Ausdruck

$$E_d = \beta N_e Z_a N_c.$$

Dabei bezeichnen N_e die effektive Anzahl an Valenzelektronen pro Anion, N_c die Koordinationszahl nächster Kationennachbarn und Z_a die Anionenvalenz. Der Parameter β besitzt für die meisten ionischen Oxide den Wert $\beta = 0.26 \pm 0.04$ eV, während für kovalente Kristalle $\beta = 0.37 \pm 0.05$ eV Verwendung findet. Empirisch wurde weiterhin $E_g \approx 0.5E_0$ bestimmt.

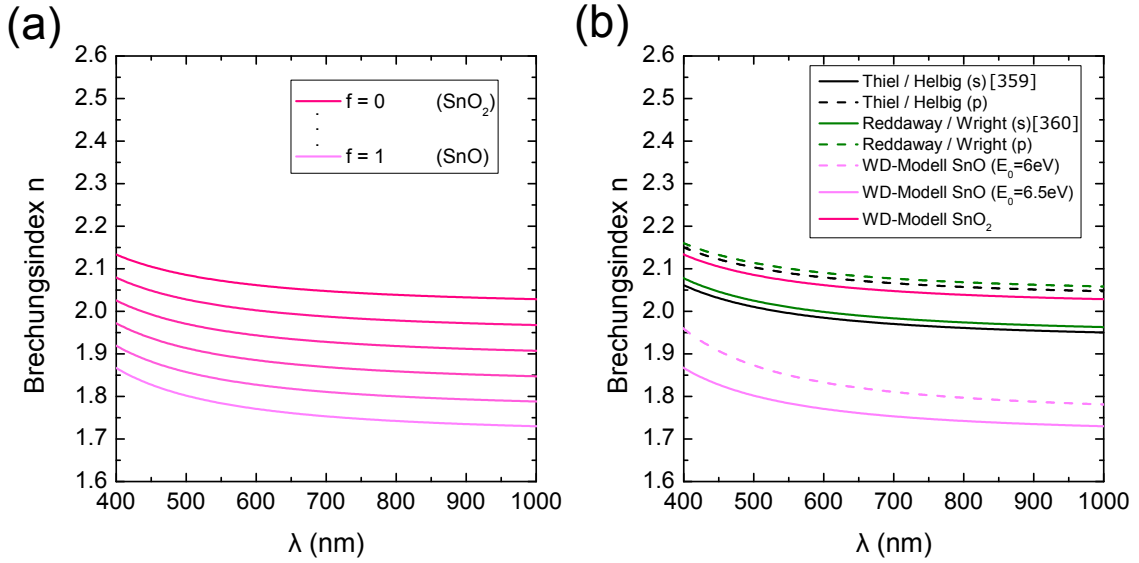


Abbildung 4.116: Brechungsindex n berechnet mit dem WD-Modell im Vergleich zu experimentellen Daten (a) sowie für verschiedene SnO_x -Mischsysteme (b).

SnO besitzt eine tetragonale Kristallstruktur, in welcher Sn^{2+} -Ionen die Gitterplätze $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4})$ und $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4})$ besetzen. Die Koordinationszahl N_c ist 3, sodass sich $E_d = (12.48 \pm 1.9)$ eV ergibt. SnO_2 kristallisiert in der Rutil-Struktur, welche $N_c = 6$, $N_e = 8$ und $Z_a = 2$ und somit einen Wert $E_d = 24.96 \pm 3.8$ eV ergibt. Die Unsicherheit beider E_d -Werte folgt der Unsicherheit in β . Der Wert für E_0 kann im Falle des Zinndioxids aus spektroskopischen Daten gewonnen werden [358]. Da diese für SnO in der Literatur nicht in ausreichendem Maße vorliegen, kann die genannte empirische Relation zwischen E_0 und E_g zur Abschätzung verwendet werden. Hiermit ergeben sich zunächst Werte zwischen $E_0 = 6$ eV und $E_0 = 6.5$ eV, welche in Abbildung 4.116 illustriert wurden. Teilbild (a) stellt demnach Dispersionen möglicher Materialkombinationen von SnO und SnO_2 dar, wobei die Werte für beide Einzelsysteme mittels WD-Modell bestimmt wurden. Der Überschaubarkeit halber wurde hier nur mit $E_0(\text{SnO}) = 6.5$ eV gearbeitet. Beide Grenzfälle für SnO sind schließlich Teil von Abbildung 4.116(b). Neben den Berechnungen für SnO und SnO_2 nach dem WD-Modell sind hier weiterhin experimentelle Daten von Thiel und Helbig [359] sowie Reddaway und Wright [360] an SnO_2 dargestellt. Da in beiden genannten Arbeiten Einkristalle Verwendung fanden, konnten Messungen in Abhängigkeit von der Polarisation durchgeführt werden. Entsprechend wird in der Darstellung zwischen Dispersionen senkrecht (s) und parallel (p) zur c -Achse des Kristalles unterschieden. Da das WD-Modell keine Unterscheidung hierfür vorsieht, sollten die simulierten Dispersionsrelationen zwischen den Extremwerten beider Polarisationen zu liegen kommen. Eine Unterscheidung zwischen paralleler und orthogonaler Dispersion ist im Rahmen der Kompositionsgradienten nicht notwendig, da die Materialien als röntgenografisch amorphe Dünnschichten vorliegen. Die Verwendung des WD-Modelles für die im folgenden beschriebenen Auswertungen ist damit gerechtfertigt. Für weiterführende Erläuterungen zu SnO_x

sei auf *Goldsmith et al.* verwiesen, welche die optischen Parameter des WD-Modelles für verschiedene Volumenanteile der einzelnen Phasen bestimmten. Dabei zeichnete sich eine Abhängigkeit $E_0 = fE_0(\text{SnO}) + (1 - f)E_0(\text{SnO}_2)$ ab, während $E_d = fE_d(\text{SnO}) + (1 - f)E_d(\text{SnO}_2)$ nur als Näherung zu gebrauchen war [361]. Weiterhin wurden in besagter Referenz auch Studien zu möglichen Dichteveränderungen durchgeführt, die zeigen, dass der Brechungsindex auch in diesem Falle stark variiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zur Auswertung der Kompositionsgradienten immer die an den Binärsystemen selbst bestimmten Dispersionsparameter verwendet.

Unabhängig, welche Materialien kombiniert werden sollen, muss der Anteil der jeweiligen binären Materialphasen bekannt sein. Daher wurde die folgende Prozedur gewählt, um eine Zuordnung von optischen Bandlücken zu ternären Materialkompositionen zu etablieren:

1. Berechnung der Dispersion des Brechungsindex der beteiligten Binärsysteme über aus der Literatur bekannte oder selbst bestimmte Sellmeier-Parameter oder äquivalente Parametrisierungen.
2. Anwendung des Bruggeman-Modells zur rechnerischen Bestimmung der Dispersionsrelationen intermediärer Kompositionen. Diese Ergebnisse werden in den nachfolgenden Graphen des Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge für bestimmte Materialverhältnisse als durchgezogene Referenzlinien dargestellt.
3. Experimentelle Bestimmung der Elementanteile durch EDX-Messungen und / oder XPS. Über die Dichten der beteiligten Binärsysteme können damit die jeweiligen Volumenanteile abgeschätzt werden.
4. Vermessung einzelner Gradientenproben mittels optischer Spektroskopie zur Bestimmung der λ -Positionen von Maxima und Minima der Interferenzstruktur.
5. Unter Annahme einer bestimmten Schichtdicke und der bestimmten Materialzusammensetzung kann eine erste Dispersionsrelation berechnet werden. Diese kann nun mit den berechneten Bruggeman-Dispersionen abgeglichen werden. Dieser Abgleich stellt dabei die eigentliche Anpassung dar. Hierbei müssen zwei Parameter angepasst werden. Zum einen ist dies die Schichtdicke. Diese bewirkt im Wesentlichen eine vertikale Verschiebung der Messpunkte in der $n(\lambda)$ -Auftragung. Zum anderen muss jedoch auch die Ordnung der Interferenz angepasst werden, welche in einer Änderung der Steigung resultiert.
6. Potentiell kann nun ein Abgleich der angepassten Schichtdicken mit den geometrisch vorgegebenen Orten der Materialmaxima durchgeführt werden. Hier bieten sich gerade für dickere Schichten Aufnahmen der Bruchkante an, für dünnere Schichten kann auf Röntgenreflektometrie zurückgegriffen werden.
7. Verwendung der Schichtdicke zur Bestimmung der Bandlücken sowie deren Auftragung über die Probenposition beziehungsweise die Elementkonzentration. Da nicht ohne Zweifel klar ist, inwieweit die Umrechnung der Gewichtsprozente auf die Volumenprozente entsprechend einer gemittelten Dichte oder entsprechend beider Dichten der Binärsysteme geschehen muss, sind die korrelierten Dicken, entnommen aus dem Bruggeman-Ansatz potentiell fehlerbehaftet und somit auch die Bandlücken leicht abweichend. Ein entsprechender Fehlerbereich wird in allen Teilbildern mit angegeben.

4.8.1 Kompositionsgradient $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Um moderne elektronische und optoelektronische Bauteile zu generieren, ist die Realisierung eines geeigneten **Bandlückenengineerings** von Barrierschichten und Quantentöpfen eine Grundvoraussetzung. Man muss demnach in der Lage zu sein, die Bandlücken der beteiligten Materialien zu modulieren. Dies wurde beispielsweise für ZnO durch die Entwicklung von $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [362]-[374] und $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [375]-[376] zur Vergrößerung und von $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ [362], [374], [377]-[382] zur Verkleinerung der Bandlücke gezeigt, womit eine Variation der Bandlücke über einen relativ großen Bereich möglich wurde. Dabei kann die Abhängigkeit der Bandlücke $E_g(x)$ eines ternären Halbleiters $\text{A}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (mit $\text{A} = \text{Mg}, \text{Be}, \text{ oder } \text{Cd}$) durch den Ausdruck

$$E_g(x) = (1-x)E_{\text{ZnO}} + xE_{\text{AO}} - bx(1-x) = E_{\text{ZnO}} + (E_{\text{AO}} - E_{\text{ZnO}} - b)x + bx^2$$

parametrisiert werden [383]. Hierbei bezeichnet b den sogenannten *Bowing-Parameter* und E_{AO} sowie E_{ZnO} stehen für die Bandlückenenergien der Verbindungen AO (MgO , CdO und BeO) und ZnO. Der *Bowing-Parameter* hängt dabei von der Differenz der Elektronegativitäten der Binärsysteme ZnO und AO ab. Betrachtet man den Verlauf der Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante in Ebenen parallel zur Wachstumsebene, so erhält man für die drei genannten Ternärsysteme $\text{Be}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ und $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ den in Abbildung 4.117 dargestellten Verlauf. Die obige Beschreibung der Bandlücke gilt nicht immer global, da beispielsweise Wurtzit-ZnO ab einem Molanteil Mg von 40% einen strukturellen Phasenübergang in die kubische Kochsalz-Struktur macht. Die *Bowing-Parameter* für die übrigen Ternärsysteme sind weitestgehend unbekannt.

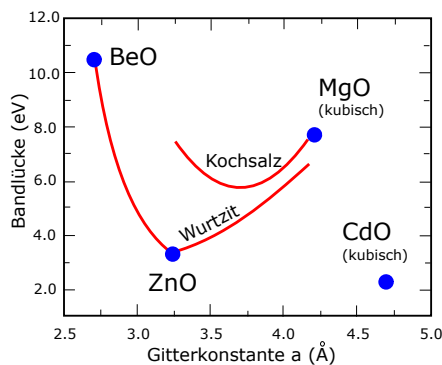


Abbildung 4.117: Verlauf der Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante in Ebenen parallel zur Wachstumsebene für die Ternärsysteme $\text{Be}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ und $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$. Die binären Endsysteme MgO und CdO sind kubisch. Während die Bandlücke von $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ relativ gut bekannt ist, kann dies für $\text{Be}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$ und $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ nicht gelten. Die Grafik wurde Referenz [384] nachempfunden.

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ wird als ein vielversprechendes Barrierenmaterial zu ZnO angesehen [362], da Legierungsbildung aus ZnO mit MgO ($E_g = 7.7$ eV) eine Aufweitung der Bandlücke ermöglicht und eine Typ-I-Bandanordnung vorliegt [385]-[386]. Betrachtet man das Phasendiagramm der Binärsysteme ZnO-MgO, so liegt die Feststofflöslichkeit von MgO in ZnO bei weniger als 4 mol% [387]. Weiterhin besitzt ZnO Wurtzit-Struktur ($a = 3.24$ Å, $c = 5.20$ Å), während MgO kubisch ist ($a = 4.24$ Å), sodass mögliche Kompositionsgradienten allein vom Wachstum her interessant sind. Einer der ersten Berichte über die Synthese von $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ mit Mg-Anteilen bis 33% stammt aus dem Jahre 1998 [363]. Dabei wurde als Depositionsmethode PLD genutzt. Die aus den dort veröffentlichten Transmittanzdaten bestimmten **Bandlücken** E_g wuchsen mit steigendem Mg-Anteil $0 \leq x \leq 0.36$ bis 4.15 eV linear an und zeigten darüber hinaus ein Sättigungsverhalten, welches über MgO-Ausscheidung erklärt wurde. Kernpunkt dieser Ergebnisse war die Feststellung, dass

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ als Barrierenmaterial in $\text{ZnO}/(\text{Mg,Zn})\text{O}$ -Heterostrukturen in Frage kam. Die lineare Abhängigkeit der Bandlücke bis $x = 0.36$ sprach weiterhin für einen Bowing-Parameter $b \approx 0 \text{ eV}$. Dies bedarf jedoch weiterer Bestätigung, da die Bestimmung von b in anderen Materialien eine starke Abhängigkeit von der Vermessung des Mittelpunktes zwischen den beiden Endbinärsystemen andeutete. Dieser Bereich ist für $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ jedoch intrinsisch fehlerbehaftet, da ein Übergang zwischen Wurtzit- und Kochsalzstruktur stattfindet. Erhöhung der Mg-Konzentration über diesen Punkt führt schließlich zu metastabilen $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -Schichten in kubischer Ausgestaltung und Bandlücken oberhalb 5.0 eV [365]. Auch muss zwecks Vergleichbarkeit ein Augenmerk auf die Wachstumstemperaturen gelegt werden, da diese den eingebauten Mg-Anteil und damit Bandlückenenergien direkt beeinflussen. Die Abhängigkeit der Bandlückenparameter als auch der Gitterparameter a und c von der Zusammensetzung des Ternärsystems wurden für $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ von vielen Gruppen über den gesamten Kompositionsbereich untersucht [363, 365, 368, 388, 389, 390, 391]. Wie zu erwarten war, fiel die Schichtqualität im Übergangsbereich zwischen Wurtzit- und Kochsalzstruktur gering aus, da dort gewissermaßen beide Strukturen vorliegen.

Betrachtet man nun ebenfalls den Verlauf der **Gitterkonstanten** in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ als Funktion der Zusammensetzung im gesamten Kompositionsbereich, so ist in beiden Strukturen (Wurtzit und Kochsalz) ein klarer Trend zu erkennen. Im Zwischenbereich sind glaubwürdige Gitterparameter nicht bestimmbar, da Mischungen beider Phasen vorliegen. Der maximale in der Literatur angegebene Mg-Gehalt in wurtzitischem $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ liegt bei $x = 0.43$ und wurde für MBE-gewachsenes Material auf (111)-orientiertem Si bestimmt [392]. Bis zu diesem Wert galt die lineare Beziehung $E_g(x) = (3.37 + 2.51x) \text{ eV}$ für die Bandlückenenergie.

Im Folgenden sei nun die **spektrale Absorption** betrachtet. *Teng et al.* führten Transmissionsmessungen des Absorptionskoeffizienten bei Raumtemperatur epitaktisch gewachsener $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -Filme im Kompositionsbereich $x \leq 0.36$ durch [393]. Dabei konnte trotz Verbreiterung aufgrund von Legierungsbildung eine exzitonsche Absorption nachgewiesen werden. Die Bindungsenergien E_B der A-, B- und C-Exzitonen zeigten jedoch keine Abhängigkeit von der Mg-Konzentration (60.4 meV für A, 51.5 meV für B und 50.5 meV für C) [393]. Spektroskopische Ellipsometrie an wurtzitischem PLD-Material hingegen deutete eine Abhängigkeit der Bindungsenergie von x an (61 meV für ZnO , Minimum von 50 meV für $x = 0.17$ und Anstieg bis 58 meV für $x = 0.29$) [394]. Für kubisches $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ wird von einer linearen Verringerung der Bindungsenergie von 85.3 meV ($x = 1$) auf 60 meV ($x = 0.68$) berichtet [395], was auf eine Diskontinuität im Übergangsbereich hindeutet. Die Bandlückenenergie kubischer $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -Filme zeigte in spektroskopischer Ellipsometrie ebenfalls starkes Bowing [395]. Im Einklang mit Einkristallmessungen ($E_g = 7.77 \text{ eV}$, $E_B = 80 \text{ meV}$, [386]) konnte die Bandlücke von MgO zu $7.764 \pm 0.005 \text{ eV}$ mit Exzitonenbindungsenergie ($85.3 \pm 1.5 \text{ meV}$) bestimmt werden [395]. Das Verhalten im Übergangsbereich ($0.68 < x < 1$) beschreibt ein Polynom zweiter Ordnung

$$E_g(x) = (7.6 \pm 0.5 - (7 \pm 1)x + (7 \pm 1)x^2) \text{ eV},$$

womit sich eine Bandlücke von Kochsalz-ZnO von 7.6 eV ergeben würde.

Ohtomo et al. studierten die thermische Stabilität der Wurtzitphase $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ sowie Schichtsysteme $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [364]. Wurde eine $\text{Mg}_{0.23}\text{Zn}_{0.78}\text{O}$ -Schicht thermisch angelassen, begann bei 850°C eine MgO-Segregation und die Bandlücke reduzierte sich auf den Wert entsprechend einer $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$ -Schicht, getempert bei 1000°C. Diese Schicht zeigte jedoch keinen Einfluss der Anlasstemperatur. *Ohtomo et al.* interpretierten daher 15% Mg-Anteil als thermisches Löslichkeitslimit. Eine mögliche thermische Diffusion von Mg in die $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ -Grenzfläche konnte erst ab 700°C festgestellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Targetkombinationen zur Erzeugung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ verwendet. Erstens eine kombinatorische Kathodenzerstäubung der keramischen Binärsysteme ZnO und MgO, zum anderen eine Kombination aus MgO und aluminiumdotiertem ZnO, im Folgenden mit AZO bezeichnet. Beide $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Kompositionsgradienten wurden unter Verwendung der Multitargetkonfiguration aus Kapitel 2.3.2.2 abgeschieden. Hierbei war jede der beiden Ionenquellen separat auf jeweils ein Sputtertarget gerichtet. Als Arbeitsgas wurde Xenon anstelle von Argon verwendet. Für die Ionenquelle, die auf das ZnO- beziehungsweise AZO-Target gerichtet war, wurde ein Xenon-Fluss von 0.3 sccm eingestellt, die auf das MgO-Target gerichtete Ionenquelle hingegen wurde mit 0.5 sccm Xenon betrieben. Dies geschah, um die geringere Depositionsrate des Magnesiumoxids im Vergleich zu der des Zinkoxids auszugleichen. Für die restlichen Parameter wurden die Extraktionsspannungen auf 1500 V PHV bzw. 150 V NHV sowie die Substrattemperatur auf 100°C eingestellt. Die Sputterdauer betrug 12h. Gerade die Wahl einer langen Depositionsdauer in Kombination mit geringer Heizertemperatur sollte auch in Bereichen hohen Mg-Anteils in ausreichend dicken Schichten resultieren, um auch hier Interferenzen in den Transmittanzkurven beobachten zu können.

Um die Entwicklung der Bandlücke und deren zu erwartende Vergrößerung qualitativ und auch quantitativ nachzuweisen, wurde für die einzelnen Probenstücke des Kompositionsgradienten jeweils ein Transmissionsspektrum im Bereich von 190 bis 1000 nm aufgenommen. Abbildung 4.118 stellt exemplarisch die Serie von Spektren für Dünnschichten hergestellt mit beiden Verfahren gegenüber. Zunächst erkennt man, dass es im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 340 nm zu einem Abfall der Transmission kommt. Offensichtlich verschiebt sich jedoch diese Kante mit der Komposition. MgO-reiche Proben besitzen eine größere Bandlücke, weshalb die Transmission bei niedrigeren Wellenlängen abfällt. Entlang des Substrates nimmt jedoch die Konzentration an Zinkoxid zu, wodurch die Bandlücke verringert wird und die Transmission bei höheren Wellenlängen abfällt. Berücksichtigt man die Positionierung der einzelnen Proben relativ zu den verwendeten Targets, so bestätigen die Transmissionsspektren das Vorliegen des gewünschten Kompositionsgradienten. Aufgezeichnete Röntgendiffraktogramme im Bereich der 2Θ -Winkellage von 30° bis 50° unterstreichen dies. So erschienen neben dem für alle Proben vorhandenen (0006)-Reflex von Saphir weitere Reflexe entlang des Gradienten, welche den Orientierungen (0002) des Zinkoxids und (111) von Magnesiumoxid zugeordnet werden konnten. Eine mögliche Erklärung für das Zustandekommen dieser unsystematischen Verteilung könnte an der Konstruktion der Substratrückplatte liegen. So zeigten bereits frühere Testprozesse binärer Systeme, dass aufgrund der Befestigungsklammern des Substrattellers eine ungleichmäßige Temperaturverteilung vor-

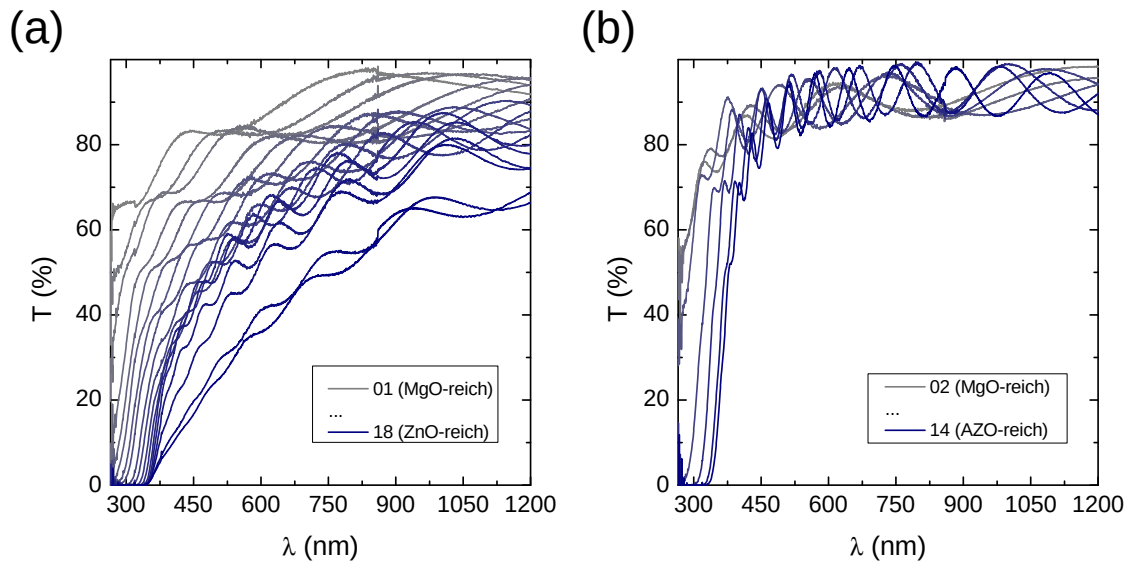


Abbildung 4.118: Transmittanz zweier $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Kompositionsgradienten auf Kalk-Natron-Glas, hergestellt unter Verwendung der Multitargetkonfiguration aus Kapitel 2.3.2.2. Unterschied stellt dabei die Quelle des ZnO-Anteils dar. Während für Proben in (a) ein keramisches ZnO-Target benutzt wurde, resultierten Proben in (b) aus Verwendung eines AZO-Targets. Beide Dünnschichten zeigen den erwarteten Verlauf höherer Transparenz mit steigendem MgO-Anteil. Dies ist durch den entsprechenden Farbverlauf illustriert.

liegt [156]. Verwendet man zusätzlich Kalk-Natron-Glas, ein Substrat mit vergleichsweise geringer thermischer Leitfähigkeit, so ist an Substratpositionen, welche nahe an den Klammern liegen, die Substrattemperatur höher und es liegen somit zur Bildung einer Kristallstruktur günstigere Bedingungen vor. Raman-Spektren der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Position der hergestellten Schicht standen im Einklang mit den Röntgendaten.

Eine Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigte, dass alle kombinatorisch prozessierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Kompositionsgradienten sehr glatte Oberflächen aufwiesen. Dies kann direkt als Folge der geringen Depositionsraten angesehen werden. In den Oberflächenaufnahmen der ZnO-reichen Proben sind einzelne Kristallite erkennbar, welche eine Größe um 120 nm besitzen. MgO-reiche Bereiche hingegen unterliegen aufgrund ihrer wesentlich schlechteren Leitfähigkeiten starken Aufladungseffekten (siehe Abbildung 4.119(a)). Für die Bestimmung der Bandlücken bringt dies die Problematik mit sich, dass eine Konzentrationsbestimmung über EDX nicht möglich ist, da Aufladungseffekte dies nicht zulassen. Aus diesem Grund wurde eine entsprechende Vermessung nur für die unter Verwendung des Aluminium-dotierten Zinkoxidtargets hergestellten Kompositionsgradienten durchgeführt, da Aluminium- wie auch Gallium-Dotierung in Zinkoxid die Leitfähigkeit deutlich erhöhen und damit auch die Kompositionsgradienten entsprechend leitfähiger waren. Abbildung 4.119(b) stellt die Ergebnisse der EDX-Messungen als gefüllte Quadrate dar. Weiterhin illustriert sind drei Referenzmessungen, welche mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt wurden. Deren Ergebnisse werden durch die gefüllten Kreise repräsentiert. Dabei fällt zunächst die gute Übereinstimmung beider Messmethoden auf, welche lediglich im MgO-reichen Bereich voneinander abweichen. Allerdings sollten im vorliegenden Fall generell alle Messdaten der Proben 01-05 mit äußerster Vor-

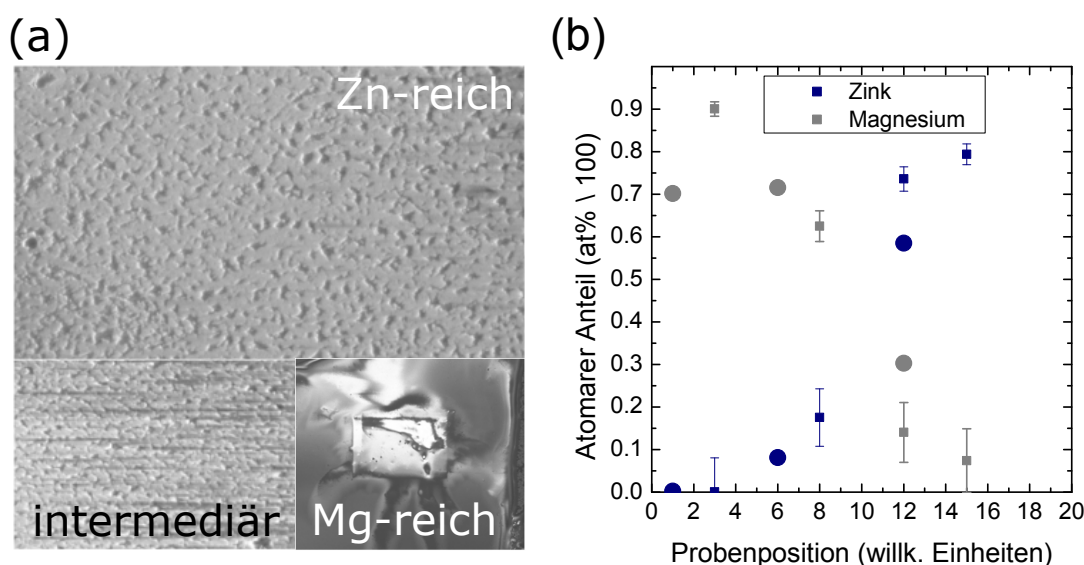


Abbildung 4.119: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Kompositionsgradienten aus Abbildung 4.118(b) an Position 01 und Position 12, sowie Aufladungseffekte der MgO-reichen Bereiche. (b) Aus EDX/XPS bestimmte Elementkonzentrationen eines Kompositionsgradienten aus MgO und AZO. Die Quadrate stehen für Daten aus der EDX, die gefüllten Kreise für XPS-Daten.

sicht behandelt werden, da die MgO-reichen Dünnschichten dünner als die ZnO-reichen Schichten sind. Dies führt vor allem in der EDX dazu, dass auch das unter den $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Filmen befindliche Substrat stärker parasitär vermessen wird und damit die Bestimmung der Elementkonzentrationen erschwert. Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen die XPS-Daten etwas glaubwürdiger.

Die erhaltenen Werte für die optischen Bandlückenenergien entlang des Kompositionsgradienten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ aus MgO und AZO sind in Abbildung 4.120(b) zusammengestellt. Nimmt man an, dass aufgrund gleicher Herstellungsparameter auch $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Kompositionsgradienten aus MgO und ZnO die gleichen Elementverteilungen besitzen wie Kompositionsgradienten aus MgO und AZO, können auch für diese Proben die optischen Bandlücken bestimmt werden, was Teilbild (a) illustriert. Beide Kompositionsgradienten zeigen den qualitativ gleichen Verlauf, wobei die optischen Bandlücken ohne Aluminium-Dotierung für höhere Magnesiumanteile im Kompositionsgradienten leicht kleiner erscheinen. Da hier der hohe Mg-Anteil die Leitfähigkeit auch im Falle der AZO-Beteiligung senkt, ist nicht von einem Ursprung dieser Tendenz im Burstein-Moss-Effekt auszugehen. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die für Magnesiumanteile oberhalb $x = 0.45$ einsetzende Phasenseparation innerhalb $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Entsprechend würden MgO- und Aluminiumoxid-Anteile aufgrund ihrer großen optischen Bandlücken mittels spektroskopischer Transmission nicht sichtbar sein und die Dünnschicht aufgrund des reduzierten ZnO-Anteils dünner erscheinen.

Trägt man die bestimmten Bandlücken als Funktion der Mg-Konzentration auf, so erhält man die erwartete steigende Tendenz. Dabei zeigt sich für den Zink-reichen Bereich des Kompositionsgradienten eine recht gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten anderer Gruppen. Dies illustriert Abbildung 4.121, wobei die eigenen Daten als rote Punkte einer Grafik aus Referenz

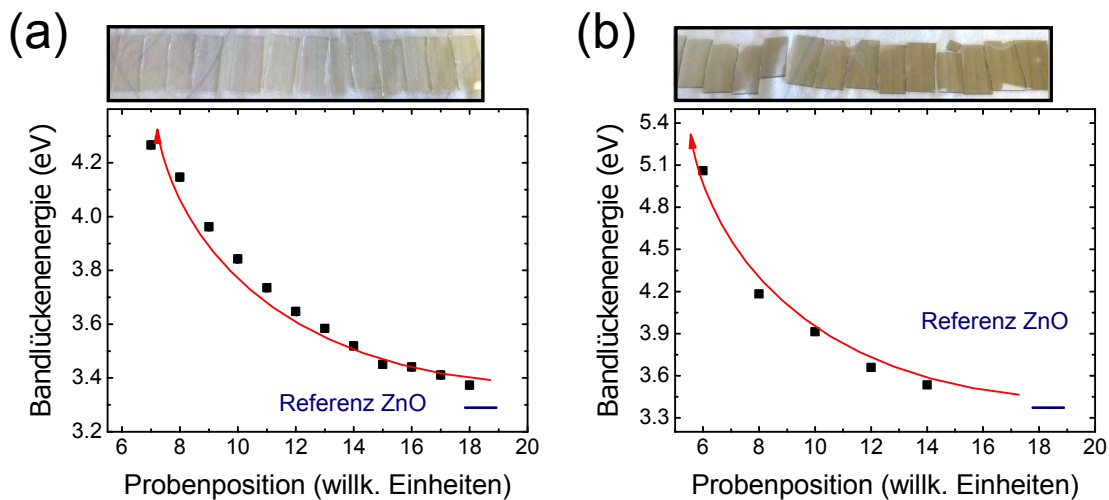
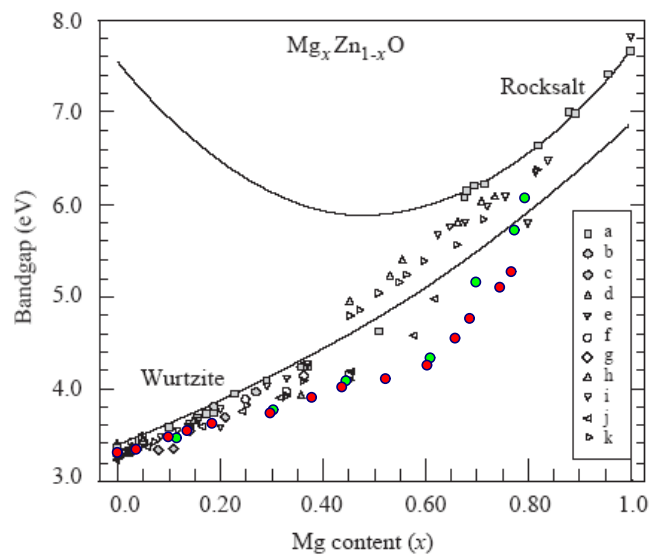


Abbildung 4.120: Bestimmte Bandlücken der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Kompositionsgradienten aus MgO und ZnO (a) sowie aus MgO und AZO (b). Beide Gradienten zeigen dabei den qualitativ gleichen Verlauf. Eine Bestimmung der optischen Bandlücken für die MgO-reichen Proben war aufgrund des begrenzten Wellenlängenbereiches der optischen Spektroskopie nicht möglich, wodurch bereits die ersten dargestellten Messpunkte leicht verfälscht erscheinen.

[384] überlagert wurden. Für hohe Mg-Anteile ergibt sich jedoch die erwartete Abweichung, welche allein durch die geringeren Schichtdicken hervorgerufen sein könnte. Inwieweit dies zutrifft, müssten weitere Untersuchungen zeigen.

Abbildung 4.121: Bandlücke von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ als Funktion der Komposition: Die dargestellten Datenpunkte entstammen dabei spektroskopischer Ellipsometrie (a) [394]–[396], (c) [397] und (e) [398] sowie Transmissionsdaten (b) [393], (d) [399], (f) [363], (g) [371], (h) [365], (i) [388], (j) [368] und (k) [400]. Die Grafik wurde entnommen aus Referenz [384]; hinzugefügt wurden weiterhin die Datenpunkte der zwei hier diskutierten Kompositionsgradienten (ZnO-MgO in rot sowie AZO-MgO in grün).



4.8.2 Kompositionsgradient $\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$

Indiumzinnoxid (ITO) ist heutzutage in Industrie und Forschung das Material der Wahl, wenn transparent leitende Kontakte benötigt werden. Grund hierfür sind die hohe Leitfähigkeit zwischen $1 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ und $5 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ sowie sein hoher optischer Transmissionsgrad (80-85%) [341], [401]-[402]. Der stark ansteigende Bedarf an Indium für Flachbildschirme und verwandte Produkte resultierte jedoch in einem abrupten Anstieg der Indium- und damit der ITO-Preise. Da das Material weiterhin relativ schwer zu beschaffen ist, ist die Suche nach ressourcenunkritischen und kostengünstigen Alternativen notwendig. Allerdings müssten diese ebenfalls vergleichbare Eigenschaften aufweisen, um ITO vom Markt verdrängen zu können. Als möglicher Kandidat gilt amorphes ZnSnO (**a-ZTO**) [403]-[405]. Neben den vergleichbaren Eigenschaften zeigt a-ZTO eine glattere Oberfläche [406] und eine stärkere Resistivität gegenüber Oxidation und Ätzen als ITO [404], [407]. Wang *et al.* wandten sequentiell Anlassprozesse unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre an und verringerten damit den spezifischen Widerstand ($8.9 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$) und erhöhten gleichzeitig den optischen Transmissionsgrad [408]. Choi *et al.* untersuchten den Einfluss von "rapid thermal annealing" (RTA) auf die Eigenschaften von RF-magnetrongesputterten ZTO-Schichten [409]. Die thermische Behandlung bis 600°C resultierte in einer Abnahme des Widerstandes von $6.48 \cdot 10^{-2}$ auf $1.20 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ sowie einer Erhöhung der Austrittsarbeit von 3.81 auf 4.68 eV. Transmission und Oberflächenmorphologie blieben jedoch unverändert.

Weitere bauteilorientierte Forschung findet man beispielsweise in Arbeiten zu transparenten Dünnschichttransistoren (engl. "transparent thin-film transistors", TFTs) [410]-[414]. Derartige Transistoren wurden zumeist auf Basis kristalliner Oxidkanäle unter relativ hohen Prozesstemperaturen hergestellt. Allerdings wurde auch der Nutzen möglicher amorpher Kanalmaterialien und deren Einfluss auf die Betriebseigenschaften des Transistors untersucht. Chiang *et al.* beispielsweise beobachteten Feldeffekt-Beweglichkeiten von 5-15 beziehungsweise $20\text{-}50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Schichten, nachbehandelt bei 300°C beziehungsweise 600°C .

Kristallines Zinkzinnoxid ist eine *n*-leitende Halbleiterlegierung mit einer großen Bandlücke, deren Stöchiometrie allgemein durch $(\text{ZnO})_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ mit $0 < x < 1$ beschrieben wird. Berichtet wurde von zwei kristallinen Formen, dem trigonalen Ilmenit ZnSnO_3 [415] und einer kubischen Spinell-Struktur Zn_2SnO_4 [406]. Ilmenit zeigt dabei limitierte thermische Stabilität [404],[415]-[416] und eine Dekomposition zu Zn_2SnO_4 und SnO_2 wurde ab Temperaturen um 600°C beobachtet [415]. Dünnschichten dieser Materialklasse, angewendet für transparente Leiter [415]-[418], zeigten direkte optische Bandlücken von 3.3-3.9 eV. Dieser breite Bereich ergibt sich aus den kombinierten Effekten struktureller / kompositioneller Variationen und einer Burstein-Moss-Verschiebung. Die fundamentale Bandlücke der Spinell-Struktur wurde in [406] zu 3.35 eV bestimmt.

Um amorphe Dünnschichten zu erhalten, wurden Depositionsversuche bei einer Heizertemperatur von lediglich 100°C durchgeführt. Röntgendiffraktogramme zeigten außer einem leicht zu erahnenden Anstieg der Intensität im Bereich zwischen $2\Theta = 20^\circ$ und $2\Theta = 40^\circ$, dem Signalanteil des amorphen Kalk-Natron-Glases, keine Reflexe. Da beide Targets keramisch waren, konnte weiterhin auf eine Zugabe von signifikanten Sauerstoffflüssen zum Gasgemisch der Ionenquel-

len verzichtet werden, sodass dieses primär aus Xenon bestand. Die Xenon-Flüsse und die HF-Leistungen an den beiden Ionenquellen wurden derart eingestellt, dass vergleichbare Depositionsraten vorlagen. Da auch die Winkelbeziehungen zwischen den beiden Ionenquellen und den Sputtertargets so gewählt wurden, dass beide Materialfoki auf dem Substrat zu liegen kamen, sollte der Kompositionsgradient die gesamte Spanne vom Binärsystem ZnO zum Binärsystem SnO abdecken. SnO ist hier zu erwarten, da dem auf das entsprechende Target gerichteten Ionenstrahl kein Sauerstoff zugegeben wurde. Da die im Rahmen dieser Arbeit kombinierten Binärsysteme SnO und ZnO optische Bandlücken unterhalb der Werte möglicher kristalliner Phasen ZnSnO_3 und Zn_2SnO_4 besitzen, könnten erhaltene optische Bandlücken oberhalb 3.3 eV auf geringe Inklusionen in der amorphen Matrix hindeuten.

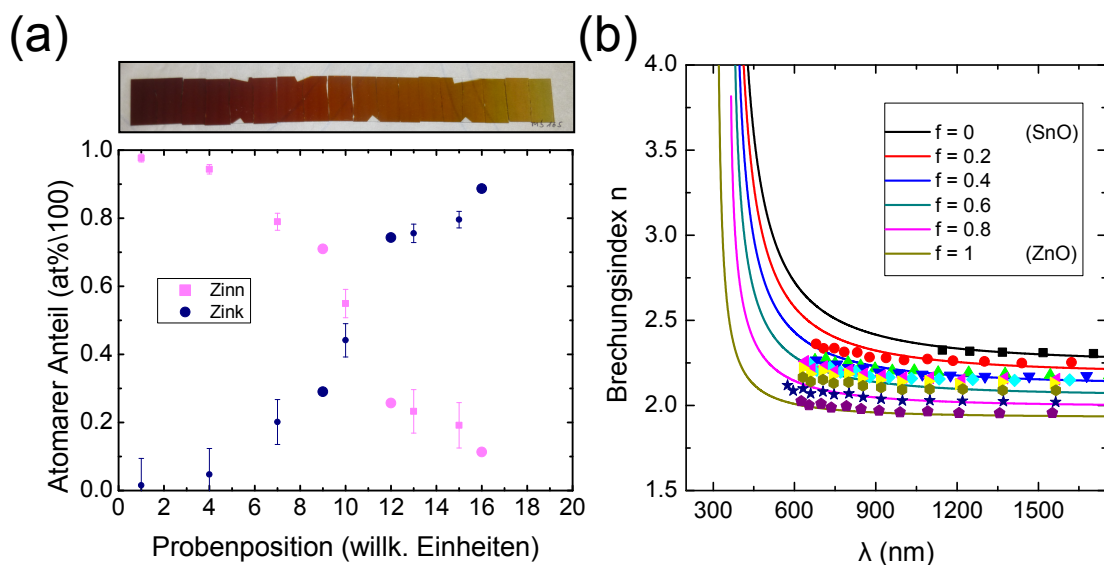


Abbildung 4.122: (a) Aus EDX/XPS bestimmte Elementkonzentrationen eines Kompositionsgradienten aus SnO und ZnO. Die Quadrate stehen für EDX-Daten, die gefüllten Kreise für XPS-Daten.
(b) Abgleich der aus der Interferenzstruktur der spektralen Transmission gewonnenen Dispersionsrelation mit den berechneten Bruggeman-Dispersionen.

Abbildung 4.122(a) zeigt mittels EDX und XPS bestimmte Elementanteile entlang des Kompositionsgradienten. Es ergibt sich wieder eine sehr gute quantitative Übereinstimmung beider Messmethoden. Gerade das Vorkommen von SnO_x in der Phase SnO erlaubt bei der Auswertung der EDX-Daten eine einfachere Abschätzung, da beide Oxide in der gleichen Stöchiometrie zu Sauerstoff vorliegen. Auch der Abgleich der aus optischer Spektroskopie durch Bestimmung der λ -Positionen von Maxima und Minima der Interferenzstruktur gewonnenen Dispersionsrelation mit den berechneten Bruggeman-Dispersionen lieferte sehr gute Übereinstimmungen (siehe hierzu Abbildung 4.122(b)). In Übereinstimmung mit den EDX- / XPS-Ergebnissen konnten die Dispersionsrelationen über den gesamten Kompositionsbereich von a-ZTO zwischen a-SnO und a-ZnO angepasst werden.

Da über die illustrierte $n(\lambda)$ -Beziehung indirekt auch auf die Schichtdicken der einzelnen Proben zurückgeschlossen werden kann, kann auch die Bestimmung der Bandlücken als Funktion der Probenposition erfolgen. Da diese durch die EDX- beziehungsweise XPS-Messungen bereits mit

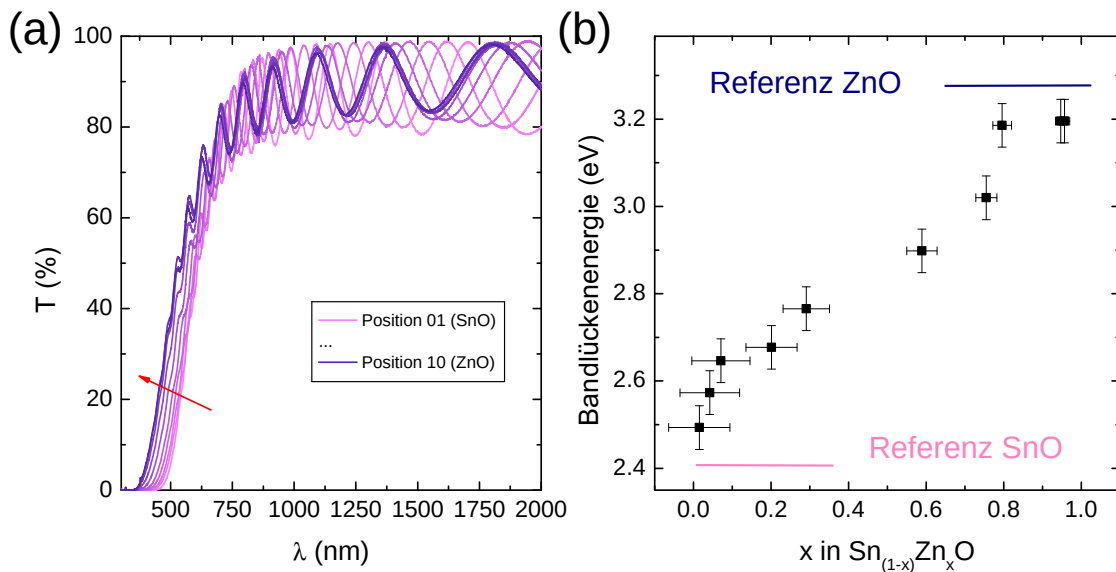


Abbildung 4.123: (a) Transmittanz eines SnO-ZnO-Kompositionsgradienten auf Kalk-Natron-Glas. Es zeigt sich der erwartete Verlauf höherer Transparenz mit steigendem ZnO-Anteil. Dies ist durch den entsprechenden Farbverlauf illustriert. (b) Auch die optischen Bandlücken folgen diesem Verhalten, wobei der Kompositionsreich von SnO bis ZnO nahezu vollständig abgedeckt werden konnte.

den Elementkonzentrationen korreliert wurde, ist ebenfalls eine Auftragung über x , den Anteil von Zink in $\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, möglich. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.123(b) dargestellt, wobei eine direkt erlaubte Bandlücke angenommen wurde. Die Kurve verläuft nahezu linear zwischen den Literaturwerten der beiden Binärsysteme, was auf einen sehr kleinen Bowing-Parameter von $b \approx 0$ hindeutet. Da sich die bestimmten Bandlückenwerte innerhalb des Wertebereichs wiederfinden, welchen die Binärsysteme aufspannen, ist ein Vorkommen kristalliner Phasenanteile von ZnSnO_3 oder Zn_2SnO_4 unwahrscheinlich.

4.8.3 Kompositionsgradient $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$

Aufgrund der stark ausgeprägten Sensitivität einiger Oxide wie SnO_2 , ZnO und Fe_2O_3 auf die sie umgebende Atmosphäre schlugen *Seiyama et al.* [419] und *Tagushi* [420] bereits Anfang der 1960er Jahre vor, Gassensoren basierend auf halbleitenden Oxiden zur Detektion brennbarer und gesundheitsschädlicher Gase zu nutzen. Neben der Sensitivität sind vor allem das einfache Design, geringes Gewicht und geringe Produktionskosten vorteilhaft. Besonders ZnO und SnO_2 rückten in den Fokus des Interesses, aber auch NiO ändert seine halbleitenden Eigenschaften unter Veränderung des Sauerstoff- oder N_2O -Partialdruckes. 1967 berichteten sowohl *Shaver* [421] als auch *Loh* [422], dass die Hinzugabe von Elementen wie Pt, Pd, Ir oder Rh die Sensitivität solcher Bauteile enorm steigern kann. Dieser positive Einfluss der edleren Metalle wurde seitdem in vielen Metall-Halbleiter-Kombinationen grundsätzlich nachgewiesen und auch in Bauteilen umgesetzt [423]-[427]. Die Nachfrage nach genauen und geeigneten Sensoren zur Prozesskontrolle und -automatisierung sowie zur Untersuchung/Eindämmung möglicher Umweltverschmutzung haben dabei die weitere Entwicklung neuartiger Sensormaterialien und -technologien stark vorangetrieben. Dabei lag der Fokus bezüglich Materialwahl auf Verbesserung der Sensitivität, Se-

lektivität und Stabilität, bezüglich Herstellungsverfahren auf Reproduzierbarkeit, Kosteneffizienz und Wirtschaftlichkeit.

1986 berichteten *Wu et al.* als erste über ZnSnO_3 in Perovskit-Struktur als Material zur Gasdetektion [428], vor allem $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ [429] und Ethanol [430]. Im Jahre 2000 wiesen *Wang et al.* diese Sensitivität ebenfalls für NiSnO_3 nach und vermaßen die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur [431]. Es zeigte sich zunächst für niedrige Temperaturen (25-250°C) ein nahezu exponentieller Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, welchen die Autoren der Ionisation donator-artiger Verunreinigungen zuwiesen. In diesem Sinne verstanden sie die folgende konstante Leitfähigkeit im Temperaturbereich 250-450°C als Zustand der vollständigen Ionisation der extrinsischen Dotierung. Für höhere Temperaturen verlief die Messkurve erneut exponentiell, was hier als Anstieg der Elektronenkonzentration interpretiert wurde. Für Sensoren bietet sich vor allem der Bereich konstanter Leitfähigkeit als Arbeitsbereich an, da NiSnO_3 -Sensoren dort eine gute thermische Stabilität aufweisen.

Neben Anwendung in der Gassensorik setzt man NiSnO_x auch im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien und der Elektromobilität ein [432]. Spricht man generell über diesen Forschungsaspekt, so findet man eine treibende Kraft im steigenden Bedarf an mitführbarer elektronischer Leistung [433]-[434]. Graphit, als eines der am meistgenutzten Anodenmaterialien, besitzt eine theoretische Kapazität von 372 mAh g^{-1} bei reversibler Interkalation von Lithium. Dieser Wert reicht jedoch nicht aus, um den dringenden Bedarf hoher Energiedichten und hoher Leistungsdichten in emissionsarmen/-losen Hybridantrieben zu decken [435]-[436]. Erreichen derartiger Ziele löste enorme Anstrengungen im Bereich der Batterieforschung aus und war nicht nur auf Erforschung neuer Materialien beschränkt, sondern dehnte sich ebenfalls auf Forschung im Bereich der Lithiumeinlagerungsmechanismen wie Interkalation, Phasentransformation und Umformung aus [437]. Im Gegensatz zu auf Interkalation und Phasentransformation basierenden Materialien wie Graphit [438]-[439], LiCoO_2 [440] oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [441]-[442], welche einen limitierten strukturellen Raum für Lithium(de)interkalation bieten, können auf Umformungsreaktionen basierende Materialien wie CoO [443], Cu_2O [443], Fe_2O_3 [444] oder RuO_2 [445] höhere Kapazitäten bieten. Allerdings sind diese Materialien von möglichen Anwendungen entfernt, da sie vor allem innerhalb der ersten Schaltungen großen Volumenänderungen sowie großen Spannungshysteresen unterliegen [446].

Um diese Problemstellungen zu beheben und vor allem eine wiederholte Herstellung der beteiligten Strukturen zu gewährleisten, wurden in der Literatur verschiedenste Strategien vorgeschlagen. So berichten *Yu et al.* von porös strukturierten Materialien [447] während andere Autoren inaktive [448] oder aktive Materialien (beispielsweise Kohlenstoff in Referenz [449]) als Puffermatrix einbringen. Alle solchen Puffermatrizen würden jedoch die gesamt vorliegende Energiedichte der Elektrode minimieren und damit den eigentlichen Vorteil einer auf Umformungsreaktion basierenden Elektrode abschwächen. Eine weitere grundsätzliche Herangehensweise ist die Verwendung gemischter Metalloxide zweier Übergangsmetalle in Spinellstruktur der Art AB_2O_4 (CoMn_2O_4 [450], MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Zn, Co and Ni}$) [451]-[452], FeCo_2O_4 [453]-[455] oder NiCo_2O_4 [456]-[457]). Diese Spinellstrukturen bieten den Vorteil nur eines einzigen Plateaus innerhalb der Lithiumreaktion (gemischtes Fermi-Niveau). Im Fall von FeCo_2O_4 beispielsweise existiert nur ein kleines Plateau vor der Hauptreaktion der ersten Entladung [453], welches auf die Bildung einer

CoO-ähnlichen Zwischenphase zurückgeführt wird.

Zieht man erneut den Vergleich mit Graphit heran, so können oxidische Materialien wie SnO_2 [458]-[462] und NiO [463]-[466] größere Mengen Lithiums mit höherer spezifischer Energiekapazität einlagern. Allerdings erzeugt der Lithiumeinbau (maximal 4.4 Li-Atome pro Sn-Atom) in einer SnO_2 -Anode eine enorme Volumenänderung, was zu Rissen und Zerstäubung und damit zu einem schlechten Schaltverhalten führt [458]-[462],[467]. Die Reaktion von NiO mit Li^+ resultiert in Bildung von Ni und Li_2O und geht ebenfalls mit einer großen Volumenexpansion sowie einer deutlichen Ansammlung von Nanopartikeln einher [465]-[469]. Wegen der starken Degradation der Kapazität dieser Materialien wurde einige Aufmerksamkeit auf Kompositbildung von SnO_2 - oder NiO -Partikeln mit elektrochemisch (in)aktiven Matrizen gelegt, um das Schaltverhalten zu verbessern [458], [460]-[462], [464]-[465], [468], [470]-[471]. Beispiele hierfür sind die Systeme SnO_2/C [458] [460], $\text{SnO}_2/\text{Graphen}$ [461]-[462], NiO/C [464] oder NiO/Ni [463],[466]. Signifikante Eigenschaft dieser Komposite ist die puffernde Wirkung der Matrizen im Hinblick auf Volumenänderung und Aggregation. So verbessert eine Erhöhung des Matrixanteils die Schaltbarkeit des oxidischen Anodenmaterials [472]-[473]. Allerdings besitzen die meisten Matrizen keine oder nur eine schwache elektrochemische Aktivität, was in geringen spezifischen Kapazitäten der Komposite resultiert. Bessere Schaltbarkeit erkaufte man sich demnach mit schlechterer Energiekapazität.

Im Jahr 2012 schließlich wurde NiSnO_3 , kurz NSO, als potentielles Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen [432]. Dieses Material unterscheidet sich dabei strukturell von einer einfachen Mischung aus NiO und SnO_2 (NAS). So agieren die sich im Laufe des Umladungsprozesses bildenden Komponenten Sn und NiO als sogenannte Eigenmatrizen und dämpfen daher die auftretenden Volumenänderungen. Wichtiger jedoch ist die Beobachtung, dass damit keine Einbußen der spezifischen Kapazität einhergingen. Röntgendiffraktogramme und Raman-Spektren beider Systeme belegen, dass NSO eine eigenständige Struktur ausbildet.

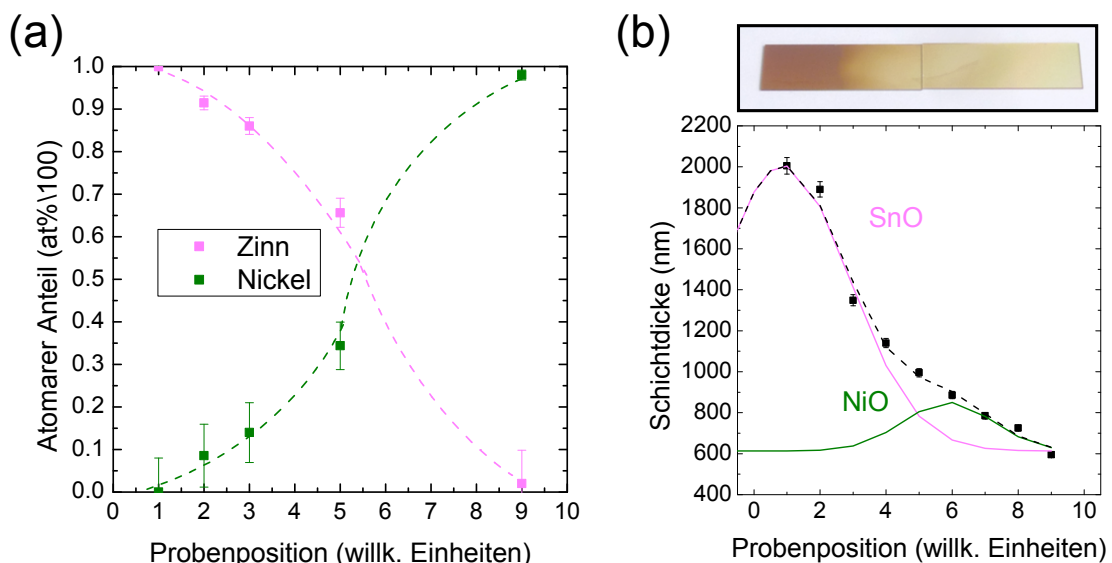


Abbildung 4.124: Aus EDX bestimmte Elementkonzentrationen eines Kompositionsgradienten aus SnO und NiO (a) sowie die berechneten Schichtdicken (b).

Depositionsversuche wurden analog zu den Versuchen zu Zinkzinnoxid bei einer Heizertemperatur von lediglich 100°C durchgeführt. Auch hier zeigten die Röntgendiffraktogramme erwartungsgemäß keine Schichtreflexe. Da neben einem keramischen Zinnoxid-Target ein metallisches Nickel-Target zur Anwendung kam, musste zur Synthese von NiO der Sauerstofffluss für die auf das Ni-Target gerichtete Ionenquelle auf den Maximalwert von 5 sccm eingestellt werden. Die Winkelbeziehungen zwischen den beiden Ionenquellen und den Sputtertargets wurden so gewählt, dass beide Materialfoki auf dem Substrat zu liegen kamen.

Abbildung 4.124 zeigt die mittels EDX bestimmten Elementanteile entlang des Kompositionsgradienten der so hergestellten Probe. Diese wurden stichpunktartig mittels EDX bestimmt. Das Vorkommen von SnO_x in der Phase SnO erlaubt bei der Auswertung der EDX-Daten eine einfache Abschätzung, da auch NiO in der gleichen Stöchiometrie zu Sauerstoff auftritt. Die bestimmten Dispersionsrelationen stimmen mit den berechneten Bruggeman-Dispersionen sehr gut überein, sodass aus den Transmissionsspektren - gezeigt in Abbildung 4.125(a) - die optischen Bandlücken bestimmt werden konnten (siehe Abbildung 4.125(b)). Diese decken den gesamten Bereich zwischen SnO und NiO ab und können über die Materialkomposition eingestellt werden.

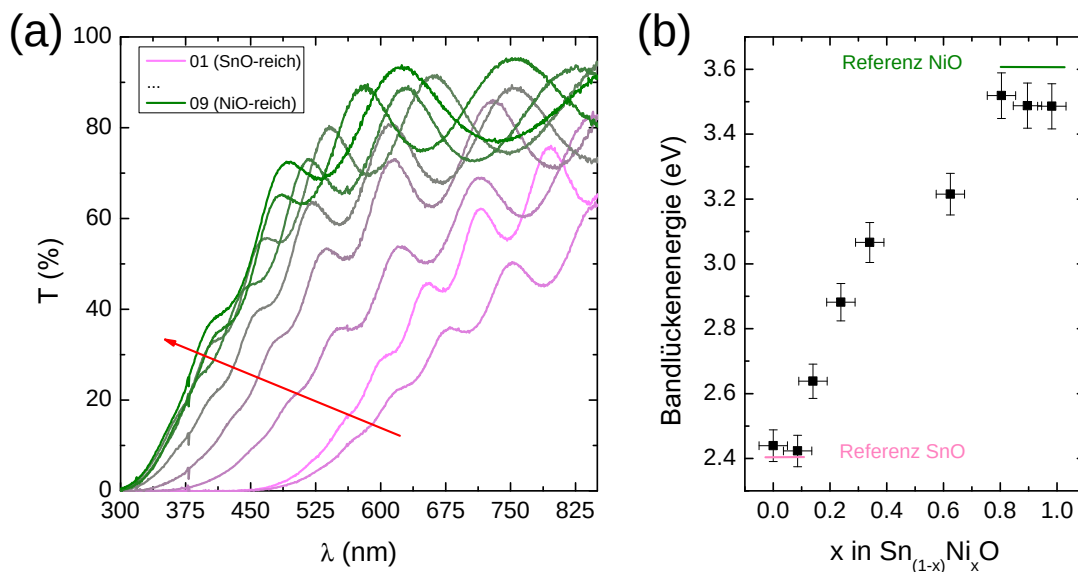


Abbildung 4.125: (a) Transmittanz eines SnO-NiO-Kompositionsgradienten auf Kalk-Natron-Glas. Es zeigt sich der erwartete Verlauf höherer Transparenz mit steigendem NiO-Anteil. Dies ist durch den entsprechenden Farbverlauf illustriert. (b) Auch die optischen Bandlücken folgen diesem Verhalten, wobei der Kompositionsbereich von SnO bis NiO vollständig abgedeckt werden konnte.

An dieser Stelle sei beispielhaft der Abgleich der angepassten Schichtdicken mit den geometrisch vorgegebenen Orten der Materialmaxima demonstriert. Sind demnach die Schichtdicken aus Anpassung der Bruggeman-Dispersionen bekannt und weiterhin auch das orts aufgelöste Verhältnis der Elemente, so kann näherungsweise bestimmt werden, welchen Beitrag das jeweils gesputterte Binärsystem zur Schichtdicke beiträgt. Das Ergebnis einer derartigen Analyse ist in Abbildung 4.124(b) gezeigt. Für Position 01 besteht die Schicht laut EDX nur aus SnO, daher müssen auch die dort bestimmten 2000 nm aus SnO bestehen. Für eine Probenposition um 05 hingegen tragen beide Oxide laut EDX gleichermaßen bei, daher wird sich auch die dort vermessene Schichtdicke

von etwa 1 μm zu etwa gleichen Teilen SnO und NiO bilden. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da beide Oxide vergleichbare Dichten besitzen (6.72 g/cm^3 für NiO und 6.45 g/cm^3 für SnO). Zwar geben die Anpassungskurven aus Abbildung 4.124(b) dies nur näherungsweise wieder, allerdings erklärt sich so konsistent mit allen anderen Messungen die Schulter im Verlauf der Schichtdicke.

4.8.4 Kompositionsgradient $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$

Obwohl die Mehrzahl von Metalloxiden aufgrund ihrer optischen Bandlücken einen Großteil des erdnahen Sonnenspektrums transmittieren, werden sie für Solaranwendungen herangezogen. So bleibt auch TiO_2 das am meisten untersuchte Material für photokatalytische Prozesse. Zwar besitzt es die erforderliche katalytische Aktivität für eine wasserspaltende Reaktion [474], die maximale Konversionseffizienz beträgt allerdings nur etwa 1%. Dies liegt vor allem an der großen optischen Bandlücke um 3.2 eV [475]. Eine Herausforderung auf diesem Gebiet bleibt daher die Entwicklung und Erforschung alternativer Oxidsysteme, welche größere Anteile des sichtbaren Spektrums nutzen können und damit eine bessere Wirtschaftlichkeit erzielen [476]-[478].

Trotz seiner großen Bandlückenenergie leitet partiell reduziertes TiO_2 ($\text{TiO}_{2-\delta}$) Elektronen. Ti(IV) besitzt dabei eine Valenzelektronenkonfiguration von $3d^0$, wobei die unbesetzten $3d$ -Zustände das Leitungsband bilden. Existieren Überschusselektronen, können auch Ti(III)-Spezies mit $3d^1$ -Konfiguration gebildet werden, wobei der Grenzfall Ti_2O_3 einen Mott-Isolator darstellt [479]. Literatur über die Defektchemie in TiO_2 ist umfangreich [480]-[488]. Um nun ausgehend von diesem Halbleiter eine höhere Effizienz als Photokatalyst zu realisieren, gibt es mehrere Wege:

1. Zufügen von Stickstoff und Bildung eines Oxinitrids, worin die $2p$ -Zustände von Stickstoff die Bindungsenergie des Valenzbandes reduzieren [489],
2. Kodotierung mit diversen Anionen [490],
3. Nutzung epitaktischer oder uniaxialer Verspannungen [491] oder
4. Kombination mit Metalloxiden mit gefüllten s -Zuständen geringer Bindungsenergie.

Im Gegensatz zu TiO_2 besitzt SnO eine kleine indirekte Bandlücke und besitzt eine durch Lochleitung charakterisierte Leitfähigkeit [108]. Weiterhin besitzt es einen voll besetzten $5s^2$ -Zustand etwa 7 eV unterhalb der Valenzbandkante, welcher mit $\text{O}2p$ - und nominell unbesetzten $\text{Sn}5p$ -Zuständen eine lokale Störung der Sn-Elektronenverteilung und damit eine geschichtete Litharge-Struktur erzeugt [492]-[494]. Die Kombination von Sn(II)- und Ti(IV)-Kationen in einer Verbindung könnte Vorteile bezüglich möglicher oxidbasierter Elektronik mit p - und n -Leitung sowie kleinerer optischer Bandlücken bieten. Dabei existieren in dem System zwei weitere Phasen - Sn_2TiO_4 [495]-[499] und SnTiO_3 [500]-[503].

Es wurden kombinatorische Prozesse bei einer Heizertemperatur von $\leq 200^\circ\text{C}$ auf Glassubstraten durchgeführt. Für diese Temperaturen konnte man in Kombination mit den maximal einstellbaren Sauerstoffflüssen die Bildung von SnO erwarten, eine Deposition von TiO_2 vom keramischen Target ist bei diesen Temperaturen ebenfalls möglich. Für beide Ionenquellen wurde 0.5 sccm Xenon und 4 sccm Sauerstoff gewählt. Die Extraktionsspannungen wurden bei den für diesen Quellentyp etablierten, typischen Werten von +1500 V beziehungsweise -150 V belassen. Die im folgenden betrachtete Probe wurde bei 200°C deponiert, um in halbwegs vertretbarer Zeit eine

ausreichend hohe Schichtdicke von etwa 1 μm zu realisieren.

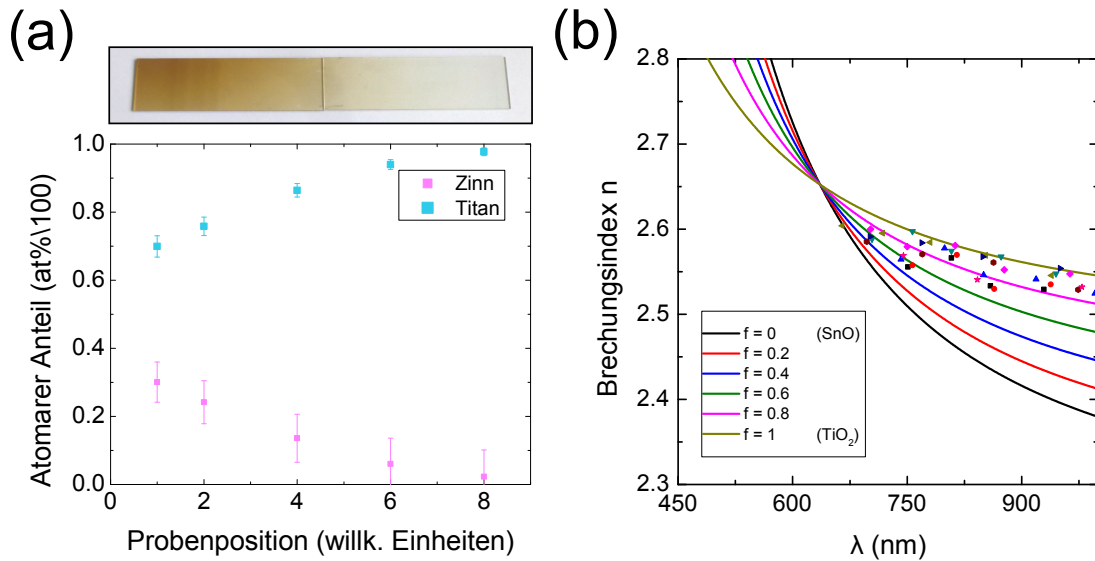


Abbildung 4.126: Aus EDX bestimmte Elementkonzentrationen eines Kompositionsgradienten aus SnO und TiO_2 (a) sowie Messdaten im Vergleich zu berechneten Bruggeman-Dispersionen (b).

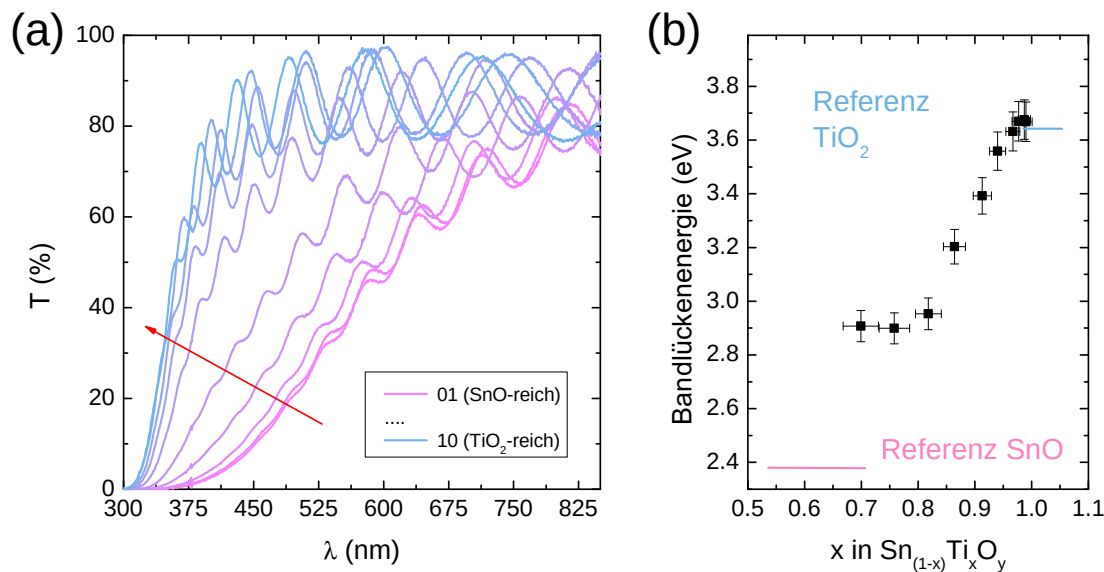


Abbildung 4.127: (a) Transmittanz eines SnO- TiO_2 -Kompositionsgradienten auf Kalk-Natron-Glas. Es zeigt sich der erwartete Verlauf höherer Transparenz mit steigendem TiO_2 -Anteil. Dies ist durch den entsprechenden Farbverlauf illustriert. (b) Auch die optischen Bandlücken folgen diesem Verhalten, wobei der Kompositionsbereich von SnO zu TiO_2 nicht vollständig abgedeckt wird.

Die Elementanteile von Zinn und Titan innerhalb des Kompositionsgradienten (siehe hierzu Abbildung 4.126(a)) wurden stichpunktartig mittels EDX vermessen und zeigen einen klaren Trend, sodass von einer erfolgreichen Gradientenbildung ausgegangen werden kann, wenn auch nicht der gesamte Kompositionsbereich abgedeckt wurde. Auch die bestimmten Dispersionsrelationen in Teilbild (b) stimmten mit den berechneten Bruggeman-Dispersionen sehr gut überein, sodass

aus den Transmissionsspektren (Abbildung 4.127(a)) die optischen Bandlücken bestimmt werden konnten (siehe Abbildung 4.127(b)). Es ergibt sich dem Gradienten ausgehend von TiO_2 , dessen optische Bandlücke nahezu exakt erreicht wird, folgend, eine nahezu lineare Abnahme der direkt erlaubten Bandlücke um 0.7 eV, sodass in diesem System ein gezieltes Bandlückenengineering möglich sein sollte.

Noch interessanter als eine Kombination mit SnO erscheint eine Kombination von TiO_2 mit SnO_2 . So sind beide in elektronischen und optischen Anwendungen weit verbreitet, gerade SnO_2 vor allem in der Gassensorik. Beide Binärsysteme kristallisieren in der Rutil-Struktur, unterscheiden sich jedoch in ihren dielektrischen Konstanten oder elektrischen Leitfähigkeiten. Außerdem können beide Oxide durch geeignete Dotierung modifiziert werden, um die Empfindlichkeit auf die umgebende Atmosphäre durch die Komposition einzustellen. In diesem Zusammenhang könnte die Stabilität der elektrischen Eigenschaften von TiO_2 gegenüber Sauerstoffpartialdruck und Temperatur [504] eine Möglichkeit bieten, SnO_2 gegenüber diesen Einflüssen zu stabilisieren. Weiterhin würde der Kompositionsgradient SnO_2 - TiO_2 im gesamten Ternärübergang in der Rutil-Struktur verbleiben.

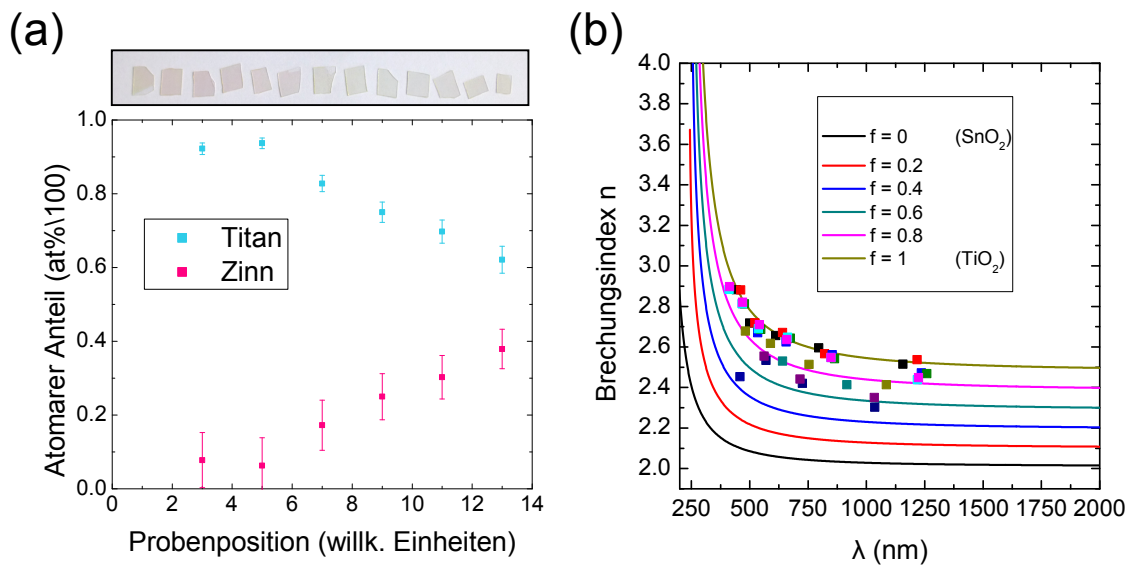


Abbildung 4.128: Aus EDX bestimmte Elementkonzentrationen eines Kompositionsgradienten aus SnO_2 und TiO_2 (a) sowie Messdaten im Vergleich zu berechneten Bruggeman-Dispersionen (b).

Um von den Herstellungsparametern der bisher behandelten SnO - TiO_2 -Kompositionsgradienten zu denen für Kompositionsgradienten SnO_2 - TiO_2 zu gelangen, muss lediglich die Heizertemperatur auf 350°C erhöht werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Elementanteile von Zinn und Titan eines repräsentativen Kompositionsgradienten stellt Abbildung 4.128(a) dar. Die stichpunktartig vermessenen Dünnschichten zeigen einen klaren Trend steigender Zinnanteile / abnehmender Titananteile entlang des Gradienten. Auch die bestimmten Dispersionsrelationen stimmen mit den berechneten Dispersionen nach Bruggeman sehr gut überein (siehe Abbildung 4.128(b)), sodass aus den Transmissionsspektren (Abbildung 4.129(a)) die optischen Bandlücken bestimmt werden können (sie-

he Abbildung 4.129(b)). Hier erkennt man zunächst in Übereinstimmung mit EDX, dass bei dieser Probe reines SnO_2 nicht deponiert wurde. Demnach müsste die Winkelbeziehung zwischen Substratteller, Ionenquellen und Targethalterung angepasst werden, um den gesamten Materialübergang abzubilden. Nichtsdestotrotz ist klar ersichtlich, dass ein Übergang beider Materialien geschaffen wurde. Für diesen Übergang stellt man nun im Gegensatz zu den bisher beobachteten näherungsweise linearen Verläufen ein sehr ausgeprägtes Bowing der optischen Bandlücken fest. Eine Auftragung der Bandlücken als Funktion der bestimmten Ti-Konzentrationen lässt sich im Bereich $0.8 \leq x \leq 1$ durch ein Polynom zweiter Ordnung

$$E_g(x) = (16.786 - 29.384x + 16.288x^2) \text{ eV}$$

anpassen. Dabei beschreibt x den Elementanteil von Titan.

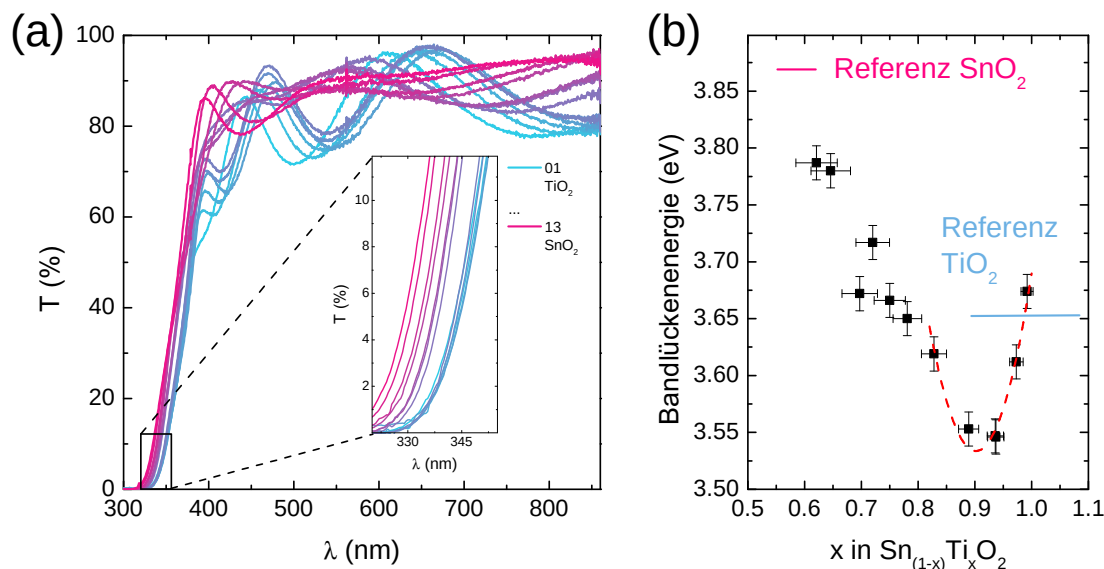


Abbildung 4.129: (a) Transmittanz eines SnO_2 - TiO_2 -Kompositionsgradienten auf Kalk-Natron-Glas. Es zeigt sich der erwartete Verlauf höherer Transparenz mit steigendem SnO_2 -Anteil. Dies ist durch den entsprechenden Farbverlauf illustriert. (b) Auch die optischen Bandlücken folgen diesem Verhalten; man beobachtet jedoch ein signifikantes Bowing im intermediären Phasenraum. Der Kompositionsbereich von SnO_2 zu TiO_2 wurde hier nicht vollständig abgedeckt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden zwei unterschiedliche Forschungsaspekte untersucht, welche schließlich in einem Gesamtkonzept mündeten:

1. Aufbau und Weiterentwicklung einer Vakuumanlage zur Ionenstrahlbearbeitung von dünnen Materialschichten. Dabei sollten sowohl niederenergetische Verfahren wie Ionenstrahlpolieren ermöglicht werden, als auch schädigende Prozesse wie Ionenstrahlätzen respektive -sputtern untersucht werden. Dabei wurden das Vakuumsystem, die HF-Einspeisung, die Ionenquelle, die einzelnen Prozessgeometrien und die Automatisierung unterschieden. In diesem Rahmen wurden die in Gießen entwickelten und gebauten Ionenquellen RIM-10 und RIM-4 verglichen und entsprechend der Anforderungen genannter Materialbearbeitungsprozesse charakterisiert. Während die Quelle vom Typ RIM-10 in der verwendeten Variante allen an sie gestellten Ansprüchen genügte, wurde für die Quellen vom Typ RIM-4 ein Verbesserungspotential erkannt und mögliche Ansätze hierfür definiert [9].
2. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschichten diverser Metalloxide mittels Ionenstrahlsputterdeposition abgeschieden und auf ihre Materialeigenschaften hin charakterisiert. Neben den undotierten Ausgangsmaterialien wurde ebenfalls die Möglichkeit zur Bildung ternärer Mischsysteme über den gesamten Kompositionsbereich hinweg untersucht. Für die Binärsysteme lag der Fokus dabei vor allem auf den möglichen Orientierungsbeziehungen zu konventionell genutzten Saphirsubstraten. Dabei wurde der Prozessentwicklung weiterhin eine Phase des Wachstums vorgeschaltet, um die generellen Einflüsse der Depositionsparameter zu studieren und die entstehenden Dünnschichten bestmöglich zu optimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals MgO ionenstrahlzerstäubt. Dabei konnten auf *a*- und *c*-Saphir (111)-orientierte Dünnschichten abgeschieden werden, während auf *m*-Saphir (110)-orientiertes Material aufwuchs. Für das aufgewachsene Magnesiumoxid konnten auf allen Substraten kubische Strukturen nachgewiesen werden. Im Einzelnen folgten die Kristallite dabei den Orientierungsbeziehungen $[\bar{1}01]\text{MgO} \parallel [10\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[1\bar{2}1]\text{MgO} \parallel [12\bar{3}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ auf *c*-Saphir, $[11\bar{2}]\text{MgO} \parallel [000\bar{1}]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[\bar{1}10]\text{MgO} \parallel [\bar{1}100]\text{Al}_2\text{O}_3$ auf *a*-Saphir sowie $[1\bar{1}0]\text{MgO} \parallel [0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[001]\text{MgO} \parallel [01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ auf *m*-Saphir. Vor allem Wachstum auf *m*-Saphir lieferte dabei Dünnschichten, welche nach Auswertung der Polfiguren nur eine einzige Kristallit-Domäne besaßen. Optische Spektroskopie reproduzierte für alle Proben die aus der Fachliteratur bekannte Dispersionsrelation des Brechungsindex.

Für die Anwendung in Multischichtsystemen mit Zinndioxid oder in Kompositionsgradienten wurde ebenfalls Nickeloxid abgeschieden. Dabei konnten auf *a*- und *c*-Saphir (111)-orientierte Dünnschichten gewachsen werden. Auf *m*-Saphir kam es zu einem gemischten Wachstum aus (110)-orientiertem Material und (200)-orientierten Kristalliten. Für Material auf *r*-Saphir schließlich konnte in Θ -2 Θ -Übersichtsdiffraktogrammen kein kristallines NiO nachgewiesen werden. Dies relativierte sich jedoch bei Vermessung von Polfiguren und reziproken Raumkarten. Die-

se zeigten, dass NiO auch auf *r*-Saphir kristallin war, jedoch stark verkippt aufwuchs. Bezüglich der in-plane-Orientierung folgten alle NiO-Schichten den für Magnesiumoxid bestimmten Orientierungsbeziehungen. Auch die Entwicklung der kristallinen Eigenschaften mit veränderter Schichtdicke war vergleichbar mit derjenigen des Magnesiumoxids. Dabei zeigte NiO allerdings eine stärkere Sensibilität auf die Variation von Substrattemperatur und Gasgemisch. Im Rahmen ausgedehnter Messreihen konnte dies auf die Nutzung des metallischen Ni-Targets zurückgeführt werden. Der methodenbedingte Nickelüberschuss konnte durch nachträgliche Anlassprozesse abgebaut werden. Für diese Dünnschichten wurden die optischen Parameter vermessen und daraus die wellenlängenabhängige Dispersion des Brechungsindex bestimmt. Hier zeigte sich eine starke Abhängigkeit von den Prozessparametern - vor allem der Wachstumstemperatur. Über eine detaillierte Betrachtung dessen konnten auch die aus der Literatur bekannten Diskrepanzen für gemessene Brechungsindizes erklärt werden.

Auch Zinkoxid konnte auf den verschiedenen Saphir-Substraten epitaktisch aufgewachsen werden. Aufgrund der hexagonalen Einheitszellen von Schichtsystem (ZnO) und Substrat (Saphir) ergaben sich andere präferentielle Orientierungen als für MgO und NiO. Im Einzelnen wurden hier ZnO(0001)||Saphir(0001) und ZnO[10 $\bar{1}$ 0]||Saphir[11 $\bar{2}$ 0] auf *c*-Saphir, ZnO(0001)||Saphir(11 $\bar{2}$ 0) und ZnO[11 $\bar{2}$ 0]||Saphir[0001] auf *a*-Saphir bestimmt. Auf *m*-Saphir wurden die Orientierungsbeziehungen ZnO(10 $\bar{1}$ 0)||Saphir(10 $\bar{1}$ 0) und ZnO[0001]||Saphir[$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] bestimmt, auf *r*-Saphir hingegen ZnO(11 $\bar{2}$ 0)||Saphir(01 $\bar{1}$ 2) und ZnO[1 $\bar{1}$ 02]||Saphir[2 $\bar{1}$ 10]. Gerade für *m*-Saphir und *r*-Saphir zeigten sich vergleichsweise hohe Ausdehnungen der Schichtreflexe senkrecht zum Streuvektor und somit ein erhöhter Grad an Mosaizität. Diese fiel für *a*-Saphir am geringsten aus, sodass hier von einer geringen Tendenz zur Domänenbildung ausgegangen werden kann. Die ausgedehntesten Studien wurden auf *c*-Saphir durchgeführt. Dabei konnte ein optimales Schichtverhalten um 550°C ausgemacht werden, was sich in den geringsten ω -Halbwertsbreiten und den größten durchschnittlichen Korngrößen niederschlug.

Kern der materialspezifischen Untersuchungen dieser Ausarbeitung bildete das Binärsystem Zinnoxid, welches im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals am I. Physikalischen Institut zerstäubt wurde. Im Gegensatz zu den zuvor behandelten Binärsystemen MgO, NiO und ZnO lagen im untersuchten Parameterraum mehrere Phasen vor, welche mit IBSD prozessiert und experimentellen Materialuntersuchungen zugänglich gemacht wurden. Hierfür wurde eine Variation des Sauerstoffflusses durchgeführt. Die Zusammensetzung der wachsenden Schicht änderte sich hierbei von einer Mischung aus metallischem Zinn und Zinnmonoxid über reines SnO bis hin zu Zinndioxid. Eigenschaften einiger Proben deuteten weiterhin das Vorhandensein intermediärer Phasenanteile an. Alle Kenntnisse mündeten schließlich in einem Phasenschema, in welchem in Abhängigkeit von Inert- und Reaktivgasfluss die zu erwartende Phase abgelesen werden kann. Eine Prozessoptimierung durch Variation der Systemparameter Gasgemisch, Wachstumstemperatur, Hochfrequenzleistung und Extraktionsspannungen ermöglichte es schließlich, alle genannten Zinnoxidphasen zu stabilisieren und einzelne Prozessfenster zur reproduzierbaren Synthese zu definieren:

- Eine Optimierung von SnO₂ ergab sich erwartungsgemäß durch Zugabe hoher Mengen an Sauerstoff zum Gasgemisch der Ionenquelle und Erhöhung der Substrattemperatur. Gerade

letztgenannter Parameter führte zu einer Verschiebung des SnO_2 -Reflexes, wobei ab etwa 550°C Substrattemperatur von einer Übereinstimmung der Winkelposition mit dem Literaturwert des Volumenmaterial gesprochen werden konnte. Auch die Halbwertsbreiten sanken mit steigender Heizertemperatur bis hin zu 12 Bogensekunden. Die erhaltenen Proben waren hochkorreliert und hochtransparent ($T > 90\%$), sodass die steigende kristalline Qualität der abgeschiedenen Dünnschichten von einer erhöhten Transparenz begleitet wurde. Auf *c*-Saphir ergab sich dabei das aus der Literatur bekannte Wachstum dreier Domänen (200)-orientierter Kristallite, welche in einer gegenseitigen Verdrehung in Winkeln von 60° oder 120° zwischen den Korngrenzen resultiert. Innerhalb der Wachstumsebene ergab dies die Orientierungsbeziehungen $\text{SnO}_2[001] \parallel \text{Saphir}[\bar{1}010]$ und $\text{SnO}_2[010] \parallel \text{Saphir}[1\bar{2}10]$. Auf Saphir, orientiert entsprechend der *r*-Ebene, konnte eine eindeutige Vorzugsorientierung (101) etabliert werden. Die entstehenden Domänen folgten den in-plane-Orientierungen $\text{SnO}_2[100] \parallel \text{Saphir}[\bar{2}110]$ und $\text{SnO}_2[011] \parallel \text{Saphir}[0\bar{1}11]$. Verwendung von *m*-Saphir als Substrat lieferte Dünnschichten mit präferentieller Orientierung $\text{SnO}_2(002)$ parallel zur Substanznormalen. Dabei war keine Verkipfung der Kristallite gegenüber der Wachstumsrichtung messbar, dafür jedoch $\text{SnO}_2[100] \parallel \text{Saphir}[01\bar{1}0]$ und $\text{SnO}_2[010] \parallel \text{Saphir}[0001]$ für die Orientierungsbeziehungen. Auf *a*-Saphir schließlich waren die gewachsenen Kristallite wieder (101)-vorzugsorientiert und entsprechend der Beziehungen $\text{SnO}_2[010] \parallel \text{Saphir}[0001]$ und $\text{SnO}_2[101] \parallel \text{Saphir}[11\bar{2}0]$ innerhalb der Wachstumsebene angeordnet.

- Die Optimierung von Zinnmonoxid stellte sich als deutlich komplexer heraus, da SnO bei Erhöhung von Temperatur und Sauerstofffluss einen Übergang zu SnO_2 durchläuft. Es müssen demnach zur Herstellung bestimmte Prozessfenster der Heizertemperatur und Gaszusammensetzung eingehalten werden. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit definiert und SnO innerhalb der sich ergebenden Parameterräume nach kristallinen Gesichtspunkten optimiert. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit die optischen Konstanten zur Berechnung des Brechungsindex bestimmt. Für die direkte optische Bandlücke ergaben sich für Proben des kristallinen Stöchiometriebereiches Werte im Bereich von 2.35 eV bis 2.55 eV. Diese lagen damit in guter Näherung zum theoretisch vorhergesagten Wert. Dies galt ebenfalls für die indirekten Bandlücken. Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte lagen im Bereich zwischen 0.7 eV und 1.2 eV.
- Für die intermediäre Phase Sn_xO_y wurde durch das Zusammenspiel aus Experiment und Theorie die exakte Stöchiometrie dieses instabilen Oxids bestimmt, Sn_3O_4 . Damit konnte ein entscheidender Beitrag zu einer seit Jahrzehnten kontrovers diskutierten Fragestellung innerhalb des Themengebietes der Zinnoxide geliefert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass für alle im Rahmen dieser Arbeit getesteten Materialien eine Optimierung der kristallinen und optischen Eigenschaften vorgenommen werden konnte. Dabei war weder die Kristallstruktur bestimmter Metalloxide hinderlich, noch limitierende Prozessgrenzen. Allerdings zeigten sich methodenbedingte Nachteile wie niedrige Sputterausbeuten oder Winkelabhängigkeiten, welche die homogene Beschichtung großflächiger Proben erschweren. Gerade im Hinblick auf angestrebte Kompositionsgradienten und Materialrastrer bietet dies jedoch äußerst effektive Möglichkeiten. Durch IBSD hergestellte Filme zeigten weiterhin im

Vergleich zu herkömmlichen Abscheidungstechniken verbesserte Eigenschaften der Oberflächenqualität, hervorragende Homogenität sowie sehr gute Reproduzierbarkeit.

Für alle untersuchten Materialsysteme ergab sich eine charakteristische Schichtdicke, ab welcher sich die Materialeigenschaften signifikant verschlechterten. Dies schien unabhängig von den gewählten Prozessparametern zu geschehen, sodass von einem methodenbedingten Prozess ausgegangen werden muss. So blieben beispielsweise die Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven unterhalb einer charakteristischen Dicke recht klein ($\leq 100''$) und stiegen erst danach signifikant an. Dieser Verlauf wurde ebenso durch die Oberflächenrauigkeiten, vermessen mit Rasterkraftmikroskopie, wiedergegeben. Aufgrund der langsamen Sputterraten konnten die wachsenden Dünnschichten zunächst homogen aufwachsen, was beispielsweise das Auftreten von Pendellösungen in Übersichtsdiffraktogrammen in Aussicht stellte. Der Nutzen dieses Wachstumsmechanismus wurde anhand von Anwendungen als Pufferschichten verdeutlicht. Vor allem der positive Einfluss dünner MgO-Schichten für das Wachstum von Dikupferoxid unterstreicht, dass IBSD-prozessierte Dünnschichten ihr Anwendungspotential zukünftig auch im Rahmen der Modifizierung verwendeter Substrate entfalten könnten.

Schließlich wurden die untersuchten Materialien in Multischichten mit Kompositionsgradienten kombiniert. Zu diesem Zweck wurde die bestehende Depositionsanlage mit zwei kleineren Quellen ausgerüstet, welche den dualen Betrieb erlaubten. Der Übergang zu ternären Mischsystemen lässt eine Variation der Eigenschaften binärer Ausgangsmaterialien zu, welche sich beispielsweise in einer Modifikation der optischen Bandlückenenergie äußern. Anhand dessen wurden die hergestellten Kompositionsgradienten evaluiert und mittels EDX und XPS die exakten Elementzusammensetzungen korreliert. Wie die dargestellten Prozesse zeigen, ist die Herstellung vieler unterschiedlicher Kompositionen mit wenigen Depositionen möglich und damit eine signifikante Erhöhung der Wirtschaftlichkeit.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Hoffmann, H. L. Dodds, M. T. Robinson, D. K. Holmes, Nucl. Sci. Eng. 68: 204, 1978.
- [2] H. H. Anderson, H. L. Bay, in Sputtering by Particle Bombardment I, p. 202, (R. Behrisch, ed.), Springer Verlag, Berlin, 1981.
- [3] K. Wasa, S. Hayakawa, Handbook Of Sputter Deposition Technology, ISBN: 0-8155-1280-5, 1992.
- [4] K. L. Chopra, M. R. Randlett, Rev. Sci. Instr., 38: 1147, 1967.
- [5] J. L. Vossen, W. Kern (eds.), Thin Film Processes, New York, Academic Press, 1978.
- [6] M. Kitabatake, K. Wasa, J. Appl. Phys., 58: 1693, 1987.
- [7] R. Behrisch (ed.), Sputtering by Particle Bombardment I, II Berlin, Springer-Verlag, 1983.
- [8] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications. 1. Auflage. Cambridge : Cambridge University Press, 1996 (Cambridge Solid State Science Series).
- [9] M. Becker, Ionenstrahlsputterdeposition (IBSD), Gießen, 2015.
- [10] R. B. Fair, J. Appl. Phys. 42 : 3 176, 1971.
- [11] J. Amano, R. P. W. Lawson, J. Vac. Sci. Technol. 14 : 831, 1977.
- [12] E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, F. J. Sansalone, Appl. Phys. Lett. 29 : 118, 1976.
- [13] W. H. Hayward, A. R. Wolter, J. Appl. Phys. 40 : 2911, 1969.
- [14] E. Krikorian, M. J. Crisp, R. Sneed, AF Tech. Rep. AFML-TR-75-63, 1975.
- [15] C. Weissmantel, O. Fiedler, G. Hecht, G. Reisse, Thin Solid Films 13 : 359, 1972.
- [16] R. N. Castellano, L. G. Feinstein, J. Vac. Sci. Technol. 16 : 184, 1979.
- [17] I. C. C. Fan, Appl. Phys. Lett. 34 : 515, 1979.
- [18] J. M. E. Harper, R. Gambino, J. Vac. Sci. Technol. 16 : 1901, 1979.
- [19] S. Rutledge, B. Banks, M. Brdar, NASA TM 81679, 1981.
- [20] J. M. E. Harper, G. R. Proto, P. D. Hoh, J. Vac. Sci. Technol. 18 : 156, 1981.
- [21] C. Weissmantel, Thin Solid Films 32 : 11, 1976.
- [22] M. Becker, Ionenstrahl-Sputter-Deposition von ZnO unter Verwendung eines modifizierten Radiofrequenz-Ionentriebwerks, Master Thesis, JLU Gießen, 2011.
- [23] K. E. Harwell, R. G. Jahn, Phys. Fluids 7, 2, 214-222, 1964.
- [24] J. Jiang, C.-Z. Dong, L.-Y. Xie, X.-X. Zhou, J.-G. Wang, Mol. Opt. Phys. 41, 24, 245204, 2008.
- [25] B. Lotz, "Plasma physical and material physical aspects of the application of atmospheric gases as a propellant for Ion-Thruster of the RIT-Type", Doktorarbeit, JLU Gießen, 2013.
- [26] M. W. Chase jr., J. L. Curnutt, R. A. McDonald, A. N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data 7,

- 793, 1978.
- [27] B. Hallstedt, CALPHAD 17, 281, 1993.
 - [28] H. A. Wriedt, Bull. Alloy Phase Diagrams 8, 227, 1987.
 - [29] I. I. Volnov, S. A. Tokareva, V. N. Belevskii, E. I. Latysheva, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 468, 1970.
 - [30] J. P. Neumann T. Zhong, Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5, 141, 1984.
 - [31] J. E. Bowers, J. Inst. Met., 90, 321-328, 1961-1962.
 - [32] Y. A. Chang, N. Ahmad, Thermodynamic Data on Metal Carbonates and Related Oxides, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, 1983.
 - [33] H. V. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, Z. Anorg. Allg. Chem., 230, 257-276, 1937.
 - [34] H. V. Wartenberg, E. Prophet, Z. Anorg. Allg. Chem., 208, 369-379, 1932.
 - [35] H. V. Wartenberg, H. J. Reusch, Z. Anorg. Allg. Chem., 208, 380-381, 1932.
 - [36] P. D. Merica, A. G. Waltenberg, Trans. AIME, 71, 709, 1925.
 - [37] H. A. Wriedt, J. Chipman, Trans. AIME, 203, 477, 1955.
 - [38] N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka, J. Chem. Thermodynamics, 13, 313, 1981.
 - [39] S. L. Litvinov, L. Sh. Tsemekhman, B. P. Burylev, L. V. Bochkova, Izv. VUZ Tsvetn. Metall., (2), 30-34, 1982.
 - [40] J. R Taylor, A. T. Dinsdale, Z. Metallkunde, 81, 354, 1990.
 - [41] C. Bergemann, Journal für Praktische Chemie, 75, 1, 239-244, 1858.
 - [42] H. P. Rooksby, Nature (London), 152, 304, 1943.
 - [43] H. P. Rooksby, Acta Crystallogr., 1, 226, 1948.
 - [44] H. P. Rooksby, Trans. Br. Ceram. Soc., 56, 581-589, 1957.
 - [45] M. Foex, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 227, 193-194, 1948.
 - [46] M. Foex, Ch. Henry La Blanchetais, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 228, 1579-1580, 1949.
 - [47] Ch. Henry La Blanchetais, J. Phys. Radium, 12, 765-771, 1951.
 - [48] F. Trombe, J. Phys. Radium, 12, 170-171, 1951.
 - [49] M. Foex, Bull. Soc. Chim. Fr., 373-379, 1952.
 - [50] M. S. Seehra, T. M. Giebultowicz, Phys. Rev. B 38, 11898-11900, 1988.
 - [51] V. Massarotti, D. Capsoni, V. Berbenni, R. Riccardi, A. Marini, Z Naturforschung A 46, 503-512, 1991.
 - [52] M. D. Towler et al., Phys. Rev. B 50, 5041, 1994.
 - [53] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350, 1950.
 - [54] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2, 1959.
 - [55] L. Gerward, J. S. Olsen, Journal of Synchrotron Radiation 2(5), 233-235, 1995.

- [56] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, Phys. Rev. B 53, 11425-11438, 1996.
- [57] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Crystallographica Section C 45(12), 1867-1870, 1989.
- [58] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys. 98, 041301, 1-103, 2005.
- [59] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Landolt Börstein; Group III, Condensed Matter; Volume 41, Semiconductors; Subvolume B, II-IV and I-VII Compounds, Semimagnetic Compounds, Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- [60] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenburg Verlag GmbH, München; 11. Auflage, 1996.
- [61] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, Science 137, 993, 1962.
- [62] Y.-N. Nu, W. Y. Ching, Phys. Rev. B 48, 4335-4351, 1993.
- [63] J. E. Jaffe, Pandey, Ravindra, A. B. Kunz, Phys. Rev. B 43, 14030-14034, 1991.
- [64] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Superlattices and Microstructures 34, 3-32, 2003.
- [65] J. L. Murray, H. A. Wriedt, In: Binary Alloy Phase Diagrams. Bd. 3. 2. Aufl. Ohio : ASM International, 2924-2927, 1992.
- [66] R. Roy, W. B. White, J. Cryst. Growth 13/14, 78-83, 1972.
- [67] P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles, J. Am. Ceram. Soc. 49, Nr. 4, 180-183, 1966.
- [68] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, 3. Aufl. Berlin, Verlag Technik, 1959.
- [69] F. A. Grant, Rev. Mod. Phys. 31, Nr. 3, 646-674, 1959.
- [70] www.mindat.org, Titandioxid, <http://www.mindat.org/min-3486.html>.
- [71] A. L. Linsebigler, L. Guangquan, J. T. Yates, Chem. Rev. 95, Nr. 3, 735-758, 1995.
- [72] D. C. Cronmeyer, Phys. Rev. 87, 876, 1952.
- [73] L. J. Berberich, M. E. Bell, J. Appl. Phys. 11, 681-692, 1940.
- [74] Römpp Online (Vers. 2.4), Stuttgart : Thieme Chemistry, 2004.
- [75] F. Cardarelli, Materials Handbook: A Concise Desktop Reference, 2. Aufl. London : Springer, 2001
- [76] A. G. Betehtin, Lehrbuch der speziellen Mineralogie, 7. Aufl. Leipzig, Verlag der Grundstoffindustrie, 1977.
- [77] A. Schröder, Z. Krist. 67, 485-542, 1928.
- [78] J. D. Deloach, C. R. Aita, J. Vac. Sci. Technol. A 16, Nr. 3, 1963-1968, 1998.
- [79] P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, Thin Solid Films 251, 72-79, 1994.
- [80] D. Mergel, Thin Solid Films 397, 216-222, 2001.
- [81] R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, Phys. Rev. 91, 793, 1953.

- [82] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* 156, 200-206, 2000.
- [83] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, *Solid State Commun.* 92, 267, 1994.
- [84] L. Luxmann, R. Dobner, *Metall (Berlin)* 34, 821, 1980.
- [85] F. Lawson, *Nature (London)* 215, 955, 1967.
- [86] G. Murken, M. Trömel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 897, 117, 1973.
- [87] K. Hasselbach, G. Murken, M. Trömel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 897, 127, 1973.
- [88] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79, 47, 2005.
- [89] Y. Li-Zi, S. Zhi-Tong, W. Chan-Zheng, *J. Solid State Chem.* 113, 221, 1994.
- [90] J. Pannetier, G. Denes, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36, 2763, 1980.
- [91] E. L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodríguez, O. M. Cappannini, M. S. Moreno, *Phys. Rev. B* 48, 15712, 1993.
- [92] W. J. Moore, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1392, 1941.
- [93] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *Natl. Bur. Stand. US Circular* 539, Vol. IV, 28, 1953.
- [94] F. Izumi, *J. Solid State Chem.* 38, 381, 1981.
- [95] D. M. Adams, A. G. Christy, J. Haines, S. M. Clark, *Phys. Rev. B* 46, 11358, 1992.
- [96] W. K. Choi, H. Sung, K. H. Kim, J. S. Cho, S. C. Choi, H.-J. Jung, S. K. Koh, C. M. Lee, K. Jeong, *J. Mat. Sci. Lett.* 16, 1551, 1997.
- [97] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, Ph. Biensan, *J. Power Sources* 81-82, 277, 1999.
- [98] J. D. Donaldson, W. Moser, W. B. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 839, 1961.
- [99] W. Kwestroo, P. H. G. M. Vromans, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2187, 1967.
- [100] M. Straumanis, C. Strenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 213, 301, 1933.
- [101] L. F. Vereshchagin, S. S. Kabalkina, L. M. Lityagina, *Soviet Physics - Doklady* 10, 622, 1966.
- [102] N. R. Serebryanaya, S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin, *Soviet Physics - Doklady* 14, 672, 1970.
- [103] E. V. Kapitanov, E. N. Yakovlev, *Phys. Status Solidi A* 51, 641, 1979.
- [104] H. J. Giefers, *Untersuchung der Gitterdynamik in Eisen, Eisen-Invar-Systemen und Zinnmonoxid unter hohem Druck*, Dissertation, Paderborn, Januar 2004.
- [105] J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F. J. Schmitte, *Thin Solid Films* 121, 217, 1984.
- [106] R. Sivaramasubramaniam, M. Muhamad, S. Radhakrishna, *Phys. Status Solidi A* 136, 215, 1993.
- [107] T. Toyama, Y. Seo, T. Konishi, H. Okamoto, Y. Tsutsumi, *Appl. Phys. Express* 4, 071101, 2011.
- [108] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 93, 032113, 2008.

- [109] W. Guo, L. Fu, Y. Zhang, K. Zhang, L. Y. Liang et al., Appl. Phys. Lett. 96, 042113, 2010.
- [110] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, K. Tatsumi, Phys. Rev. B 74, 195128, 2006.
- [111] B. Eifert, private Kommunikation.
- [112] H. Landolt und R. Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Band II, 8. Teil, Springer Verlag, Berlin, 6. Auflage, 1962.
- [113] C. Kilic und A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 88, 095501, 2002.
- [114] P. Ágoston, K. Albe, R. M. Nieminen und M. J. Puska, Phys. Rev. Lett. 103, 245501, 2009.
- [115] J. Robertson, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 12, 4753, 1979.
- [116] R. M. Hazen und L. W. Finger, J. Phys. Chem. Solids 42, 143, 1981.
- [117] G. Busch und H. Schade, Vorlesungen über Festkörperphysik, Birkhäuser Verlag, Basel, 1973.
- [118] R. A. Evarestov, A. V. Bandura und E. V. Proskurov, Phys. Stat. Sol. B 243, 1823, 2006.
- [119] P. L. Gobby und G. J. Lapeyre, 13th Conf. on Physics of Semiconductors, 1976.
- [120] M. A. Butler und D. S. Ginley, J. Electrochem. Soc. 125, 228, 1978.
- [121] R. Summitt, J. A. Marley, and N. F. Borrelli, J. Phys. Chem. Solids 25, 1465, 1964.
- [122] W. Spence, J. Appl. Phys. 38, 3767, 1967.
- [123] M. Nagasawa, S. Shionoya, Phys. Rev. Lett. 21, 1070, 1968
- [124] M. Nagasawa, S. Shionoya, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 158, 1971.
- [125] A. Awada, Elektrische Transportmessungen an magnetisch dotierten SnO₂-Schichten, Diplom-Arbeit, Technische Universität Braunschweig, 2007.
- [126] L. Roman, R. Valaski, C. Canestraro, E. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E. da Silva, Jr., I. Pepe und A. F. da Silva, Appl. Surf. Sci. 252, 361, Proceedings of the Eight International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and the Thirteenth International Congress on Thin Films - ACSIN8/ICTF13, 2006.
- [127] H. J. van Daal, J. Appl. Phys. 39, 4467, 1968.
- [128] M. L. Kronberg, Acta Met., 5:508-527, 1957.
- [129] E. R. Dobrovinskaya et al., Sapphire: Material, Manufacturing, Applications, Springer Science + Business Media, LLC, 2009.
- [130] I. H. Malitson, Opt. Soc. Am. 52, 1377, 1962.
- [131] A. M. Tolmachev, E. A. Kiryanova, Litvinov L.A. Kristallografia. 39, 150, 1994.
- [132] R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, R. X. Fischer, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 31, No. 4, 2002.
- [133] D. Reisinger, M. Schonecke, T. Brenninger, M. Opel, A. Erb, L. Alff, R. Gross, J. Appl. Phys. 94, 1857, 2003.
- [134] T. Kado, Thin Solid Films 459, 1-2, 187-190, 2004.

- [135] W. Q. Liu, Y. B. Xu, P. K. J. Wong, N. J. Maltby, S. P. Li, X. F. Wang, J. Du, B. You, J. Wu, P. Bencok, R. Zhang, Appl. Phys. Lett. 104, 142407, 2014.
- [136] A. B. Berezin, C. W. Yuan, A. L. de Lozanne, Appl. Phys. Lett. 57, 90, 1990.
- [137] W. Prusseit, S. Corsépius, F. Baudenbacher, K. Hirata, P. Berberich, H. Kinder, Appl. Phys. Lett. 61, 1841, 1992.
- [138] L. D. Chang, M. Z. Tseng, E. L. Hu, D. K. Fork, Appl. Phys. Lett. 60, 1753, 1992.
- [139] K. Vedam, S. Y. Kim, Applied Optics 28, 14, 2691-2694, 1989.
- [140] R. E. Stephens, I. H. Malitson, J. Res. Natl. Bur. Stand. 49, 249-252, 1952.
- [141] P. A. Stampe, M. Bullock, W. P. Tucker, R. J. Kennedy, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, 1778-1787, 1999.
- [142] D. K. Fork, F. A. Ponce, J. C. Tramontana, T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 58, 2294, 1991.
- [143] M. Tonouchi, Y. Sakaguchi, T. Kobayashi, J. Appl. Phys. 62, 961, 1987.
- [144] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Thin Solid Films 326, 63, 1998.
- [145] D. K. Fork, G. B. Anderson, Appl. Phys. Lett. 63, 1029, 1993.
- [146] F. Wang, S. Müller, R. Wördenweber, Thin Solid Films 232, 232, 1993.
- [147] J. Talvacchio, G. R. Wagner, H. C. Pohl, Physica C 162, 659, 1989.
- [148] S. Yadavalli, M. H. Yang, C. P. Flynn, Phys. Rev. B 41, 7961, 1990.
- [149] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, J. Cryst. Growth 191, 472, 1998.
- [150] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, J. Cryst. Growth 191, 478, 1998.
- [151] P. F. Fewster, Rep. Prog. Phys. 59, 1339, 1996.
- [152] M. A. G. Halliwell, J. Cryst. Growth 170, 47, 1997.
- [153] A. Kelly, G. W. Groves, Crystallography and Crystal Defects (Reading, MA: Addison-Wesley), 1970.
- [154] H. Kamal, E. K. Elmaghraby, S. A. Ali, K. Abdel-Hady, J. Cryst. Growth 262, 424-434, 2004.
- [155] V. Gowthami, M. Meenakshi, P. Perumal, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, International Journal of ChemTech Research 6, 13, 5196-5202, 2014.
- [156] Mario Gies, Kombinatorisches Ionenstrahl-Sputtern von Metalloxiden - Deposition und Charakterisierung, Bachelor Thesis, I. Physikalisches Institut, JLU Gießen, 2015.
- [157] Robert Hamann, Master Thesis, I. Physikalisches Institut, JLU Gießen, 2016.
- [158] H.-W. Ryu, G.-P. Choi, G.-J. Hong, J.-S. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 5524, 2004.
- [159] H. F. Winters, P. Sigmund, J. Appl. Phys. 45, 4760, 1974.
- [160] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 6656-6662, 1994.
- [161] Y. M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang, H. C. Chuang, Thin Solid Films 420-421, 54-61, 2002.

- [162] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, *Surface & Coatings Technology* 198, 138-142, 2005.
- [163] A. M. Reddy, A. S. Reddy, K.-S. Lee, P. S. Reddy, *Solid State Sciences* 13, 314-320, 2011.
- [164] D.-G. Hwang, C. M. Park, S.S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* 186, 265, 1998.
- [165] S.-S. Lee, D.-G. Hwang, C. M. Park, K. A. Lee, J. R. Rhee, *J. Appl. Phys.* 81, 5298, 1997.
- [166] D.-H. Han, J.-G. Zhu, J.H. Judy, J. M. Sivertsen, *J. Appl. Phys.* 81, 340, 1997.
- [167] M.-H. Lee, S. Lee, K. Sin, *Thin Solid Films* 320, 298, 1998.
- [168] J. X. Shen, M. T. Kief, *J. Appl. Phys.* 79, 5008, 1996.
- [169] C.-H. Lai, T. C. Anthony, E. Iwamura, R. L. White, *IEEE Trans. Magn.* 32, 3419, 1996.
- [170] M. J. Carey, F. E. Spada, A. E. Berkowitz, W. Cau, G. Thomas, *J. Mater. Res.* 6, 2680, 1991.
- [171] W. Cao, G. Thomas, M. J. Carey, A. E. Berkowitz, *Scripta Metal. Mater.* 25, 2633, 1991.
- [172] D.-H. Han, J.-G. Zhu, J. H. Judy, *J. Appl. Phys.* 81, 4996, 1997.
- [173] C.-H. Lai, H. Matsuyama, R. L. White, *IEEE Trans. Magn.* 31, 2609, 1995.
- [174] C.-H. Lai, T. J. Regan, R. L. White et al., *J. Appl. Phys.* 81, 3989, 1997.
- [175] R. P. Michel, A. Chaiken, C. T. Wang, L. E. Johnson, *Phys. Rev. B* 58, 8566, 1998.
- [176] C. Mocuta, A. Barbier, G. Renaud, Y. Samson, M. Noblet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 211, 283-290, 2000.
- [177] K. Yamanouchi, K. Kotani, H. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 2887, 1998.
- [178] M. Kadota, M. Minakata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 2923, 1998.
- [179] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 51, 4260, 1980.
- [180] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Ohnuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nature Mater.* 4, 42, 2005.
- [181] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, L643, 2005.
- [182] T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita, Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L401, 2003.
- [183] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 3822, 2005.
- [184] T. Makino, A. Ohtomo, C. H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Physica E*, 21, 671, 2004.
- [185] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, Y. Yamaoka, S. Nakagawa, N. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1691, 1998.
- [186] T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 413, 2000.
- [187] A. Kronenberger, *Herstellung und Charakterisierung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten*, Dissertation, JLU Gießen, 2013.
- [188] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, K. H. Ploog, *Nature* 406, 865, 2000.

- [189] T. Moriyama, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 11, 7919-7921, 2005.
- [190] H. Sankur, J. T. Cheung, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1, 1806-9, 1983.
- [191] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.* 84, 3912-8, 1998.
- [192] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3901-3, 2003.
- [193] A. El-Shaer, A. Che Mofor, A. Bakin, M. Kreye, A. Waag, *Superlatt. Microstruct.* 38, 265-71, 2005.
- [194] Z. Q. Chen, S. Yamamoto, A. Kawasuso, Y. Xu, T. Sekiguchi, *Appl. Surf. Sci.* 244, 377-80, 2005.
- [195] K. Nielsen, S. Bauer, M. Lübke, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, J. Simon, W. Mader, R. Gross, *Phys. Status Solidi A* 203, 3581-96, 2006.
- [196] S. Heinze, A. Krtischil, J. Bläsing, T. Hempel, P. Veit, A. Dadgar, J. Christen, A. Krost, *J. Cryst. Growth* 308, 170-5, 2007.
- [197] C. Neumann, S. Lautenschläger, S. Graubner, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Bläsing, A. Krost, F. Bertram, J. Christen, *Phys. Status Solidi B* 244, 1431-1, 2007.
- [198] A. Tsukazaki et al, *Nature Mater.* 4, 42, 2005.
- [199] B. Wessler, A. Steinecker, W. Mader, *J. Cryst. Growth* 242, 283-92, 2002.
- [200] M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland Jr., W. C. Hughes, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, *J. Electron. Mater.* 25, 855, 1996.
- [201] Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *J. Cryst. Growth* 181, 165, 1997.
- [202] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202, 627, 1999.
- [203] A. Tsukazaki, S. Akasaka, K. Nakahara, Y. Ohno, H. Ohno, D. Maryenko, A. Ohtomo, M. Kawasaki, *Nature Mater.* 9 889-93, 2010.
- [204] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, M. Watanabe, *J. Cryst. Growth* 209, 532-536, 2000.
- [205] T. Hamada, A. Ito, E. Fujii, D. Chu, K. Kato, Y. Masuda, *J. Cryst. Growth* 311, 3687-3691, 2009.
- [206] Y. Xie, M. Madel, T. Zoberbier, A. Reiser, W. Jie, B. Neuschl, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, *Appl. Phys. Lett.* 100, 182101, 2012.
- [207] L. C. Campos, S. H. Dalal, D. L. Baptista, R. Magalhães-Paniago, A. S. Ferlauto, W. I. Milne, L. O. Ladeira, R. G. Lacerda, *Appl. Phys. Lett.* 90, 181929, 2007.
- [208] C. Weigand, J. Tveit, C. Ladam, R. Holmestad, J. Grepstad, H. Weman, *J. Cryst. Growth* 355, 52, 2012.
- [209] M. Madel, G. Neusser, U. Simon, B. Mizaikoff, K. Thonke, *J. Cryst. Growth* 419, 128-132,

- 2015.
- [210] J.-M. Huang, C.-S. Ku, H.-Y. Lee, C.-M. Lin, S.-Y. Chen, *Surface & Coatings Technology* 231, 323-327, 2013.
- [211] R. Armitage, H. Hirayama, *Appl. Phys. Lett.* 92, 092121, 2008.
- [212] X. Ni, Ü. Özgür, A. A. Baski, H. Morkoç, L. Zhou, D. J. Smith, C. A. Tran, *Appl. Phys. Lett.* 90, 182109, 2007.
- [213] T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, J. S. Speck, S. Nakumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, L154, 2006.
- [214] L. Lahourcade, E. B. Amalric, E. Monroy, M. P. Chauvat, P. Ruterana, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 19, 805, 2008.
- [215] K. Iwata, H. Asahi, K. Asami, R. Kuroiwa, S. Gonda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L661, 1997.
- [216] J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, E. Palacios-Lidón, J. Colchero, *Appl. Phys. Lett.* 88, 261912, 2006.
- [217] J. W. Lee, J.-H. Kim, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, S. I. Hong, T. Yao, *J. Cryst. Growth* 312, 238-244, 2010.
- [218] T. Shiosaki, T. Yamamoto, M. Yagi, A. Kawabata, *Appl. Phys. Lett.* 39, 399, 1981.
- [219] V. Srikant, V. Sergo, D. R. Clarke, *Am. Ceram. Soc.* 78, 1931, 1995.
- [220] Y. J. Kim, Y. T. Kim, H. K. Yang, J. C. Park, J. I. Han, Y. E. Lee, H. J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol A* 15(3), 1103, 1997.
- [221] S. K. Han, S. K. Hong, J. W. Lee, J. Y. Lee, J. H. Song, Y. S. Nam, S. K. Chang, T. Minegishi, T. Yao, *J. Cryst. Growth* 309, 2, 121-127, 2007.
- [222] S. Yamauchi, H. Handa, A. Nagayama, T. Hariu, *Thin Solid Films* 345, 1, 12-17, 1999.
- [223] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback, *J. Electron. Mater.* 29, 1, 69-74, 2000.
- [224] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, *J. Cryst. Growth* 148, 268-275, 1995.
- [225] P. J. Martin, *J. Mat. Sci.* 21, 1-25, 1986.
- [226] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis - Fundamentals and Applications*, 1. Edition, Tokyo : BKC, 1999.
- [227] Produktseite Pilkington ActivTM, Pilkington plc, Juli 2004.
- [228] Produktseite SGG Bioclean, Saint Gobain Glass Deutschland GmbH, Juli 2004.
- [229] R. J. Berry, M. R. Müller, *Microchem. J.* 50, 28-32, 1994.
- [230] M. Gómez, J. Rodríguez, S.-E. Lindqvist, C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* 342, 148-152, 1999.
- [231] M. Yamagishi, Y. Shigesato, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hasimoto, Organising Committee of the 3th ICCG (Hrsg.): *Proceedings of the 3th International Conference on Coatings on Glass (ICCG)*, 129-135, 2000.
- [232] P. Zeman, S. Takabayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 2, 388-393, 2002.

- [233] Y. H. Lee, *Vacuum* 51, 4, 503-509, 1998.
- [234] K. Yokota, K. Nakamura, T. Sasakawa, T. Kamatani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 718-723, 2001.
- [235] K. Yokota, K. Nakamura, Y. Yano, F. Miyashita, *Surf. Coat. Technol.* 158-159, 573-576, 2002.
- [236] A. Alvarez-Herrero, A. J. Fort, H. Guerrero, E. Bernabeu, *Thin Solid Films* 349, 212-219, 1999.
- [237] R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma, *Appl. Surf. Sci.* 92, 647-650, 1996.
- [238] A. Ohmori, K.-C. Park, M. Inuzuka, Y. Arata, K. Inoue, N. Iwamoto, *Thin Solid Films* 201, 1-8, 1991.
- [239] G. Hass, *Vacuum* 2, 4, 331-345, 1952.
- [240] N. Negishi, K. Takeuchi, *Thin Solid Films* 392, 249-253, 2001.
- [241] Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Käll, *Thin Solid Films* 405, 50-54, 2002.
- [242] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* 351, 260-263, 1999.
- [243] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, *J. Photochem. Photobiol. A* 160, 213-224, 2003.
- [244] J. D. Deloach, C. R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 3, 1963-1968, 1998.
- [245] R. van de Krol, A. Goossens, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, 1, 76-83, 2003.
- [246] P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, *Thin Solid Films* 251, 72-79, 1994.
- [247] S. Ohno, D. Sato, M. Kon, P. K. Song, M. Yoshikawa, K. Suzuki, P. Frach, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 445, 207-212, 2003.
- [248] C. R. Ottermann, K. Bange, *Thin Solid Films* 286, 32-34, 1996.
- [249] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, 2. Edition, Amsterdam : Elsevier, 1999.
- [250] D. Wicaksana, A. Kobayashi, A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 4, 1479-1482, 1992.
- [251] T. Sonoda, M. Kato, *Thin Solid Films* 303, 196-199, 1997.
- [252] W. T. Pawlewicz, R. Busch, *Thin Solid Films* 63, 251-256, 1979.
- [253] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, G. Schirmer, E. Hacker, *Thin Solid Films* 83, 239-245, 1983.
- [254] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, G. Teschner, A. Zmelty, 40th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, 237-242, 1997.
- [255] K. Okimura, *Surf. Coat. Technol.* 135, 286-290, 2001.
- [256] O. Zywitzki, T. Modes, H. Sahm, P. Frach, K. Goedicke, D. Glöss, *Surf. Coat. Technol.* 180-181, 538-543, 2004.
- [257] L.-J. Meng, M. Andritschky, M. P. Dos Santos, *Thin Solid Films* 223, 242-247, 1993.
- [258] P. Zeman, S. Takabayashi, *Surf. Coat. Technol.* 153, 93-99, 2002.
- [259] S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, N. Pichon, *Surf. Coat. Technol.* 102, 63-72, 1998.
- [260] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.* 36, 1674, 1965.

- [261] J. Rams, A. Tejada, J. M. Cabrera, J. Appl. Phys. 82, 994, 1997.
- [262] T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 18, 1043, 1979.
- [263] G. E. Jellison Jr., F. A. Modine, L. A. Boatner, Optics Letters 22, 23, 1808-1810, 1997.
- [264] C. G. Granqvist, A. Hultåker, Thin Solid Films 411 1-5, 2002.
- [265] F. A. Ponce, D. P. Bour, Nature 386 351-9, 1997.
- [266] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. III Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, W. K. Metzger, S. Kurtz, J. Appl. Phys. 94 6477-82, 2003.
- [267] E. F. Schubert, J. K. Kim, Science 308 1274-8, 2005.
- [268] J. Wu, J. Appl. Phys. 106 011101, 2009.
- [269] R. F. Service, Science 327 1598-9, 2010.
- [270] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Science 300 1269-72, 2003.
- [271] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki, Science 315, 1388-91, 2007.
- [272] K. von Klitzing, Rev. Mod. Phys. 58 519-31, 1986.
- [273] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, Phys. Rev. Lett. 45 494-7, 1980.
- [274] L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman and Hall Ltd. London, 493ff, 1970.
- [275] H. Hörster, R. Kersten, F. Madjuri, Klima und Kälte Ingenieur, 13, 113, 1976.
- [276] J. C. Manifacier, 5th Int. Conf. on Thin Films, Herzlia, Israel, 21-25, 1981.
- [277] H. Köstlin, Elektrizitätsverwertung, 49, 458, 1974.
- [278] R. Groth, E. Kauer, Philips Techn. Rundschau, 25, 352, 1963/64.
- [279] G. Frank, E. Kauer, H. Köstlin, Thin Solid Films, 7, 107, 1981.
- [280] J. C. Ward, Appl. Ind., 16, 408, 1955.
- [281] A. Bhardwaj, K. 5. Kalonia, Solar Cells, 5, 305-311, 1982.
- [282] A. K. Ghosh, Ch. Fishman, T. Feng, J. Appl. Phys., 50, 3454, 1979.
- [283] H. P. Maruska, A. K. Ghosh, J. Appl. Phys., 54, 2489, 1983.
- [284] Swati Ray, R. Banerjee, J. Appl. Phys., 54, 3497, 1983.
- [285] F. Sinencio, R. Williams, J. Appl. Phys., 54, 2757, 1983.
- [286] K. Itah, H. Matsumoto, T. Kobata, A. Fujishima, Appl. Phys. Letters (USA), 51, 1685-6, 1987.
- [287] H. Kawazoe et al., Nature, 389, 939, 1997.
- [288] H. Yanagi et al., Appl. Phys. Lett., 78, 1583, 2001.
- [289] H. Hosono, Y. Ogo, H. Yanagi, T. Kamiya, Electrochemical and Solid-State Letters, 14 1 H13-H16, 2011.
- [290] S. Muranaka, Y. Bando, T. Takada, Thin Solid Films 86, 11-19, 1981.

- [291] G. Wind, "Charakterisierung der Eigenschaften dünner elektrisch leitender und transparenter Schichten aus Zinnoxid", Dissertation, Wien 1990
- [292] L. Sangaletti, L. E. Depero, B. Allieri, F. Pioselli, E. Comini, G. Sberveglieri, M. Zocchi, J. Mater. Res. 13, 9, 2457, 1998.
- [293] A. Seko, A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 100, 045702, 2008.
- [294] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave and G. R. Wilkinson, J. Phys. C 4, 2421, 1971.
- [295] J. Bläsing, A. Krost, J. Hertkorn, F. Scholz, L. Kirste, A. Chuvilin, U. Kaiser, J. Appl. Phys. 105, 033504, 2009.
- [296] J. Als-Nielsen und D. McMorrow, Elements of Modern X-Ray Physics, Wiley, New York, 2001.
- [297] A. Boulle, R. Guinebretière, A. Dauger, J. Appl. Phys. 97, 073503, 2005.
- [298] D. Liu, Q. Wang, H. L. M. Chang, H. Chen, J. Mater. Res., Vol. 10, No. 6, 1995.
- [299] W. E. Lee, K. P. D. Lagerlof, J. Electron Microscopy Tech. 2, 247, 1985.
- [300] J. Lu, J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Tarre, A. Rosental, J. Aarik, A. Hårsta, J. Cryst. Growth 260, 191, 2004.
- [301] J.G. Zheng, X. Q. Pan, M. Schweizer, F. Zhou, U. Weimar, W. Göpel, M. Ruhle, J. Appl. Phys. 79, 7688, 1996.
- [302] J. Sundqvist, J. Lu, M. Ottosson, A. Hårsta, Thin Solid Films 514, 63, 2006.
- [303] J.-H. Kwon, Y.-H. Choi, D.-H. Kim, M. Yang, J.-Y. Jang, T.-W. Kim, S.-H. Hong, M.-Y. Kim, Thin Solid Films 517, 550, 2008.
- [304] Z. Zhu, J. Ma, C. Luan, L. Kong, Q. Yu, Appl. Surf. Sci. 257, 2516, 2011.
- [305] D. H. Kim, J.-H. Kwon, M. Kim, S.-H. Hong, J. Cryst. Growth 322, 33-37, 2011.
- [306] Y. Gao, S. Thevuthasan, D.E. McCready, M. Engelhard, J. Cryst. Growth 212, 178, 2000.
- [307] M. A. Ditte, Ann. Chim. Phys. 27, 147, 1882.
- [308] F. Wang, J. Zhou, T. K. Sham, Z. Ding, J. Phys. Chem. C 111, 18839, 2007.
- [309] Z. L. Wang, Annu. Rev. Phys. Chem. 55, 159, 2004.
- [310] A. J. C. Lanfredi, R. R. Geraldies, O. M. Berengue, E. R. Leite, A. J. Chiquito, J. Appl. Phys. 105, 023708, 2009.
- [311] B. Eifert, M. Becker, C. T. Reindl, M. Giar, L. Zheng, Y. He, C. Heiliger, P. J. Klar, to be submitted.
- [312] S. Cahen, N. David, J. M. Fiorani, A. Maître, and M. Vilasi, Thermochem. Acta 403, 275, 2003.
- [313] E. R. Leite, J. W. Gomes, M. M. Oliveira, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, T. M. Boschi, F. Lanciotti, Jr., P. S. Pizani, P. C. Soares, Jr., J. Nanosci. Nanotechnol. 2, 125, 2002.
- [314] O. M. Berengue, R. A. Simon, A. J. Chiquito, C. J. Dalmaschio, E. R. Leite, H. A. Guerreiro, F. E. G. Guimarães, J. Appl. Phys. 107, 033717, 2010.

- [315] M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 12, 33, 2004.
- [316] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 558, 1993.
- [317] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251, 1994.
- [318] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* 6, 15, 1996.
- [319] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169, 1996.
- [320] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev.* 59, 1758, 1999.
- [321] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207, 2003.
- [322] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124, 219906, 2006.
- [323] J. Heyd, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 121, 1187, 2004.
- [324] S. Nakamura, *JJAP* 30, 10A, L1705-L1707, 1991.
- [325] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 76, 5, id. 559, 2000.
- [326] H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley, L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1489, 2001.
- [327] J. Du, S. Gnanarajan, A. Bendavid, *Supercond. Sci. Technol.* 18, 1035, 2005.
- [328] D. J. Miller, J. D. Hettinger, R. P. Chiarello, H. K. Kim, *J. Mater. Res.* 7, 2828, 1992.
- [329] S. B. Ogale, P. G. Bilurkar, N. Mate, S. M. Kanetkar, N. Parikh, B. Patnaik, *J. Appl. Phys.* 72, 3765, 1992.
- [330] K. Kawaguchi, R. Kita, M. Nishiyama, T. Morishita, *J. Cryst. Growth* 143, 221-226, 1994.
- [331] M. Ottosson, J. Lu, J.-O. Carlsson, *J. Cryst. Growth* 151, 305, 1995.
- [332] P. R. Markworth, X. Liu, J. Y. Dai, W. Fan, T. J. Marks, R. P. H. Chang, *J. Mater. Res.* 16, 2408, 2001.
- [333] J. Li, Z. Mei, D. Ye, H. Liang, Y. Liu, X. Du, *J. Cryst. Growth* 353, 63, 2012.
- [334] T. Peng, K. Shen, H. Wu, C. Hu, C. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 315101, 2010.
- [335] A. Bakin, J. Kioseoglou, B. Pecz, A. El-Shaer, A.-C. Mofor, J. Stoemenos, A. Waag, *J. Cryst. Growth* 308, 314-320, 2007.
- [336] Y. Fu, H. Lei, X. Wang, D. Yan, L. Cao, G. Yao, C. Shen, L. Peng, Y. Zhao, Y. Wang, W. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 273, 19-23, 2013.
- [337] Z. J. Wang, Z. Y. Li, J. H. Sun, H. N. Zhang, W. Wang, W. Zheng, C. Wang, *J. Phys. Chem. C* 114, 6100, 2010.
- [338] R. B. Vasiliev, M. N. Rumyantseva, N. V. Yakovlev, A. M. Gaskov, *Sens. Actuators B*, 50, 186, 1998.
- [339] H. X. Tang, M. Yan, H. Zhang, S. Z. Li, X. F. Ma, M. Wang, D. R. Yang, *Sens. Actuators B*, 114, 910, 2006.
- [340] S. J. Jung, H. Yanagida, *Sens. Actuators B*, 37, 55, 1996.
- [341] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, R. M. Perks, *Dalton Trans.* 15 2295, 2004.

- [342] O. F. Schirmer, J. Phys.: Condens. Matter 18 R667, 2006.
- [343] A. M. Stoneham, J. Gavartin, A. L. Shluger, A. V. Kimmel, D. M. Ramo, H. M. Ronnow, G. Aeppli, C. Renner, J. Phys.: Condens. Matter 19 255208, 2007.
- [344] X. Nie, S.-H. Wei, S. B. Zhang, Phys. Rev. Lett. 88 066405, 2002.
- [345] X. Nie, S.-H. Wei, S. B. Zhang, Phys. Rev. B 65 075111, 2002.
- [346] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature 389 939, 1997.
- [347] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Sol. Energy 80 272, 2006.
- [348] D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan, G. W. Watson, D. J. Payne, R. G. Egdell, Phys. Rev. B 79 035101, 2009.
- [349] T. Arnold et al., Phys. Rev. B 79 075102, 2009.
- [350] M. N. Huda, Y. Yan, A. Walsh, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, Phys. Rev. B 80 035205, 2009.
- [351] D. O. Scanlon, G. W. Watson, A. Walsh, Chem. Mater. 21 4568, 2009.
- [352] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 73 220, 1998.
- [353] K. G. Godinho, G. W. Watson, A. Walsh, A. Green, J. Harmer, D. J. Payne, R. G. Egdell, J. Mater. Chem. 18 2798, 2008.
- [354] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 51 1010, 1929.
- [355] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond 3rd edn (Ithaca, NY: Cornell University Press), 1960.
- [356] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) 24, 636, 1936.
- [357] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev., B 3, 1338, 1971.
- [358] S. H. Wemple, J. Chem. Phys. 67, 2151, 1977.
- [359] B. Thiel, R. Helbig, J. Cryst. Growth 32, 259, 1976.
- [360] S. F. Reddaway, D. A. Wright, J. Appl. Phys. 17, 697, 1966.
- [361] S. Goldsmith, E. Çetinörgü, R. L. Boxman, Thin Solid Films 517, 5146-5150, 2009.
- [362] A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, T. Makino, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. Wong, Y. Matsumoto, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 77, 2204, 2000.
- [363] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 72, 2466, 1998.
- [364] A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 75, 980, 1999.
- [365] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, Appl. Phys. Lett. 80, 1529, 2002.
- [366] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, Appl. Phys. Lett 84, 5359, 2004.
- [367] K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, F. Yan, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, J. Cryst. Growth

- 251, 623, 2003.
- [368] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa, *Thin Solid Films* 372, 173, 2000.
- [369] S. Krishnamoorthy, A. A. Iliadis, A. Inumpudi, S. Choopun, R. D. Vispute, T. Venkatesan, *Solid-State Electronics* 46, 1633, 2002.
- [370] T. Makino, A. Ohtomo, C. H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Physica E* 21, 671, 2004.
- [371] F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, Y. S. Yu, *J. Appl. Phys.* 95, 4772, 2004.
- [372] D. J. Cohen, K. C. Ruthe, S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* 96, 459, 2004.
- [373] H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* 91, 1993, 2002.
- [374] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1237, 2001.
- [375] Y. R. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, A. B. Corman, H. W. White, J. H. Leem, M. S. Han, Y.-S. Park, C.-J. Youn, W. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 88, 052103, 2006.
- [376] Y. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B.-J. Kim, Y.-S. Park, C.-J. Youn, *Appl. Phys. Lett.* 88, 241108, 2006.
- [377] T. Makino, C. H. Chia, Nguen T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1632, 2000.
- [378] D. W. Ma, Z. Z. Ye, L. L. Chen, *Phys. Status Solidi A* 201, 2929, 2004.
- [379] K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, S. Fujita, S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 514, 2002.
- [380] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, M. Schreck, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3290, 2003.
- [381] O. Vigil, L. Vaillant, F. Cruz, G. Santana, A. Morales-Acevedo, G. Contreras-Puente, *Thin Solid Films*, 361-362, 53, 2000.
- [382] Y.-S. Choi, C.-C. Lee, S. M. Cho, *Thin Solid Films* 289, 153, 1996.
- [383] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351, 1970.
- [384] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009.
- [385] P. D. Johnson, *Phys. Rev.* 94, 845, 1954.
- [386] D. M. Roessler, W. C. Walker, *Phys. Rev.* 159, 733, 1967.
- [387] E. R. Segnit, A. E. Holland, *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 412, 1965.
- [388] I. Takeuchi, W. Yang, K. S. Chang, M. A. Aronova, T. Venkatesan, R. D. Vispute, L. A. Bendersky, *J. Appl. Phys.* 94, 7336, 2003.

- [389] C. Bundesmann, "Phonons and plasmons in ZnO-based alloy and doped ZnO thin films studied by infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering spectroscopy", PhD Thesis, Universität Leipzig (Shaker, Aachen), 2006.
- [390] T. Takagi, H. Tanaka, S. Fujita, S. Fujita, Japanese J. Appl. Phys. 42, L401, 2003.
- [391] A. K. Sharma, J. Narayan, J. F. Muth, C. W. Teng, C. Jin, A. Kvit, R. M. Kolbas, O. Holland, Appl. Phys. Lett. 75, 3327, 1999.
- [392] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G. Takada, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, J. Cryst. Growth 278, 288, 2005.
- [393] C. W. Teng, J. F. Muth, Ü. Özgür, M. J. Bergmann, H. O. Everitt, A. K. Sharma, C. Jin, J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 76, 979, 2000.
- [394] R. Schmidt, B. Rheinlander, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, J. Lenzner, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, A. Rahm, H. C. Semmelhack, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 82, 2260, 2003.
- [395] R. Schmidt-Grund, A. Carstens, B. Rheinländer, D. Spemann, H. Hochmut, M. Lorenz, M. Grundmann, C. M. Herzinger, M. Schubert, J. Appl. Phys. 99, 123701, 2006.
- [396] R. Schmidt-Grund, M. Schubert, B. Rheinländer, D. Fritsch, H. Schmidt, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, C. M. Herzinger, M. Grundmann, Thin Solid Films, 455-456, 2005.
- [397] J. H. Kang, Y. R. Park, K. J. Kim, Solid State Commun. 115, 127, 2000.
- [398] T. D. Kang, H. Lee, W.-I. Park, G.-C. Yib, Thin Solid Films, 455-456, 609, 2004.
- [399] D. Zhao, Y. Liu, D. Shen, Y. Lu, J. Zhang, X. Fan, J. Cryst. Growth 234, 427, 2002.
- [400] J. Chen, W. Z. Shen, N. B. Chen, D. J. Qiu, H. Z. Wu, J. Phys. Condensed Matter, 15, L475, 2003.
- [401] G. J. Exarhos, X.-D. Zhou, Thin Solid Films 515, 7025, 2007.
- [402] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, J. Appl. Phys. 83, 2631, 1998.
- [403] H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigoya, Phys. Status. Solidi A 129, 181, 1992.
- [404] T. Minami, S. Takata, H. Sato, H. Sonohara, J. Vac. Sci. Technol. A 13, 1095, 1995.
- [405] J. D. Perkins, J. A. del Cueto, J. L. Alleman, C. Warmsingh, B. M. Keyes, L. M. Gedvilas, P. A. Parilla, B. To, D. W. Readey, D. S. Ginley, Thin Solid Films 411, 152, 2002.
- [406] D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, and T. J. Coutts, J. Appl. Phys. 92, 310, 2002.
- [407] J. H. Ko, I. H. Kim, D. Kim, K. S. Lee, T. S. Lee, B. Cheong, W. M. Kim, Appl. Surf. Sci. 253, 7398, 2007.
- [408] C.-H. Wang, S.-W. Chen, J.-M. Wu, C.-N. Wei, H.-Y. Bor, Electrochem. Solid-State Lett. 14, P5, 2011.
- [409] Y.-Y. Choi, S. J. Kang, H.-K. Kim, Current Applied Physics 12, S104-S107, 2012.
- [410] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, D. A. Keszler, Appl. Phys. Lett. 86, 013503, 2005.
- [411] W. B. Jackson, R. L. Hoffman, G. S. Herman, Appl. Phys. Lett. 87, 193503, 2005.

- [412] S.-J. Seo, C. G. Choi, Y. H. Hwang, B.-S. Bae, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 035106, 2009.
- [413] J. Heo, S. B. Kim, R. G. Gordon, *Appl. Phys. Lett.* 101, 113507, 2012.
- [414] P. K. Nayak, M. N. Hedhili, D. Cha, H. N. Alshareef, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3587-3590, 2013.
- [415] D. Kovachera, K. Petrov, *Solid State Ionics* 109, 327, 1998.
- [416] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, and H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 12A, 1693, 1994.
- [417] O. Kluth, C. Agashe, J. Hüpkes, J. Müller, and B. Rech, *Third World Conf. Photovolt. Energy Conversion* 2, 1800, 2003.
- [418] D. L. Young, Ph.D. dissertation, Colorado School of Mines, Golden, CO, 2000.
- [419] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* 34, 1502, 1962.
- [420] N. Tagushi, Japan Patent 45-38200, 1962.
- [421] P. J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.* 11(8), 255-257, 1967.
- [422] J. C. Loh, Japan Patent 43-28560, 1967.
- [423] T. Suzuki, T. Yanazaki, H. Yoshioka, M. Hikichi, *J. Mat. Sci.* 23(3), 1106-1111, 1988.
- [424] T. Kobayashi, M. Haruta, H. Samo, M. Nakane, *Sens. Actuators* 13(4), 339-349, 1988.
- [425] J. F. Mcaleer, P. T. Moseley, J. O. W. Noris, D. E. Williams, B. C. Tofield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84(2), 441-457, 1988.
- [426] D. D. Lee, W. T. Chung, *Sensors and Actuators* 20(3), 301-305, 1989.
- [427] Y. Shimizu, Y. Takao, M. Egashira, *J. Electron. Chem. Soc.* 135(10), 2539-2540, 1988.
- [428] X. H. Wu, China Patent 86106681.2, 1986.
- [429] X. H. Wu, China Patent 89108067.8, 1989.
- [430] X. H. Wu, China Patent 88103460.6, 1988.
- [431] Y. Wang, X. Sun, Y. Li, Z. Zhou, X. Wu, *Solid-State Electronics* 44, 2009-2014, 2000.
- [432] X. Li, C. Wang, *RSC Advances* 2, 6150-6154, 2012.
- [433] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Schalkwijk, *Nature Mater.* 4, 366-377, 2005.
- [434] M. K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, M. L. Liu, *Mater. Sci. Eng. R* 72, 203-252, 2011.
- [435] C. M. Park, H. J. Sohn, *Electrochim. Acta* 54, 6367-6373, 2009.
- [436] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *J. Mater. Chem.* 21, 9938-9954, 2011.
- [437] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* 104, 4271-4302, 2004.
- [438] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* 10, 725-763, 1998.
- [439] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* 21, 2664-2680, 2009.
- [440] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15, 783-789, 1980.

- [441] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, J. Electrochem. Soc. 141, L147-L150, 1994.
- [442] L. Yu, H. B. Wu, X. W. Lou, Adv. Mater. 2296-2300, 2013.
- [443] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Nature 407, 496-499, 2000.
- [444] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, Mater. Res. Bull. 15, 561-570, 1980.
- [445] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, J. Maier, Adv. Funct. Mater. 13, 621-625, 2003.
- [446] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacín, Adv. Mater. 22, E170-E192, 2010.
- [447] Y. Yu, L. Gu, A. Dhanabalan, C.-H. Chen, C. Wang, Electrochim. Acta 54, 7227-7230, 2009.
- [448] X. Li, A. Dhanabalan, C. Wang, J. Power Sources 196, 9625-9630, 2011.
- [449] S.-H. Lee, V. Sridhar, J.-H. Jung, K. Karthikeyan, Y.-S. Lee, R. Mukherjee, N. Koratkar, I.-K. Oh, ACS Nano, 4242-4251, 2013.
- [450] P. Lavela, J. L. Tirado, C. Vidal-Abarca, Electrochim. Acta 52, 7986-7995, 2007.
- [451] S. Ren, X. Zhao, R. Chen, M. Fichtner, J. Power Sources, 260, 205-210, 2014.
- [452] N. Wang, H. Xu, L. Chen, X. Gu, J. Yang, Y. Qian, J. Power Sources 247, 163-169, 2014.
- [453] P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, E. Zhecheva, R. Stoyanova, S. Ivanova, J. Phys. Chem. C 111, 14238-14246, 2007.
- [454] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, Solid State Ionics 179, 587-597, 2008.
- [455] Y.-Q. Chu, Z.-W. Fu, Q.-Z. Qin, Electrochim. Acta 49, 4915-4921, 2004.
- [456] Y. NuLi, P. Zhang, Z. Guo, H. Liu, J. Yang, Electrochem. Solid-State Lett. 11, A64-A67, 2008.
- [457] L. Shen, Q. Che, H. Li, X. Zhang, Adv. Funct. Mater. 24, 2630-2637, 2014.
- [458] Y. Zhao, J. X. Li, Y. H. Dingand, L. H. Guan, RSC Adv. 2, 2003-2009, 2012.
- [459] S. J. Han, B. C. Jang, T. Kim, S. M. Oh, T. Hyeon, Adv. Funct. Mater. 15, 1845-1850, 2005.
- [460] X. W. Lou, C. M. Li, L. A. Archer, Adv. Mater. 21, 2536-2539, 2009.
- [461] X. F. Li, X. B. Meng, J. Liu, D. S. Geng, Y. Zhang, M. Banis, Y. L. Li, R. Y. Li, X. L. Sun, M. Cai, M. Verbrugge, Adv. Funct. Mater. 22, 1647-1654, 2012.
- [462] S. J. Ding, D. Y. Luan, F. Y. Chiang Boey, J. S. Chen, X. W. Lou, Chem. Commun. 47, 7155-7157, 2011.
- [463] L. Q. Tao, J. T. Zai, K. X. Wang, Y. H. Wan, H. J. Zhang, C. Yu, Y. L. Xiao, X. F. Qian, RSC Adv. 2, 3410-3415, 2012.
- [464] X. H. Huang, J. P. Tu, B. Zhang, C. Q. Zhang, Y. Li, Y. F. Yuan, H. M. Wu, J. Power Sources 161, 541-544, 2006.
- [465] Y. NuLi, P. Zhang, Z. Guo, D. Wexler, H. Liu, J. Yang, J. Wang, J. Nanosci. Nanotechnol. 9, 1951-1955, 2009.
- [466] X. F. Li, A. Dhanabalan, C. L. Wang, J. Power Sources 196, 9625-9630, 2011.

- [467] S. D. Seo, G. H. Lee, A. H. Lim, K. M. Min, J. C. Kim, H. W. Shim, K. S. Park, D. W. Kim, *RSC Adv.* 2, 3315-3320, 2012.
- [468] X. H. Huang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, J. Y. Xiang, L. Zhang, Y. Zhou, *J. Power Sources* 188, 588-591, 2009.
- [469] X. F. Li, A. Dhanabalan, K. Bechtold, C. L. Wang, *Electrochem. Commun.* 12, 1222-1225, 2010.
- [470] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, F. M. Petrat, *Chem. Commun.* 1566-1568, 2005.
- [471] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* 276, 1395-1397, 1997.
- [472] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *J. Power Sources* 81-82, 383-387, 1999.
- [473] J. Niu, J. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, A107-A110, 2002.
- [474] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, 37, 1972.
- [475] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 991, 2002.
- [476] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38, 253, 2009.
- [477] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* 20, 35-54, 2008.
- [478] B. D. Alexander, P. J. Kulesza, I. Rutkowska, R. Solarzka, J. Augustynski, *J. Mater. Chem.* 18, 2298, 2008.
- [479] N. F. Mott, L. Friedman, *Phil. Mag.* 30, 389-402, 1974.
- [480] A. Walsh, C. R. A. Catlow, *ChemPhysChem* 11, 2341, 2010.
- [481] B. J. Morgan, D. O. Scanlon, G. W. Watson, *J. Mater. Chem.* 19, 5175-5178, 2009.
- [482] B. J. Morgan, G. W. Watson, *Phys. Rev. B* 80, 233102, 2009.
- [483] B. J. Morgan, G. W. Watson, *Surf. Sci.* 601, 5034, 2007.
- [484] S. Na-Phattalung, M. F. Smith, K. Kim, M. H. Du, S. H. Wei, S. B. Zhang, S. Limpijumnong, *Phys. Rev. B* 73, 2006.
- [485] C. L. Olson, J. Nelson, M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B* 110, 9995, 2006.
- [486] C. DiValentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* 97, 166803, 2006.
- [487] D. C. Sayle, C. R. A. Catlow, M. A. Perrin, P. Nortier, *J. Phys. Chem. Solids* 56, 799-805, 1995.
- [488] C. R. A. Catlow, R. James, W. C. Mackrodt, R. F. Stewart, *Phys. Rev. B* 25, 1006, 1082.
- [489] C. DiValentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* 339, 44-56, 2007.
- [490] Y. Gai, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* 102, 036402-036404, 2009.
- [491] W.-J. Yin, S. Chen, J.-H. Yang, X.-G. Gong, Y. Yan, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 96, 221901-221903, 2010.
- [492] G. W. Watson, *J. Chem. Phys.* 114, 758, 2001.
- [493] A. Walsh, G. W. Watson, *Phys. Rev. B* 70, 235114, 2004.

- [494] A. Walsh, G. W. Watson, J. Phys. Chem. B 109, 18868-18875, 2005.
- [495] N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei, N. Kinomura, S. Wada, Materials Research Bulletin 44, 1298-1300, 2009.
- [496] B. Dickens, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1509, 1965.
- [497] E. J. Baran, A. C. Gonzalez-Baro, N. Kumada, N. Kinomura, T. Takei, Y. Yonesaki, J. Alloys Compd. 490, L12-L14, 2010.
- [498] L. A. Burton, A. Walsh, J. Solid State Chem. 196, 157-160, 2012.
- [499] S. Ohara, H. Takizawa, Y. Hayashi, Chem. Lett. 39, 364-365, 2010.
- [500] S. F. Matar, I. Baraille, M. A. Subramanian, Chem. Phys. 355, 1, 43-49, 2009.
- [501] W. D. Parker, J. M. Rondinelli, S. M. Nakhmanson, Phys. Rev. B 84, 245126, 2011.
- [502] T. Fix, S.-L. Sahonta, V. Garcia, J. L. MacManus-Driscoll, M. G. Blamire, Cryst. Growth Des. 11, 1422-1426, 2011.
- [503] M. F. M. Taib, M. K. Yaakob, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, Integrated Ferroelectrics, 142:119-127, 2013.
- [504] J. F. Baumard, E. Tani, J. Chem. Phys. 67, 857, 1977.

A Publikationsliste

2010

MRS Fall Meeting Boston,

M. Becker, A. Polity, D. Feili, P. J. Klar, and B. K. Meyer,

Ion-Beam-Sputtering of ZnO by a modified Radio-Frequency Ion Thruster (RIT), Poster

2011

G. Homm, F. Gather, A. Kronenberger, M. Becker, B. K. Meyer, P. J. Klar,

P. Ziolkowski, A. Müller

Correlation of local and global thermoelectric properties in laterally structured thermoelectric materials,
submitted to the proceedings of ECT 2011, Thessaloniki

DPG Spring Meeting Dresden / Materialforschungstag 2011

M. Becker, A. Polity, D. Feili, P. J. Klar, and B. K. Meyer,

Ion-Beam-Sputtering of ZnO by a modified Radio-Frequency Ion Thruster (RIT), Poster

2012

B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M.
Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning,
Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices,

Phys. Status Solidi B, 1-23 (2012)

<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201248128>

DPG Spring Meeting Berlin

M. Becker, P. Hering, A. Polity, D. Feili, and B. K. Meyer,

Deposition of copper oxide by a modified Radio-Frequency Ion Thruster (RIT) as Ion-Beam-Sputter-Source,
Talk

DPG Spring Meeting Berlin

P. Hering, M. Becker, P. Schurig, and B. K. Meyer,

Thermally Oxidized Copper Thin Films, Poster

MRS Fall Meeting Boston,

M. Becker, P. Hering, A. Polity, D. Feili, and B. K. Meyer,

Deposition of tin oxides by Ion-Beam-Sputtering, Talk

MRS Fall Meeting Boston,

P. Hering, J. Benz, P. J. Klar, D. Reppin, M. Becker, and B. K. Meyer,

Thin Film GaN/Cu₂O Heterojunction Solar Cells, Poster

MRS Fall Meeting Boston,

C. Reindl, Th. Sander, P. J. Klar, C. Heiliger, D. Reppin, A. Seibert, M. Becker, and B. K. Meyer,

Optical and Vibrational Properties of Different Phases of Cu_xO_y, Poster

MRS Fall Meeting Boston,

M. Becker, A. Polity, D. Feili, and B. K. Meyer,

Deposition of tin oxides by Ion-Beam-Sputtering

MRS Proceedings / Volume 1494 / 2013

2013

F. Gather, A. Kronenberger, D. Hartung, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar, and B. K. Meyer

Possibility of enhancing the thermoelectric figure of merit of ZnO by sulfur incorporation,

Appl. Phys. Lett. 103, 082115 (2013)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4819158>

DPG Spring Meeting Regensburg

M. Becker, R. Hamann, A. Polity, D. Feili, and B. K. Meyer,

Properties of tin oxides prepared by Ion-Beam-Sputtering, Poster

DPG Spring Meeting Regensburg

P. Hering, J. Benz, D. Reppin, M. Becker, and B. K. Meyer,

Thin film GaN/Cu₂O heterojunction solar cells, Poster

DPG Spring Meeting Regensburg

Y. Lu, G. Haas, M. Pinnisch, P. Hering, M. Becker, J. Bieber, and B. K. Meyer,

CVD of Epitaxial SnO₂ films grown on c-cut and r-cut Sapphire by SnI₂/O₂ Precursor, Poster

EMRS Spring Meeting Straßburg

M. Becker, R. Hamann, A. Polity, D. Feili, and B. K. Meyer,

Stannic oxide thin film growth via Ion-Beam-Sputtering, Talk

EMRS Spring Meeting Straßburg

M. Becker, R. Hamann, A. Polity, D. Feili, and B. K. Meyer,

Stannic oxide thin film growth via Ion-Beam-Sputtering,

submitted to the proceedings of EMRS 2013, Straßburg

2014

DPG Spring Meeting Dresden

M. Becker, Y. Lu, B. Kramm, A. Polity, and B. K. Meyer

Characteristics of high-quality SnO₂ films deposited on sapphire by IBSD, Talk

DPG Spring Meeting Dresden

Y. Lu, M. Becker, B. Kramm, J. Bieber, J. Jiang, A. Polity, and B. K. Meyer

High-quality SnO₂ thin films grown by chemical vapor deposition, Poster

DPG Spring Meeting Dresden

J. Bieber, E. A. Zolnowski, G. Haas, Y. Lu, B. Kramm, M. Becker, and B. K. Meyer

Growth and characterization of cuprous oxide thin films by chemical vapor deposition, Poster

EMRS Fall Meeting Warschau

M. Becker, Y. Lu, F. Michel, A. Polity, and B. K. Meyer,

High-quality ion beam sputtered SnO₂, Poster

IBMM Leuven

M. Becker, A. Polity, and B. K. Meyer,

Combinatorial ion beam sputter approach by rf-ion thrusters, Poster

MRS Fall Meeting Boston,

M. Becker, Y. Lu, F. Michel, A. Polity, and B. K. Meyer,

Physical properties of p-type tin monoxide films deposited by ion beam sputter deposition, Talk

13th EVC Aveiro

Y. Lu, J. Jiang, M. Becker, B. Kramm, J. Bieber, A. Polity, Y. He and B. K. Meyer

High-quality SnO₂ thin films prepared on c-sapphire by CVD, Poster

2015

M. Becker, A. Polity, P. J. Klar and B. K. Meyer

Synthesis of tin oxides SnO_{2-x} in the entire composition range ($x = 0$ to 1) by ion-beam sputter-deposition, physica status solidi (RRL), 9, 5, 326 (2015)

<http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201510058>

M. K. Dietrich, B. G. Kramm, M. Becker, B. K. Meyer, Angelika Polity and P. J. Klar

Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO₂,

J. Appl. Phys. 117, 185301 (2015)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4919433>

Y. M. Lu, J. Jiang, M. Becker, B. Kramm, L. Chen, A. Polity, Y. B. He, P. J. Klar, B. K. Meyer
Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass,
Vacuum 122, Pt B, 347-352 (2015)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.03.018>

DPG Spring Meeting Berlin
M. Becker, A. Polity, and B. K. Meyer
Multi-beam sputtering approach for creation of material libraries, Poster

DPG Spring Meeting Berlin
F. Michel, B. Kramm, M. Becker, J. Jang, A. Polity, and B. K. Meyer
An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study on intrinsic and nitrogen doped tin oxides, Poster

DPG Spring Meeting Berlin
C. T. Reindl, M. Becker, B. K. Meyer, and P. J. Klar
Angle dependent Raman investigations of the different phases of Sn_xO_y, Talk

2016

DPG Spring Meeting Regensburg
M. Becker, R. Hamann, M. Gies, F. Michel, A. Polity, and M. Eickhoff
Ion beam sputter deposition (IBSD) of cubic MgO and NiO, Talk

DPG Spring Meeting Regensburg
P. Schurig, M. Becker, F. Michel, A. Polity, and M. Eickhoff
Group-IV doping of ion-beam sputtered Ga₂O₃, Poster

DPG Spring Meeting Regensburg
F. Michel, B. Kramm, M. Becker, R. Hamann, A. Polity, D. M. Hofmann, and M. Eickhoff
An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study on NiO/SnO₂ and SnO/SnO₂ heterojunctions, Poster

B Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen herzlichen Dank aussprechen, die diese Arbeit begleitet und gefördert haben.

- Zuallererst möchte ich mich posthum herzlich bei *Prof. Dr. Bruno K. Meyer* für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit am I. Physikalischen Institut der JLU Gießen zu beginnen. Als mein Doktorvater hatte er stets ein offenes Ohr für jedwede Fragen und gab mir zahlreiche Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
- *Prof. Dr. Peter J. Klar* danke ich als Koordinator des Forschungsschwerpunktes für das immerfortwährende Interesse an den Fortschritten dieser Arbeit und für die Übernahme dieser Arbeit. Die nette Art und Weise seiner Betreuung gab mir Motivation und Ehrgeiz, auch in den Zeiten des Umbruchs den Fokus auf die gesteckten Ziele nicht zu verlieren.
- *Prof. Dr. Martin Eickhoff* danke ich für das fortwährende Interesse an den Fortschritten innerhalb der Sputtergruppe und für die Begutachtung dieser Arbeit im Speziellen.
- *PD Dr. Angelika Polity* gilt mein Dank für die aufschlussreichen Diskussionen innerhalb der Sputtergruppe und für das Korrekturlesen dieser Ausarbeitung.
- *Dr. Jürgen Bläsing* aus Magdeburg danke ich für die Vermessung einiger Oxidproben sowie die Beantwortung meiner Fragen zu dort auftretenden Effekten.
- Meinen Kollegen *Daniel Reppin*, *Philipp Schurig*, *Alba Seibert*, *Hannes Giese* und *Christian Kandzia* danke ich für die vielen fruchtbaren Gedankenaustausche im Büro und für die positive Zusammenarbeit während der Ausarbeitung dieser Arbeit. Gerade im Hinblick darauf sei vor allem Philipp Schurig gedankt, der sich immer wieder als Organisator zusätzlicher Alltagsveranstaltungen hervortat, welche den notwendigen Ausgleich zur experimentalphysikalischen Arbeit boten.
- Allen Doktoranden, Diplomanden, Master- und Bachelor-Studierenden des I. Physikalischen Instituts für die angenehme Atmosphäre und Hilfsbereitschaft bei Problemen. Allen möchte ich meinen Dank aussprechen für die angenehme Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen fröhlichen Konferenz- und Workshopbesuche. Arbeitstechnisch danke ich insbesondere *Achim Kronenberger* und *Philipp Hering* für die Messungen am Hall-Aufbau, *Andreas Laufer* für SIMS-Messungen sowie *Fabian Michel* und *Benedikt Kramm* für XPS-Messungen, welche mich im Anfertigen dieser Arbeit ungemein unterstützten. Danke für eure fachliche Kompetenz und freundliche Art. Danke, dass ihr eure Zeit für meine Untersuchungen aufgewendet habt!

Weiterhin möchte ich mich im Besonderen bei einigen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Klar bedanken. Darunter sind an dieser Stelle im Einzelnen *Thomas Sander*, *Florian Kuhl*, *Christian Reindl* zu nennen, welche mir in zahlreichen Diskussionen zu Materialsystemen oder Raman-Spektroskopie Informationen zukommen ließen. Für die

Durchführung einiger Lithographieschritte, welche zur Herstellung der Heterostrukturen sowie einiger Proben für Hall-Effekt-Messungen nötig waren, möchte ich *Julian Benz* danken.

- Im Rahmen meiner Arbeit hatte ich das Vergnügen *Robert Hamann*, *Mario Gies* und *Sebastian Benz* während ihrer Bachelor-Arbeiten, *Johann Eisfeld* während seiner Staatsexamensarbeit sowie einige Halbleiterpraktika/Vertiefungsmodule zu betreuen. Ich danke allen für die gute Zusammenarbeit und die gemeinsam erreichten Ziele, die teilweise Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich speziell bei *Robert Hamann* und *Mario Gies* danken, welche sich als meine Nachfolger am Ionenstrahlaufbau hervortaten und mir dort während der Erstellungsphase dieser Arbeit die ein oder andere Aufgabe abnahmen. Es war mir eine Freude, euch in euren Abschlussarbeiten zu betreuen!

- Den Mitgliedern der AG *Ionentriebwerke* für bereitwillige Hilfe bei ersten Inbetriebnahmen der Ionenquellen und hilfreichen Diskussionen über Betrieb und Ausgestaltung ebendieser.
- Den technischen Mitarbeitern möchte ich meinen Dank für die bereitwillige Hilfestellung bei Problemen mit den verwendeten Apparaturen aussprechen. Im Speziellen seien hier *Norbert Kurmann*, *Karl Laudenbach*, *Udo Bachmann* und *Thomas Wasem* für die Hilfe beim Auf- und Umbau der Ionenstrahl-Sputteranlage gedankt. Ebenso der Elektronik-Werkstatt um *Thomas Nimmerfroh*, sowie der mechanischen Werkstatt unter *Rainer Weiß* für die Herstellung und gegebenenfalls Reparatur aller benötigten Bauteile.
- Für alle im Hintergrund ablaufenden Verwaltungsarbeiten möchte ich *Anja Denhardt* und *Helge Höchsmann* meinen Dank aussprechen.
- Meiner Familie für die immerwährende Unterstützung in allen Lebenslagen. Danke!

Ein Großteil dieser Arbeit wurde im Rahmen des LOEWE-Schwerpunktes RITSAT durchgeführt, welcher vom Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst (HMWK) gefördert wurde.

C Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig 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. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. 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.

Ort und Datum

Martin Becker