

Anwendung und Weiterentwicklung der Ionenstrahlsputterdeposition

Entkopplungsansätze für eine nachhaltige
Dünnschichtabscheidung

I. PHYSIKALISCHES INSTITUT
DER JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT
GIESSEN
DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

DR. RER. NAT.

VORGELEGT VON

SEBASTIAN LEONARD BENZ

GEBOREN IN WETZLAR

Tag der Disputation: 25. August 2025
Gutachter: Prof. Dr. Sangam Chatterjee
Prof. Dr. Peter J. Klar

ABSTRACT

There are numerous established solutions for the storage, saving, transport, and use of energy, in which functional thin films often play a central role. However, many of these technologies are based on fossil fuels or the use of critical materials. This work therefore focuses on ion beam sputter deposition in the context of substitute materials for sustainable energy technologies. This method for depositing functional thin films was initially used to synthesize novel heterostructures and, with the aid of X-ray photoelectron spectroscopy, to investigate their suitability for so-called all-oxide diodes. The band discontinuities of the generated pn-junctions were determined and compared with each other. Since only metal oxides are used, the all-oxide approach promises the use of readily available, sustainable materials. In addition, ion beam sputter deposition was used to deposit the metal alloy NiCr8020 with a low temperature coefficient. This alloy is used in components for precise current measurement over wide temperature ranges – for example, in battery systems for electric mobility. It was shown that the temperature coefficient can be effectively controlled by modulating the process parameters during ion beam sputter deposition. The ion beam sputter deposition itself was then optimized. The aim was to increase the deposition rate through targeted modifications to the growth apparatus without impairing the coating quality. For this purpose, metal oxide layers were deposited and comprehensively characterized using X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, ellipsometry, X-ray diffraction and reflectometry. It was shown that both, the deposition rate and the layer quality can be significantly improved by spatially decoupling the inert and reactive gases. Finally, the growth processes were analyzed *in-situ* using optical emission spectroscopy. Using a collisional radiative model, the local density of atomic oxygen could be quantified for different reactive gas inlet positions. The investigations led to a deeper understanding of the process and allowed the development of a simplified, low-cost spectrometer. This makes it possible to monitor the growth process efficiently and avoid rejects through timely termination.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Speicherung, Einsparung, den Transport und die Nutzung von Energie existieren zahlreiche etablierte Lösungen, bei denen funktionale Dünnschichten häufig eine zentrale Rolle spielen. Viele dieser Technologien beruhen jedoch auf fossilen Energieträgern oder dem Einsatz kritischer Materialien. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher der Ionenstrahlputterdeposition im Kontext von Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien. Diese Methode zur Abscheidung funktionaler Dünnschichten wurde zunächst dafür genutzt, neuartige Heterostrukturen zu synthetisieren. Mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden diese Heterostrukturen hinsichtlich ihrer Eignung für sogenannte All-Oxide-Dioden untersucht. Dabei wurden die Banddiskontinuitäten der erzeugten pn-Übergänge bestimmt und miteinander verglichen. Da ausschließlich Metalloxide verwendet werden, verspricht der All-Oxide-Ansatz den Einsatz leicht verfügbarer, nachhaltiger Materialien. Darüber hinaus wurde die Ionenstrahlputterdeposition eingesetzt, um die Metalllegierung NiCr8020 mit niedrigem Temperaturkoeffizienten abzuscheiden. Diese Legierung findet Anwendung in Bauteilen zur präzisen Strommessung über große Temperaturbereiche – etwa in Batteriesystemen für die Elektromobilität. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Temperaturkoeffizient durch Modulation der Prozessparameter bei der Ionenstrahlputterdeposition effektiv kontrollieren lässt. Im weiteren Verlauf wurde die Ionenstrahlputterdeposition selbst optimiert. Ziel war es, durch gezielte Modifikationen des Wachstumsapparats, die Abscheiderate zu erhöhen, ohne die Schichtqualität zu beeinträchtigen. Hierzu wurden Metalloxidschichten abgeschieden und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Ellipsometrie, Röntgenbeugung und -reflektometrie umfassend charakterisiert. Es zeigte sich, dass durch die räumliche Entkopplung von Inert- und Reaktivgas sowohl die Depositionsrate als auch die Schichtqualität signifikant verbessert werden konnten. Abschließend wurden die Wachstumsprozesse *in-situ* mittels optischer Emissionsspektroskopie analysiert. Unter Anwendung eines *collisional radiative models* konnte die lokale Dichte atomaren Sauerstoffs für verschiedene Reaktivgaseinlasspositionen quantifiziert werden. Die Untersuchungen führten zu einem tieferen Verständnis des Prozesses und erlaubten die Entwicklung eines vereinfachten, kostengünstigen Spektrometers. Dieses ermöglicht es, den Wachstumsprozess effizient zu überwachen und Ausschuss durch rechtzeitigen Abbruch zu vermeiden.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	11
2.1	Sputterdeposition	12
2.1.1	Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen	12
2.1.2	Abscheidung von Metalllegierungen	20
2.1.3	Abscheidung von Metalloxiden	22
2.1.4	MetaMode TM -Sputtering	23
2.1.5	Ionenstrahl-sputterdeposition in Konkurrenz zu anderen Methoden	26
2.2	Materialbasis	31
2.2.1	Kupferoxide	31
2.2.2	Gallium-Sesquioxid	33
2.2.3	Nickeloxid	36
2.2.4	Isaohm [®] und vergleichbare Legierungen	37
2.3	Halbleiter-Heterostrukturen	39
2.4	Prozessdiagnostik	42
2.4.1	Maschinenunabhängige Diagnostik mittels Optischer Emissions- spektroskopie	44
2.5	Analytische Methoden	50
2.5.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	50
2.5.2	Röntgenbeugung und Röntgenreflektrometrie	57
2.5.3	Ellipsometrie	60
2.5.4	Ramanspektroskopie	63
2.5.5	Van-der-Pauw-Messungen	66
2.5.6	Weitere Charakterisierungsmethoden	69
3	EXPERIMENTELLE UMSETZUNG	73
3.1	Technische Details der Ionenstrahl-sputterdeposition	75
3.2	Entkopplung der Abscheideprozesse	77
3.3	Entkopplung der Legierungsmetalle	79
3.4	Entkopplung der Gaseinlässe I/II	83
3.5	Röntgenbeugungs- und Röntgenreflektometrieexperimente	87

4	ENTKOPPLUNG DER ABSCHIEDEPROZESSE – UNTERSUCHUNGEN AN HETEROSTRUKTUREN	89
4.1	Untersuchung der Einzelmaterialien	90
4.2	Charakterisierung der Heterostrukturen	93
4.3	Aussagekraft der ermittelten Bandanpassungen und virtuelle Bandanpassungen	98
4.4	Schlussfolgerung	100
5	ENTKOPPLUNG DER LEGIERUNGSMETALLE – ABSCHIEDUNG VON NiCr8020-FILMEN	103
5.1	Untersuchung an Referenzmaterial	104
5.2	Ergebnisse und Diskussion	109
5.3	Ausblick: Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften	112
5.4	Schlussfolgerung	120
6	ENTKOPPLUNG DER GASEINLÄSSE I – UNTERSUCHUNGEN DER DÜNNEN SCHICHTEN	123
6.1	Untersuchung der kristallinen Eigenschaften und der Komposition	124
6.2	Untersuchung der Oberflächen	131
6.3	Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke	135
6.4	Schlussfolgerung	140
7	ENTKOPPLUNG DER GASEINLÄSSE II – UNTERSUCHUNGEN DES PLASMAS	143
7.1	Analyse der Spektren	144
7.2	Ergebnisse der Analyse mittels Collisional Radiative Model	147
7.3	Ausblick: Entwicklung eines günstigen Spektrometers	150
7.4	Schlussfolgerung	155
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	159
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	165
	TABELLENVERZEICHNIS	171
	LITERATURVERZEICHNIS	173
	PUBLIKATIONSLISTE	195
	ERKLÄRUNG	197

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy – dt. Rasterkraftmikroskopie
ALD	Atomic Layer Deposition – dt. Atomlagenabscheidung
ASML	Advanced Semiconductor Materials Lithography
CCD	charge-coupled device – dt. ladungsgekoppeltes Bauteil
CPU	central processing unit – dt. Zentrale Verarbeitungseinheit
CVD	Chemical Vapour Deposition – dt. chemische Gasphasenabscheidung
DC	Direct current – dt. Gleichstrom
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FWHM	Full Width at Half Maximum - dt. Halbwertsbreite
IBSD	Ion Beam Sputtering Deposition – dt. Ionenstrahlsputterdeposition
LBO	Leitungsbandoffset
LED	Light emitting Diode – dt. Leuchtdiode
MBE	Molecular-beam Epitaxy – dt. Molekularstrahlepitaxie
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapour Deposition – dt. metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
NIST	National Institute of Standards and Technology
OES	Optische Emissions-Spektroskopie
PDF	Powder Diffraction File – dt. Pulverbeugungsdatei
PLD	Pulsed Laser Deposition – dt. Laserstrahlverdampfen
PVD	Physical Vapour Deposition – dt. physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radiofrequenz
RIM	RF-Ion source for Material processing – dt. Radiofrequenzionenquelle für Materialbearbeitung
RIT	Radio frequency Ion Thruster – dt. Radiofrequenzionentriebwerk

RSF	Relativer Sensitivitätsfaktor
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
ToF	Time of Flight – dt. Flugzeit
VBM	Valenzbandmaximum
VBO	Valenzbandoffset
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – dt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray Diffraction – dt. Röntgenbeugung
XRR	X-ray Reflection – dt. Röntgenreflektometrie

Danksagung

Obwohl es sich bei diesem Dokument um *meine* Doktorarbeit handelt, ist es letztlich so, dass es kaum möglich wäre, ein solches Promotionsvorhaben ohne die Unterstützung anderer Personen durchzuführen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich:

Prof. Sangam Chatterjee für die Betreuung dieser Promotion. Vielen Dank für die großen Freiheiten und das damit einhergehende Vertrauen in meine wissenschaftliche Arbeit.

Prof. Peter J. Klar für seine wichtige Rolle als zweiter Betreuer dieser Promotion. Weiterhin für die zahlreichen Gelegenheiten mich an Themen seiner Arbeitsgruppe zu beteiligen und meinen Wissensschatz in Richtung XPS immer weiter zu vergrößern.

Prof. Jürgen Janek für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe nach meiner Zeit am I. Physikalischen Institut. Darüber hinaus für die großzügige Unterstützung und die vielen spannenden Gelegenheiten *im Thema* arbeiten zu können.

Prof. Marcus Rohnke für das gute Miteinander im Forschungsalltag sowie die kurzfristige Bereitschaft, Teil der Prüfungskommission zu sein.

Dr. Martin Becker für die liebevolle Betreuung meiner Arbeit, die ständigen Impulse, die alltäglichen Diskussionen über physikalische und nicht-physikalische Themen sowie für die Betreuung während der Bachelorthesis, der Vertiefungsphase und der Masterthesis.

Dr. Angelika Polity und Prof. Dr. Detlev Hofmann für die freundliche Aufnahme ins Institut, jeden guten Ratschlag und die immerwährende Unterstützung während meiner Zeit am Institut.

Dr. Joachim Sann und Dr. Fabian Michel für die ersten gemeinsamen XPS-Messungen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit sowie Dr. Felix Walther, Dr. Luise Rieger und Dr. Yannik Morrison für die Instandhaltung, Weiterentwicklung und Betreuung des XPS-Instruments.

Philip Riedl und Dr. Florian Dobener für die Implementierung des Plasma-Modells, dessen Pflege und die gemeinsamen OES-Messungen an der IBSD.

Carsten Voget-Grothe und Dr. Mario Zscherp für den Aufbau und die Pflege des Hall-Messstands und die immerwährende Bereitschaft meine Detailfragen und Verbesserungsvorschläge zu beantworten und einzupflegen.

Maximilian von Roeder für die kurzfristigen Raman-Messungen.

Isabell Müller für die tatkräftige Unterstützung bei den AFM-Messungen als wissenschaftliche Hilfskraft.

Mark Melvin Pradja für die Fleißarbeit im Rahmen seines Vertiefungsmoduls, das ich betreuen durfte, die Wachstumsraten der verschiedenen Legierungselemente zu bestimmen.

Dr. Philip Klement und Daniel Anders für die Unterstützung bei der Entwicklung des kostengünstigen Spektrometers.

Den Doktoranden und Studenten am IPI und insbesondere denjenigen in der AG Spektroskopie und Optik sowie der Sputtergruppe. Besonders möchte ich mich für die schöne gemeinsame Zeit bei Dr. Mario Gies, Dr. Janis K. Eckhardt und Dr. Nils Neugebauer bedanken.

Thomas Nimmerfroh, Björn Bellof und Felix Herzberger, die mit ihren Auszubildenden in der Elektronik-Werkstatt jede meiner Fragestellungen und Kleinaufträgen umgehend, umfassend und stets zu meiner Zufriedenheit bearbeitet haben.

Roger Burger, der mit seiner feinmechanischen Werkstatt diverse Kleinteile zeitnah gefertigt hat, die entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Thomas Wasem und Christian Schinz für die ersten Pläne und die Fertigstellung der technischen Zeichnungen für den kipp- und rotierbaren Targethalter.

Anja Dehnhardt und Daniela Musaeus für die hervorragende Verwaltungsarbeit am Institut.

Lin Ju, Udo Bachmann, Reinhard Rüdiger und nicht zuletzt Johann Rudel, die stets ihr Fachwissen als technische Mitarbeiter unter Beweis gestellt haben.

Elisa Monte für die professionelle Illustration des IBSD-Setups.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für das Bereitstellen der Finanzierung dieser Arbeit und einiger spannender Workshops, an denen ich teilnehmen durfte.

Frederik Otto für die vielen gemeinsamen Stunden mit Übungszetteln während des Studiums und während verschiedenster Experimente.

Alena und meiner Familie, auf die ich immer zählen kann, die mir mein Studium der Physik ermöglicht und meine Studien im Rahmen der Promotion begleitet haben.

1

Einleitung

DIE KLIMAKRISE IST EINE DER GRÖSSTEN HERAUSFORDERUNGEN UNSERER ZEIT. Wenn der Ausstoß von Treibhausgasen nicht rechtzeitig begrenzt wird, steht ein Leben, wie wir es heute kennen, infrage¹⁻³. Um die Klimakrise abzuwenden oder zumindest ihre Folgen abzumildern, werden Maßnahmen ergriffen. So plant Deutschland im Rahmen der Energiewende, die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 65 % im Vergleich zu 1990 zu senken⁴. Ein Beispiel für Fortschritte in diesem Bereich sind die gestiegenen Verkaufs-

zahlen von Elektroautos – ein Trend, der weltweit anhält und sich nicht abzuschwächen scheint^{5,6}.

In anderen Bereichen, die weniger im Blickfeld der Öffentlichkeit stehen, werden ebenfalls bedeutsame Fortschritte erzielt, etwa durch die Entwicklung funktionaler Dünnschichten. So tragen diese Schichten dazu bei, energieeffiziente Technologien wie „Smart windows“ zu entwickeln – beschichtete Fenster, die zur Einsparung von Heiz- und Kühlenergie beitragen. In Wohngebäuden geht etwa zwei Drittel der eingesetzten Energie für die Klimatisierung verloren; durch intelligente Beschichtungen könnte diese Energie effizienter genutzt werden⁷. Auch im Bereich der Solarenergie werden durch kontinuierliche Fortschritte in der Dünnschichttechnologie Rekorde erreicht, wie die Übersicht des National Renewable Energy Laboratory (NREL) belegt⁸. Darüber hinaus kommen in Batterien für hohe Leistungsdichten ebenfalls Dünnschichten zum Einsatz, die zu einer verbesserten Haltbarkeit beitragen^{9,10}.

Dünne Schichten begegnen uns außerdem in vielen Lebensbereichen und erfüllen eine Vielzahl von Funktionen. Sie schützen Oberflächen, machen sie wasserabweisend^{11,12} oder sorgen für blendfreie Oberflächen bei Brillen und Kameraobjektiven¹³. Auf Touchscreens ermöglichen sie die Leitfähigkeit und damit die Berührungserkennung¹⁴ und als pn-Übergänge in LEDs sorgen sie für eine energieeffiziente Beleuchtung^{15,16}. In der Mikroelektronik spielen sie eine wesentliche Rolle, da sie die feinen Leiterbahnen der CPUs elektrisch isolieren^{17,18}. Die Vielfalt und Bedeutung dieser Anwendungen machen Dünnschichten zu einem essenziellen Bestandteil moderner Technologien. So vielfältig wie die Anwendungsszenarien für dünne Schichten sind, so vielfältig sind auch die Materialklassen und Elemente, die eingesetzt werden.

Vor dem Hintergrund knapper werdender Ressourcen und gesteigerter Anforderungen an die Nachhaltigkeit ist auch der Herstellungsprozess von Dünnschichten selbst ein wichtiger Aspekt. In der Europäischen Union gilt eine regelmäßig aktualisierte Liste

„kritischer Rohstoffe“ – Materialien, deren Versorgung angesichts wirtschaftlicher Bedeutung und mangelhafter Substitutionsmöglichkeiten besonders gefährdet ist¹⁹. Bei der Entwicklung neuer Technologien muss also sichergestellt werden, dass diese sowohl material- als auch energieeffizient sind, um eine nachhaltige Anwendung zu gewährleisten.

Angesichts der Vielfalt existieren verschiedene Verfahren zur Abscheidung von Dünnschichten, die physikalische, chemische und lösungsbasierte Methoden umfassen. Die Ionenstrahlputterdeposition, eine physikalische Gasphasenabscheidung im Hochvakuum, gehört zur gleichen Gruppe wie konventionelles RF- und DC-Sputtern^{20–24}. Ein zentraler Unterschied liegt jedoch darin, dass die Ionenstrahlputterdeposition Target, Substrat und Plasma räumlich voneinander entkoppelt. Dadurch wird ein Temperatureintrag ins Substrat vermieden, sodass sich diese Methode auch für temperaturempfindliche Substrate wie Polymere eignet. Durch die hohen Energien der Sekundärteilchen erzeugt die Ionenstrahlputterdeposition sehr dichte und homogene Schichten. So ist es möglich, extrem dünne geschlossene Schichten abzuscheiden, bei denen bereits eine sehr geringe Schichtdicke ausreicht, um die Funktion zu erfüllen. Darüber hinaus ermöglicht die räumliche Entkopplung der Prozesse eine sehr einfache Modifikation und Untersuchung der Methode. Während es mit typischen Laborsystemen möglich ist, Substrate im Quadratzentimetermaßstab zu beschichten, konnte in der Literatur gezeigt werden, dass es mittels der Ionenstrahlputterdeposition möglich ist, dünne Schichten auch in großen Formaten mit über 30 cm Durchmesser zu beschichten²⁵. Dies ist insofern wichtig, dass industriell etablierte Halbleiterprozesse typischerweise auf Substratgrößen von 30 cm Wafern optimiert sind.

Im Bereich der Solarzellen bestehen nach wie vor Verbesserungspotenziale. In den gegenwärtig auf dem Markt erhältlichen Photovoltaikmodulen findet vorwiegend Silizium, ein indirekter Halbleiter, Anwendung. Die in der wissenschaftlichen Literatur erörterten

Materialien, welche Rekorderffizienzen erreichen, sind einerseits auf kostspielige Materialkombinationen angewiesen. Andererseits sind bei der Verwendung von kostengünstigen Perovskiten Probleme mit der Langzeitstabilität unter Lichteinfall zu beobachten. Die Kupferoxide Cuprit (Cu_2O) und Tenorit (CuO) sind häufig vorkommende, günstige, leicht verfügbare Verbindungen und unter Berücksichtigung der im Shockley-Queisser-Limit formulierten Einschränkungen, gute Kandidaten für absorbierendes Material in photovoltaischen Zellen²⁶. Sie können leicht mittels RF-Sputtern hergestellt werden. Beide Materialien sind intrinsisch p-Typ-Halbleiter, die in ihrer Leitfähigkeit moduliert und in einen semi-isolierenden Zustand kompensiert werden können²⁷⁻²⁹. Die Kombination mit einem n-Typ-Halbleiter als Fensterschicht ist daher zwingend erforderlich, um eine photovoltaische Zelle zu bilden. Die verschiedenen Gallium-Sesquioxid-Phasen sind ideale Kandidatenmaterialien, da sie intrinsisch n-Typ-Halbleiter sind und ihre besonders großen Bandlückenenergien für den Einsatz in einer photovoltaischen Diode in Absorber-Fenster-Geometrie geeignet sind^{30,31}. Hier kommt die Ionenstrahlsputterdeposition ins Spiel. Es konnte in Vorarbeiten³² gezeigt werden, dass die Stärken der Ionenstrahlsputterdeposition zum Tragen kommen, da es möglich ist mit ihr, neben der thermodynamisch stabilen Phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, auch die metastabile Phase $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu synthetisieren. Allerdings ist für den Wirkungsgrad der Solarzelle die entscheidende Bandanpassung dieser komplexen Heteroübergänge bisher unklar. Es gibt theoretische Studien zur Bestimmung der Bandausrichtung von Heteroübergängen, die vielversprechende Eigenschaften für das $\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Interface voraussagen³³. Eine experimentelle Bestätigung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie steht jedoch aus. Die Bandanpassung wird auch als Bandversatz oder Band-Offset bezeichnet. Es ist bemerkenswert, dass ein sehr geringer Leitungsbandversatz dem günstigsten Fall einer solchen Anordnung entspricht.

In Kapitel 4 soll das Potenzial der Ionenstrahlsputterdeposition für die Synthese neu-

artiger Heterostrukturen mit sehr dünner Fensterschicht demonstriert werden. Um die Bandanpassung systematisch zu untersuchen, wird hier eine Reihe von vier verschiedenen Heterostrukturen synthetisiert und untersucht. Es handelt sich um nominell undotierte Kupferoxid/Galliumoxid-Heterostrukturen, im Einzelnen $\text{CuO}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und $\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, um ihre Bandversätze zu bestimmen und die für photovoltaische Anwendungen am besten geeignete Materialkombination zu ermitteln. Die Valenzbandoffsets (VBO) werden durch XPS unter Anwendung der von Kraut und Waldrop³⁴ eingeführten Methode bestimmt. Der Leitungsbandoffset (LBO) wird dann unter Berücksichtigung der optischen Bandlücke aus der optischen Absorptionsspektroskopie abgeleitet, wobei die Bandlückenenergien nach der Methode von Tauc³⁵ extrahiert werden.

Einen wichtigen Baustein für die Energiewende sind sogenannte Strommesswiderstände (englisch *Shunts*). Elektrische Widerstände variieren in den meisten Materialien signifikant mit der Temperatur, was bei wechselnden Umweltbedingungen zu unerwünschten Effekten führen kann. Für Strommessungen an Präzisionswiderständen oder Widerstandsthermometern ist ein über einen großen Temperaturbereich stabiler Widerstand unerlässlich. In der Anwendung finden sich Legierungen wie Manganin[®], Konstantan[®], Isaohm[®] und die verwandte Legierung NiCr8020. Diese Legierungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie über einen weiten Temperaturbereich einen nahezu identischen, wohldefinierten elektrischen Widerstand aufweisen. Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die entsprechenden Temperaturkoeffizienten im ppm/K-Bereich liegen. Typischerweise erfolgt die Fabrikation dieser Bauteile als Ingots und die anschließende Transformation in die gewünschte Dimension durch Walzen beziehungsweise Drahtziehen, um den angestrebten Widerstand zu erreichen. Bei dem Bestreben, relativ hohe Widerstände ($> 10 \text{ Ohm}$) zu erzielen, stoßen diese etablierten Methoden jedoch an ihre Grenzen. In der aktuellen technologischen Entwicklung steht die Realisierung platzspa-

render und leistungsfähiger Geräte im Vordergrund. Die Abscheidung solcher Materialien in dünnen Schichten ermöglicht die Integration von Widerständen, Kontakten oder Sensoren in mikroelektronische Schaltungen. Die genannten Materialien sind mit hohen Kosten verbunden, weshalb es von Vorteil ist, nur minimale Mengen zu verwenden. Die Abscheidung in Form dünner Schichten ermöglicht eine signifikante Reduktion des Materialverbrauchs bei gleichbleibender Funktionalität. Diese Vorgehensweise ist nicht nur kostenwirksam, sondern auch nachhaltig, da sie die Nutzung von Ressourcen reduziert. Die Wahl flexibler Substrate ermöglicht die Realisierung kompakter Geräte wie Wearables oder tragbarer Sensoren.

In Kapitel 5 wird daher ein in der Sputtertechnologie etabliertes Verfahren eingesetzt, um die Abscheidung entsprechender Widerstands-Dünnschichten zu erproben. Bisher war es am Standort nicht möglich, Metalllegierungen mittels Ionenstrahlputterdeposition reproduzierbar abzuscheiden. Um dieses Ziel zu erreichen, wird eine bestehende Anlage modifiziert. Konkret wird die Abscheidung von NiCr8020-Dünnschichten und deren Dotierung mit Sauerstoff demonstriert. Die Dünnschichten werden hinsichtlich ihrer Komposition und ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Mithilfe eines segmentierten Targets, das mit einem Ionenstrahl zerstäubt wird, kann die gewünschte Zusammensetzung erreicht werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die gezielte Zugabe von O_2 in das Arbeitsgas der Temperaturkoeffizient kontrolliert und variiert werden kann.

Eine große Hürde bei der Einführung eines neuen Geräts ist seine Akzeptanz bei der Zielgruppe. Neben der Leistung des Geräts beeinflussen auch Aspekte der Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit der Technologie die Entscheidung, ob ein neues Gerät gekauft wird oder nicht^{36,37}. Wenn eine neue Technologie umweltschädlich ist, wird sie etablierte Lösungen wahrscheinlich nicht allein aufgrund der besseren Leistung ersetzen. Nachhaltigkeit bei der Herstellung neuartiger Bauelemente ist daher von größ-

ter Bedeutung. Dazu ist eine glaubwürdige Bewertung der Umweltauswirkungen des Herstellungsprozesses erforderlich. Lebenszyklusanalysen des Ressourcenverbrauchs von Technologien in Bezug auf Energieverbrauch, CO₂-Fußabdruck und Materialien liefern quantitative Parameter für die Entscheidungsfindung^{38,39}. Im Falle von nachhaltigen Energietechnologien, wie Photovoltaikmodulen, beschreibt die Energierücklaufzeit den Zeitraum, in dem ein Modul in Betrieb sein und Sonnenenergie in elektrische Energie umwandeln muss, um die Energie zurückzugewinnen, die für die Herstellung des Moduls benötigt wurde. Die Energierücklaufzeit ist somit ein quantitatives Maß, das im Entscheidungsprozess hilft⁴⁰. Zur Verringerung der Energierücklaufzeit einer Technologie oder zur Verbesserung der Nachhaltigkeitsbewertung eines Geräts, müssen alle Phasen seines Lebenszyklus und seiner Nutzung optimiert werden.

Prozesse zur Dünnschichtabscheidung spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Bauelementen und stehen somit an der Wiege des Lebenszyklus der meisten modernen Bauelemente^{41,42}. Beispielsweise sind Dünnschichten das aktive Material in groß angelegten, nachhaltigen Energietechnologien wie intelligenten Fenstern und Solarzellen ebenso wie in mikroskopisch kleinen Halbleiterbauelementen^{43–48}. Für die Abscheidung von Dünnschichten werden verschiedene Technologien eingesetzt, darunter die physikalische Gasphasenabscheidung und die chemische Gasphasenabscheidung. Diesen Verfahren ist gemein, dass sie unter Vakuumbedingungen arbeiten und häufig eine Substratheizung erforderlich ist, um die Kristallisation der abgeschiedenen Dünnschichten zu gewährleisten. Beide Anforderungen tragen zum Energieverbrauch des Dünnschichtwachstumsverfahrens bei. Demnach ist auch die Produktionszeit, die eng mit der Depositionsrates zusammenhängt, in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung. Die Herausforderung bei der Weiterentwicklung von Wachstumsapparaten im Hinblick auf eine bessere Energieeffizienz und damit eine kürzere Energierücklaufzeit der hergestellten Bauelemente besteht darin, die Qualität der abgeschiedenen Dünnschichten zu ver-

bessern oder zumindest zu erhalten. So kann beispielsweise ein kleineres/günstigeres Vakuumsystem zu einem höheren Gehalt an Verunreinigungen in der Hochvakuumatmosphäre führen und damit die Qualität der Dünnschichten beeinträchtigen. Ebenso kann eine Verringerung der Heizleistung für das Substrat die Temperatur des Substrats senken und zu einer geringeren Kristallinität und damit zu einer schlechteren Qualität der abgeschiedenen Schicht führen. Außerdem ist eine Erhöhung der Depositionsrate oft nicht mit einer besseren Qualität der Dünnschicht vereinbar.

Zum besseren Verständnis und zur gezielten Weiterentwicklung der Ionenstrahlputterdeposition wird in den Kapiteln 6 und 7 das Ni-O-System im Rahmen einer Fallstudie eingehend untersucht. Ein ursprünglich für konventionelle Sputterverfahren entwickelter Ansatz, das sogenannte *MetamodeTM-Sputtering*, wird hierbei erstmals auf die Ionenstrahlputterdeposition übertragen und systematisch adaptiert. Für die klassische Sputterdeposition konnte bereits gezeigt werden, dass eine räumliche Trennung zwischen Inert- und Reaktivgas zu einer signifikanten Erhöhung der Abscheiderate führt. In dieser Arbeit werden diese Konzepte nun erstmals auf das Ionenstrahlputterverfahren angewendet und unter kontrollierten Bedingungen evaluiert. Die im Rahmen dieser Untersuchungen abgeschiedenen Schichten, bei denen die Einlassposition des Reaktivgases gezielt variiert wurde, werden in Kapitel 6 hinsichtlich ihrer Festkörpereigenschaften sowie -qualität umfassend analysiert. Durch diese *ex-situ* Analytik kann sichergestellt werden, dass die gesteigerte Depositionsrate nicht zulasten der Schichtqualität geht. Anschließend erfolgt in Kapitel 7 eine detaillierte Untersuchung des Plasmas während des Sputterprozesses an verschiedenen Positionen der Apparatur. Der Prozess selbst wird dabei auf atomarer Ebene mittels optischer Emissionsspektroskopie analysiert. Diese *in-situ*-Untersuchungen ermöglichen ein vertieftes Verständnis der Auswirkungen, die sich aus den vorgenommenen Apparatemodifikationen ergeben. Abschließend wird ein kostengünstiges Spektrometersystem vorgeschlagen, das es erlaubt, dieses leistungsfähige

ge Analysewerkzeug auch einem breiteren Anwenderkreis zugänglich zu machen.

Im Anschluss an die vorangehende Einleitung wird ein Grundlagenkapitel präsentiert, das die physikalischen Zusammenhänge beleuchtet und die Materialbasis weiter diskutiert. Ebenso werden die verwendeten analytischen Methoden dargelegt. Darauf aufbauend wird in einem weiteren Kapitel die experimentelle Umsetzung der Untersuchungen beschrieben. Im weiteren Verlauf werden die bereits erwähnten Kapitel präsentiert. Abschließend wird eine Zusammenfassung und ein Fazit formuliert.

2

Grundlagen

Wie bereits dargelegt, existiert eine Vielzahl von Methoden zur Abscheidung dünner Schichten. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Ionenstrahlsputterdeposition, deren Anwendung und Weiterentwicklung im Mittelpunkt der Untersuchung steht. Ergänzend dazu werden einzelne Schichten auch mittels konventioneller RF-Sputterdeposition hergestellt. Ausgehend von den Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen werden die physikalischen Grundlagen diskutiert. In der Folge werden Effekte und Herausforderungen erörtert, die für sämtliche Sputterverfahren von Relevanz sind.

Darüber hinaus werden die verwendeten Materialien und Grundlagen der Prozessdiagnostik erörtert. Abschließend werden die eingesetzten analytischen Methoden präsentiert.

2.1 SPUTTERDEPOSITION

2.1.1 IONEN-FESTKÖRPER-WECHSELWIRKUNGEN

Zur methodischen Einordnung der Ionenstrahlputterdeposition sollen zunächst die auftretenden Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen diskutiert werden. Dabei wird deutlich, dass sich die Ionenstrahlputterdeposition in eine Reihe verwandter Methoden einreihet, bei denen es zur Zerstäubung (engl. *Sputtering*) kommt. Je nachdem, mit welchem Ziel diese Ionenstrahl-Festkörper-Wechselwirkung ausgenutzt wird, wird beispielsweise von Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), Ionenstrahlätzen oder Ionenstrahlputterdeposition gesprochen. Der gemeinsame Nenner dieser Methoden besteht darin, dass ausgenutzt wird, dass durch die Einwirkung eines Primärionenstrahls Material aus dem beschossenen Target beziehungsweise der Probe emittiert wird. Damit eine Festkörperprobe mit einem Ionenstrahl zerstäubt werden kann, also der Sputtereffekt eintritt, ist es entscheidend, die Energie der Teilchen im Ionenstrahl kontrollieren zu können. In Bezug auf die Wechselwirkung von Ionenstrahlen mit Materie werden fünf Fälle unterschieden. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Energiebereiche überlappen und von der Wahl des Projektils sowie des Targetmaterials abhängig sind. Die Mechanismen lassen sich in folgende Kategorien einteilen:

1. Bei sehr niedrigen Energien ($\approx 0,1 \text{ eV}$) findet eine Aktivierung der Oberfläche statt. Die Oberfläche wird in ihrer chemischen Reaktivität beeinflusst. Außerdem können überschüssige negative Ladungen neutralisiert werden⁴⁹.
2. Bei Ionenenergien um 10 eV kann der Ionenstrahl zur Förderung der Desorption

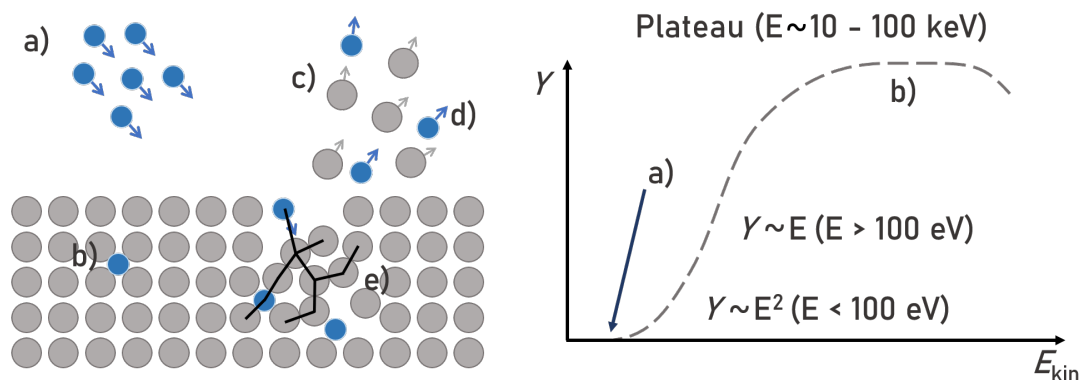


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Teilprozesse, die während des Sputterprozesses stattfinden mit a) gerichtetem Primärionenstrahl, b) implantiertem Primärion, c) zerstäubtem Targetmaterial, d) gestreuten Primärionen, e) Kollisionenkaskade (links). Schematische Abhängigkeit der Sputterausbeute Y von der kinetischen Energie der Primärionen E_{kin} (rechts). Mit a) ist der Sputterthreshold markiert. Mit b) wird das Plateau markiert.

eingesetzt werden. Adsorbate können so effektiv von der Oberfläche des Targets gelöst werden, ohne die Probe zu beschädigen⁵⁰.

3. Ionenstrahlen mit Energien um 100 eV dienen der Materialabscheidung direkt aus der Ionenquelle, also ohne Sputterprozess. Dabei wird das in der Quelle ionisierte Material abgeschieden^{51,52}.
4. Ebenfalls um 100 eV liegt der sogenannte Sputterthreshold für die meisten Materialien. Dieser Wert beschreibt einen Schwellenwert für die minimale Energie der Ionen, um das Targetmaterial zu zerstäuben⁵³. Die Ionenenergie beeinflusst auch die Sputterrate, also die Rate, mit der das Targetmaterial abgetragen wird. Das herausgeschlagene Material kann gleichzeitig ionisiert werden.
5. Wird die Energie weiter erhöht, kommt es zur Implantation der Ionen in das Target. Dazu werden die Ionen bis in den MeV-Bereich beschleunigt^{54,55}.

Zusätzlich kann es über den gesamten Energiebereich hinweg zur Reflektion der Ionen in Einfallrichtung kommen. Der Energieübertrag ist hierbei charakteristisch für die beiden Streupartner. Das Ausnutzen dieses Fakts begründet die Grundlage für die analytische Methode der niederenergetischen Ionenstreu-spektroskopie⁵⁶. Für die vorliegende Arbeit ist daher festzustellen, dass die verwendeten Ionenstrahlen im vierten aufgelisteten Energiebereich liegen sollten. Es kommt zu den genannten Prozessen, welche in Abbildung 2.1 im linken Teil illustriert sind. Ein wichtiges Maß hierfür ist die Sputterausbeute Y . Sie wird definiert aus dem Verhältnis von entfernten Atomen zu den auftreffenden Ionen⁵⁷:

$$Y = \frac{\text{Entfernte Atome}}{\text{Eingestrahlte Ionen}}. \quad (2.1)$$

Zur Bestimmung der Sputterausbeute bieten sich verschiedene Methoden an⁵⁷:

1. Messung des Gewichtsverlusts des Targets
2. Messung der Verringerung der Targetdicke
3. Vollständiges Einsammeln und Auswertung des zerstäubten Materials
4. Quantifizierung des zerstäubten Materials in der Gasphase

In Abbildung 2.1 wird rechts die Energieabhängigkeit der Sputterausbeute Y gezeigt. Diese wird auch als Sputterrate bezeichnet. Für Energien oberhalb des Schwellenwertes steigt die Sputterrate zunächst quadratisch, darauf nahezu linear an, bevor sie in eine Sättigung geht. Dies lässt sich durch den abnehmenden Wirkungsquerschnitt der schnellen Ionen mit den ruhenden Targetatomen erklären. Mit steigender Energie nimmt die Sputterrate ab. Wie bereits erwähnt, entscheidet letztlich das Ziel der Nutzung dieser Wechselwirkung über die Definition der Methode. Ist es das erklärte Ziel, Material von einer Probe zu entfernen, z. B. unter Verwendung einer Maske, so handelt es sich um das Ionenstrahlätzen⁵⁸. Dieses Verfahren hat mehrere Vorteile gegenüber dem nass-

chemischen Ätzen (vgl. Abbildung 2.2). Zu nennen sind der gerichtete Abtrag und die Möglichkeit, durch die Verwendung von Edelgasionen inert zu arbeiten. Außerdem kann ein sogenannter Undercut vermieden werden.

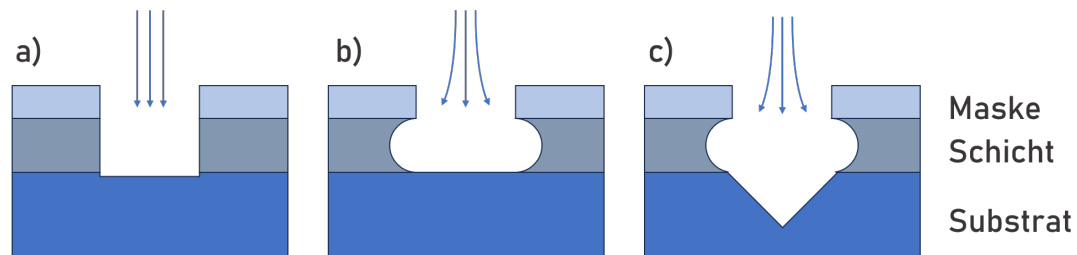


Abbildung 2.2: Verschiedene Ätzverfahren im Vergleich nach Chang⁵⁸: a) gerichtetes Ätzen mittels Ionenstrahl, b) ungerichtetes nass-chemisches Ätzen mit einer selektiven Säure/Base, c) ungerichtetes nass-chemisches Ätzen mit einer nicht-selektiven Säure/Base.

Sofern das Ziel darin besteht, Informationen über die beschossene Probe zu gewinnen, kann die Tatsache genutzt werden, dass ein Teil des gesputterten Materials beim Herausschlagen ionisiert wird. Mit einem geeigneten Detektor können diese Ionen identifiziert und eine Aussage über ihre relative Häufigkeit getroffen werden. Die Art der Anregung (kontinuierlich/gepulst) sowie das Design des Detektors determinieren die Bezeichnung der Technologie als (ToF)-SIMS (engl. *Time of Flight* – dt. Flugzeit). Die sekundäre Massenspektrometrie kann beispielsweise zur Bestimmung von Dotierkonzentrationen oder zur Gewinnung von Informationen über die geometrische Verteilung von Fragmenten in einer Probe durch Tiefenprofilierung eingesetzt werden. Sie zählt damit zu den Methoden der Oberflächenanalytik und kann komplementäre Informationen zur später einzuführenden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) liefern.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Ausnutzung des Effekts der Zerstäubung, um dünne Schichten abzuscheiden. Sobald zerstäubte Materie auf die Oberfläche des Substrats oder die Depositionskammer trifft, kann diese kondensieren. Es erweist sich somit als relativ einfach, elementare Dünnschichten abzuscheiden. Für die dauerhafte Abscheidung

von Metalllegierungen und Metalloxiden ergeben sich spezifische Herausforderungen, die in den nachfolgenden Unterkapiteln erörtert werden. Ist es das erklärte Ziel, eine dünne Schicht abzuscheiden, so wird der Prozess als Ionenstrahlputterdeposition bezeichnet. Eine schematische Darstellung der Ionenstrahlputterdeposition ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der namensgebende Ionenstrahl wird durch eine Ionenquelle erzeugt, welche sich in ein Plasmagefäß und ein Extraktionssystem unterteilen lässt. Im Plasmagefäß wird ein Plasma erzeugt. Dieses Plasma enthält freie Elektronen, ionisierte Gasatome und neutrale Teilchen. Ein Teil der im Plasmagefäß erzeugten Ionen wird mithilfe des Extraktionssystems aus der Ionenquelle heraus beschleunigt. Das Extraktionssystem ist in der Regel so ausgelegt, dass der Ionenstrahl fokussiert werden kann. Außerdem ist es möglich, die kinetische Energie der Ionen zu steuern. Durch den gezielten Beschuss eines Targets mit dem Ionenstrahl wird das Targetmaterial zerstäubt. So entsteht ein Sekundärprofil des zerstäubten Materials. Das zerstäubte Material kondensiert schließlich auf einem geometrisch sinnvoll positionierten Substrat.

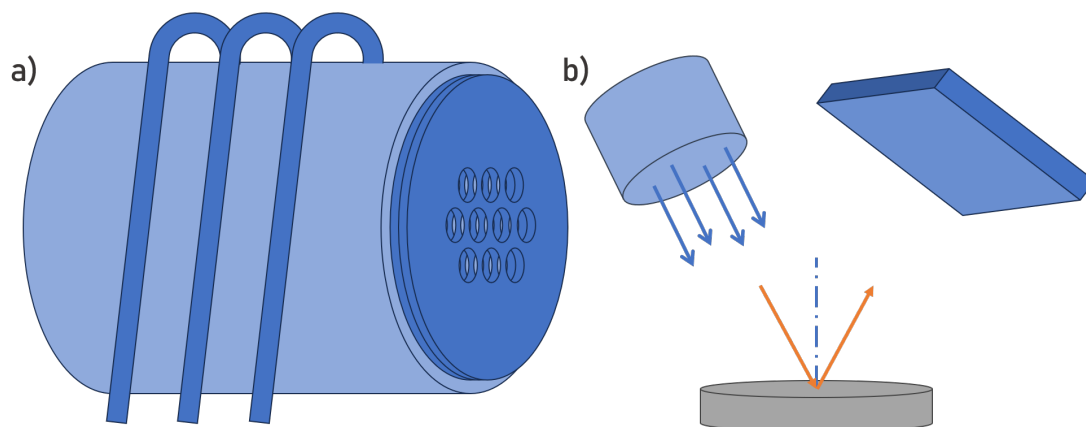


Abbildung 2.3: Schematische Zeichnung des verwendeten Aufbaus. a) Ionenquelle mit RF-Spule und Extraktionssystem. b) Der Primärionenstrahl verlässt die Ionenquelle und trifft auf das Target. Die Sekundärteilchen kondensieren auf dem Substrat.

Da es sich bei der Zerstäubung um einen physikalischen Prozess handelt, zählt die

Ionenstrahlsputterdeposition zu der Klasse der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapour deposition*, PVD). Gemäß dieser Prämisse sollte die eingesetzte Ionenquelle die Fähigkeit besitzen, Ionen mit einer Energie von einigen keV zu beschleunigen und einen Strom im mA-Bereich zu generieren. Dadurch wird eine ausreichende Anzahl von Partikeln in die Gasphase überführt, was zu wettbewerbsfähigen Depositionsraten führt.

Für die Auswahl einer passenden Ionenquelle findet sich in Wissenschaft und Technik ein breites Spektrum von Ionenquellendesigns. In der Literatur ist eine Vielzahl von Ionenquellentypen für Weltraumanwendungen bekannt, die teilweise auch für die Ionenstrahlsputterdeposition geeignet sind. Es wird zwischen Ionenquellen mit und ohne Gittersystem, wie etwa Hall-Quellen, unterschieden. Ebenso kann die Anzahl der Gitter variieren⁵⁹⁻⁶⁴. Es sei darauf hingewiesen, dass sich in der Literatur weitere Ionenquellen finden lassen, die beispielsweise an großen Beschleunigeranlagen zum Einsatz kommen. Diese haben jedoch nur wenig mit Raumfahrtantrieben und Ionenquellen für die Materialbearbeitung gemein^{65,66}. Letztlich ist *Ionenquelle* ein Sammelbegriff für eine Vielzahl von Quellen mit unterschiedlichsten Einsatzzwecken. Für die hier gewünschte Anwendung eignen sich insbesondere Ionenquellen, die für Raumfahrtanwendungen entwickelt wurden, wie etwa radio frequency ion thrusters (RIT) oder Kaufman-Quellen⁶⁷, da diese den genannten Anforderungen an Ionenstrom und -energie entsprechen. Zudem sind diese sehr robust konzipiert, da sie in der Weltraumanwendung wartungsfrei funktionieren müssen. Durch den Einsatz dieser Quellen wird daher auch sichergestellt, dass es kaum zu Kontamination durch Abtrag von beispielsweise dem Gittersystem kommt. Solche Kontaminationen können die Schichteigenschaften ungewollt beeinflussen. In dieser Arbeit werden modifizierte RIT-Quellen verwendet. Die Modifikationen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Die Dünnschichtabscheidung kann durch bestimmte Modifikationen der genannten

Pflichtkomponenten ergänzt werden. Dadurch kann die Prozessanlage hinsichtlich des Funktionsumfangs und des Wachstumsparameterraums erweitert werden. Beispielsweise wurde im Rahmen dieser Arbeit eine IBSD-Anlage um zusätzliche Gaseinlässe erweitert. Mit diesen ist es möglich, lokal erhöhte Partialdrücke bestimmter Gase am Target oder vor dem Substrat zu erzeugen. Weiterhin ist oftmals eine Substratheizung vorhanden, um die Kristallisationseigenschaften der dünnen Schichten und das Desorptionsverhalten des abgeschiedenen Materials zu beeinflussen. Ein Shutterssystem dient dazu, Material vom Target abzutragen, ohne dass es sich auf dem Substrat niederschlagen kann. Dies kann sinnvoll sein, um Verunreinigungen von der Targetoberfläche zu entfernen oder diese vorzubehandeln. Verunreinigungen können z. B. in Form von Oxidation durch Luftkontakt während der Konditionierung entstehen. Bei Mehrtargetaufbauten können Kontaminationen durch vorangegangene Prozesse auftreten.

Es ist anzumerken, dass alle zuvor diskutierten ionenstrahlgetriebenen Effekte auch kombiniert werden können. Beispielsweise kann eine Ionenquelle dazu verwendet werden, ein Substrat vor der Beschichtung zu reinigen. Mit dem gleichen Ionenstrahl kann während des Sputterprozesses auch die Kristallinität erhöht werden. Zur Erklärung wird häufig das Analogon des Nachverdichtens mit einem Hammer herangezogen. Tatsächlich handelt es sich bei dem zugrundeliegenden Prozess wohl eher um einen kontinuierlichen Materialabtrag. Dabei wird tendenziell mehr Material abgetragen, das aus kristallographischer Sicht nicht am idealen Gitterplatz sitzt. Diese Spezies haben eine niedrigere Bindungsenergie und ähneln eher Material, das an der Oberfläche in einer Art Adsorbatzustand haftet. Daraus ergeben sich unterschiedliche Bindungsenergien für die einzelnen Atome. Die Atome mit höherer Bindungsenergie werden entsprechend seltener abgetragen. Dadurch kann eine höhere Kristallinität durch eine effektiv niedrigere Wachstumsrate erzeugt werden. Alternativ kann mit einer solchen Quelle die Schicht während des Wachstums in einem Ionenstrahlsputterprozess dotiert werden. Schließlich

kann mit einer Ionenquelle, die im Aktivierungsregime betrieben wird, die Reaktivität während eines Sputterprozesses auf dem Substrat erhöht werden. Es ist auch möglich, mit zwei Ionenquellen von zwei verschiedenen Targets auf dem gleichen Substrat abzuscheiden. Dazu müssen die Ionenquellen und Targets geometrisch geeignet ausgerichtet werden.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass die Geometrie des Aufbaus eine wichtige Rolle spielt. Insbesondere die Winkelbeziehungen zwischen dem Ionenstrahl, den Flächennormalen des Targets und des Substrats sind von Bedeutung⁶⁸. Auch die Zusammensetzung des Arbeitsgases, mit dem die Quelle betrieben wird⁶⁹ und die Kristallstruktur des Targets und speziell der Targetoberfläche haben einen Einfluss auf die Sputterausbeute. Darüber hinaus ist das Material, aus dem das Target hergestellt wurde, entscheidend. Jedes Element hat einen spezifischen Streuquerschnitt mit den als Projektil dienenden Ionen. Zu dessen Bestimmung existieren Modelle^{57,70}. Weitere Effekte treten auf, wenn Targets aus mehreren Elementen bestehen. In bestimmten Fällen kann dieser Effekt z. B. zur Sputter Yield Amplification ausgenutzt werden^{71,72}. In einem konkreten Beispiel von Berg et al. wird vorgeschlagen, W in Al einzubringen⁷¹. Die Ar^+ -Ionen werden an den Wolframatomten gestreut und der Weg durch das Targetmaterial verlängert sich. Dadurch erhöht sich der Energieeintrag pro Ion in das Target und der Materialabtrag entsprechend. Gleichzeitig muss jedoch eine W-Dotierung der Dünnschicht in Kauf genommen werden. Außerdem muss die Kühlleistung des Targetkühlsystems größer dimensioniert werden als bei elementaren Targets.

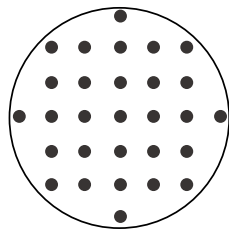
Nicht nur, weil die angesprochenen Ionenquellen für die Anwendung im Weltraum konzipiert wurden, ist ein ausreichend niedriger Kammerdruck eine Grundvoraussetzung. Sondern auch weil es sich um eine PVD-Methode handelt, werden Drücke im Bereich des Hochvakuums benötigt. Für PVD-Methoden ist die mittlere freie Weglänge λ des zerstäubten Materials entscheidend. Dabei gilt, unter Berücksichtigung des Kammer-

drucks p , des Atom- beziehungsweise Moleküldurchmessers d_m und der Temperatur des Restgases T , dass die Teilchengeschwindigkeiten einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgen⁷³:

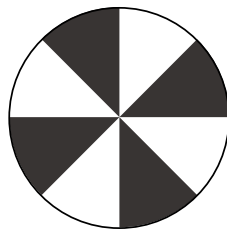
$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}pd_m^2}. \quad (2.2)$$

Für typische Abstände in einer Depositionskammer im Bereich von 10 bis 20 cm ergibt sich, dass der Druck nicht mehr als ca. 5×10^{-4} mbar betragen sollte. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass dies nicht für die Teilchen im gerichteten Ionenstrahl gilt, da diese nicht einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung unterliegen. Diese Berechnung dient dennoch als wichtige Abschätzung für die zu wählenden Prozessparameter. Es ist festzuhalten, dass die Ionenstrahlsputterdeposition somit ein Verfahren zur Dünnschichtabscheidung unter Hochvakuumbedingungen ist. Ein Vergleich mit konkurrierenden Methoden wird weiter unten vorgenommen.

2.1.2 ABSCHIEDUNG VON METALLLEGIERUNGEN



Bohrungen



Segmente

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Segmentierungsansätzen für Sputtertargets nach Wasa⁵⁷: Target aus Volumenmaterial mit Bohrungen für Einsätze aus Zweitmaterial (links) und zusammengesetztes Target aus verschiedenen Materialien (rechts).

Im vorangegangenen Unterkapitel wurden die Voraussetzungen für die Deposition von Dünnschichten, die aus einem einzelnen Element bestehen, erörtert. Im Folgenden soll nun die Abscheidung von komplexeren Materialsystemen, zu denen auch Metalllegierungen zählen, thematisiert werden.

Der naheliegende Ansatz, ein Target aus der Ziellegierung zu verwenden, erweist sich als suboptimal. Wie bereits dargelegt, sind die Sputterausbeuten sowohl von der

Wahl des Projektils als auch der Wahl des Targets abhängig. Das Materialverhältnis des Targets wird demnach nur dann auf die Komposition im Dünnfilm abgebildet, wenn der Grenzfall eintritt, dass die Wirkungsquerschnitte identisch sind. Generell führen Effekte, die durch die Zusammensetzung des Targets hervorgerufen werden, zu unerwünschten Folgen. Dieser Umstand wird als präferentielles Sputtern bezeichnet. Damit ist gemeint, dass ein Target, das aus mehr als einem Element besteht, aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte über mehrere Prozesse hinweg an mindestens einer bestimmten Komponente verarmt. Eine Steuerung der Komposition mittels des Plasmas in der Ionenquelle erscheint ebenfalls als nicht zweckmäßig, da hierzu die entsprechenden Metalle in der Ionenquelle ionisiert werden müssten. Die Abscheidung von Legierungen kann durch segmentierte Targets gelöst werden. In der Literatur werden prinzipiell zwei verschiedene Verfahren zur Erzielung eines geeigneten Flächenverhältnisses beschrieben (vgl. Abbildung 2.4)^{57,74,75}. Zum einen können Bohrlöcher in das Material mit der größeren Oberfläche gebohrt werden, die durch Schrauben mit dem Material mit der kleineren Oberfläche verfüllt werden. Zum anderen können Targets aus einzelnen Segmenten zusammengesetzt werden. Das resultierende Target ähnelt einem Tortendiagramm, das dem gewünschten Zusammensetzungsverhältnis, korrigiert um die Sputterausbeuten, entspricht. Der erste Ansatz eignet sich besonders, wenn die Variation der Konzentration untersucht werden soll. Die Möglichkeit, das Flächenverhältnis nachträglich durch Austausch der Schrauben anzupassen, erhöht die Flexibilität. Im gleichen Maße erhöht sich aber auch der Präparationsaufwand. Ebenso ist die maximal austauschbare Fläche begrenzt. Der zweite Ansatz eignet sich, wenn Zusammensetzungen mit ähnlichen Anteilen gewünscht werden. Der präparative Aufwand ist ebenfalls geringer, insbesondere wenn sehr harte Ausgangsmaterialien benötigt werden. Außerdem wird der elektrische und thermische Kontakt zum Kühlsystem des Targets deutlich verbessert, wenn die Segmente mit einem geeigneten Binder auf einer Rückplatte fixiert

werden.

2.1.3 ABSCHIEDUNG VON METALLOXIDEN

Für die Abscheidung von Metalloxiden und Metallnitriden bieten sich grundsätzlich zwei zielführende Ansätze an. Einerseits können keramische Targets aus dem entsprechenden Metalloxid beziehungsweise Metallnitrid Verwendung finden, wobei der Effekt des präferentiellen Sputterns dem langfristigen Erfolg wiederum entgegensteht. Gleichzeitig kann eine langfristige Nutzung gewährleistet werden, wenn der Ionenquelle zusätzlich zum Inertgas reaktive Gase wie O_2 oder N_2 zugeführt werden. Die Zusammensetzung des Arbeitsgases erfolgt konkret aus inerten und reaktiven Gasen, mit dem Ziel, eine Verarmung des Targets an einer der Komponenten auszugleichen. Um die Komposition des Gases zu garantieren, sollten regelmäßige Kontrollen der Zusammensetzung der Dünnschichten angestrebt werden. Die Verwendung eines metallischen Targets bietet sich

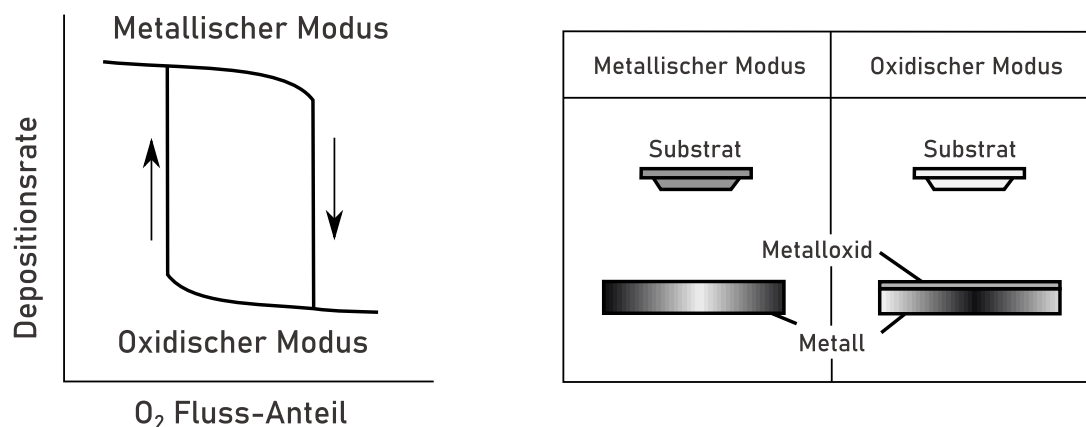


Abbildung 2.5: Schematische Gegenüberstellung von metallischem und oxidischem Modus nach Wasa⁵⁷. Hysteresartiges Verhalten der Depositionsrate in Abhängigkeit vom verwendeten O_2 Flussanteil im Arbeitsgas (links) und Ausbildung einer Metalloxidschicht im Zusammenhang mit dem oxidischen Modus (rechts).

andererseits für die Deposition einer Vielzahl von Metalloxiden an, sofern die Schmelz-

temperatur des zugrunde liegenden Metalls ausreichend hoch ist. Die Komposition der Dünnschicht kann in diesem Fall durch das Verhältnis von Reaktiv- und Inertgas im Arbeitsgas eingestellt werden. Allerdings kann es in diesem Prozess zur sogenannten Vergiftung des Targets kommen, wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Mit zunehmendem Anteil an Reaktivgas im Arbeitsgas (in diesem Fall O_2) sinkt die Depositionsrates zunächst langsam ab. Ab einem kritischen Anteil bricht die Depositionsrates schlagartig zusammen, da sich ein geschlossener Metalloxidfilm auf dem metallischen Target gebildet hat. Diese Oxidschicht verringert die Depositionsrates aus verschiedenen Gründen. Zum einen spielen die Sputterausbeuten erneut eine Rolle, zum anderen können Aufladungseffekte auftreten, die dazu führen, dass die eintreffenden Primärionen abgebremst werden. Dies hat, wie bereits erläutert, eine Reduktion der Sputterausbeute zur Folge. Die Oxidschicht ist so persistent, dass eine starke Reduktion des Reaktivgasanteils des Targets erforderlich ist, um die ursprünglichen Depositionsrates wiederherzustellen. Es manifestiert sich ein hystereseartiges Verhalten der Depositionsrates in Abhängigkeit des Reaktivgasanteils. Insbesondere bei der Abscheidung von Metalloxidfilmen mit relativ hohem Sauerstoffanteil muss das Target dauerhaft im oxidischen Modus betrieben werden, da ansonsten die Zielkomposition nicht erreicht werden kann. Dies resultiert in einer signifikanten Steigerung der Prozesszeiten und einer Reduktion der Wirtschaftlichkeit des Wachstumsprozesses. Das sogenannte MetaModeTM-Sputtering stellt eine vielversprechende Methode dar, die in den 1990er-Jahren für das konventionelle RF-Sputtern entwickelt wurde. Diese Methode wird im nächsten Unterkapitel vorgestellt und analysiert.

2.1.4 METAMODETM-SPUTTERING

Zum Verständnis des hier verwendeten Ansatzes wird das MetaModeTM-Sputtering an Hand der Artikel von Lehan⁷⁶ et al. sowie Seeser⁷⁷ et al. analysiert. Die Motivation,

das genannte Verfahren einzusetzen, ließ sich damals schon in der Erhöhung der Depositionsrates finden. Zudem sollte die Qualität der Mikrostruktur der Filme verbessert werden. So sollten Metalloxide und Metallnitride als optische Dünnschichten, die in Anwendungen wie Antireflexbeschichtungen, Bandpassfiltern und energieeffizienten Lampen eingesetzt werden, abgeschieden werden. Allerdings fanden die Autoren, dass etablierte Verfahren wie thermische Verdampfung oder reaktives Magnetron-Sputtern hierbei auf Einschränkungen stießen, darunter geringe Produktionsraten, Targetvergiftung und schwierige Skalierbarkeit.

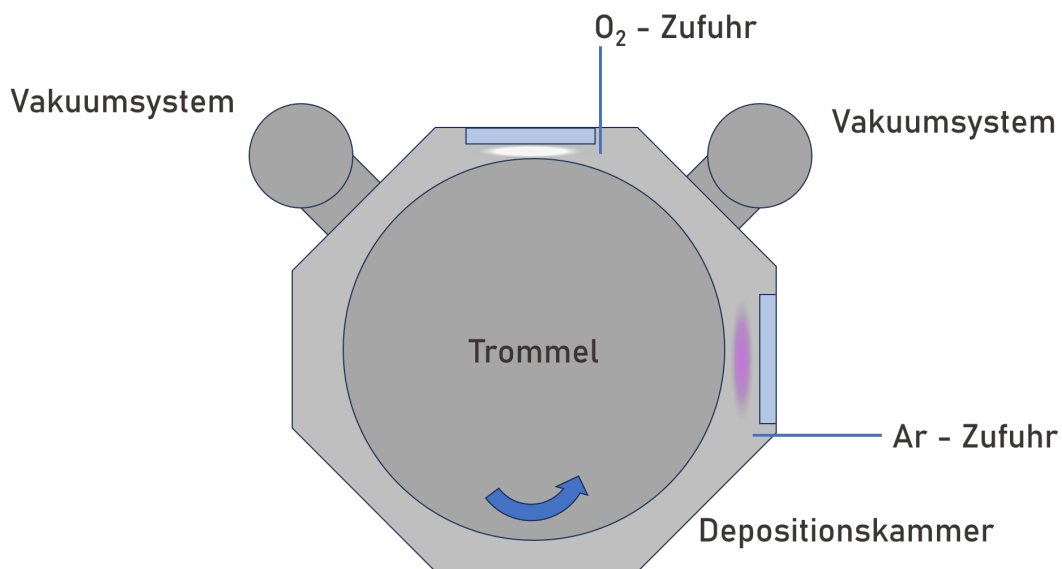


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines MetaMode™-Aufbaus nach Lehan⁷⁶ et al. Das differenzielle Pumpensystem, die Gaszufuhr Arbeits- und Reaktivgas, die Abscheidungszone und die Oxidationszone sind zu sehen. Die drehbare Trommel in der Mitte sorgt schließlich für den Transport des Substrats zwischen verschiedenen Zonen.

Das MetaMode™-Verfahren basiert auf der räumlichen Trennung von Abscheidungs- und Reaktionsprozessen (vgl. Abbildung 2.6). In der Abscheidungszone wird eine dünne Metallschicht aufgebracht, die anschließend in einer separaten Reaktionszone oxidiert oder nitridiert wird. Ein rotierender Trommelträger transportiert die Substrate zwischen

den Zonen, während ein Ionengenerator chemisch aktive Ionen erzeugt, die die Reaktion fördern.

Die Kathoden arbeiten im „Metal Mode“, bei dem reines Metall abgeschieden wird. Dies verhindert eine Targetvergiftung und gewährleistet eine konstante Abscheidungsrate. Die Kammergeometrie und differenziell arbeitende Pumpensysteme minimieren Wechselwirkungen zwischen den Zonen und ermöglichen eine präzise Prozesskontrolle. Dieses Design verbessert die Materialeffizienz und soll thermische Belastungen für temperaturempfindliche Substrate reduzieren.

Die Autoren finden abschließend:

1. Der Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass er eine Abscheidung optisch hochwertiger Aluminiumoxidfilme mit einem um das zehnfache erhöhten Durchsatz im Vergleich zu konventionellen reaktiven Magnetronverfahren ermöglicht.
2. Niedrige Systemdrücke führen zu Filmen mit höherer Dichte, besseren optischen Eigenschaften und geringerer Wasseraufnahme.
3. Die Ionengeneratoren verbessern die chemische Reaktionseffizienz und tragen zur Reduzierung optischer Verluste bei.
4. Trotz der Verwendung von Aluminiumlegierungen als Targetmaterialien, die geringfügige Verunreinigungen enthalten, wurden keine nachteiligen Effekte auf die optischen Eigenschaften festgestellt.
5. Im Vergleich zu Verdampfungssystemen verbleiben überschüssige Materialien in lokalisierten Bereichen, was die Reinigung vereinfacht und die Systemauslastung erhöht.

Allerdings geben die Autoren auch zu bedenken, dass das MetaModeTM-Verfahren trotz seiner Vorteile auch Grenzen hat. Die zylindrische Kammergeometrie limitiert die Größe

flacher Substrate und für bestimmte Anwendungen ist, nach den Autoren, die Präzision der Verdampfungstechnologie unerreicht. Dennoch überwiegen die Vorteile in vielen industriellen Szenarien, insbesondere wenn große Produktionsvolumina gefordert sind. Auffällig ist, dass eine Vielzahl an Berichten zu finden ist, die allesamt eine signifikante Steigerung der Wachstumsrate im Vergleich zur bis dahin üblichen Geometrie feststellen. Konkrete Vergleichswerte werden hierbei jedoch nicht angegeben^{76–78}. Es bleibt zu vermuten, dass dies darin begründet liegt, dass die Aufbauten mit der rotierenden Trommel nicht sinnvoll im konventionellen Modus betrieben werden können. Konventionelle Geräte kommen ohne bewegliche Substrathalter aus und bieten demnach eine kompaktere Bauweise. Auch hierdurch wird ein direkter Vergleich verkompliziert.

Nichtsdestotrotz ist es einleuchtend, dass durch die Entkopplung von Inert- und Reaktivgas nachweislich die Wachstumsrate und die Schichtqualität verbessert werden können. Hier soll dieser vielversprechende Ansatz an die Ionenstrahlsputterdeposition angepasst und systematisch der Einfluss der Injektionsposition des Reaktivgases untersucht werden. Das modifizierte Innenleben der verwendeten Wachstumsanlage weist nun zusätzliche Einlässe für Reaktivgas sowohl vor dem Target als auch vor dem Substrat auf (vgl. Abbildung 3.1).

2.1.5 IONENSTRAHLSPUTTERDEPOSITION IN KONKURRENZ ZU ANDEREN METHODEN

Im Gegensatz zum Ionenstrahlsputtern steht bei den konventionellen Sputterverfahren das Plasma in direktem Kontakt mit dem Target und dem Substrat. Dies kann entscheidende Vor- und Nachteile haben. Vor allem der Temperatureintrag durch das Plasma in das Substrat ist von Bedeutung. Auf der einen Seite kann die Heizleistung der Substratheizung reduziert oder gar ganz auf eine Substratheizung verzichtet werden. Andererseits kann der Temperatureintrag auch unerwünscht sein, wenn diesbezüglich emp-

findliche Substrate, wie Polymere, beschichtet werden sollen. Für das Wachstum amorpher Schichten sind häufig niedrige Substrattemperaturen erforderlich⁷⁹. Neben den Sputterverfahren gibt es eine Vielzahl weiterer Physical-Vapor-Deposition-Verfahren (PVD). Diese werden von den Chemical-Vapor-Deposition-Verfahren (CVD-Verfahren) unterschieden. Eine tabellarische Gegenüberstellung findet sich in Tab. 2.1. Die Tabelle

Methode	Kontrolle der Schichtdicke	Skalierbarkeit	Limitierung Anzahl der Elemente
Sputtern	Shutter, Anregung stoppen	+ ⁸⁰	Segmentierung / Anzahl Target(s)
IBSD	Shutter, Anregung stoppen	+ ²⁵	Segmentierung / Anzahl Target(s)
PLD	Shutter, Anregung stoppen	o ⁸¹	Segmentierung / Anzahl Target(s)
Thermisches Verdampfen	Shutter, Wiegen	+ ⁸²	Exaktes Mischen
Elektronenstrahlverdampfen	Shutter, Wiegen	+ ⁸³	Exaktes Mischen
MBE	Shutter	-/o ⁸⁴	Anzahl Tiegel mit Sichtlinie
(MO)CVD	Vorstufenzufuhr stoppen	o	Anzahl Zuleitungen, Precursor verfügbar
ALD	Anzahl Zyklen	o	Anzahl Zuleitungen, Precursor verfügbar
Sol-Gel	Drehzahl, Viskosität Lösung	+ ⁸⁵	Löslichkeit der Elemente

Tabelle 2.1: Übersicht über verschiedene Methoden, die sich zur Dünnschichtabscheidung eignen.

vergleicht typische PVD-Verfahren (blau) mit CVD-Verfahren (gelb) und dem Sol-Gel-Verfahren (grau). Verglichen werden die Prozesskontrolle, die Skalierbarkeit vom Labor in den Industriemaßstab und die Voraussetzungen, um mit einer entsprechenden Maschine ein weiteres Element abzuscheiden. Um die Kategorie Skalierbarkeit mit einem ‚o‘ zu bewerten, sind dem Autor Berichte bekannt, bei denen 300 mm Wafer erfolgreich beschichtet wurden. Dies ist derzeit die Standardgröße in der Produktion von Si-Chips und wird daher als Referenz verwendet. Dies ist eine sinnvolle Referenz, da für die Halbleiterchips der Zukunft (u.a. GaN und SiC) bisher deutlich kleinere Durchmesser in der Produktion üblich sind. Jüngste Berichte sprechen hier von 8” beziehungsweise 200 mm

Wafeln. Eine Ausweitung der Produktion auf über 300 mm erscheint derzeit generell unwahrscheinlich, da eine Umrüstung der bestehenden Massenproduktionsanlagen ein enormes Investitionsvolumen erfordern würde. Zudem gibt der führende Hersteller von Lithographieanlagen (ASML – Advanced Semiconductor Materials Lithography) an, die 200-mm- und 300-mm-Prozesse weiterzuentwickeln. Diese werden von den drei führenden Herstellern im Si-basierten Markt (Intel, TSMC und Samsung) eingesetzt⁸⁶. Für ein ‚+‘ sind erfolgreiche Beschichtungen größerer Flächen bekannt. Für MBE ist anzumerken, dass es bisher keine geeigneten Maschinen gibt. Laut einer Pressemitteilung ist RIBER derzeit dabei, ein solches System zu entwickeln⁸⁴. Mit ‚-‘ sind demnach die Verfahren gekennzeichnet, mit denen eine Beschichtung von Substraten mit einer Größe von mindestens 300 mm bisher nicht demonstriert werden konnte. Die tabellarische Übersicht zeigt, dass die Sputterverfahren Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit aufweisen. Gleichzeitig ist der Hauptnachteil, dass Einschränkungen bei der Mischbarkeit von Elementen auftreten, wenn diese nicht gasförmig oder als gasförmige Vorläufer vorliegen. In diesen Fällen können die CVD-Verfahren ALD und (MO)CVD ihre Vorteile ausspielen. Um eine Anlage um eine weitere Vorstufe und damit um die Möglichkeit, ein weiteres Element abzuscheiden, zu erweitern, muss hier oft nur eine weitere Heizzelle und eine weitere Rohrleitung hinzugefügt werden. Vorausgesetzt es ist bereits eine geeignete Vorstufe für das gewünschte Element vorhanden. Dies ist nicht unbedingt der Fall und der entsprechende Entwicklungsaufwand kann sehr hoch sein. Bei der MBE muss die Anlage über einen freien Flansch verfügen, an dem eine weitere Effusionszelle mit freier Sicht (*Line of Sight*) auf die Substratunterseite angebracht werden kann. Die Erweiterung um ein Element führt daher schnell zu geometrischen Herausforderungen.

Die Schichtdickenkontrolle unterscheidet sich bei den verschiedenen Methoden durch unterschiedliche Mechanismen: Bei den Sputter- und PLD-Verfahren kann der Wachstumsprozess durch Abschalten der jeweiligen Anregung gezielt beendet werden. Im Fall

der Sputterverfahren führt dies zum Erlöschen des Plasmas, während bei der PLD kein weiteres Material mehr durch den Laser verdampft wird. Eine Besonderheit der Ionenstrahl-sputterdeposition besteht hingegen darin, dass das Plasma weiterhin betrieben werden kann. Die Abscheidung wird in diesem Fall selektiv beendet, indem die Extraktion der Ionen gezielt unterbunden wird. Dies wird dadurch erreicht, dass zwischen den Gittern des Gittersystems keine Potentiale angelegt werden. Bei verdampfungsbasierten Prozessen kann die Schichtdicke durch eine möglichst genaue Dosierung des zu verdampfenden Materials gesteuert werden. Zusätzlich kann bei allen PVD-Verfahren der Materialfluss zum Substrat durch einen vorgeschalteten Shutter unterbunden werden. Dadurch kann auch der Wachstumsprozess gestoppt werden. Dabei kann die Wachstumsdauer oder eine *in-situ* gemessene Schichtdicke als Abbruchbedingung dienen. Die Verfahren, die der chemischen Gasphasenabscheidung zugeordnet werden können, unterscheiden sich hier deutlich. Bei der (MO)CVD kann der Prozess durch Stoppen der Reaktanzzufuhr und anschließendes Spülen mit Inertgas beendet werden. Bei der ALD, bei der die einzelnen Prozessschritte selbstterminierend sind, wäre theoretisch nicht einmal ein Spülen des Reaktors mit Inertgas erforderlich. Aus praktischen Gründen (z. B. Reinigung der Zuleitungen und Verdrängung nicht reagierter Spezies) wird dieser Schritt jedoch in der Regel durchgeführt. Bei der Sol-Gel-Deposition kann die Schichtdicke über die Viskosität der Lösung und die Geschwindigkeit, mit der sie aufgeschleudert wird, eingestellt werden. Aus praktischen Gründen wird auf eine genauere Einordnung der Wachstumsrate, die je nach Methode erzielt werden kann, verzichtet. Die erzielbaren Wachstumsraten sind zu stark vom vorliegenden Materialsystem abhängig, was einen direkten Vergleich der Methoden unmöglich macht. Insgesamt lässt sich dennoch feststellen, dass ALD, IBSD, PLD und MBE als langsame Wachstumsmethoden gelten. Thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen sowie (MO)CVD werden tendenziell zu den schnelleren Herstellungsmethoden gezählt. Die Sol-Gel-Methode be-

findet sich zwischen diesen Abstufungen, allerdings spielt die gewünschte Schichtdicke für die sich ergebene Prozesszeit eine untergeordnete Rolle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Ionenstrahlputterdeposition für eine Vielzahl wissenschaftlicher und technischer Anwendungen eignet. Letztlich ist der erhöhte Platzbedarf bei komplexeren Materialsystemen in Bezug auf die Anzahl der vorhandenen Elemente eine Schwachstelle der Methode. Die tendenziell geringe Wachstumsrate kann sowohl vorteilhaft, als auch nachteilig angesehen werden. Zum einen erlaubt eine geringe Wachstumsrate eine sehr gute Schichtdickenkontrolle. Zum anderen steigen mit einer erhöhten Prozesszeit auch die Prozesskosten. Insbesondere für funktionelle Dünnschichten, die für die Anwendung eine gewisse Schichtdicke voraussetzen, ist dies problematisch.

2.2 MATERIALBASIS

Die Materialbasis dieser Arbeit wird aus zwei verschiedenen Materialgruppen gebildet. Zum einen werden verschiedene Metalloxide synthetisiert und charakterisiert. Zum anderen werden Metalllegierungen mit niedrigem Temperaturkoeffizienten abgeschieden und untersucht. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Materialien vorgestellt und der Temperaturkoeffizient eingeführt. Da es mittels der IBSD möglich ist, die Materialkomposition über einen weiten Bereich einzustellen, bietet das zugehörige Phasendiagramm den geeigneten Einstieg in jedes System.

2.2.1 KUPFEROXIDE

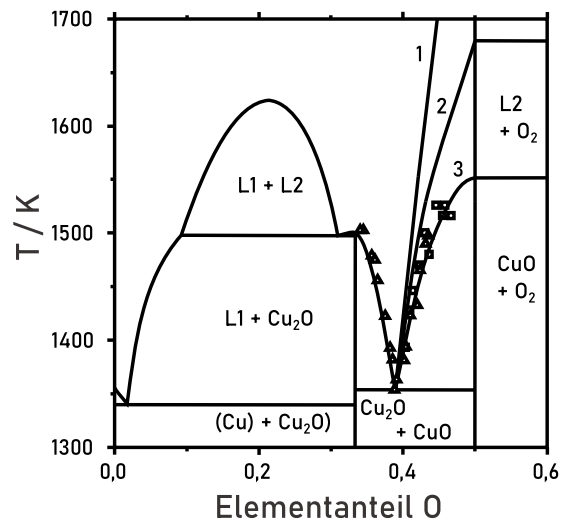


Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Cu - O Systems nach Schramm⁸⁷.

Abbildung 2.7 zeigt das Phasendiagramm des Systems Cu-O im Kompositionsbereich von metallischem Kupfer bis CuO ⁸⁷. Bei niedrigeren Temperaturen zeigen sich die, für diese Arbeit relevanten, festen Phasen. Neben den drei stöchiometrischen Phasen metallisches Cu, Kupfer(I)-oxid Cu_2O sowie Kupfer(II)-oxid CuO finden sich drei Mehrphasengebiete, in denen Cu gemischt mit Cu_2O , Cu_2O im Gemisch mit CuO beziehungsweise CuO mit gasförmigem Sauerstoff vorliegen können. Alle genannten Kompositionen kön-

nen mittels RF-Sputtern durch Einstellen des Verhältnisses von Inert- und Reaktivgas hergestellt werden[†]. Bei höheren Temperaturen finden sich weitere Mehrphasengebiete, bei denen Material in der Schmelze vorliegt. Diese spielen jedoch für die Arbeit keine Rolle und sollen daher nicht weiter beachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die beiden stöchiometrischen Kupferoxide untersucht. In der Literatur finden sich noch die Namen Kuprit für Kupfer(I)-oxid beziehungsweise Tenorit für Kupfer(II)-oxid. Diese Materialien sind einerseits halbleitende Phasen des Kupferoxids, andererseits sind sie nach dem Shockley-Queisser-Limes geeignete Kandidaten für Solarzellen. Der Shockley-Queisser-Limes gibt eine maximale Effizienz für Solarzellen an, die von der Bandlückenenergie abhängt²⁶. Darüber hinaus weisen sie einige Vorteile gegenüber den etablierten Si-Systemen oder den sogenannten CIGS-Solarzellen auf. Der Name bezieht sich auf die Zusammensetzung, bestehend aus Cu, In, Ga und Se. Die genaue Zusammensetzung der Elemente bestimmt die Bandlückenenergie. Sie kann daher gezielt in Richtung des Shockley-Queisser-Limes optimiert werden. Die Herstellung ist auf Vorstufen wie H₂Se oder gasförmiges Se angewiesen^{88,89}. Diese Vorstufen sind umweltschädlich beziehungsweise toxisch. Zudem enthalten CIGS mit In und Ga zwei Elemente, die in der „Study on the EU’s list of critical raw materials (2020)“ als kritisch identifiziert wurden¹⁹. In weist ein deutlich höheres Versorgungsrisiko auf, während Ga eine etwas höhere wirtschaftliche Bedeutung hat. Kupferoxide zeichnen sich dadurch aus, dass die Ausgangsmaterialien Kupfer und Sauerstoff kostengünstig und leicht verfügbar sind. Aus diesen elementaren Ausgangsmaterialien oder geeigneten Vorstufen können die Kupferoxide mit einer Vielzahl von Methoden (RF-Sputtern^{90,91}, Ionenstrahlsputtern⁹², MBE⁹³, CVD⁹⁴, PLD⁹⁵) als dünne Schichten synthetisiert werden. Gegenüber Si hat Cu₂O den Vorteil, dass es ein Material mit direkter Bandlücke ist. Dadurch kann das Sonnenlicht effizienter absorbiert werden. Dies kann zu Kosten-

[†]Eigene Vorarbeiten

vorteilen führen, da weniger Material benötigt wird. Es gibt verschiedene theoretische Berechnungen über die Bandstrukturen von Kupferoxiden. Eine sehr ausführliche Zusammenfassung findet sich in den Übersichtsartikeln von Meyer et al.²⁷ und Spencer et al.⁹⁶. Während zusammenfassend, wie erwähnt, für Cu_2O ein direkter Halbleiter festgestellt wurde, wird der Charakter des fundamentalen Übergangs von CuO diskutiert. Die Anwendung von Kupferoxid ist jedoch nicht nur auf photovoltaische Zellen beschränkt. Es besteht auch Interesse, das Material für die photoelektrische Wasserspaltung zu nutzen⁹⁷. Hier steht insbesondere die Ungiftigkeit des Materials im Vordergrund.

2.2.2 GALLIUM-SESQUIOXID

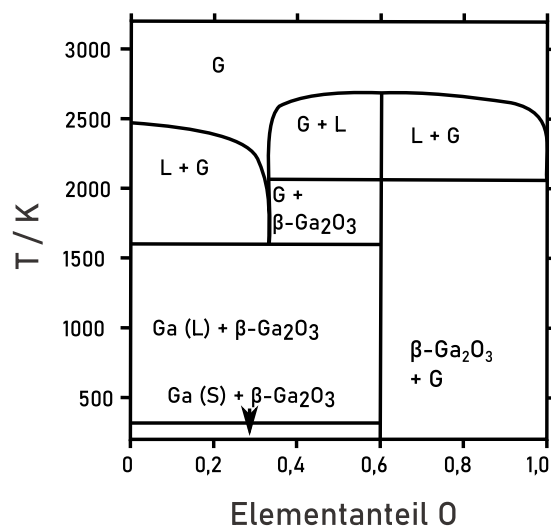


Abbildung 2.8: Phasendiagramm des Ga - O Systems nach Zinkevich⁹⁸.

Das Phasendiagramm des Ga - O Systems wird in Abbildung 2.8 gezeigt. Im thermodynamischen Gleichgewicht finden sich bei Raumtemperatur neben der stöchiometrischen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phase Gebiete, die dadurch geprägt sind, welches Element im Überschuss vorhanden ist. Überschüssiges Ga kondensiert zu festem Ga aus. Überschüssiger Sauerstoff liegt in der Gasphase vor. Bei Temperaturen knapp über Raumtemperatur ist ein weiteres Mehrphasengebiet zu finden, bei dem überschüssiges Metall flüssig vorliegt. Neben der thermodynamisch stabilen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phase ist für diese Arbeit eine weitere Phase

von Bedeutung. Es handelt sich hierbei um die α - Ga_2O_3 -Phase. Während die β - Ga_2O_3 -Phase eine monokline Struktur aufweist, kristallisiert die α - Ga_2O_3 -Phase in Form einer Korundstruktur³¹. Insgesamt gibt es fünf verschiedene metastabile Phasen stöchiometrischen Galliumsesquioxids. Zu den beiden genannten Phasen kommen γ - Ga_2O_3 (Spinellstruktur), δ - Ga_2O_3 (Bixbyit-artig) und ϵ - Ga_2O_3 (orthorombisch)³¹. Es ist bemerkenswert, dass sich die Phasen, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, in einander umwandeln lassen.

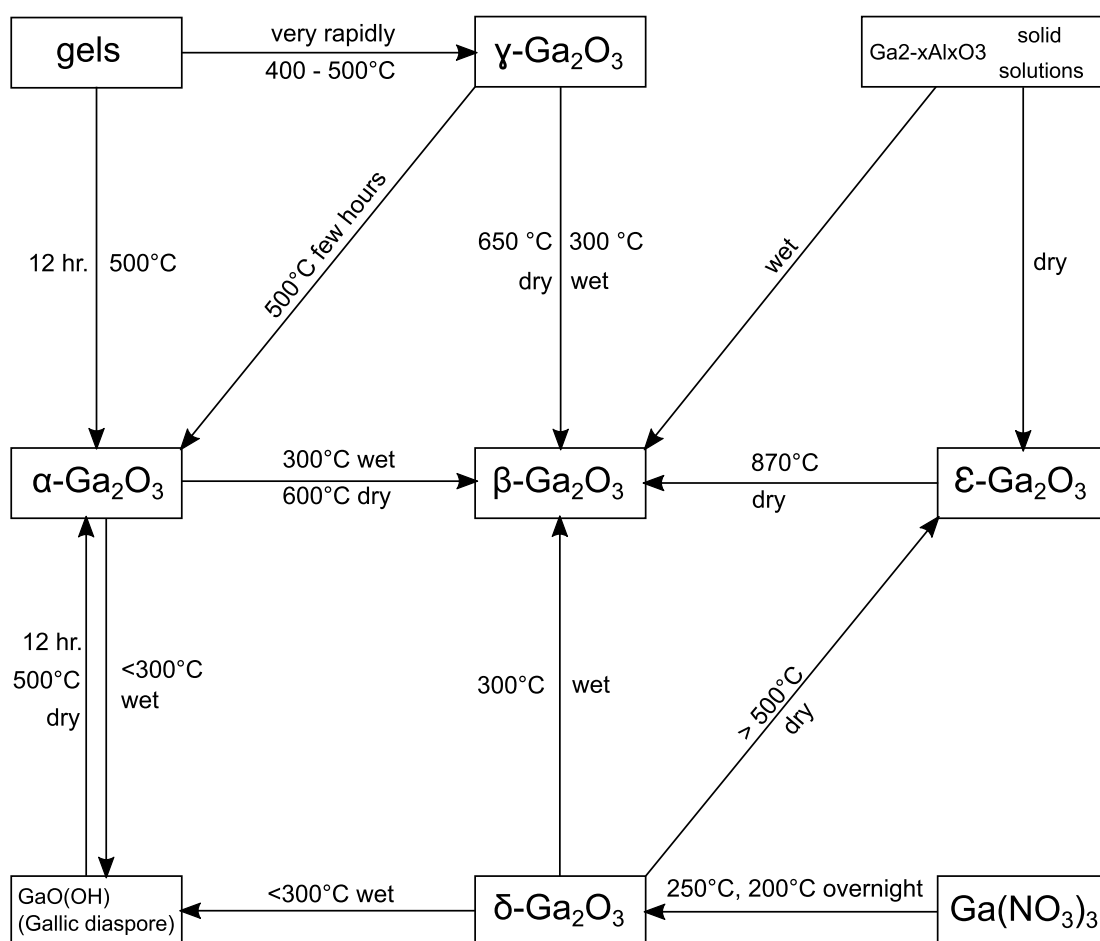


Abbildung 2.9: Routen zur Erzeugung verschiedener Phasen von Ga_2O_3 nach Roy et al.⁹⁹.

Die verschiedenen Phasen des Galliumsesquioxids (Ga_2O_3 , Gallium(III)-oxid), die

sich in ihrer Kristallstruktur unterscheiden, stehen im Fokus von Wissenschaft und Technik, da sie sehr hohe Bandlückenenergien von deutlich über 4 eV aufweisen^{30,31,100}. Daraus lassen sich entscheidende Größen für die Bauelemententwicklung ableiten, wie eine erhöhte Durchbruchspannung und ein schnelleres Schaltverhalten im Vergleich zu konventionellen Bauelementen. Ersteres ermöglicht höhere elektrische Leistungen, letzteres soll die Schaltfrequenzen erhöhen. Damit stehen diese Materialien in Konkurrenz zu anderen Kandidaten für diese Anwendungen wie GaN (hexagonal^{101,102} und kubisch¹⁰³), SiC¹⁰⁴ oder Diamant¹⁰⁵, wobei von Ga₂O₃ insbesondere Kostenvorteile in der Herstellung erwartet werden¹⁰⁶.

In dieser Arbeit werden die Polymorphe α -Ga₂O₃ und β -Ga₂O₃ verwendet. Ersteres kristallisiert in einem rhomboedrischen Gitter, während letzteres ein monoklines Gitter aufweist. Die Bandlückenenergie von α -Ga₂O₃ (typische Messwerte 5,2 - 5,3 eV) ist größer als die von β -Ga₂O₃ (typische Messwerte 4,6 - 5,0 eV)¹⁰⁰. Die direkten und indirekten Übergänge liegen energetisch sehr nahe beieinander, weshalb die Materialien als direkte Halbleiter betrachtet werden. Teilweise wird jedoch auch ein leicht indirekter Charakter attestiert¹⁰⁷. Nominell undotierte Proben weisen häufig eine n-Typ-Leitfähigkeit auf. Außerdem kann die Konzentration freier Ladungsträger durch Dotierung kontrolliert werden^{108,109}. Eine p-Typ Dotierung konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden. Ga₂O₃ kann als dünne Schicht mit verschiedenen Methoden wie IBSD³², PLD¹¹⁰, RF-Sputtern¹¹¹ oder MBE¹¹²⁻¹¹⁴ hergestellt werden. Darüber hinaus gibt es bereits einige Fallstudien, in denen das Material für Bauelemente eingesetzt wurde. Dazu gehören Feldeffekttransistoren¹¹⁵ und Schottky-Dioden¹¹⁵, neben transparenten UV-Detektoren¹¹⁶.

Aufgrund ihrer großen Bandlückenenergien sind diese Materialien interessante Kandidaten für die Verwendung in Solarzellen in Absorber-Fenster-Geometrie als sogenanntes Fenstermaterial.

2.2.3 NICKELOXID

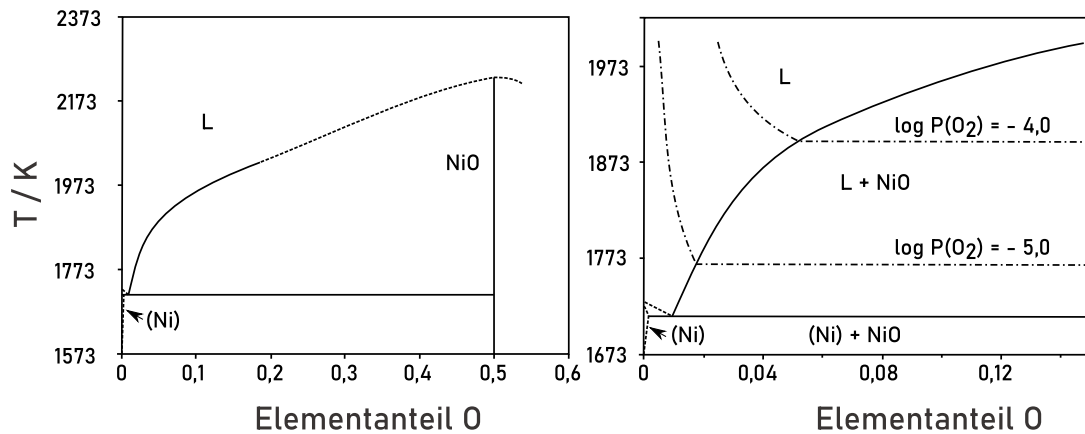


Abbildung 2.10: Phasendiagramm des Ni - O Systems nach Neumann¹¹⁷.

NiO ist antiferromagnetisch, ein transparenter p-Typ-Halbleiter und kristallisiert in einem kubischen Kristallgitter, das der Struktur von Natriumchlorid entspricht. Berichte über Bandlückenenergien schwanken zwischen 3,25 und 4,5 eV⁹⁶. Die Néel-Temperatur wird meist mit Werten um 520 K angegeben^{96,118}. Neben der stöchiometrischen Form NiO werden häufig nicht-stöchiometrische Filme NiO_x abgeschieden, die tendenziell an Sauerstoff verarmt sind. Dies kann durch Betrachtung des Ni-O-Phasendiagramms nachvollzogen werden. Über weite Bereiche des Mischungsverhältnisses bildet sich eine NiO-ähnliche Phase aus^{119,120}. Es eignet sich daher besonders als Modellsystem zur Charakterisierung von Wachstumssystemen und Wachstumsprozessen. Für NiO liegen zahlreiche Berichte über die erfolgreiche Synthese dünner Schichten mit verschiedenen Herstellungsmethoden vor. Exemplarisch seien genannt: MBE¹²¹, MOCVD¹²², Sputtern^{123,124}, PLD^{125,126} und Elektronenstrahlverdampfung¹²⁷.

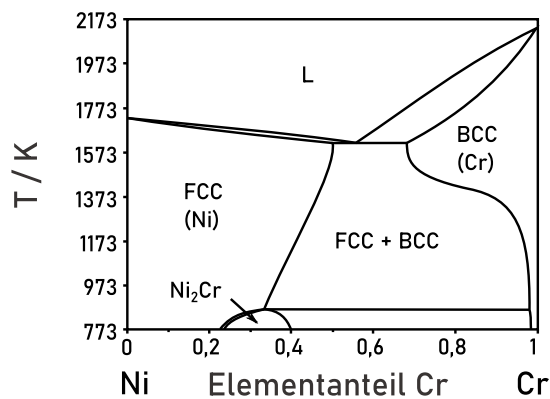


Abbildung 2.11: Phasendiagramm des Ni - Cr Systems nach Chan¹²⁸.

2.2.4 ISAOHM[®] UND VERGLEICHBARE LEGIERUNGEN

Isaohm[®] ist eine eingetragene Legierung der *Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG*. Sie basiert auf einer Forschungsarbeit in einer der Firmen der Heraeus Holding GmbH, welche im Auftrag der *Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG* entwickelt wurde. Die Legierung selbst wird heute von der *VACUUMSCHMELZE GmbH & Co. KG* hergestellt. Die *Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG* erhält das gewonnene Material in Form von Barren und verarbeitet es in Form von Strommesswiderständen. Die Legierung enthält gemäß Spezifikation im Wesentlichen Nickel und Chrom (Ni 74,5 %, Cr 20 %, Al 3,5 %, Si 1 %, Mn 0,5 % und Fe 0,5 %; hier: alle Werte in Gewichtsprozent) und ist damit der Legierung NiCr8020 sehr ähnlich. Beide Legierungen können nach DIN 46463 spezifiziert werden. Charakteristisch für beide Legierungen ist der äußerst flache Widerstandsverlauf über den relevanten Temperaturbereich, was sich in einem sehr kleinen sogenannten Temperaturkoeffizienten ausdrückt. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{1}{R_{25}} \frac{\Delta R}{\Delta T}, \quad (2.3)$$

mit dem Referenzwiderstand bei 25°C, R_{25} und der Widerstands- beziehungsweise zugehörigen Temperaturdifferenz ΔR und ΔT .

Für Isaohm[®] können Werte von bis zu 1 ppm/K erreicht werden. Durch eine einfache Spannungsmessung über dem Bauteil kann der elektrische Strom mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Nach Kirchhoff ist damit auch der elektrische Strom bekannt, der durch alle direkt in Reihe geschalteten Bauteile fließt. Da der elektrische Widerstand nahezu temperaturunabhängig ist, kann der elektrische Strom über einen weiten, technisch relevanten Temperaturbereich mit hoher Genauigkeit gemessen werden, ohne dass die genaue Temperatur bekannt sein muss. In der technischen Anwendung kann dies von Interesse sein, wenn Bauteile in ihrer Leistungsaufnahme begrenzt werden sollen. Dadurch wird das Bauteil vor zu hoher Temperatureinwirkung geschützt. In Li-Ionen-Batterien kann der abgegebene Strom begrenzt werden, um die Lebensdauer dieser elektrochemischen Zellen zu erhöhen. Durch geringere Lade-/Entladeströme wird die Anzahl der Lade-/Entladezyklen erhöht, bis die Kapazität auf 80 % des ursprünglichen Wertes absinkt¹²⁹.

Die Kontaktierung genannter NiCr-Legierungen erweist sich im Labor als schwierig. Beispielsweise bildet das Lot auf der Oberfläche Tröpfchen, die abperlen. Aufgesputterte Cu-Kontakte altern mit der Zeit oder lösen sich ab. Verantwortlich für dieses Verhalten ist vermutlich eine passivierende, native Oxidschicht. Diese bildet sich an der Oberfläche, sobald das Material mit Luft in Kontakt kommt. Mittels XPS-Messungen wird im späteren Verlauf der Arbeit gezeigt, dass sich hauptsächlich Chromoxid an der Oberfläche befindet. Golddrähte, die mittels Drahtbonden aufgebracht wurden, haben sich in Vorversuchen als mäßig reproduzierbar erwiesen. Zudem eignet sich dieses Verfahren nur für dünne Schichten mit Schichtdicken im nm-Bereich, da die Durchmesser der Golddrähte typischerweise im Bereich von einigen 10 µm liegen. In der industriellen Fertigung werden die Kontakte meist geschweißt.

2.3 HALBLEITER-HETEROSTRUKTUREN

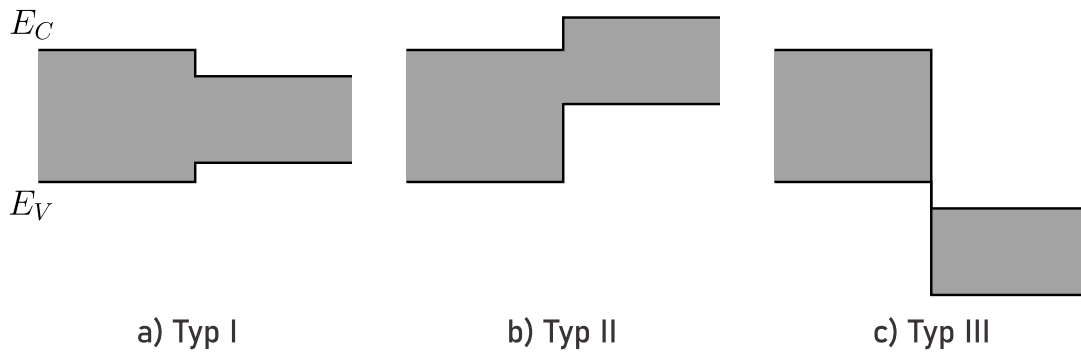


Abbildung 2.12: Drei Möglichkeiten zur Bandanpassung von Heterostrukturen nach Kittel¹³⁰. Die Bandlücken sind in grau dargestellt. Leitungsband und Valenzband sind mit E_C und E_V gekennzeichnet.

Wie zuvor erwähnt sind Stapelabfolgen bestimmter Kombinationen der vorgestellten Materialien für die Arbeit von besonderem Interesse. Konkret sollen die vorgestellten Kupferoxidphasen als Absorbermaterial eingesetzt werden und die Galliumoxidphasen auf ihre Tauglichkeit als Fenstermaterial untersucht werden. Die Sequentielle Abscheidung zweier unterschiedlicher Halbleitermaterialien aufeinander wird als Heterostruktur bezeichnet. Für die zuverlässige Funktionsweise von Halbleiterbauelementen kommt den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten eine entscheidende Bedeutung zu. Werden zwei Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlückenenergien kombiniert, so ergeben sich prinzipiell drei verschiedene Typen von Bandanordnungen an der Grenzfläche, wie sich der Bandversatz ausbilden kann (vgl. Abbildung 2.12). Analog zu den in dieser Arbeit behandelten Materialien soll der Halbleiter mit der größeren Bandlückenenergie eine der Galliumoxidphasen und der Halbleiter mit der geringen Bandlückenenergie einer der Kupferoxidphasen entsprechen. Wird Typ I mehrfach wiederholt, entsteht ein System aus Quantentöpfen (engl. *quantum well*)^{130,131}. Für die Anwendung

in Solarzellen ist diese Struktur hinderlich, da sich erzeugte Elektronen-Loch-Paare im Absorbermaterial mit der geringen Bandlückenenergie sammeln und nicht weiter transportiert werden können. Dagegen eignen sich Typ II-Strukturen, um einen Abtransport der Löcher im p-Typ Halbleiter und den Abtransport der Elektronen im n-Typ Halbleiter zu gewährleisten. Heterostrukturen, bei denen das Leitungsband des Absorbermaterials unterhalb des Valenzbandes des Fenstermaterials liegt, werden auch als Typ III-Struktur bezeichnet. Dieser Fall eignet sich jedoch nicht, da die Elektronen nicht in das Fenstermaterial übergehen können.

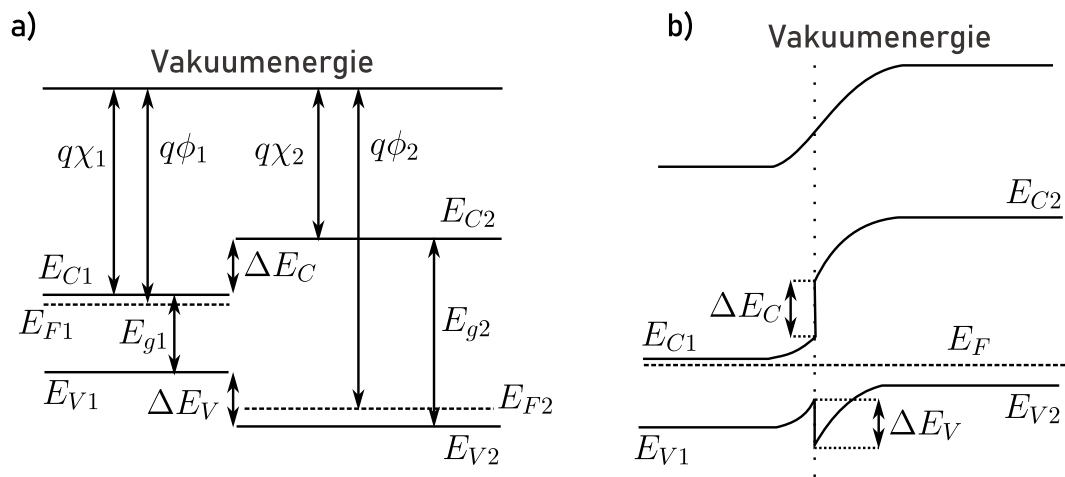


Abbildung 2.13: Banddiagramme für zwei getrennte Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlückenenergien und unterschiedlicher Dotierung, a) voneinander getrennt und b) im thermischen Gleichgewicht nach Sze¹³¹.

Doch wie lässt sich die Bandanpassung vorhersagen? Ein relativ einfacher Ansatz liefert die Anderson-Regel, die auch als Elektronenaffinitäts-Regel bezeichnet wird^{131,132}. Demnach wird die Bandanpassung allein durch die Elektronenaffinitäten χ_i (ergo dem energetischen Abstand von Leitungsbandminimum zur Vakuumentenergie) der Materialien bestimmt. Dieser Fall wird in Abbildung 2.13 a) dargestellt. Wichtig hierfür ist, dass

sich die Materialien gerade so nicht in Kontakt befinden. Der Fall, der sich ergibt, wenn die Materialien in Kontakt sind und sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, ist in Abbildung 2.13 b) gezeigt. Es kommt zum Ladungsaustausch, die Bänder verbiegen sich im Bereich der Grenzfläche, es existiert nur noch eine gemeinsame Fermienergie E_F . Die Bandlückenenergien E_{gi} bleiben stets erhalten und der Abstand der Bänder zur Fermienergie bleibt im Volumenmaterial erhalten. Auch die Austrittsarbeit der einzelnen Materialien Φ_i wird nicht verändert. Im Grenzbereich springen die Bänder um die zuvor bestimmten Versätze des Leitungs- (ΔE_C) beziehungsweise des Valenzbandes (ΔE_V). Eine große Schwäche dieses Ansatzes kann darin ausgemacht werden, dass Werte verwendet werden, die aus einer Halbleiter-Vakuum-Grenzfläche bestimmt werden, um Vorhersagen für Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen zu treffen¹³³. In dieser Arbeit wird daher ein anderer Ansatz verfolgt, um die Bandanpassungen tatsächlicher Heterostrukturen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu ermitteln. Das Vorgehen wird in Kapitel 2.5.1 erläutert, wenn die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingeführt wurde.

2.4 PROZESSDIAGNOSTIK

Im Folgenden wird ein kurzer Exkurs in die Prozessanalytik unternommen, da im Rahmen dieser Arbeit eine Möglichkeit zur Qualitätskontrolle während des Schichtwachstums entwickelt werden soll. Die in diesem Kontext verwendeten Definitionen sind an die Bezeichnungen aus dem Buch „Prozessanalytik“ von Kessler¹³⁴ angelehnt. Unabhängig von der Art des zu kontrollierenden Prozesses, kann die Prozesskontrolle durch die Prozessnähe des Analysators definiert werden. Mit zunehmender Prozessnähe wird unterschieden nach

- Offline
- Atline
- Online
- Inline

wobei angemerkt werden sollte, dass Inline teilweise auch als *in-situ* bezeichnet wird (vgl. Abbildung 2.14). Des Weiteren ist eine eindeutige Abgrenzung zum in der Literatur häufig verwendeten Begriff *operando* nicht in jedem Fall möglich.

Im Rahmen der Offline-Analytik erfolgt die Probennahme erst nach Abschluss des zu untersuchenden Prozesses. Anschließend werden die Proben zu einem Analysegerät transportiert, welches sich etwa in einer zentralen Einrichtung befindet. Infolgedessen ist lediglich eine diskontinuierliche Messung möglich, sodass die gewonnenen Erkenntnisse keinen direkten Einfluss auf die Korrektur des Prozesses nehmen können. Des Weiteren ergeben sich zeitliche Nachteile, da die Proben zunächst transportiert werden müssen und in der Priorität mit anderen Proben konkurrieren können. In Abhängigkeit des Umfelds kann zudem die Gewährleistung der Datensicherheit als problematisch erachtet werden, da eine Vielzahl an Parteien involviert ist. Der Vorteil dieses Ansatzes

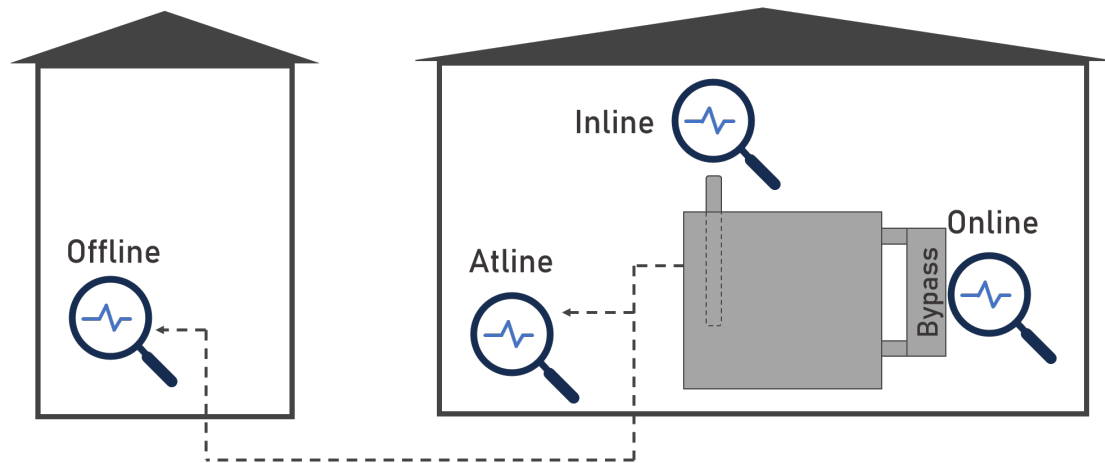


Abbildung 2.14: Graphische Veranschaulichung der unterschiedlichen Analytikansätze, unterschieden nach der Prozessnähe.

liegt in der Gewährleistung einer hohen Flexibilität, wodurch dieser Ansatz tendenziell kostengünstiger ist.

Im Falle der Atline-Analytik erfolgt die Probenahme (halb-)automatisiert oder manuell nach Abschluss des Prozesses. Die Proben werden mit einem Analysator in räumlicher Nähe zur Produktion untersucht. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt in der Erhöhung der Datensicherheit sowie der Auflösung der Prioritätsproblematik. Zudem werden Ergebnisse schneller zugänglich. Allerdings besteht, wie bei der Offline-Analytik, die Möglichkeit, dass sich besonders empfindliche Proben auf dem Weg zum Analysator verändern, was als klarer Nachteil zu werten ist. Zudem steigen die Kosten pro Messung, da anzunehmen ist, dass der Analysator deutlich weniger stark ausgelastet werden kann als bei einer zentralen Einrichtung.

Im Falle der Online-Analytik erfolgt die Vermessung der Proben nach Abschluss des Prozesses in einem Bypass, sodass eine Beeinflussung der eigentlichen Produktion ausgeschlossen werden kann. Dadurch wird eine kontinuierliche Messung ermöglicht, sodass die gewonnenen Erkenntnisse unmittelbar mit den Prozessparametern korreliert werden

können. Der hier beschriebene Ansatz erweist sich insbesondere dann als vorteilhaft, wenn der Analysator den Prozessbedingungen, beispielsweise sehr hohen oder niedrigen Drücken oder Temperaturen, nicht standhält. Sofern eine direkte Steuerung des Prozesses innerhalb der Zeitspanne möglich ist, in der sich die Prozesseigenschaften ändern, kann eine solche Vorgehensweise dazu beitragen, die Produktion von Ausschuss zu vermeiden.

Die Inline-Analytik stellt eine besonders prozessnahe Form der Analytik dar. In diesem Fall ist die Messstelle in den Produktstrom integriert. Die Probennahme, welche als störanfällig gilt, wird somit vermieden. Allerdings entfällt hierbei die Möglichkeit, die Proben für die Analytik zu präparieren. Folglich ist der Aufwand zur Messung der Eigenschaft von Interesse tendenziell höher. Der Aufwand für die Kalibrierung und die damit verbundenen Kosten steigen erheblich. Die nichtinvasive Inline-Analytik stellt eine spezielle Form der Prozessüberwachung dar. Sie ermöglicht die Vermeidung von Ausschuss, da weder entnommene Proben bilanziert werden müssen noch Produktionsausschuss entsteht. Voraussetzung hierfür ist die Etablierung eines geeigneten Feedback-Kreises, der eine schnelle Anpassung des Prozesses ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine nichtinvasive Inline-Analytik am bestehenden Ionenstrahlsputterdepositionsaufbau implementiert werden. Nur mit dieser kann der Wachstumsprozess an sich direkt verfolgt werden, wie es am Ende des letzten Kapitels motiviert werden konnte.

2.4.1 MASCHINENUNABHÄNGIGE DIAGNOSTIK MITTELS OPTISCHER EMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist eine Methode zur Analyse der Zusammensetzung. Dabei wird die von einer Probe ausgesandte elektromagnetische Strahlung mit einem Spektrometer analysiert. Grundsätzlich ist es unerheblich, ob die Probe als

Feststoff, Flüssigkeit, Gas oder Plasma vorliegt. In den ersten drei Fällen muss jedoch eine externe Anregung erfolgen, um die Probe zur Lichtemission anzuregen. Dieser Energieeintrag führt in der Regel zu einer irreversiblen Veränderung der Probe. Bei der Plasmaanalyse ist dies jedoch nicht notwendig, da sich die Materie bereits in einem Zustand befindet, der zur Lichtemission führt. Dies unterscheidet die OES in der Plasmaanalytik von anderen Methoden, wie z. B. der Verwendung von Langmuir-Sonden, die das Plasma stören können. Die OES darf nicht mit der Absorptionsspektroskopie mit externer Lichtquelle verwechselt werden. Bei dieser wird die Absorption eines Lasers gemessen. Mit dieser Information werden Rückschlüsse auf die Plasmaparameter gezogen^{135,136}. Auch bei dieser Methode findet zumindest eine lokale Störung des Plasmas durch die externe Anregung statt.

Eine Anordnung für die Plasmaanalyse besteht in der Regel aus zwei Systemen. Zum einen wird ein System benötigt, das Licht auffängt. Zum anderen wird ein System benötigt, das es ermöglicht, das aufgefangene Licht spektral zu analysieren. Für das erstgenannte System kann eine Kombination aus einem Objektiv und einem Lichtleiter verwendet werden. Durch die Wahl des Objektivs kann der zu untersuchende Bereich eingestellt werden. Der Einsatz eines Kollimators ermöglicht eine hohe Ortsauflösung der Analyse. Damit können bestimmte Regionen in einer Plasmakammer untersucht werden. Bei der Ionenstrahlsputterdeposition können so beispielsweise die Plasmaeigenschaften im Plasmagefäß mit denen im Ionenstrahl oder vor dem Target verglichen werden. Für das zweite System, das zur Analyse des eingefangenen Lichts dient, wird ein optisches Spektrometer benötigt. Die relevanten Informationen liefert typischerweise der Spektralbereich von ca. 200 nm bis 1000 nm, in dem sich viele optische Übergänge befinden¹³⁷. Deren Wellenlänge ergibt sich aus der Energiedifferenz zweier Niveaus bei einem Übergang von Zustand p in Zustand k mit einer Übergangswahrscheinlichkeit von A_{pk} . Letztere wird auch als Einsteinkoeffizient bezeichnet. Es gilt: $\lambda_0 = hc/(E_p - E_k)$,

mit der Planck-Konstante h und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c . Die absolute Lini-
 enintensität hängt von der Besetzungsdichte und der Übergangswahrscheinlichkeit ab:
 $I_{pk} = n(p)A_{pk}$. Dabei ist die Besetzungsdichte eine Funktion der Plasmaparameter:
 $n(p) = n(T_e, n_e, T_n, n_n, \dots)$.

Mit kalibrierten Spektren können Linien identifiziert werden, die für charakteristi-
 sche atomare Übergänge stehen. Dies ermöglicht eine Analyse der Zusammensetzung
 der angeregten Atome. Dies wäre im Falle der Plasma-OES nützlich, um unerwünschte
 Verunreinigungen zu erkennen. Allerdings ist dies nur der triviale Fall, da in einem
 funktionierenden System genau die Gase detektiert werden, die gerade gezielt eingeleitet
 werden. Durch eine tiefere Analyse der Spektren ist es jedoch möglich, bestimmte
 Plasmaparameter zu extrahieren. Dazu wird ein theoretisches Modell benötigt, das die
 Besetzungsdichten der Elektronen im angeregten Zustand beschreibt. In diesem Zusam-
 menhang wird auch von einem Besetzungsmodell gesprochen. Hierfür gibt es verschie-
 dene Kandidaten, wie etwa Koronamodelle oder *collisional radiative models*¹³⁷. Erstere
 sind geeignet, um Plasmen zu beschreiben, wie sie etwa in der Korona der Sonne auf-
 treten (geringe Teilchendichte ca. $10^{12} m^{-3}$, hohe Temperaturen (≈ 100 eV), Abregung
 rein durch spontane Emission, wobei die Rekombination vernachlässigt werden kann
 und die Anregung nur durch Elektronenstöße und nicht durch Photonen stattfindet)
 und eignen sich daher nicht, um Plasmen, die in der Ionenstrahlsputterdeposition auf-
 treten, zu charakterisieren. Bei der IBSD handelt es sich um Plasmen, die durch einen
 niedrigen Druck (p ca. 10^{-3} mbar) und niedrige Temperaturen ausgezeichnet sind (T_e
 ≈ 5 eV).

Der folgende Abschnitt ist an dem bereits zuvor zitierten Artikel von Fantz orien-
 tiert¹³⁷. Bei *collisional radiative models* werden die Besetzungszustände mittels Raten-
 gleichungen beschrieben. Die Zeitentwicklung der Besetzungsdichte eines Zustandes p

ist demnach:

$$\begin{aligned} \frac{dn(p)}{dt} = & \sum_{k < p} n(k)n_e X_{kp}^{exc} - n(p) \left[n_e \left(\sum_{k < p} X_{pk}^{de-exc} + \sum_{k > p} X_{pk}^{exc} + S_p + \sum_{k < p} A_{pk} \right) \right] \\ & + n(k) \sum_{k < p} (n_e X_{pk}^{de-exc} + A_{kp}) + n_i n_e (n_e \alpha_p + \beta_p) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Terme beschreiben unterschiedliche Prozesse. Der erste Term beschreibt die Elektronenstoßanregung von niedrigeren Zuständen k nach p . Der zweite Term summiert Elektronenstoßabregung und -ionisation (S_p) und spontane Emission. Der dritte Term bildet die Abregung nach p aus höheren Zuständen durch Elektronen und Photonen. Der vierte Term letztlich beachtet die Besetzung durch Drei-Körper-Rekombination beziehungsweise strahlende Rekombination. Zusätzlich kann Selbstabsorption durch einen weiteren Term dem Modell hinzugefügt werden. Diese Differentialgleichungen werden unter der Annahme der quasi-Stationarität ($(dn(p))/dt = 0$) in ein lineares Gleichungssystem überführt. Dieses wird mit dem Ansatz $n(p) = R_n(p)n_n n_e + R_i(p)n_i n_e$ gelöst. Dabei sind $R_n(p)$ und $R_i(p)$ die sogenannten *collisional radiative* Kopplungskoeffizienten. Diese beschreiben die Besetzungsprozesse von Teilchen im Grundzustand n und Ionen i . Es ergibt sich mit dem Zusammenhang der absoluten Linienintensität und den Einsteinkoeffizienten:

$$\frac{I_{pk}}{n_n n_e} = \frac{n(p)}{n_n n_e} A_{pk} = \left(R_n(p) + \frac{R_i(p)n_i}{n_n} \right) A_{pk} = X_{pf}^{eff}. \quad (2.5)$$

X_{pf}^{eff} ist der effektive Emissionsratenkoeffizient, der von der Elektronentemperatur und anderen, zuvor erwähnten, Plasmaparametern abhängt. Die Plasmaparameter ergeben sich dann aus den gemessenen Linienintensitäten via $I_{pk} = n_n n_e X_{pk}^{eff}(T_e, n_e, \dots)$, wobei die Emissionsratenkoeffizienten aus dem *collisional radiative model* folgen. Mit diesem Satz an Gleichungen kann ein berechnetes Spektrum erzeugt werden. Dabei werden Ver-

hältnisse der Intensitäten gebildet. Insbesondere sind die Verhältnisse von Interesse, bei denen der Ausgangszustand identisch ist. Diese Verhältnisse sind explizit nicht mehr von der Besetzungsdichte dieses Zustands abhängig. Entweder durch manuelles oder automatisiertes Anpassen eines berechneten Spektrums an die gemessenen Daten können so die Plasmaparameter (T_e , n_e , etc.) bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Einsteinkoeffizienten. Teilweise sind diese in NIST-Datenbanken tabelliert oder durch intensivere Literaturrecherche zu finden.

In dieser Arbeit wird ein Modell verwendet, das am I. Physikalischen Institut in der AG von Prof. Thoma entwickelt wurde. Das Modell von Dr. Julian Kaupe kann Mischungen von Argon und Stickstoff abbilden^{138,139}. Philip Riedl konnte dieses Modell in seiner Masterthesis¹⁴⁰ adaptieren, sodass dieses Mischungen von Argon mit Sauerstoff beschreiben kann. Im Rahmen seiner Masterthesis wurde es erstmalig in Kombination mit einem RIT-10 Triebwerk verwendet und mithilfe von Messungen mit Langmuir-Sonden validiert.

Für die experimentelle Umsetzung der OES in dieser Arbeit ist ein optisches Spektrometer erforderlich. Hierfür stehen verschiedene Typen zur Verfügung. Am weitesten verbreitet ist der Typ des Czerny-Turner-Monochromators, der auf einen CCD-Sensor abbildet. Das Licht fällt durch einen Eintrittsspalt auf einen Hohlspiegel, der ein optisches Gitter großflächig beleuchtet. An diesem Reflexionsgitter wird das Licht gebeugt. Es erfolgt eine räumliche Aufspaltung des Lichts nach Wellenlängen. Mit einem weiteren Hohlspiegel wird das reflektierte Licht auf einen Austrittsspalt abgebildet. Hier kann eine einzelne Diode, ein Photomultiplier oder ein CCD-Sensor angebracht sein. Durch Drehen des Gitters kann die zentrale abgebildete Wellenlänge gewählt werden. Die Breite des Ausgangsspalt bestimmt den Wellenlängenbereich. Dieser kann auch von anderen Faktoren wie der optischen Länge des Spektrometers, der Liniendichte oder der Breite des Gitters abhängen. Wird als Detektor eine Diode oder ein Photomultiplier

verwendet, wird die Spaltbreite in der Regel sehr klein gewählt, so dass immer nur ein sehr kleiner Teil des Lichts gleichzeitig gemessen werden kann. Wird ein CCD-Sensor verwendet, kann ein größerer Wellenlängenbereich gleichzeitig analysiert werden. Dies führt in der Regel zu kürzeren Messzeiten. Allerdings sind CCD-Sensoren wesentlich teurer als Dioden.

Damit aus der Abbildung der Intensität auf die Pixel eine Aussage über die Intensität als Funktion der Wellenlänge getroffen werden kann, muss das System aus Monochromator und Detektor kalibriert werden. Geeignet sind Niederdruck-Ne-Lampen, deren Spektren vom Hersteller mit sehr geringer Unsicherheit mitgeliefert werden. Außerdem sollte der gesamte Messaufbau für die wellenlängenabhängige Transmissionsfunktion korrigiert werden, um vergleichbare Spektren zu erhalten. Dazu wird eine kalibrierte Lichtquelle verwendet, die über einen weiten Wellenlängenbereich emittiert.

2.5 ANALYTISCHE METHODEN

2.5.1 RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden Proben mit Röntgenstrahlung bestrahlt und die durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen energieaufgelöst detektiert.

Die Informationstiefe beträgt typischerweise nur wenige Nanometer. Sie ist abhängig von der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen sowie vom untersuchten Material¹⁴¹. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Photoelektronen zu erhalten, werden diese Experimente in der Regel im Ultrahochvakuum durchgeführt. Die Anzahl und kinetische Energie der Elektronen wird detektiert. Das Ergebnis sind energieaufgelöste Spektren. Damit eine allgemeingültige Aussage getroffen werden kann, ist es notwendig, die ursprüngliche Bindungsenergie der Elektronen zu bestimmen. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für bestimmte Atomorbitale. Damit erlaubt die XPS eine eindeutige Zuordnung der vorhandenen chemischen Elemente. Bei ausreichend hoher Auflösung kann auch auf die chemische Umgebung der einzelnen Elemente geschlossen werden. Zur Bestimmung der Bindungsenergie eines Elektrons direkt aus der kinetischen Energie, muss die Anregungsenergie hinreichend bekannt sein. Es sollte ein Monochromator verwendet werden, um die Unsicherheit dieser Größe zu verringern. Außerdem hängt die kinetische Energie der Elektronen von der Austrittsarbeit des Spektrometers ab. Diese wird durch Referenzmessungen z. B. an Ag, Au und Cu bestimmt. Die Bindungsenergie muss um den Wert der Austrittsarbeit des Spektrometers korrigiert werden. Es gilt¹⁴²:

$$E_B^F = h\nu - E_{kin}^{SP} - \Phi_{SP}, \quad (2.6)$$

mit der Bindungsenergie E_B^F bezogen auf die Fermienergie, der Anregungsenergie $h\nu$,

der kinetischen Energie E_{kin}^{SP} und der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{SP} . Dieser Zusammenhang gilt zunächst für elektrisch leitende Proben, bei denen gerade so viele Elektronen nachfließen können, wie durch den Photoeffekt von der geerdeten Probe ausgelöst werden. Das Vorgehen für (semi-)isolierende Proben wird gesondert weiter unten diskutiert.

Eine schematische Darstellung eines XPS-Apparats mit monochromatisierter Röntgenquelle und ein Schema eines Halbkugelanalysators wird in Abbildung 2.15 gezeigt. Mittels Elektronenbeschuss kommt es zu einer breiten Röntgenemission des Anodenmaterials. Diese Anode wird in der genannten Abbildung als Röntgenquelle bezeichnet. Durch einen auf dem so genannten *Rowland Circle* platzierten Quarzkristall wird die Röntgenstrahlung energieselektiv auf die Probe abgebildet. Hierbei wird die Bragg-Bedingung ausgenutzt. Der Photoelektronenstrom wird mittels des Halbkugelanalysators eingefangen. Für Radien der Halbkugeln gilt $R_0 = (R_i + R_{out})/2$. Durch die kontrollierte Variation der Spannungen V_i am Einlass des Detektors, V_{in} an der inneren Halbkugel und V_{out} an der äußeren Halbkugel, wird der eingestellte Energiebereich gescannt. Mittels einer geeigneten Steuerungselektronik wird E_0 , die so genannte Durchlassenergie, nahezu konstant gehalten. Dementsprechend ist auch $\Delta E/E_0$ nahezu konstant. Die Elektronen werden auf den hinteren Teil des Halbkugelanalysators abgebildet, auf dem sich diskrete Mehrkanalplatten befinden, die die eingefangenen Elektronen in einen messbaren Strom umwandeln. Daraus folgt, dass sowohl die Energieauflösung als auch der abgebildete Energiebereich direkt von der Durchlassenergie abhängen. Es liegt am Experimentator einen Kompromiss aus Zählrate und Energieauflösung zu finden, der das Messen hochauflösender Spektren in einem sinnvollen Zeitrahmen erlaubt. Es gilt für die Energie eines Elektrons¹⁴³ E_i :

$$E_i - eV_i = E_0 \quad \text{und} \quad e(V_{out} - V_{in}) = E_0 \left(\frac{R_{out}}{R_{in}} - \frac{R_{in}}{R_{out}} \right). \quad (2.7)$$

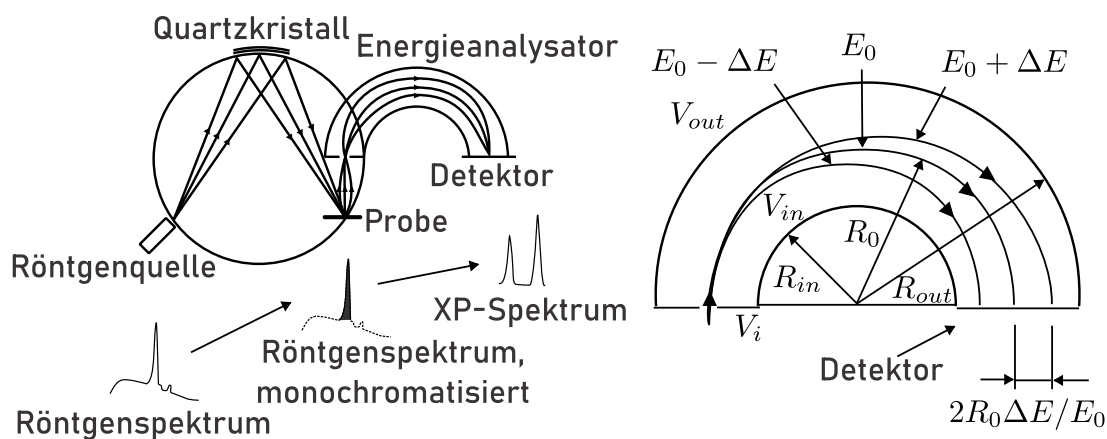


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau eines XPS-Apparats mit monochromatisierter Röntgenröhre (links). Detailiertes Schema eines Halbkugelanalytors (rechts). Reproduktion von Greczynski et al.¹⁴² beziehungsweise Hofmann et al.¹⁴⁴

(Semi-)isolierende Proben können sich durch das Auslösen der Elektronen elektrisch aufladen. Dadurch wird die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen verfälscht. Im Grenzfall kommt es sogar zum Wiedereinfang der Elektronen und damit zum Ausfall der Elektronendetektion. Hier bietet sich der Einsatz eines Neutralisators an. Die Anlagenhersteller von XPS-Apparaten verfolgen dabei unterschiedliche Konzepte. In einem Übersichtsartikel von Baer et al. an dem auch ein Großteil der Anlagenproduzenten direkt mitgewirkt haben, werden diese erläutert und gegenübergestellt⁴⁹. Da in dieser Arbeit ein XPS-Apparat der Firma *Physical Electronics (PHI)* verwendet wird, soll dieser näher beleuchtet werden. Für die Erklärung der Konzepte von Kratos und Thermofisher sei an dieser Stelle auf den erwähnten Artikel von Baer et al. verwiesen. Im vorliegenden Fall besteht der Neutralisator aus einer Kombination von Ionenquelle und Elektronenkanone, die simultan zum Röntgenstrahl auf die Probe gerichtet werden. Eine schematische Darstellung lässt sich in Abbildung 2.16 finden. Für einen funktionierenden Betrieb muss ein Gleichgewicht aus angeregten Photoelektronen und niederener-

getischen Elektronen aus der Elektronenkanone erreicht werden. Da nicht gewährleistet werden kann, dass die Spotgrößen von Röntgenstrahl und Elektronenstrahl eine kongruente Fläche auf der Probe ausleuchten, ist die Ar^+ Quelle unerlässlich. Diese sorgt dafür, dass überschüssige negative Ladung kompensiert wird. Ohne diese Quelle könnte es zu einer negativen Aufladung der Probe rund um den Röntgenstrahlspot kommen, da die Probe nicht elektrisch leitend ist. In diesem Fall würde die akkumulierte negative Ladung weitere Elektronen aus der Kanone abschirmen und es würde zum Erliegen der Auslösung von Photoelektronen kommen. Ein konstanter Betrieb der drei Quellen ist daher unerlässlich. Daher wird die Emission aller genannter Quellen kontrolliert und innerhalb von Sekundenbruchteilen nachgeregelt.

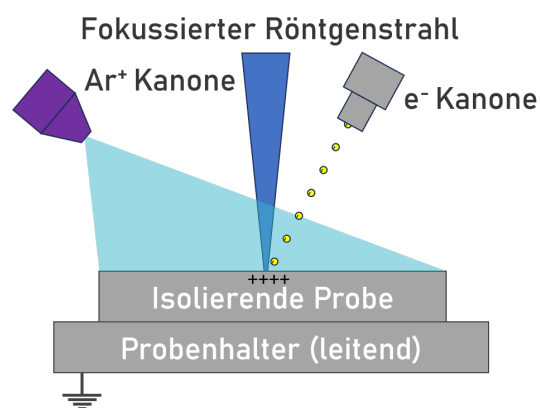


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Neutralisator-Konzept von *Physical Electronics GmbH* nach Baer et al.⁴⁹. Durch den kontinuierlichen Beschuss der drei Strahlen ergibt sich ein Ladungsgleichgewicht.

Mit niedrigen Beschleunigungsspannungen im Bereich von wenigen Volt können Oberflächen so auf ein konstantes elektrisches Potential gebracht werden, ohne die Probe strukturell zu beeinflussen. Das vom Neutralisator vorgegebene konstante Potential ist von der Probe abhängig und demnach nicht notwendigerweise bekannt. Daher kommt es in der Regel zu einer Verschiebung der Signale auf der Energieachse. Diese muss korrigiert werden, um belastbare Aussagen treffen zu können. Hierzu haben sich im Laufe der Jahre verschiedene Ansätze etabliert. Der am häufigsten vertretene, die Korrektur auf das $\text{C } 1s$ -Signal des an der Probenoberfläche adsorbierten Kohlenstoffs, ist in den

letzten Jahren jedoch in Kritik geraten^{142,143,145}. So konnten Greczynski et al. zeigen, dass Kalibrierung mittels C 1s-Signal problematisch sein kann. Es konnte allerdings weder erklärt werden, warum die Methode versagt, noch konnte eine alternative, zerstörungsfreie Methode aufgezeigt werden. Vor kurzem konnten Grey¹⁴⁶ et al. mit einem großen Satz an Messungen an unterschiedlichsten Proben die Gründe für das Versagen der C 1s-Methode aufklären. Es liegt in der Natur des adsorbierten Kohlenstoffs, dass nicht auf jeder Probe das gleiche Adsorbat gefunden werden kann. Schließlich finden die Autoren, dass ein erhöhter Anteil an Sauerstoff im Adsorbat für eine Verschiebung des Intensitätsmaximums des C 1s-Signals sorgt. Damit die Kalibrierung auf die Hauptintensität des C 1s-Signals verlässlich funktioniert, muss ein Großteil des Kohlenstoffs als aliphatischer Kohlenstoff vorliegen.

Alternativ zu diesem Ansatz kann der Effekt des präferentiellen Sputterns ausgenutzt werden. Im Falle eines isolierenden Metalloxids kann die Probe oftmals durch gezielten Beschuss mit Ar⁺-Ionen so verändert werden, dass ein Teil der Metallatome vollständig reduziert wird. Das Messsignal dieser Spezies dient dann als Referenzpotential. Dieses weist eine geringe Unsicherheit auf, da die Referenzmessungen an leitfähigen (da metallischen) Proben durchgeführt werden können. Eine weitere Möglichkeit, ein Referenzpotential physikalisch einzubringen, ist das Implantieren von Ar. Diese Komponente kann dann auf ein Referenzniveau korrigiert werden¹⁴⁷. Eine andere Möglichkeit besteht darin, mit Energiedifferenzen zwischen z. B. dem O 1s Signal und dem Kernniveau eines Metalls zu arbeiten. In diesem Fall wird häufig zusätzlich das O 1s Signal auf einen relativ zufälligen Wert wie 530,0 eV gesetzt^{148,149}. Bei der nachträglichen Energiekalibrierung wird von Fall zu Fall entschieden, wie vorzugehen ist. Eine entsprechende Erläuterung wird im folgenden Kapitel gegeben.

Für die kontrollierte Emission von Photoelektronen aus einem Probenvolumen kann

die Intensität einzelner Signale vorhergesagt werden. Es gilt¹⁵⁰:

$$I = n f \sigma \Theta y \lambda A T. \quad (2.8)$$

Dabei wird mit n die Anzahl der Atome pro cm^3 in der Probe, mit f die Anregungsdichte in Photonen pro cm^2 und Sekunde, mit σ der photoelektrische Wirkungsquerschnitt in cm^2 , mit Θ der winkelabhängige Faktor für die Effizienz des Photoelektroneneinfangs in den Detektor, mit y die Effizienz des photoelektrischen Prozesses, mit λ die mittlere freie Weglänge in der Probe, mit A die Fläche auf der Probe, aus der Photoelektronen eingefangen werden und mit T die Detektionseffizienz bezeichnet. Die anlagenspezifischen Parameter (f, Θ, A, T) sind während einer Messung konstant. Die probenabhängigen Parameter (n, λ, σ, y) können als näherungsweise konstant angenommen werden. Die Gleichung lässt sich umstellen:

$$n = \frac{I}{f \sigma \Theta y \lambda A T}. \quad (2.9)$$

In der Praxis zeigt sich, dass σ und λ zwar nicht identisch für verschiedene Elemente sind, jedoch für zwei unterschiedliche Element-Konzentrationen n_1 und n_2 die Verhältnisse von σ_1/σ_2 und λ_1/λ_2 nahezu konstant sind. Dies lässt zu, dass sich der Nenner in Gleichung 2.9 in einen empirischen, elementspezifischen Faktor zusammenfassen lässt, den so genannten relativen Sensitivitätsfaktor (RSF) S_x . Nach Umstellen ergeben sich so für Konzentrationsverhältnisse C_x :

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}. \quad (2.10)$$

Es ist zu beachten, dass die tabellarisierten Werte¹⁵¹ empirischer Natur sind und um die Transmissionsfunktion $T(E)$ des genutzten Spektrometers korrigiert werden müssen. Die Transmissionsfunktion ist bauartabhängig. Für den in dieser Arbeit verwendeten

Detektor gilt:

$$T(E) = E_0 \left(\frac{a^2}{a^2 + \left(\frac{E}{E_0}\right)} \right)^2, \text{ mit: } a = 24,5 \quad \& \quad b = 0,207. \quad (2.11)$$

Es ist zu erwähnen, dass das Gehäuse des Energieanalysators aus einem magnetisch abschirmenden Material besteht, um die Elektronen vor möglichen Störungen durch Magnetfelder abzuschirmen.

Mithilfe der XPS ist es möglich, neben der Analyse der Zusammensetzung und der Bestimmung der chemischen Umgebung, auch Aussagen über Valenzbanddiskontinuitäten zu treffen. Aufbauend auf den Arbeiten von Grant, Kowalczyk, Kraut und Waldrop^{34,152,153} werden in dieser Arbeit Heterostrukturen untersucht. Dabei werden zunächst der p-Typ-Halbleiter und der n-Typ-Halbleiter einzeln charakterisiert. Anschließend wird eine Heterostruktur betrachtet, bei der der darüber liegende Halbleiter so dünn aufgewachsen wurde, dass beide Materialien gleichzeitig spektroskopiert werden können. Hierbei gilt, dass die Banddiskontinuität nur von der Differenz zweier Kernniveaus an der Grenzfläche und zwei Differenzen von Kernniveau und Valenzbandmaximum im Volumenmaterial des jeweiligen Halbleiters abhängt. So gilt nach den zitierten Arbeiten:

$$\Delta E_{VB} = (E_{CL2}^B - E_{VB}^B) - (E_{CL1}^A - E_{VB}^A) - (E_{CL2}^I - E_{CL1}^I), \quad (2.12)$$

wobei E_{CL1}^A und E_{CL2}^B die Kernniveaus 1 und 2 im Volumenmaterial A und B bezeichnen. E_{VB}^A und E_{VB}^B sind die Positionen der Valenzbandmaxima im Volumenmaterial der Materialien A und B. Schließlich sind E_{CL1}^I und E_{CL2}^I die Positionen der Kernniveaus an der Grenzfläche. Für Bandversatzmessungen sollten die Energien der Detailspektren mit einer Genauigkeit von 0,1 eV ausgelesen werden, ansonsten genügen 0,2 eV. Für Übersichtsspektren reicht eine Auflösung von 0,8 eV aus. Die Kernniveaus werden

in dieser Arbeit mit Voigt-Linien oder asymmetrischen Voigt-Linien angepasst. Die Valenzbandmaxima im Volumenmaterial werden mit einer komplementären Fehlerfunktion angepasst, wie von Dr. Benedikt Kramm vorgeschlagen¹⁵⁴. In seiner Dissertation legt er ausführlich dar, warum diese Art der Anpassung robuster ist als die Anpassung mittels zweier Geraden an die Flanke und den horizontalen Untergrund.

In dieser Arbeit werden Heterostrukturen untersucht, bei denen auch der obere Halbleiter relativ dick ist (ca. 100 nm). Durch Ionenstrahlätzen werden Tiefenprofile erzeugt, um die Proben in verschiedenen Tiefen zu untersuchen. Dabei werden die Daten für die einzelnen Halbleiter in einem ausreichend lokalen Abstand zur Grenzfläche aufgenommen. Durch die Tiefenprofilierung mittels Ionenstrahlputtern können mehrere Messungen in der Nähe des eigentlichen Halbleiterübergangs durchgeführt werden. Dies hat den Vorteil, dass hier durch Mittelung eine geringere effektive Messunsicherheit erreicht werden kann. Es bleibt zu erwähnen, dass dieses Verfahren auch Nachteile haben kann. Das Material an der Grenzfläche kann durch den Ionenbeschuss strukturell beeinflusst werden. Dies bedeutet, dass insbesondere Halbleitereigenschaften, die von der Kristallstruktur abhängen, beeinflusst werden können. Denkbar wäre eine Störung der Kristallstruktur. In der Folge würde sich die Bandstruktur ändern, was direkte Auswirkungen auf die Bandanpassung haben kann. Es kann auch zu einer Materialreduktion kommen. Daher wird die Schichtdicke der obersten Schicht gering gehalten, um das Material möglichst wenigen Sputterzyklen auszusetzen. Außerdem wird mit möglichst niedrigen Beschleunigungsspannungen gearbeitet. Generell gilt, dass der Sputterschaden bei höheren kinetischen Energien der Ionen größer ist.

2.5.2 RÖNTGENBEUGUNG UND RÖNTGENREFLEKTOMETRIE

Die kristallographischen Eigenschaften der dünnen Schichten werden mithilfe der Röntgenbeugung untersucht. Dabei werden zwei verschiedene Messmodi verwendet. Zum

einen werden 2θ - ω -Scans durchgeführt, um die Kristallorientierung der Kristallite zur Substratoberfläche zu bestimmen. Hierbei wird die Bragg-Bedingung genau dann erfüllt, wenn ein bestimmter Gitterebenenabstand getroffen wird und die Körner senkrecht zur Probenoberfläche orientiert sind (vgl. Abbildung 2.17). Das Ergebnis sind Gaußsche Signale. Zum anderen werden so genannte Rocking-Kurven aufgenommen. Hierbei wird

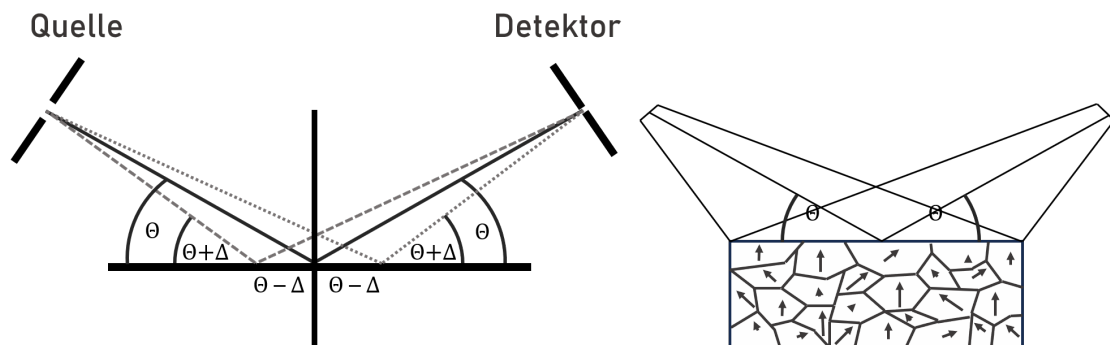


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau der Bragg-Brentano-Geometrie (links). Bestrahlung der Kristallite einer Probe in Bragg-Brentano-Geometrie (rechts). Abbildungen frei nach Spieß et al.¹⁵⁵.

der 2θ -Wert und damit der untersuchte Netzebenenabstand konstant gehalten und ein ω -Scan durchgeführt. Es wird ergo ausgewertet, wie stark die Kristallite gegeneinander verkippt sind. Dies kann durch die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve beurteilt werden (vgl. Abbildung 2.18). Je größer diese ist, desto stärker sind die Körner gegeneinander verkippt.

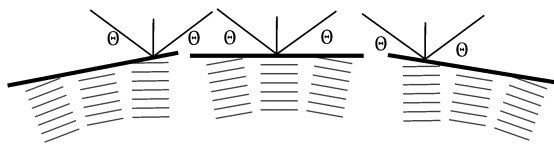


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung einer Messung zur Aufnahme einer Rocking-Kurve frei nach Spieß et al.¹⁵⁵.

Weiterhin ist es mittels Röntgenreflektrometrie möglich, Informationen über die Dichte und Dicke einer Dünnschicht zu gewinnen, sofern die Dicke der Schicht kleiner als circa 300 nm beträgt¹⁵⁵. Hierfür wird die Probe zunächst so justiert, dass es zur Total-

reflexion des Röntgenstrahls kommt (vgl. waagerechter Verlauf in Abbildung 2.19). Die Probe wird dann weiter verkippt, sodass ein kritischer Winkel θ_C überschritten wird. Der Wert dieses Winkels hängt im Wesentlichen vom Brechungsindex der Probe ab. Für Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex minimal kleiner als eins:

$$\tilde{n} = 1 - \sigma + i\beta, \quad (2.13)$$

wobei mit σ die Dispersion und mit β die Absorption des Materials benannt sind. Unter Totalreflexion gilt:

$$1 - \sigma = \cos \theta_C \approx 1 - \frac{\theta_C^2}{2} \quad (2.14)$$

und damit:

$$\theta_C \approx \sqrt{2\sigma}. \quad (2.15)$$

In guter Näherung gilt für die Dichte ρ eines Materials^{155,156}:

$$\rho \approx \frac{2\pi M\sigma}{r_0 N_A Z \lambda}, \quad (2.16)$$

wobei mit der Molmasse M , der Dispersion σ und der Ordnungszahl Z materialspezifische Werte eingehen. Weiterhin gehen die Avogadro-Konstante N_A und der Bohrsche Radius r_0 als Konstanten ein. Mit λ geht zudem die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ein. Für Winkel oberhalb des kritischen Winkels θ_C interferieren die Strahlen, die an der Probenoberfläche und der Grenzfläche zum Substrat reflektiert werden. Es kommt zu Oszillationen, die von der Schichtdicke abhängen. Die Lage der Maxima können nach Parrat^{155,157} rekursiv berechnet werden aus:

$$\theta_n^2 = \frac{(\theta_{n+1}^2 - \theta_{n-1}^2)^2}{\left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2} + \theta_C^2. \quad (2.17)$$

Folglich lässt sich bei Kenntnis der Positionen der Maxima die Schichtdicke d ermitteln.

Diffuse Streuung an einer der Grenzflächen hat ebenfalls einen Einfluss auf die Oszillationen. Diese spielen im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit jedoch keine Rolle, da die hierfür nötige Rauigkeit zu gering war, um einen Einfluss zu bewirken. Die angepasste Kurve und die Messung in Abbildung 2.19 weisen keine ideale Übereinstimmung auf, da die untersuchte Schicht sehr viel Ni enthält, das die Röntgenstrahlung der hier verwendeten Cu-Anode als sogenanntes Z-1-Material besonders stark dämpft. Dieser Fakt wird während der Modellierung nicht berücksichtigt.

In dieser Arbeit werden die Röntgenbeugungsexperimente mit einem Siemens-Bruker D5000 Diffraktometer durchgeführt. Das gleiche Gerät wird für Röntgenreflektometrie-Messungen verwendet.

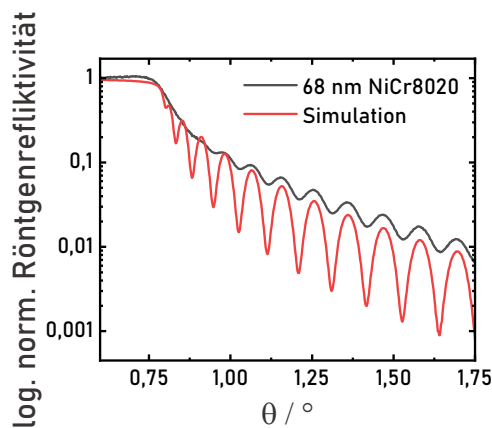


Abbildung 2.19: XRR-Messung und zugehörige Simulation des Schichtsystems einer 68 nm dicken NiCr8020-Dünnschicht auf SiO_2 . Die ermittelte Dichte beträgt $8,7 \text{ g/cm}^3$.

2.5.3 ELLIPSOMETRIE

Ellipsometrie wird verwendet, um die Schichtdicken ausgewählter Schichten zu bestimmen, bei denen andere Methoden wie XRR oder die Betrachtung einer Bruchkante versagen. Bei diesem optischen Messverfahren wird polarisiertes Licht auf eine Probe gestrahlt. Treffen die elektromagnetischen Wellen auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien – häufig Luft und einer dünnen Schicht oder einer Schichtenfolge auf einem

Substrat – wird das Licht teils reflektiert, teils transmittiert. Dabei erfährt sowohl die Amplitude als auch die Phase des Lichts an der Grenzfläche eine Änderung, welche von den optischen Eigenschaften (Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k) und den Schichtdicken abhängt. Die Reflexion wird für zwei Polarisationsrichtungen betrachtet:

1. p-Polarisation (parallel zur Einfallsebene),
2. s-Polarisation (senkrecht zur Einfallsebene).

Werden die komplexen Reflexionskoeffizienten für p- und s-polarisiertes Licht r_p und r_s betrachtet, so gilt für das Verhältnis¹⁵⁸:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp i\Delta. \quad (2.18)$$

Dabei entspricht $\tan \Psi$ dem Betrag des komplexen Verhältnisses und Δ der Phasendifferenz zwischen s- und p-polarisiertem Licht.

Ein typisches Ellipsometer besteht aus:

- Lichtquelle: Eine breitbandige Quelle (z. B. Halogenlampe oder Xenonlampe für sichtbares bis nahes UV-Licht).
- Polarisator: polarisiert das einfallende Licht in einen definierten Polarisationszustand (linear oder zirkular).
- Probe: in einem justierbaren Halter, der präzise Kipp- und Rotationsbewegungen erlaubt, um den Einfallswinkel zu variieren.
- Analysator: zerlegt das reflektierte Licht in seine Polarisationskomponenten.
- Detektor: erfasst die Intensität beziehungsweise spektrale Verteilung des reflektierten Lichts. Bei Spektroskopischer Ellipsometrie wird ein Spektrometer eingesetzt, sodass ein breiter Wellenlängenbereich (typisch im Bereich von UV bis NIR) analysiert werden kann.

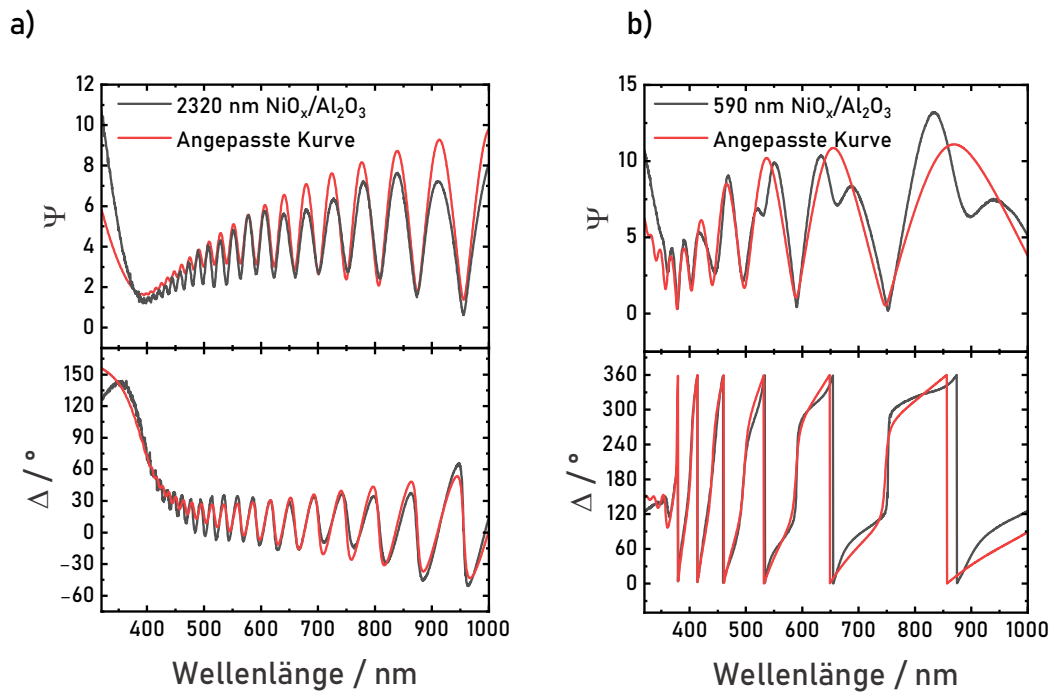


Abbildung 2.20: Ellipsometriemessungen und angepasste Kurven von $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtsystemen, bei denen die Abscheidedauer variiert wurde: a) 240 Minuten, b) 60 Minuten. Für die Berechnung der Kurve wurde das Saphir-Substrat nach Malitson et al.¹⁵⁹ angepasst. Zudem werden Rauigkeiten von etwa 1 nm an den Grenzflächen berücksichtigt.

Es ergeben sich Spektren wie sie in Abbildung 2.20 gezeigt werden. Die Software, die mit dem Ellipsometer verbunden ist, wertet die erfassten Ψ - und Δ -Werte aus und passt sie an ein Materialmodell an, das Schichtdicken und optische Dichten enthält. Diese Modelle stützen sich auf bekannte Dispersionsbeziehungen (z. B. Cauchy oder Sellmeier), um den spektralen Verlauf von $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ zu beschreiben. Es ergeben sich im Wesentlichen die folgenden Parameter, die angepasst werden:

- Schichtdicke: oft mit einer Genauigkeit im Bereich weniger Angström bis Nanometer.
- Komplexe Brechungsindizes n und k : über den gesamten gemessenen Spektral-

bereich. Daraus lassen sich beispielsweise Bandlücken, Absorptionskanten und Materialzusammensetzung ableiten.

- Rauigkeit oder Gradienten: raue Oberflächen oder Dicke- beziehungsweise Brechungsindexgradienten können in erweiterten Modellen beschrieben werden.

Die Auswertung erfolgt typischerweise durch nichtlineare Fit-Methoden, die iterativ die Modellparameter anpassen. Da diese Auswertung mathematisch anspruchsvoll sein kann, ist sorgfältige Plausibilisierung notwendig. Im konkreten Fall ergeben sich Herausforderungen durch das verwendete doppelbrechende Substrat. Während sich die Kurven für dicke Schichten (vgl. Abbildung 2.20 a)) sehr gut anpassen lassen, ergibt sich für dünnere Schichten (vgl. Abbildung 2.20 b)) ein Artefakt, dass die Maxima von Ψ ab circa 550 nm überlagert, was die Anpassung der Kurve erschwert.

In dieser Arbeit wird ein Ellipsometer vom Typ SENresearch 4.0 von *Sentech Instruments GmbH* verwendet. Für die Auswertung wurde die Software Spectray/4 in der Version 5.3.2243.10 des Systemherstellers genutzt.

2.5.4 RAMANSPEKTROSKOPIE

Die Ramanspektroskopie ist eine Möglichkeit, den Raman-Effekt auszunutzen. Dieser wurde 1928 von dem indischen Physiker C. V. Raman und seinem Mitarbeiter K. S. Krishnan entdeckt und stellt eine Form der Lichtstreuung dar¹⁶⁰. Wenn monochromatisches Licht (typischerweise aus einem Laser) auf ein Material trifft, wird ein Großteil des Lichts elastisch gestreut (Rayleigh-Streuung), wobei die Wellenlänge erhalten bleibt. Ein sehr kleiner Anteil erfährt jedoch eine Energieänderung, die direkt mit den quantisierten Schwingungs- und Rotationsenergien im Material verknüpft ist. Wird das Material durch ein einfallendes Photon in einen virtuellen Anregungszustand versetzt, kann es anschließend, durch Auslöschung oder Anregung eines Phonons, in einen Grundzustand zurückkehren, der entweder höher oder niedriger ist als der ursprüngliche Grundzustand.

Dadurch ändert sich die Energie (und damit die Frequenz) des gestreuten Photons. Bei einer Verringerung der Photonenenergie kommt es zur Stokes-Streuung, bei einer Erhöhung zur Anti-Stokes-Streuung. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.21 a) dargestellt. Liegt statt des virtuellen Zustands ein realer Zustand vor, so kommt es zur resonanten Raman-Streuung.

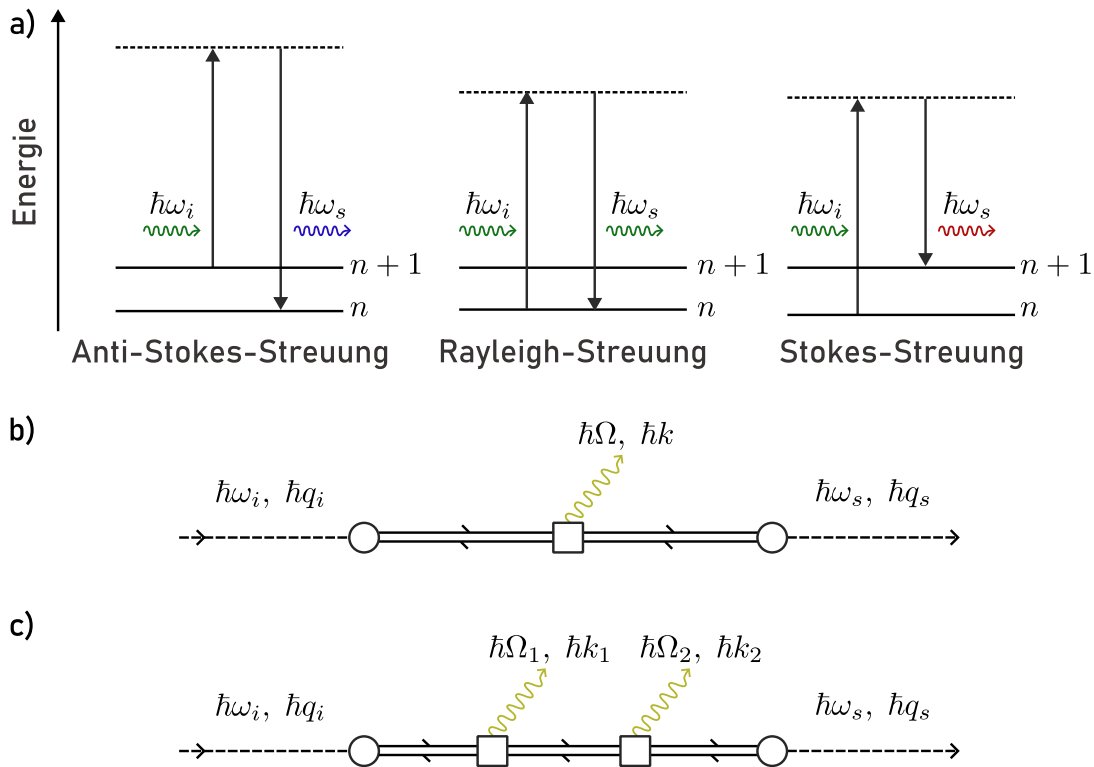


Abbildung 2.21: Energetische Betrachtung verschiedener Streuprozesse a): links: Anti-Stokes-Streuung, mitte: Rayleigh-Streuung, rechts: Stokes-Streuung. Mit durchgezogenen Linien sind Grundzustände, mit gestrichelten Linien werden virtuelle Zustände gekennzeichnet. Mit n beziehungsweise $n + 1$ wird die Anzahl der Phononen im System beschrieben. Feynman-Diagramme der Raman-Streuung nach Yu und Cardona¹⁶¹: b) Ein-Phonon-Wechselwirkung und c) Zwei-Phonon-Wechselwirkung. Photonen werden als gestrichelte Linien, Elektronen-Loch-Paare als Doppellinie und Phononen als geschwungene Linie dargestellt. Mit Kreisen sind Elektron-Photon-Wechselwirkungen und mit Quadraten die Elektron-Phonon-Wechselwirkung markiert.

Es besteht die Möglichkeit des Auftretens von Zwei-Phonon-Wechselwirkungen neben dem Phänomen der Ein-Phonon-Wechselwirkungen. Zugehörige Feynman-Diagramme

sind in Abbildung 2.21 b) beziehungsweise c) dargestellt. Die Prozesse unterliegen der Energie- und Impulserhaltung. Für den Stokes-Prozess gilt¹⁶¹:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s + \hbar\Omega \quad \text{und} \quad \hbar q_i = \hbar q_s + \hbar k. \quad (2.19)$$

Für Zwei-Phonon-Wechselwirkungen gilt zusätzlich¹⁶¹:

$$k_1 + k_2 = 0. \quad (2.20)$$

Dabei sollte beachtet werden, dass k und q vektorielle Größen sind. Werden die Größenordnungen der Impulse betrachtet, fällt auf, dass typische Werte für Kristalle weitaus größer sind ($|k| \approx \frac{\pi}{a}$, mit typischen Werten von $a \approx 5 \text{ \AA}$) als die der Photonen ($|q_i|, |q_s| \approx \frac{2\pi}{\lambda}$, mit $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$)¹⁶¹. In Kristallen gilt demnach, dass die Streuung im Wesentlichen im Zentrum der Brillouin-Zone stattfindet. Da die energetische Lagen der Bänder von Atommassen und den interatomaren Bindungsenergien abhängen, können verschiedene Materialien unterschieden werden, obwohl sie die gleiche Gitterstruktur aufweisen. Demnach kann die Raman-Spektroskopie als *Fingerprint*-Methode genutzt werden.

Im konkreten Fall wird die Raman-Spektroskopie eingesetzt, wenn andere Analytikmethoden nicht geeignet sind, den Nachweis einer bestimmten Phase eines Materials zu erbringen. Dies kann der Fall sein, wenn die Probe zu klein ist. Dann stoßen typische Röntgenbeugungsanlagen an die physikalische Grenze des Messspots. Andere Methoden wie XPS können zu oberflächensensitiv sein.

In dieser Arbeit wird ein Raman-Konfokal-Mikroskop der Firma *Renishaw* benutzt. Für die Anregung wird ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) eingesetzt.

2.5.5 VAN-DER-PAUW-MESSUNGEN

In dieser Arbeit werden Widerstandsmessungen in der Van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt¹⁶². Van-der-Pauw ist es gelungen, eine Methode zu entwickeln den Widerstand einer Probe zu messen, ohne dass diese in eine bestimmte Geometrie überführt werden muss. In seiner Arbeit nennt er vier Bedingungen an die Probe:

1. Die Kontakte sind auf dem Rand der Probe angebracht.
2. Die Kontakte sind ausreichend klein.
3. Die Dicke der Probe ist homogen.
4. Die Oberfläche der Probe ist geschlossen, insbesondere sollte die Oberfläche frei von Löchern sein.

Unter diesen Bedingungen genügen vier Kontakte (A, B, C und D), um den Flächenwiderstand R_{\square} zu bestimmen. Dieser wird über den spezifischen Widerstand ρ und die Schichtdicke d definiert:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d}. \quad (2.21)$$

Mittels der vier genannten Kontakte können Widerstände der Form:

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.22)$$

definiert werden. Im genannten Fall wird die Spannung zwischen den Kontakten C und D bestimmt, während durch die Kontakte A und B ein definierter Strom eingepreßt wird. Durch zyklisches Vertauschen ergibt sich der Widerstand :

$$R_{BC,DA} = \frac{U_{DA}}{I_{CB}}. \quad (2.23)$$

Van-der-Pauw konnte zeigen, dass der spezifische Widerstand mittels

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (2.24)$$

bestimmt werden kann. Mit f wird ein Korrekturfaktor bezeichnet, der die Geometrie der Kontakte berücksichtigt. Für symmetrische Proben und symmetrisch angeordnete Kontakte ergeben sich für f Werte nahe an eins. Für ein symmetrisches Setup gilt weiterhin:

$$R_{AB,CD} = R_{BC,DA} \quad (2.25)$$

und damit:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD}. \quad (2.26)$$

Dabei ist zu beachten, dass grundsätzlich geometrisch symmetrische Proben verwendet werden sollten, um möglichst präzise Messergebnisse zu erzielen. In der Realität zeigt sich jedoch, dass die einzelnen Kontakte unterschiedliche Qualitäten aufweisen können, zudem können grundsätzlich thermoelektrische Effekte auftreten. Um diesen praktischen Problemen entgegenzuwirken, empfiehlt sich die Polarität der Stromrichtung umzukehren und einige Messungen zu kombinieren. Wie vom Hersteller der verwendeten Messkarte vorgeschlagen, wird der spezifische Widerstand wie folgt bestimmt:

$$\begin{aligned} \rho = \frac{\pi d}{\ln 2} & [(R_{BA,CD} - R_{AB,CD} + R_{CB,DA} - R_{BC,DA})f_a \\ & + (R_{DC,AB} - R_{CD,AB} + R_{AD,BC} - R_{DA,BC})f_b]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Für die Faktoren $f_{a,b}$ gilt:

$$\frac{r_{a,b} - 1}{r_{a,b} + 1} = \frac{f_{a,b}}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f_{a,b}} \right) \right]. \quad (2.28)$$

Für r_a und r_b gilt wiederum:

$$r_a = \frac{R_{BA,CD} - R_{AB,CD}}{R_{CB,DA} - R_{BC,DA}} \quad \text{bzw.} \quad r_b = \frac{R_{DC,AB} - R_{CD,AB}}{R_{AD,BC} - R_{DA,BC}}. \quad (2.29)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können nach Chan¹⁶³ Dividend und Divisor so gewählt werden, dass $r \geq 1$ ist. $f(r)$ kann dann iterativ berechnet werden mittels:

$$f_0(r) = 1; \quad f_{n+1} = \frac{-2r \ln 2}{(r+1) \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{2 \ln 2}{(r+1)f_n} \right) \right)}, \quad (2.30)$$

wobei Chan zeigen konnte, dass diese Berechnungsweise sehr schnell, das heißt für $n < 50$, konvergiert. Weitere Details zu diesem Aufbau sind der Dissertation von Kronenberger zu entnehmen, die sich unter anderen mit der Optimierung des verwendeten Aufbaus beschäftigt hat¹⁶⁴.

Weitere elektrische Widerstandsmessungen wurden mit einem Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer durchgeführt. Zur Temperaturkontrolle wurde eine LINKAM Stage vom Typ HFSE600-PB4 verwendet. Die Dünnschichten wurden mit den vier abgewinkelten Messspitzen eingespannt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die vier Spitzen in einer geraden Linie befinden. Jeweils ein Paar, bestehend aus einer äußeren und einer inneren Spitze, wird auf einen Kontakt aufgesetzt. Über die beiden äußeren Spitzen wird ein definierter Strom von 100 mA in die Probe eingepreßt. Über die beiden inneren Spitzen wird die abfallende Spannung gemessen. Aus diesen Strom- und Spannungswerten kann der Widerstand bestimmt werden. Es wird immer so vorgegangen, dass die Temperaturen (25 °C - 200 °C - 25 °C in 25 °C Schritten) mit einer Heizrate von 5 °C/min angefahren und für eine Stunde gehalten werden. Parallel dazu werden alle 10 Minuten die elektrischen Messungen, bestehend aus 100 Einzelmessungen, durchgeführt.

2.5.6 WEITERE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Die Form, Ausdehnung und Position des Elektronenstrahls wird hierbei mit einem Satz an elektrostatischen und magnetischen Elementen kontrolliert¹⁶⁵. Die räumliche Ausdehnung des Elektronenstrahls und die Geschwindigkeit, mit der der fokussierte Strahl über die Probe gerastert wird, bestimmt letztlich die erzielbare Auflösung und Vergrößerung dieser Methode. Mit aktuellen Geräten können beide Größen über viele Dekaden hinweg variiert werden. Die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls sorgt für verschiedene Prozesse. Es wird zwischen zurückgestreuten und Sekundär-Elektronen unterschieden. Mit geeigneten Detektoren können die emittierten Sekundärelektronen, die aus unterschiedlichen Tiefen der Proben stammen, registriert werden. Je nach Ursprung, hängt der erzielbare Kontrast mehr oder weniger von der Oberflächen-Morphologie ab^{165,166}.

Zum Einsatz kam ein Merlin-Mikroskop der Firma *Carl Zeiss NTS GmbH*. Für die Messungen wurde die Neutralisation mit Stickstoffionen ausgenutzt. Für die Zusammensetzungsanalysen wurde der X-Max Extreme Silicon Drift Detector von *Oxford Instruments* für energiedispersive Röntgenspektroskopiemessungen eingesetzt. Dabei wird die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung ausgewertet. Durch den Beschuss mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl wird die Probe angeregt. Sobald die Zustände relaxieren, wird charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. So können orts aufgelöste Zusammensetzungsanalysen durchgeführt werden.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird ein Hebelarm, an dessen Spitze sich eine sehr harte Pyramide, in diesem Fall aus SiN, befindet, in sehr kurzen Abständen (ca. 0-100 nm) über die Probenoberfläche gerastert.¹⁶⁷ Dabei wird die Wechselwirkung zwischen dem schwingenden Hebelarm und der Probenoberfläche ausgewertet. Attraktive Kräfte

wie die Van-Der-Vaals-Wechselwirkung biegen den Hebelarm in Richtung der Probenoberfläche. Abstoßende Kräfte, wie die sehr kurzreichweitige Coulomb-Kraft stoßen die Spitze des Hebelarms ab¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Diese minimalen Verbiegungen des Hebelarms können mithilfe eines Laserstrahls, der auf die Rückseite des reflektierenden Hebelarms gerichtet wird, ausgewertet werden. Aus der Auslenkung resultiert eine messbare Verschiebung. Ein großer Vorteil gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie ergibt sich aus diesem Prinzip für elektrisch (semi-)isolierende Proben, da bei der Rasterkraftmikroskopie Aufladungseffekte keine Rolle spielen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Messungen im berührungslosen Modus durchgeführt. Der Hebelarm wird dabei zu periodischen Schwingungen angeregt, während er lateral über die Probenoberfläche bewegt wird. Der Abstand zwischen Hebelarm und Probenoberflächen verändert sich entsprechend der Topologie der Probe. Hierdurch kommt es zu einer Veränderung von sowohl der Amplitude, als auch der Frequenz der angeregten Schwingung. Ein Regelkreis sorgt mittels Piezomotoren dafür, dass die Spitze des Hebelarms die Probenoberfläche nicht berührt, um ein Abbrechen dieser zu verhindern. Aus den nötigen Anpassungen kann auf die Morphologie der Oberfläche geschlossen werden. Verwendet wird ein MultiMode 8-HR der Firma *Bruker*.

Die optische Absorptionsspektroskopie wird angewendet und die Bandlückenenergien mittels sogenannter Tauc-Plots³⁵ ausgewertet. Die Kenntnis über diese Größe ist für die Bestimmung von Leitungsbanddiskontinuitäten mithilfe von Valenzbandanpassungen aus der Röntgenphotoelektronenspektroskopie nach Kraut und Waldrop der beteiligten Materialien notwendig. Dabei ist die Art des Übergangs von grundlegender Bedeutung. Es wird zwischen erlaubten/nicht erlaubten und direkten/indirekten Übergängen unterschieden. Die Art des Übergangs wird in Form des Exponenten, mit dem der Absorptionskoeffizient aufgetragen wird, berücksichtigt.

In dieser Arbeit wurde ein Spektrometer vom Typ *Perkin-Elmer* Lambda-900 mit einer Schrittweite von 0,5 nm verwendet. Dies entspricht einer spektralen Auflösung von ca. 0,017 eV am unteren Ende (190 nm) beziehungsweise ca. 0,0003 eV am oberen Ende der Wellenlängenskala (1500 nm) dieser Messungen.

3

Experimentelle Umsetzung

In diesem Kapitel wird die konkrete Durchführung der vorgenommenen Experimente vorgestellt. Es beginnt mit den Details der Apparaturen, die für die Dünnschichtabscheidung verwendet wurden. Anschließend wird auf die experimentellen Details der Analysemethoden eingegangen.

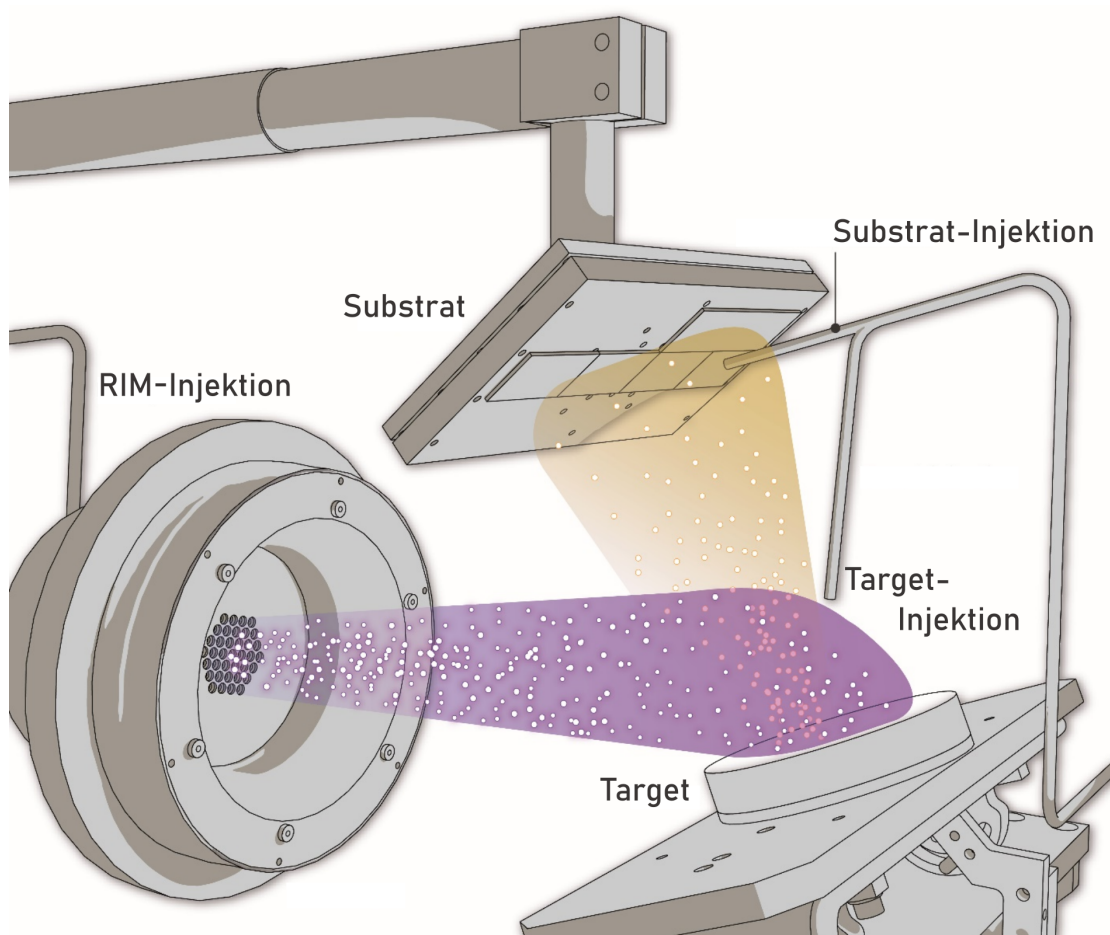


Abbildung 3.1: Technische Zeichnung des verwendeten Aufbaus. Gezeigt werden RIM, Target und der Substrathalter. Der Einfluss der Position der Reaktivgas-Injektion wird in den Kapiteln 6 und 7 systematisch untersucht. Idee zur Abbildung: Sebastian L. Benz, Umsetzung: Elisa Monte.

3.1 TECHNISCHE DETAILS DER IONENSTRAHLSPUTTERDEPOSITION

Konkret werden in dieser Arbeit Ionenquellen des Typs RIM (*rf-ion source for material processing*¹⁷⁰) eingesetzt, die auf dem Konzept der RIT-Quellen (*radio-frequency ion thruster*) basieren. Das I. Physikalische Institut der JLU Gießen verfügt durch jahrzehntelange Forschung über einen umfangreichen Erfahrungsschatz im Bau und Betrieb dieser Ionenquellen. Aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von Horst Löb werden am Standort RIT-Quellen speziell für Weltraumanwendungen entwickelt^{171–174}. RIT-Quellen sind hochfrequenzbetriebene Ionenquellen, bei denen die Energieübertragung durch induktives Einkoppeln der Leistung über eine Spule in das Plasmagefäß erfolgt.

Das Extraktionssystem besteht typischerweise aus einem dreiteiligen Gittersystem, das eine zentrale Rolle bei der Kontrolle des Ionenstrahls spielt. Das erste Gitter, das sich unmittelbar am Plasmagefäß befindet, wird mit einer positiven Hochspannung betrieben, während am nachfolgenden Gitter eine negative Hochspannung anliegt. Das letzte Gitter ist elektrisch leitend mit der Vakuumkammer verbunden und liegt dadurch auf dem im Labor geerdeten Potential, das gleichzeitig als Referenz für die beiden zuvor genannten Hochspannungen dient. Jedes der drei Gitter erfüllt eine spezifische Funktion. Das erste Gitter fungiert als Abschirmgitter, da es den Großteil der erzeugten Ionen in der Quelle zurückhält. Nur jene Ionen, die dieses Gitter passieren, werden durch das repulsive Feld in Richtung des zweiten Gitters beschleunigt. Das zweite Gitter, welches als attraktives Beschleunigungsgitter dient, zieht die überwiegend einfach positiv geladenen Ionen des Plasmagefäßes an und beschleunigt sie in Richtung Target. Schließlich sorgt das dritte Gitter, das auf Erdpotential liegt, für eine Abschirmung gegen das Wiedereinfangen der extrahierten Ionen.

Die Lochdurchmesser der Gitter betragen in dieser Arbeit 4 mm, 3 mm und 4 mm für das erste, zweite und dritte Gitter und es werden Gitter mit 37 Löchern verwendet (siehe Abbildung 3.1). Dieses Gittersystem fokussiert den Ionenstrahl auf Targets mit einer

Größe von etwa drei bis vier Zoll. Typische Spannungswerte betragen hierbei 2400 V für die positive Hochspannung und -400 V für die negative Hochspannung. Die Anordnung der Targets erfolgt in einem Winkel von etwa 35° zur Strahlrichtung, wobei das Substrat parallel zu den Targets ausgerichtet ist. Der Abstand zwischen dem Extraktionssystem und dem Target beträgt 20 cm, während die Distanz zwischen Target und Substrat 10 cm beträgt.

Der RIM-Typ und der RIT-Typ unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten: Zum einen fehlt beim RIM der sogenannte Neutralisator. Ein Neutralisator emittiert in gleichem Maße Elektronen, wie das RIT Ionen. Dies verhindert eine elektrostatische Aufladung des Raumfahrtgerätes und ist hier für die Materialbearbeitung nicht relevant, da der Potentialausgleich über die Laborerde dauerhaft gewährleistet ist. Zum anderen wird das „Triebwerk“ in der Materialbearbeitung mit eher unüblichen „Treibstoffen“ betrieben. In der Raumfahrt wird Xe wegen seiner relativ hohen Atommasse verwendet. Damit lassen sich höhere Schubkräfte erzielen als mit leichteren Atomen wie Ar. Da Xe relativ teuer ist, wird für die Materialbearbeitung häufig das wesentlich günstigere Ar verwendet. Aufgrund seiner geringen Reaktivität ist es damit möglich, das Target zu zerstäuben, ohne dass das zerstäubte Material mit den Ionen aus dem Ionenstrahl reagiert. Daher wird Ar in diesem Zusammenhang auch als Inertgas bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden Gase wie O_2 und N_2 als reaktive Gase bezeichnet. Diese Gase werden dem Inertgas beigemischt, um ein gezieltes reaktives Sputtern zu ermöglichen. Das so entstandene Gasgemisch wird als Arbeitsgas bezeichnet. Aufgrund ihrer technischen Verwandtschaft können beide Ionenquellentypen (RIM und RIT) gegenseitig von technischen Weiterentwicklungen profitieren. Insbesondere Fortschritte hinsichtlich der Effizienz und der Minimierung von Verschleißerscheinungen sind für beide Zielanwendungen relevant^{175–180}.

3.2 ENTKOPPLUNG DER ABSCHIEDEPROZESSE

Die $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ Heteroübergänge werden durch die Kombination zweier verschiedener Sputtertechniken abgeschieden. Die Galliumoxid-Dünnschichten werden auf Saphir-Substraten (*CrysTec*) durch Ionenstrahlsputterdeposition, unter Verwendung eines stöchiometrischen Ga_2O_3 -Targets, synthetisiert. Die Substrate werden vorab in einem Ultraschallbad gereinigt (10 Minuten in Aceton und 5 Minuten in Methanol). Einzelheiten zum Wachstum sind an anderer Stelle^{32,181} beschrieben. Diese Proben werden dann in eine konventionelle Hochfrequenz-Sputteranlage überführt, in der die dünnen Kupferoxidschichten auf der Ga_2O_3 -Schicht von einem elementaren Cu-Target abgeschieden werden, das mit einem Arbeitsgasgemisch aus Ar und O_2 gesputtert wird. Die Zusammensetzung der Kupferoxidschichten wurde in Vorarbeiten durch Abstimmung des O_2 -Flusses eingestellt, während der Ar-Fluss konstant gehalten wurde¹⁸².

Die Phasenreinheit und Kristallitorientierung der Schichten der abgeschiedenen Heterostrukturen werden durch Weitwinkel-Röntgenbeugungsmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung der K_α -Linie einer Kupferanode im $2\text{-}\theta$ -Bereich von 15° bis 80° in $0,05^\circ$ -Schritten ermittelt. Die Oberflächen der Referenzproben werden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um die Kristallitgröße und die Oberflächenglätte mit einem In-Lens-Detektor zu bestimmen.

Die Messungen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden mit einem PHI5000 VersaProbe II-Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Die monochromatisierte Al- K_α (1486,6 eV) Röntgenanode liefert die Anregung. Es wird zunächst ein Tiefenprofil mit geringer Energieauflösung (0,8 eV), aber hoher räumlicher Auflösung im Sinne der Tiefe erstellt, um die Ätzroutine für jede Probe zu bestimmen. Dadurch wird eine hohe räumliche Auflösung an der Grenzfläche und eine niedrige räumliche Auflösung am Volumenmaterial für eine zweite Messung mit höherer Energieauflösung (0,1 eV) an derselben Probe erreicht. Die Detailspektren der Kernniveaus werden mit ei-

ner Durchlassenergie von 23,5 eV und einer Energieauflösung von 0,1 eV aufgenommen, während die Übersichtsspektren mit einer Durchlassenergie von 93,9 eV und einer Energieauflösung von 0,8 eV erfasst werden. In jedem Ätzschritt werden die Detailspektren der Kernniveaus O 1s, C 1s, Ga 2p, Ga 3d, Ga 3p, Cu 2p und Cu 3p sowie die Valenzbandkante mit hoher Energieauflösung (0,1 eV) aufgenommen. Die Ladungsneutralisierung wird durch eine Kombination aus einer Ar⁺-Kanone und einer e⁻-Kanone erreicht (siehe auch Abb. 2.16 in Kap. 2.5.1). Die absoluten Energiepositionen der XP-Spektren werden auf die Peakposition des adsorbierten Kohlenstoffs (284,8 eV) bezogen. Wie bereits erwähnt, kann dieser Ansatz zu Unsicherheiten bei der Bewertung der absoluten Energiewerte führen¹⁴³. In diesem Kapitel sind jedoch nur die Energieabstände, d. h. die relativen Energieskalen, von Interesse.

Die XPS-Daten werden mit der Software CasaXPS ausgewertet. Die Quantifizierung erfolgt entsprechend der mathematischen Zusammenhänge, die im vorangegangenen Kapitel erörtert wurden. Die Energieposition E_i und die Fläche I_i der Kernniveau-XPS-Signale werden aus der Anpassung unter Verwendung von Voigt-Funktionen mit einem 60 %igen Lorentz-Anteil bestimmt. Der Untergrund wird unter Verwendung eines Shirley-Untergrunds¹⁸³ angepasst. Die Valenzbandkante wird mit einer komplementären Fehlerfunktion im Volumenmaterial jeder Probe angepasst¹⁸⁴. Das Valenzbandmaximum (VBM) ist dann durch den Schnittpunkt des linearen Hintergrunds auf der unteren Bindungsenergieseite des Spektrums mit der extrapolierten Geraden des Wendepunkts der komplementären Fehlerfunktion gegeben.

Optische Transmissionsmessungen werden mit einem Lambda-900-Spektrometer von Perkin-Elmer bei Raumtemperatur mit einer spektralen Auflösung von 0,5 nm durchgeführt. Der Absorptionskoeffizient wird direkt aus den Transmissionsdaten abgeleitet, wobei für alle untersuchten Materialien direkte optische Bandlücken angenommen werden.

3.3 ENTKOPPLUNG DER LEGIERUNGSMETALLE

Im konkreten Fall wird erneut die Ionenstrahlsputterdeposition eingesetzt, um Dünnschichten mit niedriger Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes abzuscheiden. Aufgrund des Effekts des präferentiellen Sputterns erscheint es wenig sinnvoll als Target eine Legierung zu verwenden. Nach einer endlichen Anzahl von Prozessen wird die Komposition des Materials an mindestens einer Komponente verarmen. Dies wird dafür sorgen, dass die abgeschiedenen Schichten ebenfalls mit zunehmender Anzahl an Prozessen verarmen. Da im vorliegenden Fall davon auszugehen ist, dass die Komposition einen Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands haben wird, entfällt die Option, eine Legierung zu verwenden. Es ist durchaus möglich, mit einer Kombination aus mehreren Targets und mehreren Ionenquellen zu arbeiten. Dabei bilden wiederum eine Quelle und ein Target eine Einheit. Diese Einheiten werden dann geometrisch so zueinander ausgerichtet, dass die Sekundärprofile auf den gleichen Punkt ausgerichtet sind. Dies führt zu einer simultanen Abscheidung der verschiedenen Einheiten auf dem gleichen Substrat¹⁸¹. Nachteilig ist jedoch, dass mit jedem weiteren Element, das zusätzlich abgeschieden werden soll, der Platzbedarf für die entsprechende Hochvakuumkammer stark ansteigt. Dies erhöht die Investitionskosten für die Vakuumkammer und insbesondere für das Vakuumsystem. Kompensiert wird dies durch den Einsatz kleinerer Ionenquellen, z. B. RIM-4¹⁸¹. Dieser Kompromiss hat jedoch auch Nachteile. Zum einen sind die an RIM-10 Quellen etablierten Prozesse nicht unbedingt 1:1 auf RIM-4 Quellen übertragbar. Zum anderen sinkt die Wachstumsrate mit dem Einsatz der kleineren Quellen.

Doch wie lassen sich komplexere Materialien wie Metallegierungen durch Ionenstrahlsputtern herstellen? Die Antwort auf diese Frage findet diese Arbeit in einer rotierenden Vorrichtung, die ein segmentiertes Target hält. Analog zu anderen Verfahren (PLD⁷⁵, konventionelles Sputtern⁷⁴) wurde im Rahmen dieser Arbeit ein solcher Tar-

gethalter in Zusammenarbeit mit den technischen Zeichnern und den Werkstätten des Instituts geplant, gebaut und in Betrieb genommen. Im Vorfeld wurden die folgenden Anforderungen definiert:

1. Möglichkeit zur Aufnahme eines 3"-Targets
2. kompakte Bauform, sodass der Platz in der bestehenden Anlage ausreicht
3. reproduzierbare Kippbarkeit des Targets
4. elektrische Erdung des Targets
5. Kühlung des Targets durch Wasserkühlung
6. Rotation des Targets ohne Umkehrpunkt mit mehreren Hz.

Die Punkte 1., 2. und 3. sollen eine 1:1-Übertragung der etablierten Prozesse ermöglichen. Somit können die ursprünglichen geometrischen Verhältnisse mit den richtigen Einstellungen reproduziert werden. Das Target muss geerdet werden, um eine Aufladung des Targets durch die elektrisch positiv geladenen Ionen zu vermeiden. Andernfalls würde die Rate mit der Zeit abnehmen und die eintreffenden Ionen würden abgestoßen. Wie üblich, muss es möglich sein, die beim Ionenstrahlspattern unvermeidliche Wärmezufuhr durch Wasserkühlung abzuführen. Die Anforderung 6. soll verhindern, dass das Target an einer bestimmten Stelle, dem Umkehrpunkt, kurzzeitig stehen bleibt. Wenn das Target nicht genau mittig im Ionenstrahl liegt, würde dies dazu führen, dass ein bestimmter Bereich des Targets proportional länger dem Ionenstrahl ausgesetzt ist als andere Bereiche. Ein Stillstand des Targets kann daher zu inhomogenen Schichten führen. Zum anderen sind solche Prozesse nicht unbedingt reproduzierbar. Darüber hinaus ist der Aufbau kompatibel zu einem möglichen späteren Wechsel des Substrathalters. Durch eine synchrone Rotation von Substrat und Target könnten so sehr einfach Gradientenproben, sogenannte Materialbibliotheken, hergestellt werden⁷⁵.

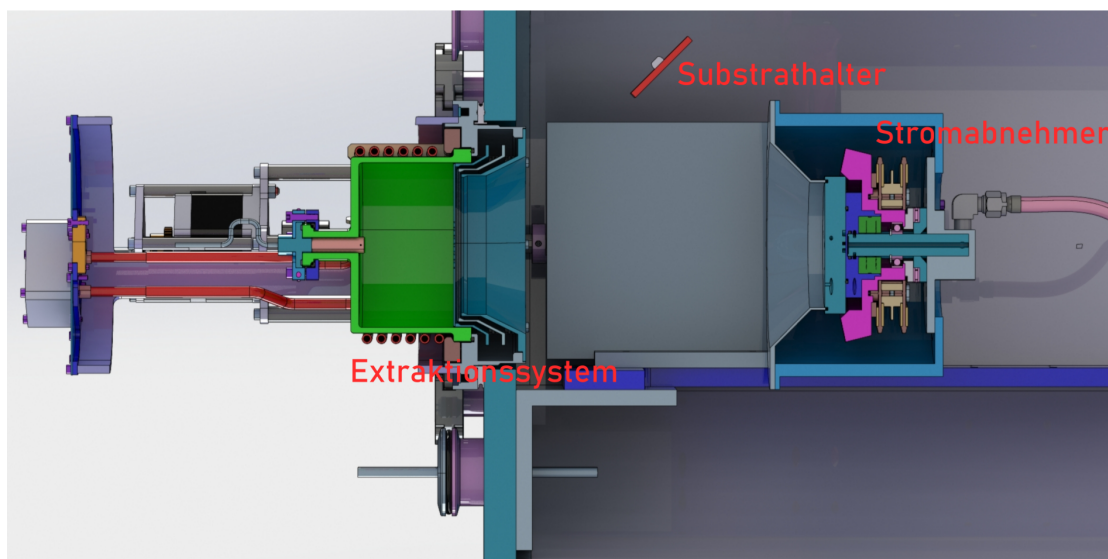
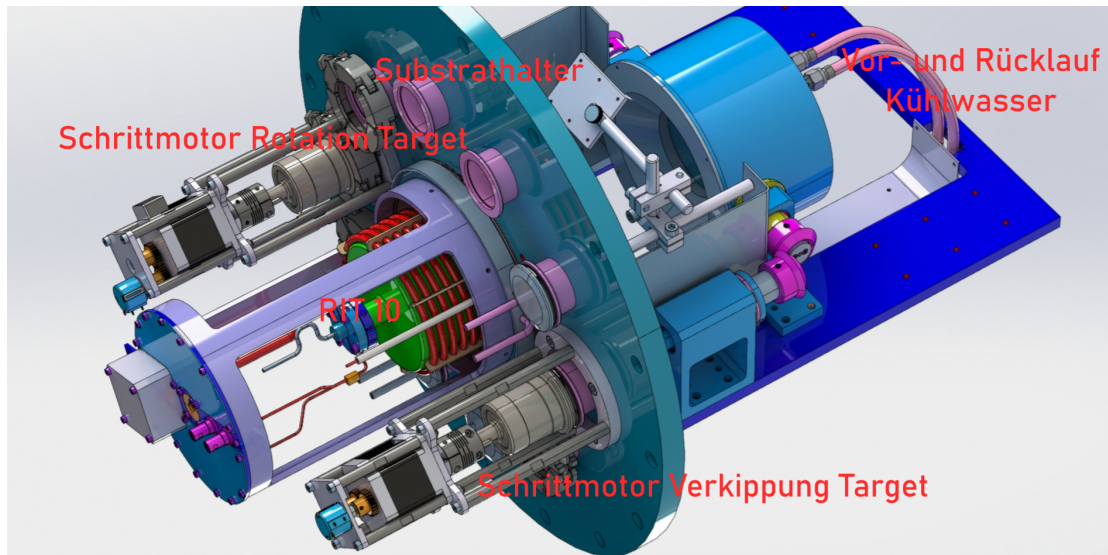


Abbildung 3.2: Technische Zeichnung des rotier- und kippbaren Targethalters in der Schrägsicht (oben) und im Querschnitt (unten). Gezeigt werden RIM inklusive Extraktionssystem, der Substrathalter, die mechanischen Antriebe für die Verkipfung sowie Rotation, die Zuleitungen für die Kühlung und der Stromabnehmer für die Erdung des Targets. Konzeption: Dr. Martin Becker und Sebastian L. Benz gemeinsam mit den Werkstätten und technischen Zeichnern des I. Physikalischen Instituts. Illustration: Christian Schinz.

Allerdings führt gerade dies in Kombination mit 4. und 5. zu einem erhöhten konstruktiven Aufwand, da keine einfachen Strom-/Wasserleitungen verwendet werden können. Bei Verwendung von Kabeln oder Schläuchen würden diese sich mit der Zeit aufwickeln und nach einer endlichen Anzahl von Umdrehungen abreißen. Die elektrische Kontaktierung erfolgt daher über Schleifkontakte und eine um die Drehachse symmetrische Scheibe. In Abbildung 3.2 sind Zeichnungen des entwickelten Aufbaus dargestellt. Die Kontaktscheibe ist eine Eigenkonstruktion. Zur Realisierung der Wasserkühlung ist die Drehachse des Scheibenträgers hohl ausgeführt und mit einem seitlichen Auslass versehen. Durch diesen fließt das Kühlwasser in einen kleinen achsensymmetrischen Behälter mit Auslass. Hierdurch wird ein nahezu konstanter Kühlwasserstrom bei jedem Drehwinkel gewährleistet. Das Reservoir ist zur Vakuumkammer hin mit einem Wellendichtring und zwei weiteren O-Ringen auf der Welle abgedichtet, um ein Austreten des Kühlwassers in die Vakuumkammer zu verhindern. Das Kippen und Drehen des Targethalters erfolgt über je einen Schrittmotor pro Achse vom Typ PKP266MD28 der Firma *Orientalmotor*. Diese werden über eine Steuerkarte der Firma *Trinamic Motion Control GmbH* vom Typ TCM-3110-TMCL angesteuert. Auf der Drehachse der Kippung ist ein Getriebe 1:20 eingesetzt, um die Kippung feiner steuern zu können und den Bereich der möglichen Kippwinkel zu erweitern. Die Position der Neigevorrichtung kann über ein 10-Gang-Potentiometer abgelesen werden. Die Motoren, das Getriebe und die Steuerkarte befinden sich außerhalb der Vakuumkammer. Die Kraftübertragung erfolgt über geeignete Vakuumdurchführungen vom Typ DD40 der Firma *VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH*. Diese arbeiten mit einer durchgehenden Welle. Magnetisch gekoppelte Systeme wurden nicht in Betracht gezogen, da eine mögliche Beeinflussung des Ionenstrahls durch das umgebende Magnetfeld ausgeschlossen werden sollte. Motiviert durch Arbeiten in der Literatur in denen PLD⁷⁵ oder konventionelles Sputtern⁷⁴ verwendet wird, soll ein segmentiertes Target eingesetzt werden. Die Partitionierung des Targets muss

dabei der Zielkomposition entsprechen, wobei die Anteile mit den Sputterausbeuten zuvor korrigiert werden müssen.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erfolgt bei Raumtemperatur unter Verwendung eines PHI5000 VersaProbe II-Spektrometers. Als Anregungsquelle dient eine monochromatisierte Al-K $_{\alpha}$ -Röntgenanode mit einer Energie von 1486,6 eV. Für die Aufnahme der Detailspektren der Kernniveaus wird eine Durchlassenergie von 23,5 eV bei einer Energieauflösung von 0,2 eV verwendet. Die Übersichtsspektren hingegen werden mit einer Durchlassenergie von 93,9 eV und einer Auflösung von 0,8 eV aufgezeichnet. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Probe werden bei jedem Ätzschritt die Detailspektren der Kernniveaus O 1s, C 1s, Cr 2p und Ni 2p aufgenommen. Der Ladungsausgleich während der Messung erfolgt durch den kombinierten Einsatz einer Ar $^{+}$ - und einer Elektronenkanone (siehe Abb. 2.16 in Kap. 2.5.1). Zur Energiekalibrierung werden die Spektren grundsätzlich auf den Peak der adsorbierten Kohlenstoffkomponente bei 284,8 eV bezogen. Für nickelhaltige Proben erfolgt stattdessen eine Referenzierung auf die Literaturposition von metallischem Nickel bei 852,6 eV¹⁸⁵.

Die Auswertung der XPS-Daten erfolgt mithilfe der Software CasaXPS. Die Quantifizierung basiert auf den mathematischen Zusammenhängen, die im vorhergehenden Kapitel ausführlich erläutert wurden. Für die Spektrenanalyse werden asymmetrische Voigt-Funktionen gemäß der Literatur^{186,187} verwendet (Ni 2p: LA(1.1,2.2,10); Cr 2p: LA(1.1,2.5,5)). Die Hintergrundkorrektur wird mittels eines Shirley-Untergrunds durchgeführt¹⁸³.

3.4 ENTKOPPLUNG DER GASEINLÄSSE I/II

NiO $_x$ -Dünnschichten werden mit Ionenstrahl-sputterdeposition auf c-Saphirsubstraten unter Verwendung eines 3"-großen, metallischen Ni-Targets mit einer Reinheit von 3N (Kurt J. Lesker Company) abgeschieden. Die 2-Zoll-Saphir-Substrate werden von Hand

geschnitten und ergeben Probengrößen von etwa $6 \times 6 \text{ mm}^2$ bis $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Ionenstrahlsputterdepositionwachstumsapparatur. Es wird ein RIM verwendet^{64,174}, um den primären Ionenstrahl zu erzeugen. Die Teilchen des Ionenstrahls, die auf das Target (hier das Ni-Target) treffen, zerstäuben es und erzeugen ein Sekundärprofil, das aus einer Mischung aus Targetmaterial und Reaktionsprodukten wie NiO_x besteht^{181,188}. Das Substrat wird dicht in der Richtung der maximalen Intensität dieses von dem Target ausgehenden Sekundärprofils positioniert und nicht in Sichtlinie mit dem primären Ionenstrahl der Ionenquelle. Der für die Bildung der NiO_x -Schicht auf dem Substrat erforderliche O_2 kann an verschiedenen Stellen zwischen Ionenquelle und Substrat bereitgestellt werden. Erstens kann dies über den Gaseinlass der Ionenquelle erfolgen, ein bei der Ionenstrahlsputterdeposition häufig verwendeter Ansatz^{189–191}. Im Folgenden wird diese Konfiguration als RIM-Injektionskonfiguration bezeichnet. Bei dieser Konfiguration werden sowohl das Inertgas Ar als auch das reaktive Gas O_2 in das RIM injiziert^{181,192,193} und zur Erzeugung des Plasmas verwendet. Anschließend werden die Plasma-Ionen extrahiert und auf das Target gelenkt. Zweitens wird die so genannte Target-Injektionskonfiguration verwendet. Hier wird ausschließlich Ar als Arbeitsgas innerhalb der Ionenquelle verwendet, während das reaktive Gas O_2 durch ein $1/8$ "-Rohr aus Edelstahl auf das Target geleitet wird. Drittens wird die so genannte Substrat-Injektionskonfiguration verwendet. Auch hier wird ausschließlich Ar als Arbeitsgas im RIM zur Erzeugung des Plasmas verwendet, während molekularer Sauerstoff über ein $1/8$ "-Edelstahlrohr auf die Substratoberfläche gesprüht wird. Dieser Ansatz, bei dem zwischen verschiedenen Injektionsstellen des reaktiven Gases, d. h. des Sauerstoffs, umgeschaltet werden kann, ist in gewisser Weise mit dem MetaMode™-*Sputtering* vergleichbar, bei dem die Metallabscheidung und die anschließende Oxidation an verschiedenen Stellen stattfinden⁷⁶. Alle Injektionskonfigurationen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Mehrere Probenserien werden unter Verwendung der verschiedenen Gasinjektionskonfigurationen gewachsen. Bei allen Injektionsarten werden die gleichen Partialdrücke verwendet, um einen Einfluss des Kammerdrucks auf die Kristallisation zu verhindern. Die Durchflüsse werden mit Massendurchflussreglern (*Tylan*, *MKS*) eingestellt und kontrolliert, um einen konstanten, durchschnittlichen Hintergrunddruck über die gesamte Serie für den Vergleich aufrechtzuerhalten. Der Druck wird mit einem Vollbereichsmanometer (*Pfeiffer Vacuum*) unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren für die einzelnen Gase verfolgt. Die folgenden Werte für das O₂/Ar-Verhältnis wurden untersucht: 0,13, 0,46, 0,67, 0,91, 1,20, 1,59, 2,79, 5,82. Es ist zu beachten, dass das Strömungsverhältnis und der Injektionsmodus nur einen schwachen Einfluss auf den Strahldurchmesser des Primärstrahls haben. Der Strahldurchmesser schwankt zwischen 5 und 6 cm. In einer ersten Probenserie wird die Abscheidungszeit auf 2 Stunden eingestellt. In einer zweiten Serie sind die Wachstumszeiten gleich 5, 15, 45, 60, 90, 120 und 205 Minuten bei einem festen O₂/Ar-Verhältnis von 0,91, um die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Schichtdicke zu bewerten. Darüber hinaus wird eine dritte Serie, eine Legierungsserie, verwendet, um die Auswirkungen der Al-Diffusion aus dem Substrat in die dünnen Schichten zu untersuchen. Dies ist notwendig, da es möglich ist, eine NiAl₂O₄-Spinellphase an der Grenzfläche zwischen Substrat und Dünnschicht zu erzeugen, wie später gezeigt werden wird. Der Al-Gehalt wird variiert, indem das Ni-Target teilweise mit einer hochreinen Al-Folie (3N) abgedeckt wird. Das Al/Ni-Verhältnis wurde laut XPS-Analyse auf diese Weise effektiv zwischen 0,27 und 0,4 variiert.

Das Plasma des RIM wird bei 2 MHz mit einer Leistung von 230 W betrieben. Die Ionen werden aus der Ionenquelle mit einer kinetischen Energie von 2400 eV extrahiert. Zur Gewährleistung eines Temperaturgleichgewichts während des Wachstumsprozesses werden die c-Saphirsubstrate auf 550 °C vorgeheizt. Die Spule des RIM und das Target werden während des Betriebs mit Wasser gekühlt. Die anderen Teile bleiben bei Raum-

temperatur. Der Basisdruck des Systems ohne Arbeitsgas ist niedriger als 2×10^{-6} mbar. Der Gesamtdurchfluss von O_2 und Ar führt unabhängig vom gewählten Durchflussverhältnis zu einem durchschnittlichen Hintergrunddruck von 5×10^{-4} mbar. Der Abstand zwischen RIM und Target beträgt 0,2 m, der zwischen Target und Substrat 0,1 m. Das Target wird vor Beginn des eigentlichen Abscheidungsprozesses 30 Minuten lang vorgesputtert, um Restverunreinigungen unter Prozessbedingungen zu entfernen. Hierfür wurde ein Shutter-System entwickelt, sodass ein Belüften der Kammer für den Einbau eines Substrats nach dem Vorsputtern vermieden wird.

Die gewachsenen Schichten werden umfassend hinsichtlich ihrer strukturellen und kompositorischen Eigenschaften charakterisiert. Zu diesem Zweck werden XRD, AFM und XPS verwendet. Die Kristallinität der gesputterten NiO_x -Dünnschichten wird mit XRD in der Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Das gleiche Gerät wird für XRR-Messungen verwendet, die Schichtdicken und, unter Berücksichtigung der Abscheidungszeit, Wachstumsraten liefern. Die ermittelte Wachstumsrate wird verwendet, um die Dicke von Schichten zu extrapolieren, die die maximale Dicke überschreitet, bei der XRR anwendbar ist. Sind die Bestimmung der Wachstumsrate und direkte Dickenmessungen mittels XRR nicht möglich, werden ellipsometrische Messungen zwischen 400 und 1000 nm durchgeführt. Morphologische Analysen werden für ausgewählte Proben (O_2/Ar -Fluss-Verhältnisse: 0,46, 0,91, 1,20, 1,59, 5,82) mit einem REM und einem AFM durchgeführt, das im Tapping-Modus mit einer Siliziumnitridspitze arbeitet. Die AFM-Daten werden mit der Software Nanoscope 9.2 (*Bruker*) und der Software Gwyddion ausgewertet¹⁹⁴. XPS-Messungen werden mit einem PHI5000 VersaProbe II-Gerät durchgeführt, um die atomaren Anteile von O und Ni in den dünnen Schichten zu bestimmen. Für die Messung von Detailspektren der Kernniveaus von O $1s$, C $1s$ und Ni $2p$ wird eine Durchlassenergie von 23,5 eV eingestellt, was zu einer spektralen Auflösung von 0,2 eV führt. Übersichtsmessungen werden mit einer Durchlassenergie von 93,9 eV und einer

Auflösung von 0,8 eV durchgeführt. Die Proben werden 180 s lang einem Ar^+ -Strahl mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV ausgesetzt, um die Oberfläche von möglichen Verunreinigungen zu reinigen, die sich beim Transport durch die Luft von dem Wachstumsapparat zur Analysekammer angesammelt haben könnten. Die übrigen Messparameter sind identisch zum vorigen Kapitel. Die Komposition wird analog ermittelt. Die Kalibrierung erfolgt aus das C 1s-Signal (284,8 eV).

Im vorliegenden Fall werden zwei verschiedene Spektrometer eingesetzt. Zur Abbildung des Wellenlängenbereichs von 200 bis 1100 nm wird ein Kompaktspektrometer der Firma *OceanOptics* (Typ: HR4Pro) eingesetzt (erzielte spektrale Auflösung: 1,17 nm (Halbwertsbreite)). Für hochauflösende Messungen im Bereich von 650 bis 930 nm wird ein Czerny-Turner-Monochromator vom Typ *Acton SpectraPro 275* in Kombination mit einem 600 Linien/mm Blazegitter genutzt (erzielte spektrale Auflösung: 0,84 nm (Halbwertsbreite)). Die Blaze-Wellenlänge des Gitters beträgt 500 nm. Die Kalibrierung der Wellenlängenskala erfolgt mithilfe einer Ne-Emissionslampe. Für die Korrektur der wellenlängenabhängigen Transmissionsfunktion wird eine *AvaLight-HAL-CAL-Mini-Lampe* verwendet. Die Integrationszeit beträgt für beide Systeme 2 s. In beiden Fällen wird die Emission von der Sondenposition durch eine Kollimatorlinse und eine an das jeweils verwendete Spektrometer gekoppelte Faser aufgefangen. Die Spektren werden verarbeitet, indem ein Hintergrundsignal subtrahiert und eine Korrektur der spektralen Empfindlichkeit unter Verwendung des bekannten Spektrums einer kalibrierten kontinuierlichen Lichtquelle durchgeführt wird.

3.5 RÖNTGENBEUGUNGS- UND RÖNTGENREFLEKTOMETRIEEXPERIMENTE

Alle Röntgenbeugungsexperimente in dieser Arbeit wurden an einem Siemens-Bruker D5000 Diffraktometer durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 35 kV und der Emissionsstrom 30 mA für alle durchgeführten Messungen. Die Anode besteht aus

Kupfer. Für die Röntgenbeugungsmessungen werden drei Spalte in den Strahlengang zwischen Röntgenquelle und Detektor eingefügt. Der erste Spalt grenzt die bestrahlte Fläche auf der Probe im Wesentlichen durch die Begrenzung der Divergenz ein. Die beiden anderen Spalte reduzieren die Divergenz der gebeugten Röntgenstrahlung und erhöhen damit die Winkelauflösung am Detektor. Für 2θ - ω -Scans wurde für Übersichtsmessungen (10° - 85°) eine Spaltkombination von 2 mm, 2 mm und 1 mm verwendet. Für Detaildiffraktogramme in 2θ - ω -Geometrie und für die Messung von Rockingkurven wurde eine Spaltkombination von 0,2 mm, 0,2 mm und 0,1 mm verwendet. Bei kristallinen Substraten wurde zusätzlich mit einer Nickelblende gearbeitet, um die Nebenlinien der Röntgenquelle zu reduzieren. Dies erhöht die Winkelauflösung gegenüber dem oben erwähnten Spalttripel bei gleichzeitiger Verringerung der Zählrate.

Für röntgenreflektometrische Messungen wurde dasselbe Gerät verwendet, um die Dicke und Dichte der gewachsenen Schichten zu bestimmen. Bei der Bestimmung des Glanzwinkels, unter dem Röntgenreflektometriemessungen durchgeführt werden können, stehen sich Röntgenquelle und Detektor nahezu direkt gegenüber. Diese Geometrie erfordert die Verwendung einer Kupferblende anstelle des ersten Spalts und eines Spalts von 0,1 mm für den letzten Spalt, um die Strahlendosis am Detektor so gering wie möglich zu halten. Dadurch wird die Dosis am Detektor sehr stark reduziert, was den Detektor schont und seine Lebensdauer erhöht. Gleichzeitig wird durch den 0,1 mm Spalt die Winkelauflösung erhöht. Für röntgenreflektometrische Messungen wird die Spaltkombination 2 mm, 2 mm und 0,6 mm verwendet.

4

Entkopplung der Abscheideprozesse – Untersuchungen an Heterostrukturen

In diesem Abschnitt erfolgt die Untersuchung der Bandanpassung von Kupferoxid-Galliumoxid-Heterostrukturen. Für die Herstellung ist die Nutzung der IBSD zur Herstellung der verschiedenen Galliumoxide von entscheidender Bedeutung. Letztere könnten später als Fensterschicht in einer All-Oxide-Solarzelle genutzt werden. Für die erfolgreiche Anwendung ist es von außerordentlicher Wichtigkeit, dass es sich um geschlosse-

ne Schichten handelt. Die Dicke dieser Schicht kann als zweitrangig betrachtet werden, weshalb sie mit einem weniger zeitkritischen Herstellungsverfahren abgeschieden werden kann. Die Absorberschicht, welche aus einem der Kupferoxide besteht, wurde mittels der zeit-effizienteren RF-Sputterdeposition auf den jeweiligen Galliumoxiden abgeschieden. Ausgehend von Untersuchungen an Referenzmaterialien werden die Heterostrukturen zunächst einer Qualitätsprüfung unterzogen. Im Anschluss daran wird die Bandanpassung der unterschiedlichen Heterostrukturen ermittelt. Die gewonnenen Ergebnisse werden auf ihre Plausibilität hin analysiert, indem eine Art Ringschluss der Resultate vorgenommen wird. Im finalen Schritt wird die virtuelle Bandanpassung der Galliumoxide und der Kupferoxide untereinander berechnet.

4.1 UNTERSUCHUNG DER EINZELMATERIALIEN

Damit zuverlässige VBO-Werte ermittelt werden können, muss sichergestellt werden, dass hochreines Material an einer ausreichend scharfen Grenzfläche untersucht wird. Daher muss die Qualität jedes Heteroübergangs vor der VBO-Bestimmung bewertet werden. Abbildung 4.1 zeigt die charakteristischen XRD-Diffraktogramme der abgeschiedenen Heteroübergangs-Bestandteile CuO, Cu₂O, α-Ga₂O₃ und β-Ga₂O₃ auf Saphir. Die

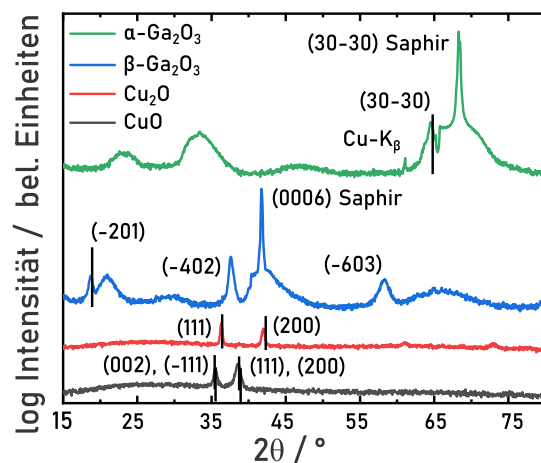


Abbildung 4.1: Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme der Referenzproben α-Ga₂O₃, β-Ga₂O₃, Cu₂O und CuO zeigen die phasenreine Abscheidung.

Literaturwerte sind nach den folgenden PDF# eingezeichnet: α -Ga₂O₃: 00-006-0503, β -Ga₂O₃: 00-041-1103, Cu₂O: 00-005-0667, CuO: 00-041-0254. Die XRD-Messungen bestätigen, dass alle Proben kristallin und phasenrein sind. Die CuO-Probe zeigt zwei signifikante Reflexe. Der Reflex bei 35,5° kann entweder mit den (002)- oder den (-111)-Ebenen erklärt werden. Bei RF-gesputterten Proben ist diese Reflexion ein Hinweis auf die (-111)-Orientierung, wie in einer früheren Arbeit durch 4-Kreis-Messungen gezeigt wurde²⁷. Der Reflex bei 38,5° ist asymmetrisch. Daher sind im vorliegenden CuO-Material sowohl die (111)- als auch die (200)-Orientierung vorhanden. Dementsprechend zeigt die Röntgenanalyse, dass die Cu₂O-Probe Kristallite mit den beiden Orientierungen (111) und (200) enthält, was mit früheren Untersuchungen am Institut übereinstimmt²⁷. Beide Reflexe werden unter kleineren Winkeln als im Volumenmaterial gefunden, was auf das Vorhandensein von Verspannungen hinweist.

Im Gegensatz zu den Kupferoxiden weist die Probe β -Ga₂O₃ nur eine Kristallitorientierung auf. Neben der starken (0006)-Reflexion der c-Ebene des Saphirsubstrats sind auch die (-201)-Orientierung von β -Ga₂O₃ und seine höheren Ordnungen vorhanden. Wie bei Cu₂O ist eine Verspannung erkennbar. Die bevorzugte (-201)-Orientierung wurde auch beim Wachstum von β -Ga₂O₃ Dünnschichten durch andere Wachstumsmethoden beobachtet, insbesondere wenn c-Saphir als Substrat verwendet wurde^{195–197}. Neben den scharfen Merkmalen in den 2θ -Messungen ist ein breites Merkmal bei etwa 21° sichtbar. Dieses Merkmal ist auf den verwendeten c-Saphir zurückzuführen^{32,155}.

Schließlich weist die Probe α -Ga₂O₃ eine bevorzugte (30-30)-Orientierung sowie eine Verspannung auf, vgl. den Reflex bei einem 2θ -Wert von etwa 65°. Die anderen Signale im entsprechenden Diffraktogramm sind auf die m-Ebene des Saphirsubstrats zurückzuführen. Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen für α -Ga₂O₃ überein, das durch MOCVD¹⁹⁸ gewachsen wurde. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass die Verspannung der Schichten die ermittelten Ergebnisse bezüglich der Bandausrichtung der Hetero-

strukturen beeinträchtigt, da theoretische Studien gezeigt haben, dass die Auswirkung der Verspannung auf VBO und LBO im Allgemeinen eher gering ist, d. h. weniger als 0,1 eV. Dies zeigte sich beim Vergleich von verspannten und nicht-verspannten Heteroübergängen^{199,200}, was in der gleichen Größenordnung liegt wie die Unsicherheit der XPS-Messungen. Zusätzliche Reflexe sind bei etwa 23° und 33° sichtbar (siehe Abbildung 4.1), die erneut auf die m-Ebene des kristallinen Saphirsubstrats zurückzuführen sind^{32,155}.

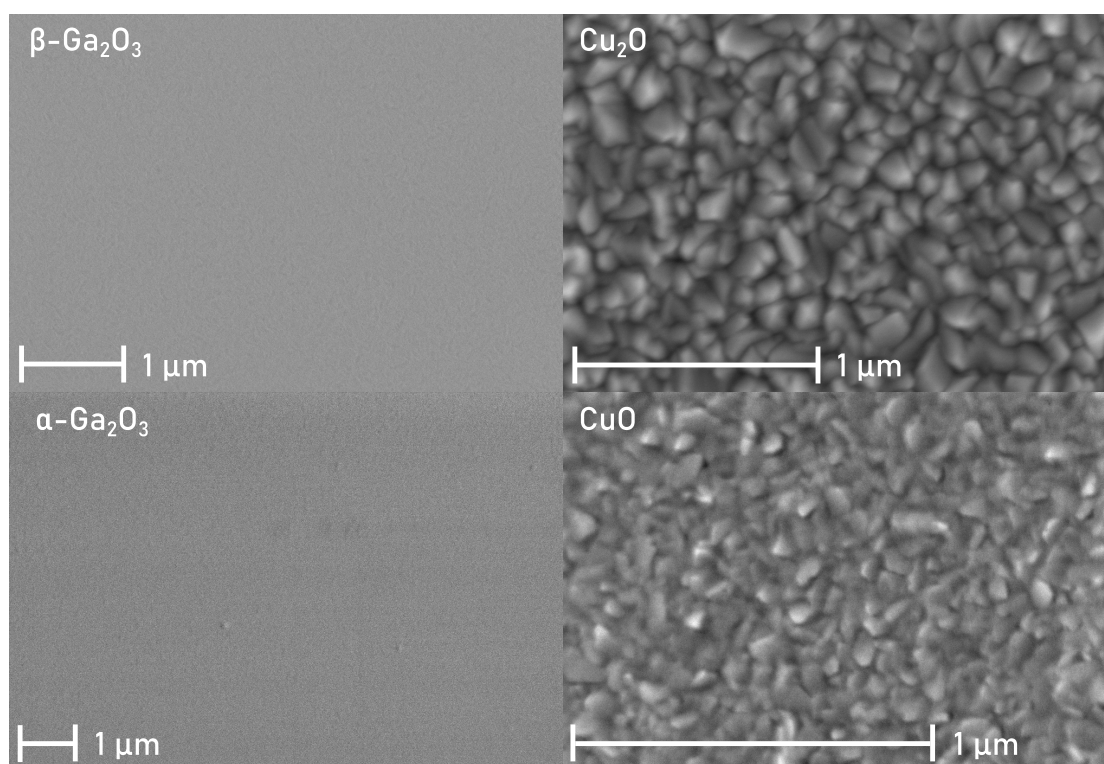


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen der Oberflächen der Referenzproben zeigen glatte Oberflächen der Galliumoxide und Kristallite für die Kupferoxide.

Abbildung 4.2 zeigt REM-Aufnahmen der Probenoberflächen. Die Galliumoxide weisen sehr glatte Oberflächen auf und versprechen sehr scharfe Grenzflächen in den Materialstapeln. Die geringe Oberflächenrauigkeit ist typisch für Schichten, die durch Io-

nenstrahlspalterdeposition hergestellt wurden¹⁸¹. Das quadratische Mittel der Rauigkeit der Galliumoxidfilme liegt in der Größenordnung von einem Nanometer, bestimmt durch Rasterkraftmikroskopie.

Die Kupferoxidproben weisen Kristallite in der Größenordnung von etwa 100 nm auf. Daher ist anzunehmen, dass die anschließenden XPS-Messungen über die verschiedenen in der Röntgenbeugung gemessenen Kristallorientierungen gemittelt werden, da der Röntgenstrahl des XPS-Instruments eine Breite von 200 μm hat und die optischen Messungen mit einem millimetergroßen Spot auf der makroskopischen Skala durchgeführt werden.

4.2 CHARAKTERISIERUNG DER HETEROSTRUKTUREN

Zur Bestätigung der Reinheit der dünnen Schichten werden XPS-Messungen bei verschiedenen Ätztiefen über den gesamten Heteroübergang durchgeführt. In Abbildung 4.3 a) sind beispielhaft Spektren aus verschiedenen Tiefen für die Heterostruktur $\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dargestellt. In Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Messungen lassen sich die spektralen Merkmale der Spektren vollständig den in den dünnen Schichten erwarteten Materialien zuordnen, während im Grenzflächenbereich die Elemente der beiden konstituierenden binären Oxide zu finden sind. Es sind demnach keine unerwünschten Verunreinigungen vorhanden, die die Messungen beeinflussen könnten, indem sie z. B. als zusätzliche Dotierstoffe wirken oder Sekundärphasen bilden. Die Betrachtung der Kernniveauspektren von Cu $2p$ und Ga $2p$ in Abbildung 4.3 b) beziehungsweise 4.3 c) ergibt, dass die untersuchten dünnen Schichten eine Phasenreinheit aufweisen, da alle Signale mit einer einzigen Komponente beschrieben werden können. Dementsprechend sind keine atomaren Spezies in der chemischen Umgebung vorhanden, die nicht durch die Stöchiometrie des Materials spezifiziert sind oder keinen direkten Einfluss auf die Bandanpassung haben, wie von Wilson et al.²⁰¹ beschrieben wurde. Für die Cu $2p$ -Spektren

ist anzumerken, dass bei höheren Bindungsenergien eine schwache Satellitenstruktur vorhanden ist, die für die Cu_2O -Phase charakteristisch ist und nicht mit der viel stärkeren Satellitenstruktur verwechselt werden sollte, die bei Anwesenheit von CuO^{202} messbar ist. Abbildung 4.3 d) schließlich zeigt die relativen Atomkonzentrationen von Cu, Ga

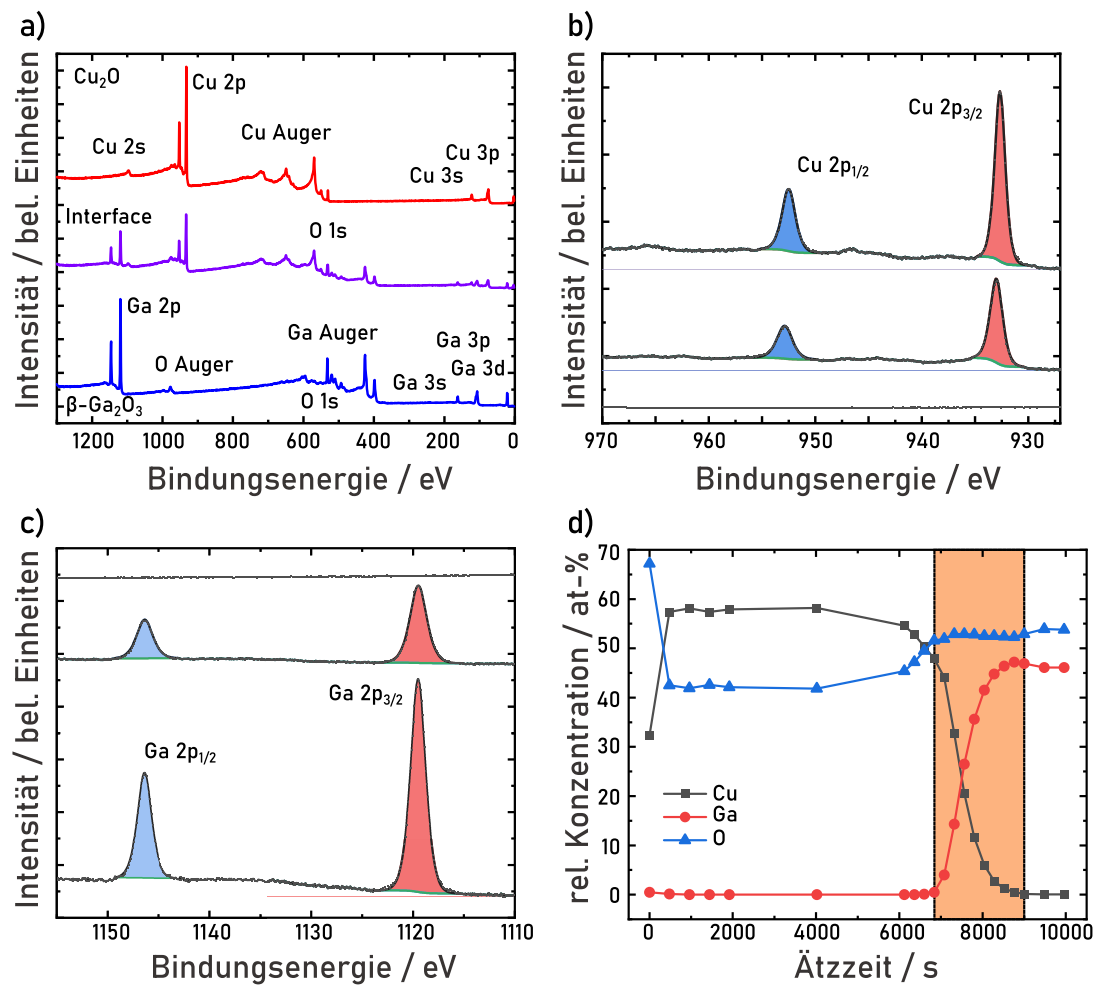


Abbildung 4.3: a) Übersichts-XPS-Spektren der Heterostruktur $\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Ätztiefen, b) Detailspektren des Cu 2p-Signals, c) Detailspektren des Ga 2p-Signals (jeweils nach 480 s, 7560 s und 9960 s Ätzzeit und d) die relativen Elementkonzentrationen der entsprechenden Probe als Funktion der Ätzzeit – der Grenzflächenbereich ist orange markiert.

und O in Abhängigkeit von der Ätzzeit (entsprechend der Ätztiefe) für die Struktur

$\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Die relativen Atomkonzentrationen scheinen auf eine leichte Abweichung von der Stöchiometrie der Materialien hinzudeuten. Dies trifft jedoch nicht zu, da der Effekt durch präferentielles Sputtern bedingt ist. Bei diesem Prozess werden die beiden Elemente des binären Oxids mit leicht unterschiedlichen Sputterraten entfernt^{203,204}. Die Zusammensetzungen werden durch Integration der Fläche der Signale $\text{O } 1s$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$ und $\text{Ga } 2p_{3/2}$, wie zuvor beschrieben, bestimmt. Es ist auch zu erkennen, dass die Daten, die bei Ätzzeiten zwischen 6840 s und 9000 s aufgenommen wurden, dem Grenzflächenbereich entsprechen. In diesem Bereich werden mehrere Datenpunkte aufgenommen. Entsprechende Diagramme für die Heteroübergänge $\text{CuO}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Übersichtsspektren zeigen keine relevanten Unterschiede im Vergleich zu den oben diskutierten Übersichtsspektren. Dennoch zeigen die Detailspektren der $\text{Cu } 2p$ -Region deutliche Unterschiede. Es treten zwei starke Satellitenstrukturen auf, die das Vorliegen der CuO -Phase bestätigen.²⁰² Die Anpassung der Hauptpeaks zeigt zwei Kupferspezies. Erstens die bereits erwähnte CuO -Phase auf der Seite der höheren Bindungsenergie des Spektrums und zweitens ein heller schattierter Peak, der das Vorhandensein der Cu_2O -Phase beschreibt, die durch die Reduktion des ursprünglichen CuO -Materials aufgrund des Effekts des präferentiellen Sputterns durch die Ätzroutine mit der Ar^+ -Kanone induziert wurde. Dies bedeutet auch, dass hier leicht nicht-stöchiometrisches CuO untersucht wird, was sich nicht vermeiden lässt, wenn das Sputtern für die Tiefenprofilierung verwendet wird. Daher muss die Auswertung der entsprechenden XPS-Daten sehr sorgfältig erfolgen. Allerdings zeigt das $\text{Ga } 2p$ -Signal der $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Phase keine dominanten Unterschiede zur $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Phase, wie sie erst kürzlich von Swallow et al. für MBE-gewachsene Proben, die mit XPS und HAXPES²⁰⁵ untersucht wurden, theoretisch vorhergesagt und experimentell verifiziert wurden. Die Kombination der bisher beschriebenen Daten zeigt, dass hier vollständige Datensätze erfasst wurden, die erforderlich sind, um verlässliche Informationen sowohl über die

Volumen-Materialien als auch über den Grenzflächenbereich dieser hochwertigen Heteroübergänge zu erhalten.

Die Valenzbandoffsets können durch Auswertung der energetischen Kernniveaupositionen und Valenzbandmaxima im Volumenmaterial der beiden dünnen Schichten und der Kernniveaupositionen an der Grenzfläche der Heteroübergänge³⁴ bestimmt werden:

$$\Delta E_{VB} = (E_{CL2}^B - E_{VB}^B) - (E_{CL1}^A - E_{VB}^A) - (E_{CL2}^I - E_{CL1}^I), \quad (4.1)$$

wobei E_{CL1}^A und E_{CL2}^B die Kernniveaus 1 und 2 in den Materialien A beziehungsweise B im Volumen der Probe bezeichnen. E_{VB}^A und E_{VB}^B bezeichnen die Positionen der VBM im Volumen der Materialien A und B, während E_{CL1}^I und E_{CL2}^I den Positionen der Kernniveaus in der Grenzflächenregion entsprechen. Die Kombination verschiedener Kernniveaupositionen resultiert in unterschiedlichen Werten für den VBO. Die Verwendung unterschiedlicher Kombinationen von Kernniveausignalen in verschiedenen Tiefen durch den oben beschriebenen Grenzflächenbereich ist daher zweckmäßig, da jedes ermittelte Kernniveausignal durch die chemische Umgebung beeinflusst werden kann (vgl. chemische Verschiebung)^{142,206}.

Hier wird die Kombination von Ga $2p$ -, Ga $3d$ - und Ga $3p$ -Orbitalenergien in Verbindung mit den Cu $2p$ - beziehungsweise Cu $3p$ -Orbitalenergien verwendet. Die relativ kleine Energieaufspaltung des Ga $3d$ -Dubletts wird für das Anpassungsverfahren auf 0,45 eV gemäß dem Literaturwert^{207–210} festgelegt. Folglich ist die Information, die sich aus der Kombination des Ga $3d_{5/2}$ Signals mit einem Cu-Signal ergibt, redundant zu der Information, die sich aus dem Ga $3d_{3/2}$ Signal ergibt. Daher werden die letztgenannten Daten nicht weiter verarbeitet. Außerdem werden die Daten zum Cu $3p$ -Signal ausgelassen, da keine zufriedenstellende Anpassung der entsprechenden Kurven möglich war. Die durch Ionenstrahlätzen erzeugten niedrigeren Oxidationsstufen führen zu zusätzlichen Signalen (vgl. Abbildung 4.4b). Die Halbwertsbreite des vorliegenden Signals ist im Vergleich

zum Cu 2*p*-Signal signifikant größer. In der Folge gestaltet sich die Bestimmung der exakten Positionen der beiden Signale für die Heterostrukturen mit einer CuO-Schicht als äußerst schwierig. Aus diesem Grund werden diese Daten zum Zwecke eines umfassenden Vergleichs aller Proben vernachlässigt. Der VBO wird für jeden Ätzschritt und alle

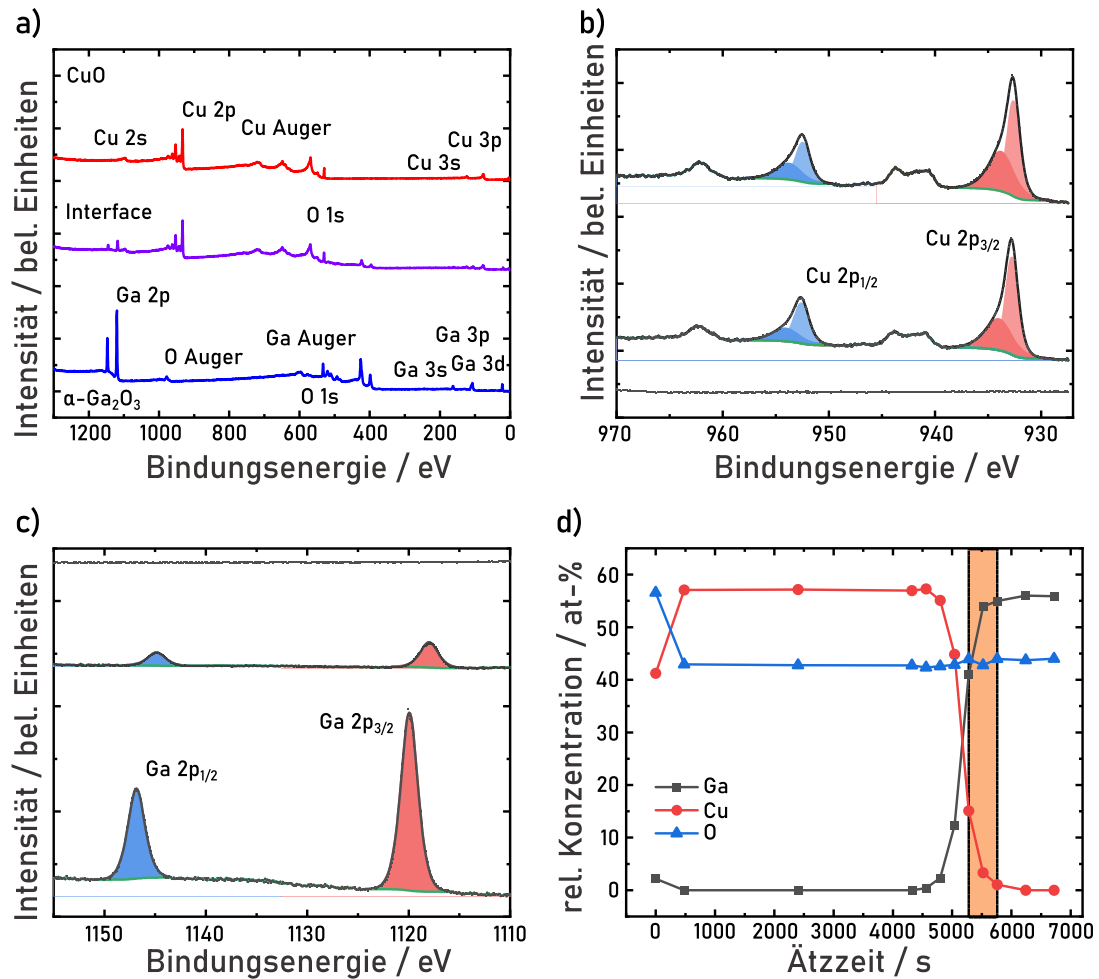


Abbildung 4.4: a) Übersichts-XP-Spektren der Heterostruktur CuO/α-Ga₂O₃ bei verschiedenen Ätztiefen, b) Detailspektren des Cu 2*p*-Signals, c) Detailspektren des Ga 2*p*-Signals (jeweils nach 480 s, 5040 s und 6720 s Ätzzeit und d) die relativen Elementkonzentrationen der entsprechenden Probe als Funktion der Ätzzeit – der Grenzflächenbereich ist orange markiert.

Kombinationen von Kernniveaus bestimmt. Die Werte werden zu einem einzigen Wert

verdichtet, da nur ein einziger VBO-Wert physikalisch sinnvoll ist. In Tabelle 4.1 sind die abgeleiteten VBO-Werte aufgeführt. Wenn der VBO bekannt ist, kann der LBO durch Addition der Bandlückenenergie-Differenz der Materialien bestimmt werden:

$$\Delta E_{CB} = E_g^A - E_g^B + \Delta E_{VB}. \quad (4.2)$$

Zur Bestimmung der Bandlückenenergien wird das von Tauc³⁵ vorgeschlagene Anpassungsverfahren angewendet, das in der Literatur häufig zu diesem Zweck verwendet wird. Es ist von direkten optischen Bandlücken für alle untersuchten Materialien auszugehen, wie es von der in der Literatur untersuchten Bandstruktur erwartet wird^{27,30}. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Es wurde ein Gesamtfehler von 0,1 eV geschätzt. Die gefundenen Bandlückenenergien stimmen sehr gut mit den Werten überein, die von anderen Gruppen für die Kupferoxide²⁷ sowie für die Galliumoxidphasen³⁰ veröffentlicht wurden.

4.3 AUSSAGEKRAFT DER ERMITTELTEN BANDANPASSUNGEN UND VIRTUELLE BANDANPASSUNGEN

Zur Bewertung der Präzision werden in Abbildung 4.5 alle experimentellen Daten zu den Bandanpassungen zusammengefasst. Zum Vergleich wird die Valenzbandkante von CuO der Heterostruktur CuO/ α -Ga₂O₃ auf 0 eV als Referenzpunkt gesetzt. Alle anderen Proben werden in Anlehnung an die Anderson-Regel^{133,211} an diesem Referenzpunkt ausgerichtet. Ein Vergleich ergibt einen impliziten Bandversatz für virtuelle CuO/CuO-Heterostrukturen von $(0,11 \pm 0,14)$ eV, der sowohl die statistischen als auch die experimentellen Fehler zusammenfasst. Dies dient als Plausibilitätsprüfung für den gesamten Datensatz. Da der virtuelle VBO vernachlässigbar wird, ist von einer sehr hohen Zuverlässigkeit auszugehen.

Die Daten erlauben es zudem, die erwartete Bandausrichtung von α -Ga₂O₃ und β -Ga₂O₃ aus ihren Heterostrukturen mit den Kupferoxiden abzuleiten. Die resultierenden gemittelten VBOs sind $(-0,43 \pm 0,05)$ eV für α -Ga₂O₃ zu β -Ga₂O₃ und analog $(-0,56 \pm 0,05)$ eV für CuO zu Cu₂O. Die Verfügbarkeit von Daten, die mit diesem Datensatz verglichen werden können, ist eher spärlich. In der Literatur wird für Cu₂O/ β -Ga₂O₃ ein Wertebereich von 2,4 eV²¹² über 2,71 eV²¹³ und 3,2 eV²¹⁴ bis 3,5 eV²¹⁵ angegeben. Diese recht große Spanne ist diskussionswürdig. Es scheint, dass die Streuung der Werte mit den unterschiedlichen Ansätzen zusammenhängt, die in diesen Studien zur Bewertung der VBO verwendet werden. Die Werte von 2,4 eV und 3,2 eV wurden mit sehr ähnlichen Ansätzen ermittelt. Die von Bae und Watahiki angegebenen Werte sind lediglich Schätzungen unter Verwendung von Literaturwerten für die Elektronenaffinität und die Bandlückenenergien der beiden Verbindungen^{212,214}. Diese Werte können in Frage gestellt werden, da sie auf Eingangsdaten beruhen, die aus verschiedenen Heterostrukturen und der Gültigkeit der Anderson-Regel für die Bandausrichtung ermittelt wurden, d. h. sie vernachlässigen Grenzflächeneffekte völlig. Daher ist eine Messunsicherheit von mehr als 0,1 eV wahrscheinlich, da die Grenzflächeneigenschaften in der Tat einen erheblichen Einfluss auf die Bandausrichtung haben, wie Takiguchi et al.³³ und Wilson et al.²⁰¹ für PV-Solarzellen auf Basis von Cu₂O festgestellt haben. Der von Brandt et al. angegebene Wert von 2,71 eV wurde ebenfalls mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt²¹³. Während die Untersuchung dem hier verwendeten Ansatz ähnlich ist, ist die Herstellung der Heteroübergänge etwas anders. Im Einzelnen untersuchten Brandt et al. kristallines Cu₂O, das entlang (111) gewachsen ist, und Ga₂O₃, das bei einer niedrigen Abscheidungstemperatur von 120 °C auf Cu₂O abgeschieden wurde. Die kristalline Qualität der Dünnschicht und ihre Orientierung(en) wurden von den Autoren nicht angegeben. In den hier verwendeten Proben weist das Cu₂O bevorzugt (111)- und (200)-Orientierungen auf und β -Ga₂O₃ zeigt eine bevorzugte (-201)-Orientierung, vgl.

Abbildung 4.1. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Grenzflächen, die in der Literatur diskutiert werden, in Bezug auf Verspannung und Stöchiometrie von den hier diskutierten Heterostrukturen abweichen. Dies könnte der Grund für die Diskrepanz der ermittelten Werte sein. Der von Rizi et al. ermittelte Wert von 3,5 eV wird durch einen theoretischen Ansatz zur Modellierung der Leistung eines realen Bauelements abgeleitet²¹⁵. Diese Autoren weisen auch darauf hin, dass die Grenzflächeneigenschaften einen großen Einfluss auf die Bandausrichtung haben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Vergleich der Werte, die für $\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Valenzband-Offset-Werte berichtet wurden, eine große Herausforderung darstellt, da sich sowohl die Abscheidungsmethoden als auch die Charakterisierungsansätze erheblich unterscheiden. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert liegt am oberen Ende des breiten Intervalls der gemeldeten Werte, d. h. bei 3,7 eV. Daher kann bisher keine zufriedenstellende, abschließende Bewertung abgegeben werden. Weitere Untersuchungen, insbesondere mit ergänzenden Ansätzen, die z. B. darauf abzielen, die Heteroübergangs-Offsets durch elektrische Messungen zu ermitteln, sind wünschenswert. Entsprechende Experimente wurden bisher nur für Heteroübergänge berichtet, die durch amorphe Ga_2O_3 Filme in Kombination mit Cu_2O ^{216,217} gebildet wurden. In diesen Studien werden jedoch Werte für die Bandausrichtung angegeben, die den hier ermittelten Werten für Heteroübergänge zwischen kristallinem Ga_2O_3 und Cu_2O ähnlich sind.

4.4 SCHLUSSFOLGERUNG

Die Ionenstrahlsputterdeposition wurde benutzt, um eine vollständige Studie aller vier Kombinationen von Cu_2O und nicht-stöchiometrischem CuO mit $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu untersuchen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass von allen vier Kombinationen ein Heteroübergang aus Cu_2O und $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ die vielversprechendsten Eigenschaften für die An-

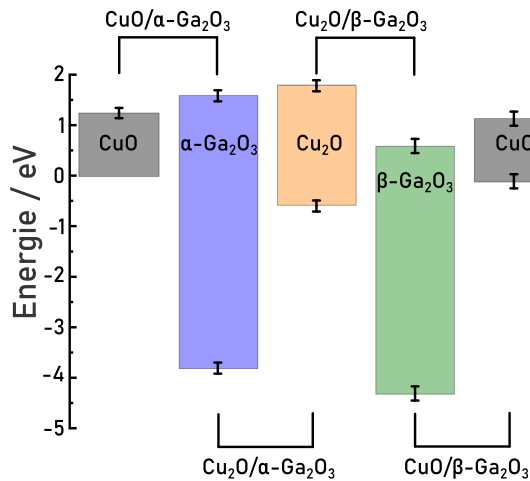


Abbildung 4.5: Die Bandausrichtungen aller untersuchten Proben einschließlich der Bandlückenenergien. Die VBM von CuO wurde als Referenzpunkt auf Null gesetzt und hat somit keine experimentelle Unsicherheit. Die anderen Materialien sind mit ihren Fehlern nach der Anderson-Regel ausgerichtet. Folglich weist die rechte CuO-Energieposition, die von der CuO/ α -Ga₂O₃ Heterostruktur abgeleitet wurde, Fehler sowohl am Valenzband als auch an der Leitungsbandkante auf.

wendung als Solarzelle in Absorber-Fenster-Konfiguration bietet. Es sollte sich ein hoher Wirkungsgrad der Solarzelle ergeben, da der Leitungsbandversatz praktisch vernachlässigbar ist. Bei der Herstellung solcher Bauelemente ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit der dünnen Schichten durch extrinsische Dotierung gesteuert werden kann. Als Nebenprodukt dieser Studie ist es möglich, die virtuellen VBOs von CuO zu Cu₂O sowie die virtuelle VBOs von β -Ga₂O₃ zu α -Ga₂O₃ abzuleiten. Der VBO von CuO zu Cu₂O beträgt $(-0,56 \pm 0,05)$ eV, während der VBO von β -Ga₂O₃ zu α -Ga₂O₃ auf $(0,43 \pm 0,05)$ eV berechnet wird. Der letztgenannte Wert stimmt damit sehr gut mit Berechnungen von Ju et al. überein, die 0,35 eV ermittelt haben²¹⁸. Es bleibt festzuhalten, dass die Absorberschicht für die Anwendung eine ausreichende Dicke aufweisen muss, da die Absorption dem Gesetz von Lambert-Beer folgt:

$$I = I_0 \exp(\mu d). \quad (4.3)$$

Im vorliegenden Fall konnte dieser Aspekt vernachlässigt werden, da die Absorberschicht mittels der RF-Sputterdeposition hergestellt werden konnte. Die Fensterschicht konnte mithilfe der Ionenstrahlsputterdeposition sehr kontrolliert und damit sparsam im Materialaufwand abgeschieden werden, wobei die Anforderung einer geschlossenen, pha-

senreinen Schicht zu berücksichtigen war. Für den Fall, dass eine funktionelle Schicht mittels Ionenstrahlsputterdeposition abzuscheiden ist, die eine erforderliche Mindestdicke erreichen muss, ist die Methode als problematisch anzusehen. Dieser Nachteil ist auch schon im Vergleich mit den anderen Herstellungsmethoden aufgefallen (vgl. Kapitel 2.1.5). Daher soll in Kapitel 6 die Wachstumsrate am Fallbeispiel NiO_x erhöht werden.

Probe	VBO / eV	LBO / eV
$\text{CuO}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$3,81 \pm 0,11$	$-0,33 \pm 0,11$
$\text{CuO}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$4,20 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,1$
$\text{Cu}_2\text{O}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$3,21 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,1$
$\text{Cu}_2\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$3,71 \pm 0,14$	$1,29 \pm 0,14$

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse zu VBOs und LBOs bei 300 K.

Material	E_g / eV
CuO	$1,24 \pm 0,1$
Cu_2O	$2,38 \pm 0,1$
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$4,90 \pm 0,1$
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$5,39 \pm 0,1$

Tabelle 4.2: Die mit der Tauc-Methode bei 300 K ermittelten optischen Bandlückenergien der untersuchten Materialien.

5

Entkopplung der Legierungsmetalle – Abscheidung von NiCr8020-Filmen

Im Folgenden werden die Resultate der Untersuchungen präsentiert, die im Kontext der Optimierung der Abscheidung von NiCr8020-Dünnschichten durchgeführt wurden. Dies beinhaltet die Charakterisierung von Referenzmaterial mittels XPS, welches von einem Projektpartner bereitgestellt wurde. In der Folge wird die Vorgehensweise erörtert, um ein segmentiertes Target zu generieren. Zu diesem Zweck werden die Wachstumsraten

einiger Elemente bestimmt, die in erster Näherung der Sputterausbeute entsprechen. Unter Verwendung dieses Targets werden dünne Schichten unter Variation des Sauerstoffflusses abgeschieden. Des Weiteren wird der Einfluss des Sauerstoffflusses während des Wachstumsprozesses auf die elektrischen Eigenschaften der Filme mittels Van-der-Pauw-Messungen analysiert. Abschließend erfolgt eine Untersuchung der Alterung der Cu-Kontakte mittels Raman-Spektroskopie.

5.1 UNTERSUCHUNG AN REFERENZMATERIAL

Vor dem Einstieg in die Dünnschichtsynthese sind Untersuchungen an Referenzmaterial durchzuführen. Für die Analyse wird eine Volumenprobe der kommerziell erhältlichen Legierung Isaohm[®] verwendet. Diese wurde von einem Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Eine umfassende Analyse der elektrischen und strukturellen Daten ist in der Fachliteratur dokumentiert. Es sei darauf hingewiesen, dass in der wissenschaftlichen Literatur kaum Untersuchungen bezüglich der Komposition der Legierung zu finden sind. Diese Tatsache lässt sich womöglich darauf zurückführen, dass der Hersteller in diesem Fall eine äußerst präzise Elementanalyse in einem Datenblatt bereitstellt. Es erfolgt die Durchführung von XPS-Untersuchungen an verschiedenen präparierten Volumenproben. Die Resultate dieser XPS-Messungen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass es ungeeignet ist, Isaohm[®] ohne einen vorgeschalteten Präparationschritt zu untersuchen (vgl. Abbildung 5.1 (links)). Zwar zeigt sich, dass eine kohlenstoffhaltige Kontamination an der Oberfläche effektiv mittels Ionenstrahlätzen entfernt werden kann, jedoch streuen die ermittelten Konzentrationen weit über ein akzeptables Maß. Die Reproduzierbarkeit der XPS-Analysen konnte signifikant verbessert werden, indem die Probe vor der Untersuchung mechanisch poliert wurde. Die Messergebnisse streuen weit weniger stark und lassen eine Analyse zu. Die Analyse der Proben ergab, dass sich an der Oberfläche adsorbierte Karbonate finden lassen. Infolgedessen sind so-

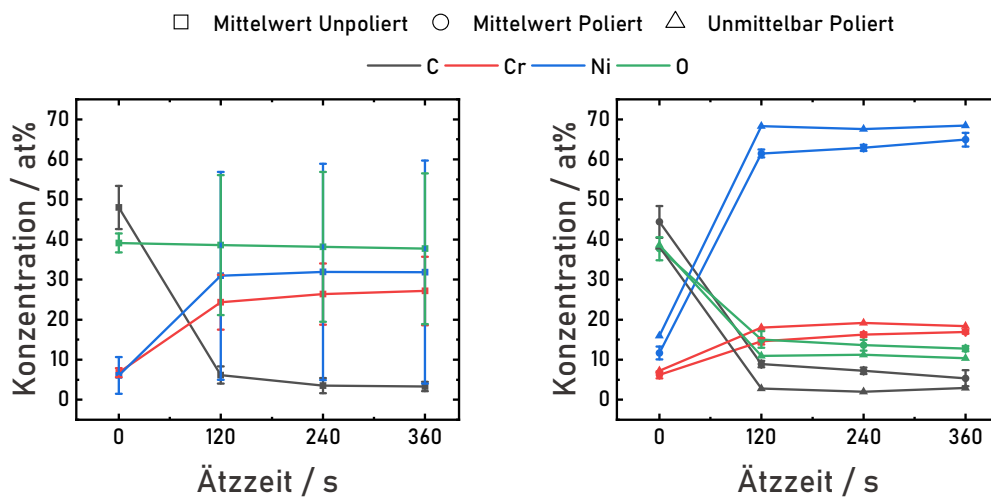


Abbildung 5.1: Atomare Konzentrationen der Elemente mit höchster Konzentration in der Volumenprobe Isaohm[®], ermittelt mit XPS an einer unbehandelten Probe (links) und polierten Proben (rechts) in Abhängigkeit der Ätzzeit. Messwerte ergeben sich aus Mittelwertbildung von Konzentrationen an drei verschiedenen Stellen (links) beziehungsweise Proben (rechts). Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Weiterhin werden die Daten für eine unmittelbar vor der Untersuchung polierte Probe präsentiert.

wohl die Sauerstoff- als auch die Kohlenstoff-Konzentration relativ hoch. Im Rahmen der Analyse wurde festgestellt, dass nach Reinigungsschritten mittels Ar^+ -Ätzen die Kohlenstoffverunreinigung entfernt wird und die erwarteten Hauptbestandteile der Legierung, Nickel und Chrom, sichtbar werden. Zudem wurde ein signifikanter Abfall der Sauerstoffkonzentration beobachtet, welcher ebenfalls auf das Entfernen der Karbonat-schicht zurückzuführen ist. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass eine Steigerung der Anzahl der Ätzschritte keine signifikante Reduktion der Sauerstoffkonzentration zur Folge hat. In diesem Kontext erweist sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie als vorteilhaft. Aufgrund der signifikanten Separation der Signale ist eine eindeutige Zuordnung möglich und die Konzentration kann anhand der Intensität der Signale bestimmt werden. Dies wird insbesondere klar, wenn die Übersichtspektren in Abbildung 5.2 betrachtet werden. Hier wird eine Isaohm[®]-Volumenprobe, die unmittelbar vor der

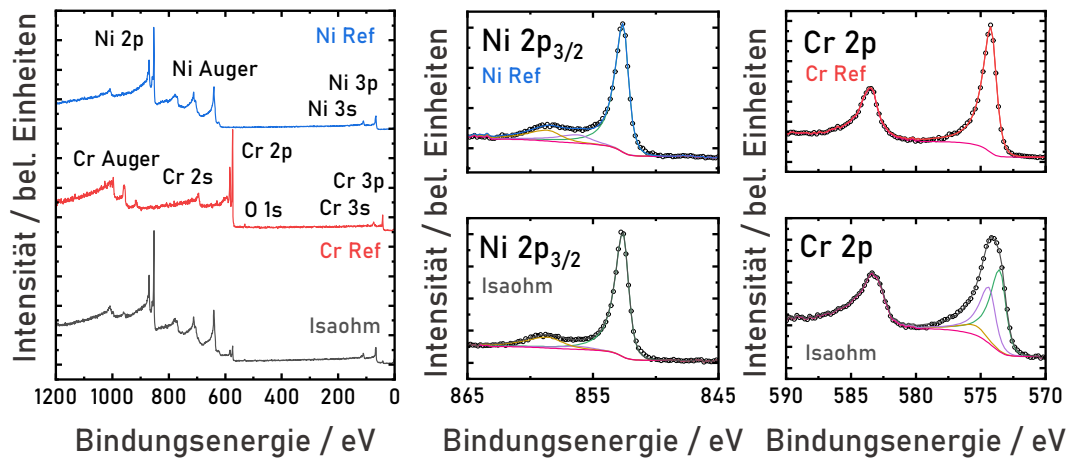


Abbildung 5.2: Typische XP-Spektren einer Isohm[®]-Volumenprobe und Referenzvolumenproben Ni und Cr im Vergleich nach 120 s Ionenstrahlätzen: Übersichtsspektren (links), Detailspektren Ni $2p_{3/2}$ (mitte) und Cr $2p$ (rechts).

XPS-Messung mechanisch poliert wurde, mit Volumenreferenzen für Cr und Ni verglichen. Dabei wird deutlich, dass für eine zielführende Analyse die $2p$ -Spektren der Metalle beziehungsweise das O $1s$ -Spektrum quantifiziert werden sollten, da die RSF-Werte für diese Spektren jeweilig am höchsten sind und die Signale nicht überlagern. Weiterhin liegen diese Signale auf der Energieachse relativ nah beieinander, sodass die Quantifizierung nicht durch Informationstiefeneffekte verfälscht werden sollte. In der Analyse der $2p$ -Detailspektren der erwähnten Metalle (Abbildung 5.2 mitte, beziehungsweise rechts) fällt auf, dass sich die Ni $2p_{3/2}$ -Spektren von Isohm und Referenz quasi nicht unterscheiden. Für reines Ni wird der Ursprung der drei auftretenden Signale seit einiger Zeit diskutiert. Dabei ist bemerkenswert, dass der Satellit für alle Kernniveaus auftritt. Hüfner widmet dem Ursprung der Satelliten neben dem Hauptpeak gar ein ganzes Kapitel in seinem Buch²¹⁹. Dort legt er dar, dass die Vielzahl an Signalen durch sogenannte *final-state*-Effekte zustande kommt. Diese werden durch angeregte Zustände hervorgerufen, die dadurch entstehen, dass kernnahe Löcher während der Photoelektronenemission

erzeugt werden. Durch unterschiedliche Abschirmungseffekte der Kernniveaus ergeben sich unterschiedliche Bindungsenergien für das Kernniveau. Einen alternativen Erklärungsansatz bieten Grosvenor et al. in ihrem Artikel¹⁸⁵. Sie legen dar, dass es sich eher um Verlustfeatures handelt, die mit der Anregung eines Oberflächen-Plasmons einhergehen. Die hier gefundenen Ergebnisse sprechen gegen diesen Erklärungsansatz. Dazu müssen die Cr 2*p*-Spektren näher betrachtet werden (vgl. Abbildung 5.2 rechts). Hier zeigt sich für die Referenz, dass diese mit einer einzelnen Komponente angepasst werden kann. Im Vergleich hierzu ist das Signal für die Isaohm[®]-Probe deutlich verbreitert. Wird die gleiche Linienform wie für die Referenzprobe verwendet, sind drei Signale nötig, um einen plausiblen Fit zu ermöglichen. Einzig die mittlere Komponente stimmt mit der von metallischem Cr überein. Die anderen gefundenen Positionen stimmen nicht mit Literaturwerten überein. Es kann nur geschlussfolgert werden, dass es sich um die Bildung von Sub-oxiden handelt. Demnach ist nicht die mittlere Komponente metallischem Cr zuzuordnen, sondern jene, die bei der niedrigsten Bindungsenergie gefunden wird. Der energetische Unterschied der Lage zwischen dieser Komponente und der Cr-Referenz liegt vermutlich in den unterschiedlichen Kalibrierungsansätzen. Während für Isaohm die Kalibrierung auf die metallische Komponente des Ni 2*p*-Signals vorgenommen wurde, wurde die Messung der Cr-Referenz auf das C 1*s*-Signal der Karbonatschicht kalibriert. Dabei ist zu bedenken, dass für diese Probe in der Kompositionsanalyse eine O-Konzentration von rund 10 at% festgestellt wurde. Der Schluss liegt nahe, dass dieser Sauerstoff im Wesentlichen an das Cr bindet und keines der bekannten stabilen Oxide formt. In Bezug auf mögliche Satelliten lässt sich festhalten, dass sich keine derartigen Signale feststellen lassen. Dies ist bemerkenswert im Kontext der Diskussion um den Satelliten, der im Ni-Detailpektrum beobachtet werden kann. Würde es sich um ein Plasmon-bedingtes Signal handeln, müsste es sich auch im Cr-Spektrum wieder finden lassen. Dies tut es jedoch nicht, was ein sehr starkes Indiz dafür ist, dass es sich

tatsächlich um einen *final-state*-Effekt handelt.

Andere Methoden, wie etwa ToF-SIMS, liefern keine quantitativen Resultate, wenn keine relativen Sensitivitätsfaktoren für Material oder Gerät vorliegen. Des Weiteren ist festzustellen, dass die Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie als nicht geeignet zu betrachten ist. Zwar ist die Methode weniger anfällig für oberflächliche Verunreinigungen, allerdings liegen die Linien von Cr ($Ll \approx 500$ eV, $L_\alpha \approx 573$ eV)²²⁰ und O ($K_\alpha \approx 530$ eV)²²¹ zu nah beieinander, um sauber getrennt zu werden.[†]

Material	Widerstandskoeffizient / $10^{-3}K^{-1}$	Spez. Wid. / 10^{-6} Ohm cm
Aluminium	4,67	2,50
Kupfer	4,33	1,55
Gold	3,98	2,04
Platin	3,92	9,81
Silber	4,1	1,50
Eisen	6,57	8,71
Nickel	6,75	6,58
Chrom	-	15,0
Edelstahl	$\approx 0,8$ ²²⁴	80,3 ²²⁴
Isaohm [®]	$\pm 0,005$ ²²⁵	132 ²²⁵
NiCr8020	0,050 - 0,150 ²²⁶	108 ²²⁶

Tabelle 5.1: Widerstandskoeffizienten und spezifische Widerstände bei Raumtemperatur für verschiedene Materialien im Vergleich. Die Werte sind, wenn nicht anders angegeben aus dem Sammelwerk *Kohlrausch*²²³ entnommen. Der Wert für Edelstahl wurde bei $T=62,22$ °C ermittelt.

Es stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Sauerstoffkonzentration auf die Eigenschaften des Materials hat. In der wissenschaftlichen Literatur wird die Hypothese aufgestellt, dass es einen Einfluss auf die Unordnung im Material gibt²²⁷. Insbesondere im Vergleich mit anderen Materialien, die diese Unordnung nicht aufweisen, fällt auf, dass andere Metalle zum einen deutlich niedrigere spezifische Widerstände aufweisen (vgl. Tabelle 5.1). Zum anderen zeigen sie für den temperaturabhängigen Widerstandskoeffizienten einen Wert, der deutlich von 0 verschieden ist. Daraus leitet sich die Hypothese

[†]Hier wird wie zuvor die Siegbahn-Notation der Übergänge verwendet. Diese kann in die IUPAC-Notation überführt werden. Dabei gilt²²²: $K_{\alpha_1} \hat{=} K-L_3$, $L_\alpha \hat{=} L_3-M_{4,5}$, $Ll \hat{=} L_3-M_1$

ab, dass ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Widerstandskoeffizienten besteht, da der signifikanteste Unterschied im Sauerstoffgehalt der Materialien besteht. In Kapitel 6 wird dargelegt, dass der Ziel-Sauerstoffgehalt in der Dünnschicht durch den Einsatz von IBSD über einen weiten Bereich hinweg präzise eingestellt werden kann.

5.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Abscheidung von Schichten mit definierter Zusammensetzung mithilfe des rotierenden Targethalters setzt die Fertigung eines geeigneten Targets voraus. Aufgrund der vorliegenden Geometrie ist es sinnvoll, die Segmente stets entlang des Durchmessers aufzuteilen. Die resultierende Anordnung ähnelt einem Tortendiagramm. Die Größe der Segmente ergibt sich jedoch nicht unmittelbar aus den angestrebten Verhältnissen der gewünschten Zusammensetzung, da die Anteile der einzelnen Elemente in der Regel voneinander abweichen. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich unterschiedliche Verhältnisse für die relevanten Sputterausbeuten. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass die Abscheideraten direkt von der Sputterausbeute abhängen. Die räumliche Verteilung des Sekundärprofils ist jedoch sowohl vom Projektil als auch vom Targetmaterial abhängig. Aus diesem Grunde erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Bestimmung der Wachstumsraten unter Verwendung der entsprechenden Anlage. Die ermittelten Raten sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Die Notwendigkeit dieser Routine konstituiert den signifikanten Nachteil des Ansatzes mit rotierendem Targethalter. Wird in diesem Arbeitsschritt ein Fehler begangen, besteht die Gefahr, dass ein Target hergestellt wird, das nicht den endgültigen Anforderungen entspricht. Dies kann ein Risiko für den Aufwand und die Kosten darstellen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass das Target nicht gleichmäßig abgetragen wird. Es kann dazu kommen, dass während der Abtragung eines Elements aufgrund einer

niedrigeren Sputterraten noch genügend Material des betreffenden Elements vorhanden ist, während ein anderes Element vollständig abgetragen wurde. In einem solchen Fall ist ein Austausch des einzelnen Segments oder des gesamten Targets erforderlich. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bis zu diesem Punkt in der Regel mehrere hundert Betriebsstunden vergehen und entsprechend viele hundert Schichten abgeschieden werden können. Die vorliegende Problematik stellt sich somit als Herausforderung im industriellen Umfeld dar, wohingegen sie im Bereich der Forschung eine untergeordnete Rolle spielt.

	norm. Wachstumsrate bei Argonfluss			norm. Sputterausbeute	
	1,4 sccm	2,8 sccm	5,6 sccm	Ref A ⁵⁷	Ref B ²⁰⁴
Nickel	1	1	1	1	1
Silizium	1,007	0,812	1,836	0,349	0,466
Kupfer	1,53	1,192	1,669	1,513	1,649
Chrom	0,809	0,837	1,098	0,855	1,188
Eisen	0,907	0,711	0,809	0,829	1,01
Aluminium	1,239	-	1,486	0,816	0,907
Mangan	0,4	0,424	0,659	-	1,655

Tabelle 5.2: Wachstumsraten im Vergleich, in Abhängigkeit des Argonflusses und Literaturwerte zu Sputterausbeute der Metalle. Alle Werte sind normiert auf den gefundenen Wert für Nickel.

Einerseits hat sich die Fertigung sehr kleiner Segmente als sehr schwierig erwiesen. Andererseits ist es erforderlich, die Hypothese zu überprüfen, ob der Sauerstoffgehalt der Dünnschicht einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften hat. Daher wird ein Target gefertigt, das das Abscheiden von Schichten verspricht, die aus Ni, Cr und O mit einem Ni/Cr-Verhältnis von 80 zu 20 bestehen. Hierzu wird eine Serie von Schichten hergestellt und mittels XPS im Hinblick auf die Komposition untersucht. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der XPS-Messungen nach 120 s Ätzzeit mittels Ar⁺-Kanone dargestellt.

Die Analyse zeigt, dass die Schichtkomposition in den ersten Prozessen bereits näherungsweise im angestrebten Zielbereich liegt. Eine Beimischung von Sauerstoff zum

O ₂ -Fluss / sccm	C / at%	Cr / at%	Ni / at%	O / at%	Ni/Cr	VS-Zeit / Minuten
0	5,53	14,26	76,00	4,20	5,33	0
0	2,10	14,40	79,75	3,76	5,54	0
1	6,02	3,54	51,09	39,35	14,43	10
0,5	3,46	12,45	53,97	30,12	4,33	10
0	2,25	14,50	74,82	8,43	5,16	10
0	2,59	19,02	70,34	8,05	3,70	60
Referenz	2,75	18,03	68,31	10,91	3,79	–

Tabelle 5.3: Komposition einiger NiCr-Dünnschichten in chronologischer Abscheidereihenfolge. Mit VS-Zeit wird die Zeit bezeichnet, um das Target mittels Vorsputtern mit den Prozessparametern zu konditionieren. Als Referenz dienen die Ergebnisse die an der zuvor diskutierten Volumenprobe ermittelt wurden.

Arbeitsgas führt zu einem deutlichen Anstieg des Sauerstoffanteils in der abgeschiedenen Schicht. Auffällig ist, dass bereits geringe Mengen an zugesetztem O₂ ausreichen, um den Sauerstoffgehalt deutlich über den Sollwert hinaus zu erhöhen. Darüber hinaus beeinflusst die Sauerstoffzugabe auch das Verhältnis von Nickel zu Chrom in der Schicht signifikant.

Weiterhin zeigt sich, dass in späteren Prozessen – obwohl mit identischen Prozessparametern wie zu Beginn gearbeitet wurde – eine leicht veränderte Schichtzusammensetzung erzielt wird. Diese liegt nun näher an der angestrebten Zielkomposition. Es ist naheliegend, dass sich das Target infolge der vorangegangenen Sauerstoffprozesse chemisch verändert hat, sodass selbst ohne gezielte Sauerstoffzugabe ein erhöhter Sauerstoffgehalt in der Schicht resultiert.

Diese durch Sauerstoffeintrag verursachte Veränderung scheint dauerhaft zu sein, da selbst durch intensives Vorsputtern über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde keine Rückkehr zur ursprünglichen Komposition erreicht werden konnte.

5.3 AUSBLICK: CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN

Da auch NiCr8020 zur schnellen Bildung einer Oxidschicht neigt, erfolgt die Kontaktierung der abgeschiedenen Schichten unmittelbar nach dem Abscheidungsprozess durch das Aufbringen von Kupferkontakten. Anschließend werden die Proben ohne Verzögerung in den Messaufbau überführt, welcher direkt im Anschluss evakuiert wird. Kupfer erweist sich in diesem Zusammenhang als besonders geeignetes Kontaktmaterial, da es einen sehr geringen spezifischen Widerstand aufweist und in Kombination mit dieser Legierungsklasse als etabliert gilt. Messungenauigkeiten, etwa infolge von Thermospannungen, sind bei dieser Konfiguration als vernachlässigbar einzustufen. Die Bildung einer nativen Oxidschicht auf der Oberfläche der Legierung würde andernfalls die zuverlässige Erfassung elektrischer Eigenschaften mithilfe von Kontaktnadeln erheblich beeinträchtigen. Erste Versuche mit Lotkontakten zeigten zudem, dass das Auflöten in diesem Fall mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Für die Auswertung der Van-der-Pauw-Messungen wird die Schichtdicke benötigt. Diese wurde mittels XRR ermittelt (hier nicht gezeigt). Die Schichtdicken betragen 60,3, 67,6 beziehungsweise 78,3 nm für die verwendeten O₂-Reaktivgasströme von 0, 0,25 beziehungsweise 0,5 sccm. Die Dichte der Schichten nimmt von 9,19 über 8,69 auf 7,96 g/cm⁻³ mit steigendem O₂-Reaktivgasstrom ab. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit dem zugesetzten Sauerstoff weitere Ionen für den Sputterprozess zur Verfügung stehen. Die Dichte nimmt entsprechend ab, da mit dem zugeführten Sauerstoff ein leichteres Element im Vergleich zu Nickel und Chrom in die Schichten eingebaut wird.

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Widerstände in Abhängigkeit des O₂-Reaktivgasstroms verschiedener Dünnschichten sind in Abbildung 5.3 a)-c) dargestellt. Die Messzyklen werden jeweils bei einer Temperatur von 25 °C initialisiert. Die Temperaturerhöhung erfolgt in 25 K-Schritten, wobei das Ziel eine Temperatur von 200 °C ist.

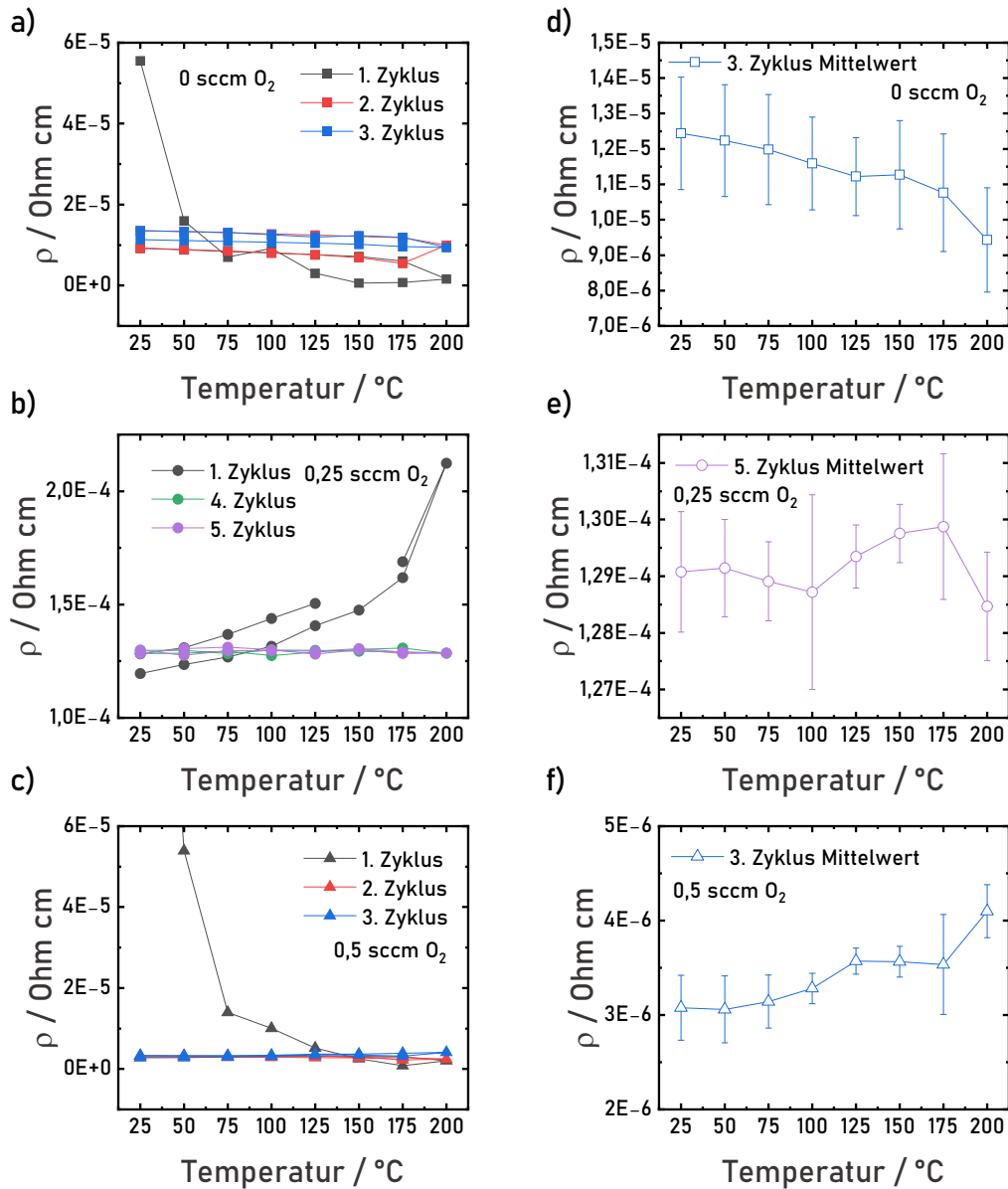


Abbildung 5.3: Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstands für unterschiedliche O₂-Reaktivgasströme (a-c). Untersucht wird die Beimischung von 0, 0,25, beziehungsweise 0,50 sccm Sauerstoff. Mittelwerte des spezifischen Widerstands des zuletzt gemessenen Temperaturzyklus mit Standardabweichung. Für die Standardabweichung für T=200 °C wird die mittlere Standardabweichung der übrigen Punkte verwendet.

Im darauffolgenden Schritt wird die Temperatur auf 25 °C reduziert, wobei die Schrittweite konstant bleibt. Es erfolgt eine Messung nach Van-der-Pauw zu jeder Temperatur, mit der der spezifische Widerstand der Probe ermittelt wird. Es sei angemerkt, dass die Schicht ohne Sauerstoffzugabe vor den Prozessen abgeschieden wurde, bei denen Sauerstoff dem Prozessgas beigemischt wurde. Für die Zusammensetzung dieser Schicht ist daher zu erwarten, dass sie den Werten der ersten Prozesse aus Tabelle 5.3 entspricht.

Es konnte festgestellt werden, dass sich der erste Messzyklus für alle Proben signifikant von den darauffolgenden Zyklen unterscheidet. Die Analyse der Proben, die mit einem O₂-Reaktivgasstrom von 0 beziehungsweise 0,5 sccm deponiert wurden, ergibt zunächst einen sehr hohen spezifischen Widerstand, der mit zunehmender Temperatur signifikant abnimmt. Im Folgenden rangiert der Wert des spezifischen Widerstandes auf einem näherungsweise konstanten Niveau. Das initiale Verhalten der Probe, die mit einem O₂-Reaktivgasstroms von 0,25 sccm abgeschieden wurde, weist ein inverses Verhalten auf. Hier steigt der spezifische Widerstand mit dem ersten Temperaturzyklus und fällt auf das initiale Niveau ab. Für die Messungen im zweiten und dritten Temperaturzyklus kann nur bei wenigen Temperaturen ein spezifischer Widerstandswert ermittelt werden. Diese sind sehr nah den Werten, die für den vierten beziehungsweise fünften Zyklus bestimmt werden (hier nicht gezeigt). Grundsätzlich wird ein Formierungsverhalten im Rahmen des ersten Temperaturzyklus erwartet. Dies hat weniger etwas mit der Formierung der Kontakte, als mit der Formierung im Widerstandsmaterial zu tun. In Abbildung 5.3 (d-f) werden die jeweilig letzten Zyklen in vergrößerter Darstellung gezeigt. Hierfür werden die Mittelwerte und die zugehörige Standardabweichung zu den unterschiedlichen Temperaturen berechnet. Es ist zu sehen, dass sich die Temperaturverläufe, vor allem im Sinne der Steigung für die verwendeten O₂-Reaktivgasströme, unterscheiden. Wird dem Plasma kein Sauerstoff hinzugefügt, so zeigt sich ein abfallender Verlauf (vgl. Abbildung 5.3 d). Für eine leichte Zugabe von Sauerstoff (0,25 sccm, vgl. Abbildung

5.3 e) ergibt sich ein nahezu waagerechter Verlauf. Wird der O₂-Reaktivgasstrom weiter erhöht, lässt sich ein zunehmender Widerstandsverlauf feststellen, (0,5 sccm, vgl. Abbildung 5.3 f). Aus den ermittelten Werten können Temperaturwiderstandskoeffizienten

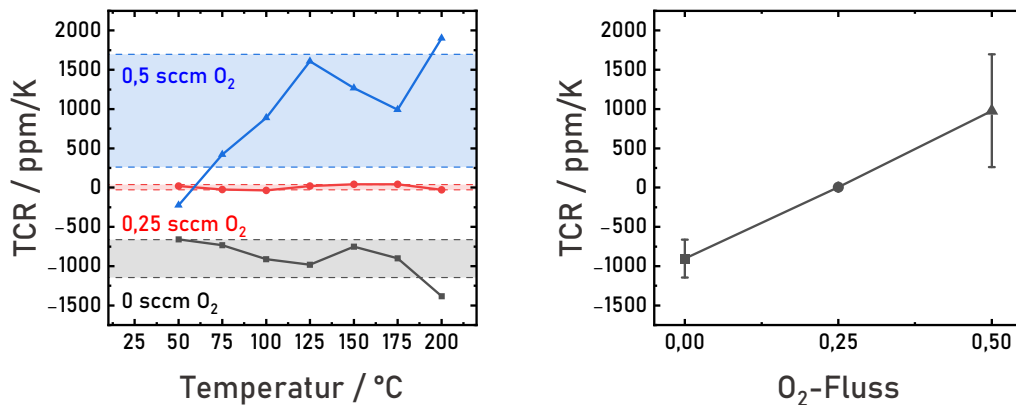


Abbildung 5.4: Diskrete Temperaturwiderstandskoeffizienten für die drei untersuchten Schichten in Abhängigkeit der Temperatur (links). Die farbigen Bänder kennzeichnen den Mittelwert des Temperaturwiderstandskoeffizienten und dessen Standardabweichung. Die ermittelten Werte des Temperaturwiderstandskoeffizienten werden in Abhängigkeit des verwendeten O₂-Reaktivgasstroms gezeigt (rechts).

bestimmt werden. In Abbildung 5.4 sind links die zugehörigen Temperaturwiderstandskoeffizienten dargestellt. Die Werte werden zum einem diskret (Punkt-Linien) und zum anderen als Mittelwert mit Standardabweichung (colorierte Bänder) dargestellt. Die Werte für die O₂-Reaktivgasströme von 0 beziehungsweise 0,5 sccm nehmen betragsmäßig im Mittel mit der Temperatur zu. Für den O₂-Reaktivgasstrom von 0,25 sccm ist der Temperaturwiderstandskoeffizient nahezu konstant. Dies entspricht gerade dem gewünschten Effekt für ein mögliches Bauteil. Im rechten Teil von Abbildung 5.4 werden die bestimmten Temperaturwiderstandskoeffizienten in Abhängigkeit des verwendeten O₂-Reaktivgasstroms dargestellt. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Temperaturwiderstandskoeffizienten und dem verwendeten O₂-Reaktivgasstroms. Es steht außer Frage, dass für die erfolgreiche, dauerhafte Herstellung entsprechender

Schichten für Bauteile eine exakte Kontrolle des O₂-Reaktivgasstroms nötig sein wird, da der Temperaturwiderstandskoeffizient sehr gut mittels dieser Größe eingestellt werden kann.

Die Van-der-Pauw-Messungen werden aufgrund des verwendeten Heizers im Vakuum durchgeführt, damit dieser nicht korrodiert. In einem möglichen Bauteil wird die Metallschicht durch ein Gehäuse geschützt. Um diese Umgebung zu simulieren, werden sogenannte Vierleiter-Messungen in einer speziellen Messstange durchgeführt. Diese besteht aus einer luftdichten Kammer und wird in einer mit Ar gefüllten Glovebox vorbereitet. Bei den Vierleitermessungen wird durch zwei weiter außen liegende Spitzen ein definierter Strom eingepreßt (hier 100 mA) und über die weiter innen liegenden Spitzen die Spannung gemessen, die über das Bauteil abfällt. Es werden zwei Temperaturzyklen einer Probe aufgenommen, die mit einem Reaktivgasstrom von 0,25 sccm deponiert wurde.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Es zeigt sich auch bei diesem Verfahren, dass sich der Widerstand der Dünnschicht relativ stark ändert, während die Probe das erste Mal auf 200 °C erhitzt wird. Darauf folgt zunächst ein sehr flacher Widerstandsverlauf. Im zweiten Messzyklus nimmt der Widerstand erneut mit zunehmender Temperatur ab. Darauf lässt sich erneut ein sehr flacher Widerstandsverlauf erkennen. Weiterhin lässt sich mit dieser zeitlich feiner aufgelösten Messung feststellen, dass es zum Teil auch während der Temperaturplateaus zu einer Veränderung des Widerstands kommt. Ebenso deuten die Fehlerbalken, die der Standardabweichung der 100 Teilmessungen entsprechen, darauf hin, dass sich selbst während dieses kurzen Zeitraums von einigen Sekunden der Widerstand signifikant ändert. Dies gilt vor allem für den zweiten Temperaturzyklus.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zudem der Versuch unternommen, die erzielten Ergebnisse über mehrere Temperaturzyklen zu reproduzieren. Dies hat sich

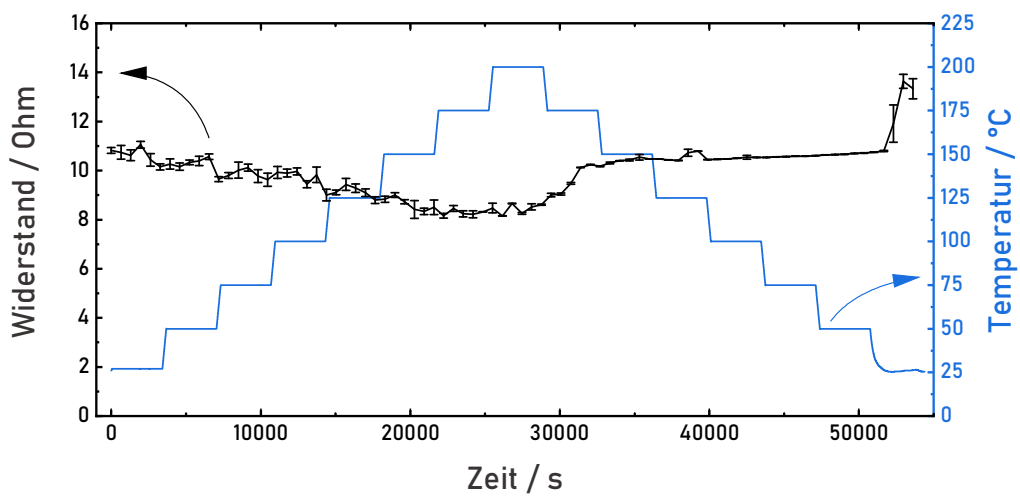
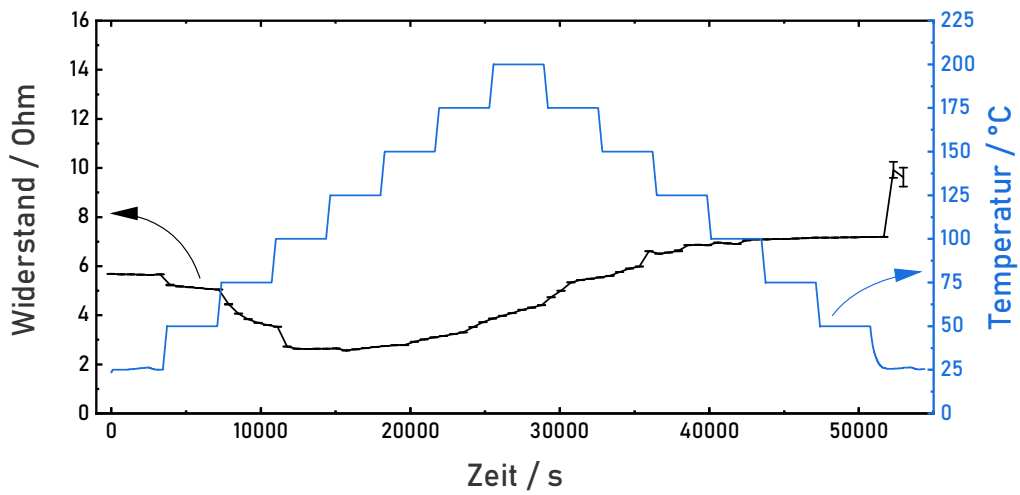


Abbildung 5.5: Zwei Messzyklen des Widerstands einer Dünnschichtprobe, die mit einem O₂-Reaktivgasstroms von 0,25 sccm abgeschieden wurde, in Vierleitergeometrie. Im oberen Teil wird der erste Messzyklus dargestellt, im unteren Teil der zweite Messzyklus. Es wird jeweils der ermittelte Widerstand und der zugehörige Temperaturverlauf über die Zeit dargestellt. Die Temperatur wurde von 25 °C bis auf 200 °C in Schritten von 25 K erhöht und vom Spitzenwert auf den Ausgangswert schrittweise reduziert.

experimentell als sehr große Herausforderung erwiesen. Als primäres Problem ist die Stabilität der Kupferschichten zu identifizieren. Es ist mit bloßem Auge deutlich erkennbar, dass diese während der Messungen degradieren. Die Art der Durchführung der Messung, d. h. die Messung im Hochvakuum oder unter Luftausschluss in einer Ar-Atmosphäre mithilfe der Linkam-Stage, hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse.

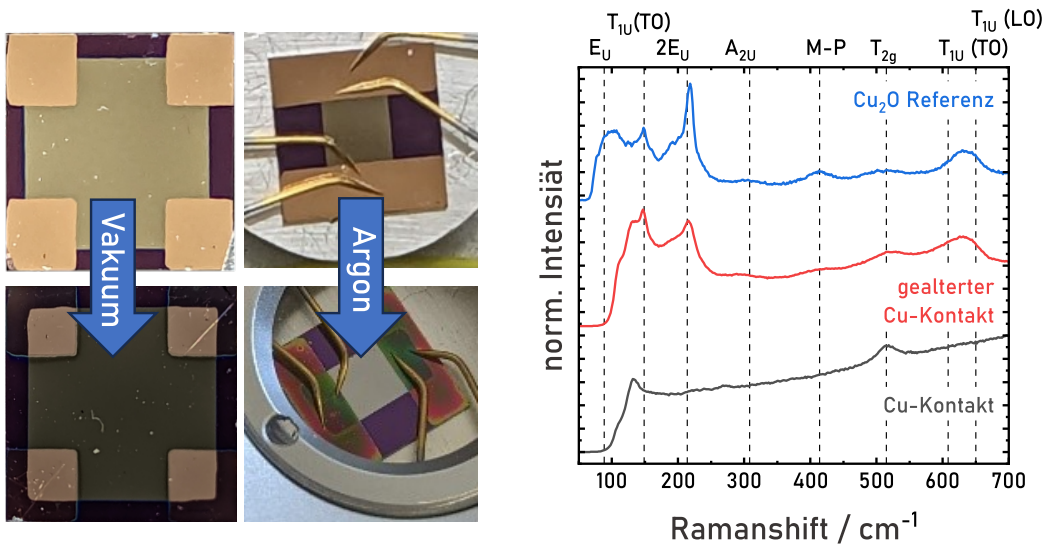


Abbildung 5.6: Fotografien und Ramanspektren nach der Deposition der Filme und nach der elektrischen Charakterisierung. Links werden die deponierten Schichten vor und nach der Messung in Hochvakuum beziehungsweise Ar-Atmosphäre gezeigt. Rechts sind die Ramanspektren der entsprechenden Kontakte vor und nach der Messung in Ar-Atmosphäre im Vergleich mit einer Cu_2O -Referenz gezeigt. Die für Cu_2O zu erwartenden Raman-Moden sind nach Sander⁹² eingezeichnet.

In Abbildung 5.6 werden Fotografien der Kupferkontakte präsentiert. Es ist auffällig, dass die Kontakte unabhängig von der Umgebung augenscheinlich degradieren, während die eigentliche funktionelle Dünnschicht unverändert zu sein scheint. Weiterhin sind die Messspitzen für die Vierletermessungen zu sehen. Zudem sind im rechten Teil derselben Abbildung Ramanspektren vor und nach den elektrischen Messungen dargestellt. Für die ursprüngliche Schicht zeigen sich so gut wie keine Moden, was für einen metallischen Kupferfilm zu erwarten ist. Für die Messung nach der elektrischen Messung

zeigen sich jedoch Signale, die sich eindeutig Kupfer(I)-oxid-Moden zuordnen lassen. Gemäß Sander⁹² et al. lassen sich die in Tabelle 5.4 aufgeführten Moden finden. Obwohl einige Moden ausschließlich IR-aktiv und daher gemäß der Ramanspektroskopie nicht zugänglich sein sollten, sorgt ein Gitterdefekt, eine sogenannte Split-Vakanz, für einen Symmetriebruch, der das quantenmechanische Verbot aufhebt. In der Folge werden diese im Ramanspektrum sichtbar (vgl. Tab. 5.4).

Mulliken-Symbol	Entartung	Ramanshift/cm ⁻¹		Nominelle Aktivität
		Experiment	DFT	
T _{2u}	3	85-100	71	inaktiv
E _u	2	107-110	84	inaktiv
T _{1u} (TO)	2	140-152	147	IR-aktiv
T _{1u} (LO)	1	150-160	148	IR-aktiv
A _{2u}	1	308-350	338	inaktiv
T _{2g}	3	515	499	Raman-aktiv
T _{1u} (TO)	2	608-635	608	IR-aktiv
T _{1u} (TO)	1	650-665	630	IR-aktiv

Tabelle 5.4: Die laut Sander⁹² et al. durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) vorhergesagten Moden mit ihren nominellen Aktivitäten sowie deren Entartung. Die experimentellen Daten sind durch die von Sander zitierten Referenzen angegeben²²⁸⁻²³⁵.

Es kann vermutet werden, dass durch die erhöhte Temperatur Sauerstoff aus der Dünnschicht ausgetrieben wird. Während die Van-der-Pauw-Messungen in einem dynamischen Vakuum stattfinden, werden die Messungen in der Linkam-Stage in einem abgeschlossenen Gefäß durchgeführt. Im dynamischen Vakuum kann ein Großteil des frei werdenden Sauerstoffs abgepumpt werden, während dieser in einem abgeschlossenen Gefäß für Reaktionen mit dem Kupferkontakt zur Verfügung steht. In der Anwendung sollten diese Effekte eine untergeordnete Rollen spielen, insofern ausreichend langsam reagierende Kontakte, etwa aus Gold, an die Schicht angeschweißt werden können. Alternativ ist denkbar, die Kontaktdeposition erst nach einem Formierungsschritt durchzuführen.

5.4 SCHLUSSFOLGERUNG

Die vorliegenden Untersuchungen unterstreichen die herausragende Bedeutung temperaturunabhängiger Materialien in Kombination mit Dünnschichttechnologie für moderne Technologien. Ihre stabilen elektrischen Eigenschaften, auch unter extremen Bedingungen, machen sie zu unverzichtbaren Komponenten in Präzisionsanwendungen, Sensoren und energieeffizienten Systemen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Dünnschichtabscheidung dieser Materialien nicht nur den Materialverbrauch reduziert, sondern auch eine präzise Anpassung der Eigenschaften ermöglicht. Dies bietet enorme Vorteile für Anwendungen, die von der Miniaturisierung elektronischer Bauteile bis hin zur Anpassung an spezifische Umgebungsanforderungen reichen.

Die experimentellen Erkenntnisse an Referenzmaterialien, wie etwa der Legierung Isaohm[®], haben wichtige Einblicke in die Komplexität und Herausforderungen der Materialzusammensetzung und -stabilität geliefert. Insbesondere wurde der Zusammenhang zwischen Sauerstoffgehalt, elektrischen Widerstandseigenschaften und thermischer Stabilität detailliert untersucht. Die Fähigkeit, die Sauerstoffkonzentration präzise durch die Ionenstrahlsputterdeposition zu steuern, eröffnet neue Möglichkeiten für die Optimierung der Schichteigenschaften.

Dennoch zeigen die Ergebnisse auch, dass die experimentelle Reproduzierbarkeit eine zentrale Herausforderung darstellt. Degradationsprozesse, wie sie an den Kupferkontakten beobachtet wurden, betonen die Notwendigkeit, die Schichtstabilität sowohl während der Synthese als auch bei Anwendungen weiter zu verbessern. Hier bietet die Kombination aus Materialdesign und fortschrittlicher Dünnschichttechnologie das Potenzial, bestehende Limitierungen zu überwinden.

Zusammenfassend liefern die Untersuchungen eine solide Grundlage für zukünftige Arbeiten, die darauf abzielen, temperaturunabhängige Materialien und deren Dünnschichtanwendungen weiter zu optimieren. Die Ergebnisse bilden den Ausgangspunkt

für eine detailliertere Analyse der Materialinteraktionen und -stabilität, um die vielversprechenden Ansätze in industriellen und wissenschaftlichen Anwendungen zu etablieren. Außerdem machen die Ergebnisse deutlich, dass der Zustand des Targets im Sinne einer Vergiftung mit Sauerstoff eine extrem hohe Bedeutung für dauerhafte und reproduzierbare Abscheidung entsprechender Dünnschichten hat. Es hat sich gezeigt, dass, obgleich die gleichen Prozessparameter gewählt wurden, unterschiedliche Kompositionen der dünnen Schichten erzielt wurden, die nur teilweise im Zielbereich lagen. Für eine dauerhafte Möglichkeit zur Dünnschichtabscheidung ist demnach eine *in-situ* Prozesskontrolle äußerst wünschenswert. Der Betreiber einer Wachstumsanlage sollte zu jedem Zeitpunkt in der Lage sein, den Oxidationszustand des Targets feststellen zu können. Weiterhin ist aufgefallen, dass die Schichtdicke mit zunehmendem O₂-Reaktivgasstrom zugenommen hat. Dies impliziert eine deutliche Veränderung des Plasmas im Plasmagefäß für die unterschiedlichen O₂-Reaktivgasströme. Für eine gezieltere Steuerung des Wachstumsprozesses ist es demnach wünschenswert, Sauerstoff zuzuführen ohne dabei das Plasma im Plasmagefäß stark zu verändern. Dies liefert weitere Motivation für die Kapitel 6 und 7 dieser Arbeit.

6

Entkopplung der Gaseinlässe I – Untersuchungen der dünnen Schichten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Modifikationen des Wachstumsapparates auf die Festkörpereigenschaften von NiO_x -Dünnschichten untersucht. Zunächst erfolgt eine Analyse der kristallinen Eigenschaften durch Röntgenbeugung. Mittels einer Al-Legierungsserie wird die hypothetische Bildung einer Spinell-Phase an der Grenzfläche zwischen dem verwendeten Saphir-Substrat und der NiO_x -Dünnschicht verfolgt. Mithilfe

der Ellipsometrie erfolgt eine Analyse der Dünnschichten hinsichtlich ihrer Schichtdicke sowie eine Untersuchung ihrer Wachstumsrate unter Berücksichtigung der Depositionszeit. Der Einfluss auf die Zusammensetzung der Dünnschichten wird unter der Verwendung von XPS analysiert. Die ermittelten Spektren werden in Analogie zur Fachliteratur angepasst. Des Weiteren wird der Einfluss der Probenpräparation durch Ar^+ -Reinigung untersucht. Im darauffolgenden Schritt wird die Oberflächenstruktur mittels AFM quantitativ charakterisiert. Im finalen Schritt erfolgt die Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die Eigenschaften der dünnen Schichten.

6.1 UNTERSUCHUNG DER KRISTALLINEN EIGENSCHAFTEN UND DER KOMPOSITION

XRD in der Bragg-Brentano-Geometrie wird zur Bewertung der kristallographischen Struktur der dünnen Schichten verwendet. Weitwinkelscans (hier nicht gezeigt) werden von starken Signalen des Saphirsubstrats und von Signalen in dem Winkelbereich dominiert, in dem das (111)-Signal von NiO erwartet wird ($37,249^\circ$ gemäß PDF# 00-044-1159). Abbildung 6.1 zeigt drei Serien von XRD-Scans in diesem Winkelbereich von dünnen Schichten, die bei unterschiedlichen O_2/Ar -Flussverhältnissen abgeschieden wurden. Jede Serie entspricht einer der drei verschiedenen Konfigurationen für die Sauerstoffinjektion während des Wachstumsprozesses. Die Ergebnisse von Proben, die in der RIM-Injektionskonfiguration gewachsen wurden, sind in Abbildung 6.1 a) dargestellt; die von Proben, die in der Target-Injektionskonfiguration hergestellt wurden, in Abbildung 6.1 b) und die von Proben, die in der Substrat-Injektionskonfiguration synthetisiert wurden, in Abbildung 6.1 c). Die XRD-Messungen von allen drei Serien zeigen ähnliche Trends, fast unabhängig vom Ort der Sauerstoffinjektion. Für das niedrigste in dieser Studie untersuchte O_2/Ar -Flussverhältnis (0,13) wird im Falle der RIM-Injektionsmethode fast keine XRD-Reflexion beobachtet. Etwas stärkere Signale gibt es bei diesem Flussver-

hältnis für dünne Schichten, die mit den beiden anderen Injektionsverfahren hergestellt wurden, d. h. mit der Target-Injektion und der Substrat-Injektion. Wahrscheinlich ist die verfügbare Sauerstoffmenge im Falle der RIM-Injektionskonfiguration nicht ausreichend, um NiO_x zu bilden, aber gleichzeitig zu hoch, um die metallische Phase zu bilden.

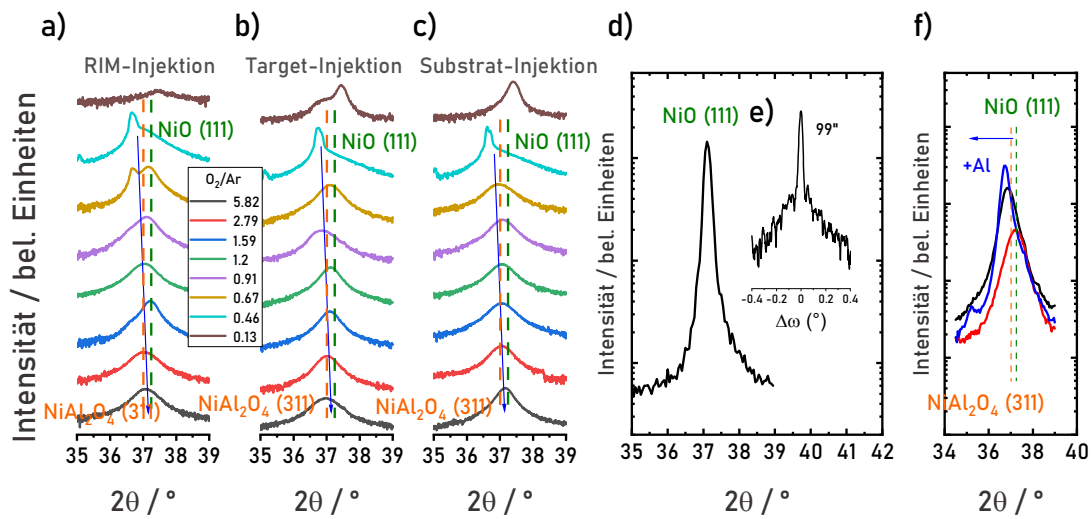


Abbildung 6.1: Bragg-Brentano-XRD-Messungen von Dünnschichten, die in RIM-Injektionskonfiguration a), Target-Injektionskonfiguration b) und Substrat-Injektionskonfiguration c) abgeschieden wurden. Das jeweilige verwendete O_2/Ar -Flussverhältnis ist in der Legende angegeben. d) XRD-Messung des NiO -Dünnsfilms, der in der RIM-Injektionsserie mit dem höchsten verwendeten O_2/Ar -Verhältnis erhalten wurde und e) die entsprechende Rocking-Kurve, f) XRD-Messung von $\text{NiO}_x:\text{Al}$ -Schichten, mit Al/Ni von 0,27 (rot), 0,38 (schwarz) und 0,4 (blau).

Bei den anderen beiden Injektionskonfigurationen ist die verfügbare Sauerstoffmenge bereits ausreichend, um die NiO_x -Phase zu bilden und die Kristallisation dieser Phase wird beobachtet. Bei höheren O_2/Ar -Flussverhältnissen setzt jedoch eine effizientere Kristallisation ein. Insbesondere die NiO (111)-Reflexion neigt dazu, sich mit einem Anstieg des O_2/Ar -Flussverhältnisses in Richtung des Wertes, der für Volumenmaterial beobachtet wurde, (grüne gestrichelte vertikale Linie) zu verschieben. Dies deutet darauf hin, dass niedrigere O_2/Ar -Flussverhältnisse unterstöchiometrisches Material er-

geben und stöchiometrisches Nickel(II)-Oxid nur beim höchsten O₂/Ar-Flussverhältnis erhalten wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die Änderung der Kristallinität auch auf eine Änderung der Filmdicke zurückzuführen sein kann, da die Filmdicke mit zunehmendem O₂/Ar-Flussverhältnis abnimmt (siehe Abbildung 6.2 und vgl. Tabelle 6.1). Für die Bestimmung der Schichtdicken bleibt festzuhalten, dass es sich äußerst schwierig gestaltet plausible Messungen durchzuführen. Während die meisten Schichten zu dick für XRR sind, sorgen Aufladungseffekte im Rasterelektronenmikroskop trotz Einsatz eines Neutralisators für keinen feststellbaren Kontrast. Übrig bleiben optische Methoden, wie in diesem Fall Ellipsometrie. Auch diese erweist sich für die Kombination aus NiO_x und Al₂O₃ als besonders fehleranfällig. Hierbei erzeugt das Saphirsubstrat große Herausforderungen. Zum einen handelt es sich um einen doppelbrechenden Kristall. Dies erweitert die Komplexität des optischen Modells um ein Vielfaches. Zum anderen werden doppelseitig polierte Substrate verwendet. Hierdurch ergeben sich zusätzliche Reflexionen an der Rückseite, die mit den Signalen an den oberen beiden Grenzflächen interferieren. Es ergibt sich ein sehr komplexes optisches Modell mit einer Vielzahl an Parametern. Für zu viele Parameter kann hierbei keine Einschränkung gefunden werden. Weiterhin ist es so, dass wie bereits angedeutet und wie noch im folgenden diskutiert wird, sowohl die Mikrostruktur als auch die Komposition der Filme in einem relativen großen Bereich variiert wird. Es ist daher mit einem nicht-vernachlässigbaren Einfluss auf die optischen Eigenschaften im Allgemeinen und den Brechungsindex im Speziellen zu rechnen. Im optischen Modell führt das zu einem grundlegendem Problem. Es könnte entweder eine Schichtdicke für einen gegebenen Brechungsindex oder ein Brechungsindex für eine gegebene Schichtdicke ermittelt werden. Eine zweifelsfreie, gleichzeitige Bestimmung beider Werte ist nicht möglich.

In der Literatur wurde gezeigt, dass die Kristallisationseigenschaften durch die Filmdicke beeinflusst werden²³⁶. Abbildung 6.1 d) zeigt beispielhaft die XRD-Messung einer

stöchiometrischen NiO-Dünnschicht, die in der RIM-Injektionskonfiguration abgeschieden wurde. Die entsprechende Rocking-Kurve weist eine Halbwertsbreite von nur 99 Bogensekunden auf, siehe 6.1 e). Dieser Wert beträgt weniger als 50 % der Werte, die beim konventionellen Sputtern beobachtet werden, z. B. 216 arcsec¹²⁴. Der Halbwertsbreite-Wert der NiO-Dünnschicht kann gut mit Halbwertsbreite-Werten von NiO-Dünnschichten mithalten, die in der Literatur dokumentiert sind. Dabei wurden auch andere Wachstumsmethoden oder andere Substratmaterialien eingesetzt^{121–123,126}. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve allein kann jedoch nicht als Kriterium für die Qualität der Probe dienen, da auch sie von der Schichtdicke abhängt, wie weiter unten erläutert wird.

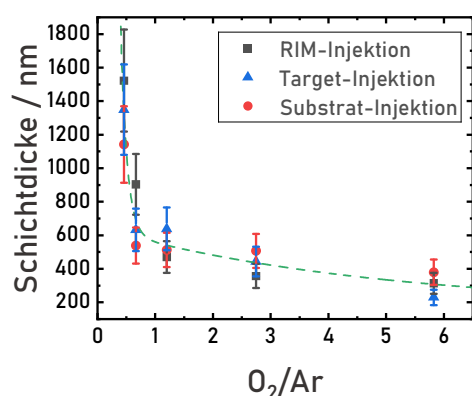


Abbildung 6.2: Filmdicken ausgewählter Filme aus Abbildung 6.1. Eine Ausgleichskurve dient als Orientierungshilfe. Ein Fehler von 20% für die Schichtdicke wird angenommen, um die Unsicherheit bezüglich des Brechungsindex zu berücksichtigen.

O ₂ /Ar	Schichtdicke / nm		
	RIM	Target	Substrat
0,13	>2000	>2000	>2000*
0,46	1500	1100	1400
0,67	900	540	630
0,91	570*	570*	570*
1,2	470	510	640
1,59	510*	510*	510*
2,79	360	510	440
5,82	310	380	220

Tabelle 6.1: Filmdicken ausgewählter Filme aus Abbildung 6.1. Werte, die anhand der Ausgleichskurve bestimmt wurden, sind durch Sterne gekennzeichnet.

Ein weiteres gemeinsames Merkmal aller drei Sauerstoffinjektionsmodi ist die bemerkenswert hohe Kristallinität der Schichten, die bei niedrigen Sauerstoffflüssen erhalten werden, wie die hochintensive Reflexion bei etwa $36,5^\circ$ in den Röntgendiffraktogrammen zeigt (vgl. Abbildung 6.1 a-c). Diese Reflexion zeigt sich bereits bei sehr kurzen Abscheidungszeiten, d. h. bei sehr geringen Schichtdicken. Dieses Merkmal wird nicht auf NiO_x zurückgeführt, sondern vielmehr auf die Bildung einer NiAl_2O_4 -Spinellphase. Höchstwahrscheinlich bildet sich diese Phase an der Grenzfläche zwischen dem Saphirsubstrat und der Dünnschicht, wie dies auch bei anderen Materialsystemen beobachtet wurde²³⁷. Es wird eine dritte Probenreihe, die Legierungsserie, bei der Al während des Wachstumsprozesses hinzugefügt wird, hergestellt. Dies geschieht, um die oben genannte Analyse weiter zu plausibilisieren. Die Ergebnisse der XRD-Messungen für drei Proben dieser Serie mit Al/Ni-Verhältnissen von 0,27, 0,38 und 0,4 (vgl. Abbildung 6.1 f)) zeigen, dass sich mit höherem Al/Ni-Verhältnis, d. h. höherem Al-Gehalt, die NiO_xAl_y -Reflexion in Richtung des 2θ -Winkels der (311)-Reflexion der NiAl_2O_4 -Spinellphase verschiebt ($37,010^\circ$ gemäß PDF# 00-010-0339).

Zur weiteren Überprüfung der Annahme, dass es sich bei den Dünnschichten um substöchiometrisches NiO_x handelt, bei denen ein O_2/Ar -Verhältnis von weniger als 5,82 verwendet wurde, wird XPS verwendet, um das O/Ni-Verhältnis in den Dünnschichten zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Übersichtsspektren zeigen keine unerwarteten Verunreinigungen, vgl. Abbildung 6.3 a). Damit die genaue Zusammensetzung bestimmt werden kann, werden Detailspektren ausgewertet, um zuverlässige Ergebnisse zu ermitteln¹⁴³. Exemplarisch sind Detailspektren des $\text{Ni } 2p_{3/2}$ b) und des $\text{O } 1s$ c) Kernniveaus nach 180 s Ar^+ -Ionen-Bestrahlung dargestellt. Neben den erwarteten NiO-Signalen, die blau markiert sind, zeigen die Spektren Ni-bezogene Merkmale, die in grün dargestellt sind¹⁸⁷. Zum einen zeigen die Ni-Signale Satelliten zu höheren Bindungsenergien²³⁸⁻²⁴⁰. Andererseits trägt der Ar^+ -Strahl nicht nur Material

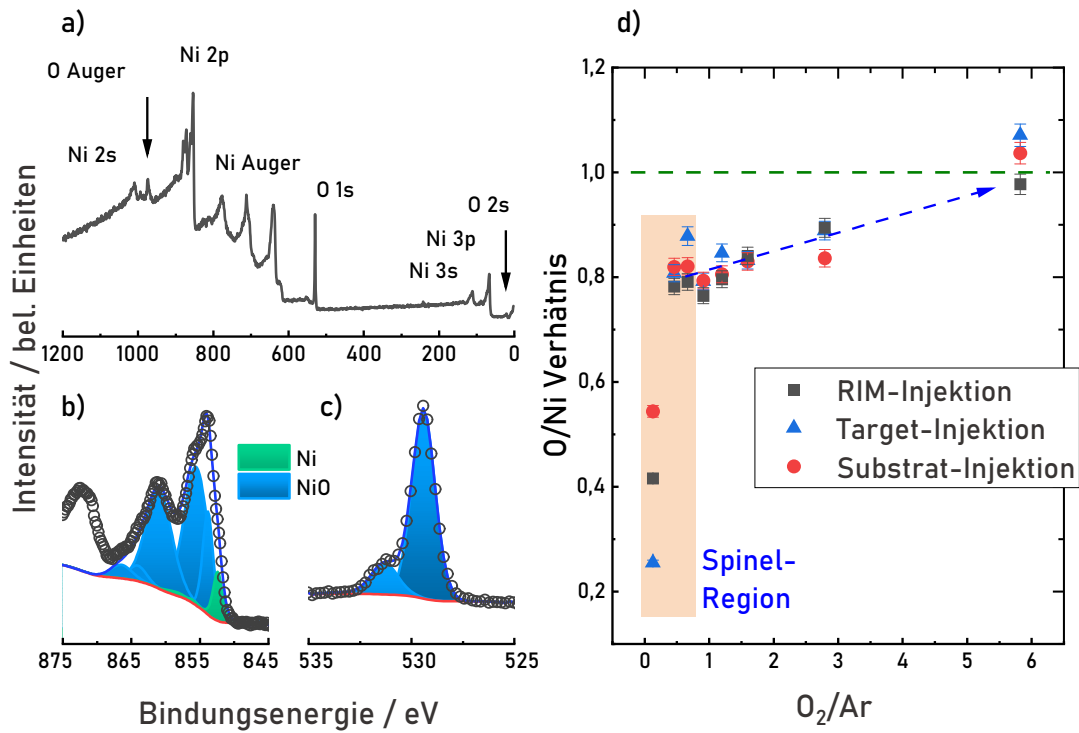


Abbildung 6.3: Typische XPS-Messungen nach Ar^+ Bestrahlung: a) Übersichtsspektrum und Detailspektren von b) $\text{Ni } 2p_{3/2}$ und c) $\text{O } 1s$ Kernniveaus sind nach Biesinger et al. angepasst¹⁸⁷. Die NiO-Komponenten sind blau markiert, während die Ni-Signale in grün angezeigt werden. In rot ist der berechnete Shirley-Hintergrund dargestellt. d) Die durch XPS bestimmte Zusammensetzung der dünnen Schichten nach der Oberflächenreinigung durch Ar-Ionenstrahlätzen. Der Bereich, in dem die Filme die spinellbezogene Reflexion im XRD zeigen, ist orange markiert. Das Verhältnis von Ni zu O im stöchiometrischen NiO ist als horizontale Referenzlinie dargestellt.

von den Oberflächen ab, sondern schädigt auch das darunter liegende Material bis zu einem gewissen Grad. Dadurch wird das Material reduziert, was zu Signalen auf der Seite der niedrigeren Bindungsenergie führt. Nichtsdestotrotz bleiben die allgemeinen Trends in der Variation der Zusammensetzung erhalten. Dies ist gültig, da

1. die XRD-Daten zeigen, dass die Struktur aller Filme über einen weiten Bereich des untersuchten Parameterraums von dem NiO-Gitter dominiert werden. Demnach sind keine Effekte, die vom vorliegenden Gitter abhängig sind, zu erwarten. Das bedeutet explizit, dass der Matrix-Effekt ausgeschlossen werden kann.
2. durch die Veränderung des O₂/Ar-Verhältnisses (wenn überhaupt) das O/Ni-Verhältnis in der Dünnschicht variiert werden kann. Insbesondere ist keine Veränderung der Konzentration möglicher Verunreinigungen (die im XPS nicht festgestellt werden konnten) zu erwarten. Daher kann ein Effekt durch *sputter yield amplification* ausgeschlossen werden.
3. die Sputterausbeute daher nur von den Streuquerschnitten von Ar⁺ mit den Streupartnern O und Ni in der Dünnschicht abhängen sollte, die konstant sind.

Für ein Zwischenfazit bezüglich der Anfälligkeit der XPS-Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass die Steigung einer Kompositionscurve, wenn überhaupt, durch den Reinigungsschritt von einem konstanten Faktor nahe 1 skaliert wird. Dafür sprechen auch die Ergebnisse in Abbildung 6.4. Bei diesem mehrschrittigen Tiefenprofil konnte keine Abhängigkeit der Komposition von der Dauer der Bestrahlung mit Ar⁺ festgestellt werden. Der Übersichtlichkeit halber werden die Zusammensetzungswerte als O/Ni-Verhältnis in Abbildung 6.3 d) gezeigt. Ähnlich wie bei den XRD-Ergebnissen scheinen die Filme bei sehr niedrigem O₂/Ar-Fluss nicht den Trends zu folgen, die für den Rest der Abscheideserien beobachtet wurden. Der niedrige Sauerstofffluss führt zu metallreichen Filmen. Überraschenderweise liegt die Zusammensetzung des Films der RIM-Injektionsserie, der

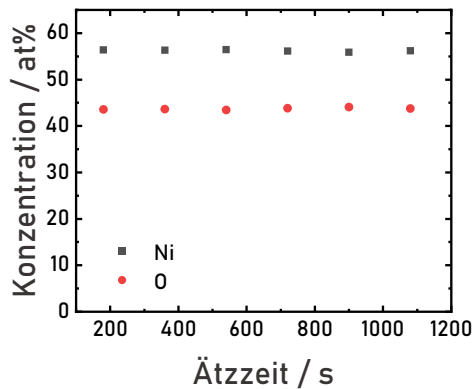


Abbildung 6.4: Relative Konzentrationen von Ni und O bestimmt mittels XPS nach verschiedenen langer Ätzeit. Das ermittelte Verhältnis der Konzentrationen bleibt konstant.

im XRD keine Kristallisation zeigt, zwischen denen der anderen beiden Injektionsarten für den niedrigsten O_2/Ar -Fluss. Mit zunehmendem Sauerstofffluss verschiebt sich das Verhältnis von Sauerstoff zu Nickel in der Schicht in Richtung 1:1. Die Ergebnisse der Zusammensetzung bestätigen somit die aus den XRD-Daten abgeleiteten Trends, d.h. stöchiometrische NiO-Dünnschichten werden bei dem höchsten relativen O_2 -Fluss (O_2/Ar -Verhältnis von 5,92) erhalten, der in dieser Studie unabhängig von der Art der Sauerstoffinjektion untersucht wurde.

6.2 UNTERSUCHUNG DER OBERFLÄCHEN

Die NiO_x Dünnschichtoberflächen werden mittels AFM untersucht, um die Oberflächenmorphologie zu beurteilen. Veränderungen in der Oberflächenmorphologie können durch eine Variation der Stöchiometrie hervorgerufen werden, die sich wiederum in einem unterschiedlichen Kornwachstum widerspiegeln kann. In Abbildung 6.5 sind die entsprechenden Ergebnisse für ausgewählte Proben der drei Injektionsmodus-Serien dargestellt. Die dünnen Schichten, die mit dem niedrigsten O_2/Ar -Flussverhältnis abgeschlossen wurden (d. h. die Schichten in der ersten Spalte), zeigen unabhängig von der O_2 -Injektionskonfiguration sehr glatte Oberflächen. Es ist bemerkenswert, dass die dünnen Schichten, die bei diesen niedrigen O_2/Ar -Verhältnissen synthetisiert wurden,

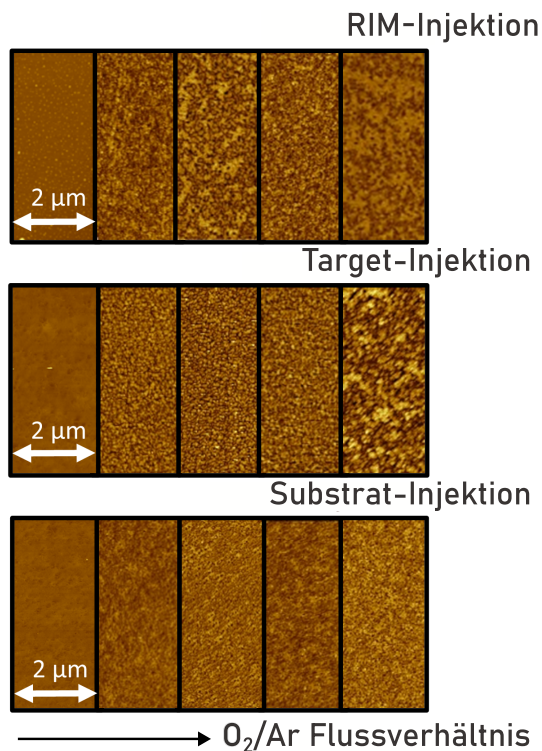


Abbildung 6.5: AFM-Aufnahmen der Oberfläche für ausgewählte Proben der verschiedenen Injektionsserien mit zunehmendem O₂/Ar-Flussverhältnis.

nicht den allgemeinen Trends folgen, die für den Rest der Serie beobachtet wurden. Dies gilt unabhängig von den drei verwendeten Gasinjektionskonfigurationen. Außerdem weist die Oberfläche der Probe der RIM-Injektionsserie, die bei dem niedrigsten O₂/Ar-Flussverhältnis gewachsen ist, zusätzliche nadelartige Säulen auf. Diese säulenartigen Strukturen könnten eine Erklärung dafür sein, warum bei diesem Film keine Kristallisation beobachtet werden kann, d.h. die gemischte Struktur aus einem glatten Film einerseits und dem säulenartigen Wachstum andererseits scheint die Kristallisation zu behindern.

Bei höheren O₂/Ar-Verhältnissen ist die Situation anders. Die AFM-Bilder der Filmoberflächen zeigen viele kleine Merkmale, die von der Größe her mit den Säulen auf der Oberfläche der Probe der RIM-Injektionsserie vergleichbar sind, die mit dem niedrigsten O₂/Ar-Flussverhältnis gewachsen ist. Vermutlich zeigen sich hier kleine Körner, die durch Korngrenzen getrennt sind. Die Auflösung des AFM stößt beim Nachweis dieser

Merkmale an seine Grenzen. Die Struktur wird jedoch mit einem REM leichter zugänglich (siehe Abbildung 6.6). Dreieckige Muster an den Korngrenzen lassen sich bei hohen

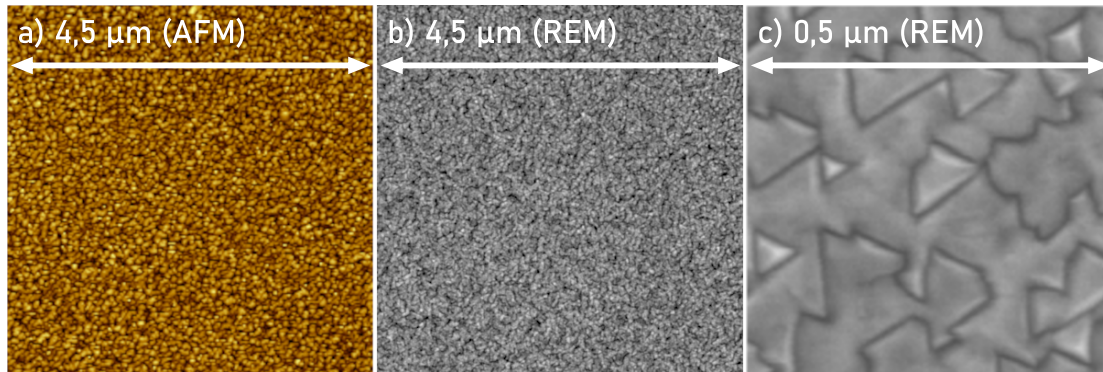


Abbildung 6.6: Die Probe aus der Target-Injektionsserie, abgeschieden bei einem O_2/Ar -Flussverhältnis von 0,9 für 2 h untersucht mit verschiedenen Mikroskopiemethoden mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Vergrößerungen mit dem REM sehr deutlich erkennen. Solche dreieckigen Formen wurden auch in früheren Studien mittels Rasterelektronenmikroskopie bei dünnen Filmen beobachtet, die im RIM-Injektionsmodus abgeschieden worden sind¹⁸⁹. Das Vorhandensein dieser Merkmale wurde als Indikator für das Wachstum in zwei Domänen angesehen. Bei dem hier verwendeten höchsten O_2/Ar -Verhältnis findet eine Agglomeration der Körner zu größeren Strukturmerkmalen statt. Während die Rauigkeit bei der RIM-Injektion und der Substrat-Injektion abnimmt, werden bei der Target-Injektion eine erhöhte Rauigkeit und deutlich größere Agglomerate festgestellt. Dies ist höchstwahrscheinlich auf eine geringere kinetische Energie der Sekundärteilchen zurückzuführen. Mit zunehmendem Sauerstofffluss erhöht sich hier die lokale Dichte von O_2 -Molekülen vor dem Target. Dies führt zu einer höheren Streuwahrscheinlichkeit der Ar^+ -Ionen an den O_2 -Molekülen. Während des Streuprozesses wird die kinetische Energie der Ar^+ -Ionen übertragen, um die O_2 -Moleküle zu spalten und die Atome anzuregen. Daher werden die Ar^+ -Ionen des Strahls vor dem Auftreffen auf die Targetoberfläche stär-

ker abgebremst als bei den anderen beiden Modi. Folglich wird auch die Energie der gesputterten Teilchen gesenkt, da ihre kinetische Energie von der kinetischen Energie der auftreffenden Ionen abhängt^{68,190}. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Argumentation für die Oberflächenrekonstruktion im thermischen Gleichgewicht, ungeachtet der Nicht-Gleichgewichtssituation, zu kürzeren Diffusionslängen und in der Folge zu größeren Agglomeraten auf der Oberfläche führen würde^{241,242}. Es sollte beachtet werden, dass es im Falle der Substrat-Injektion auch zu einer Verlangsamung des gesputterten Materials zwischen Target und Substrat kommen kann. Allerdings scheinen die Auswirkungen nicht so gravierend zu sein, da die Schichten in diesem Fall im Allgemeinen eine geringere Rauigkeit aufweisen.

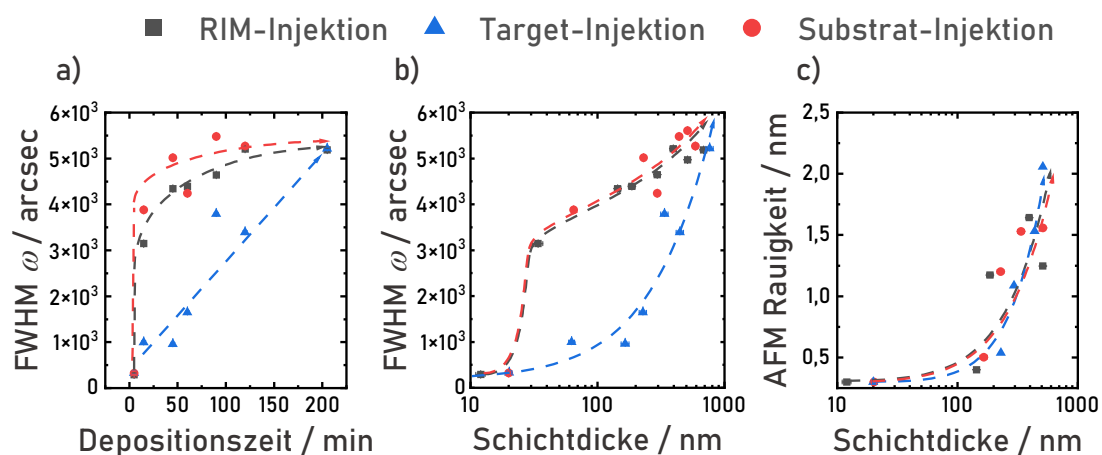


Abbildung 6.7: a) Die Halbwertsbreite der XRD-Rocking-Kurve des Hauptpeaks in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit gegen die entsprechende Schichtdicke, b) von Proben unterschiedlicher Dicke, die in den drei verschiedenen O₂-Einlasskonfigurationen abgeschieden wurden und c), die AFM-Rauigkeit derselben dünnen Schichten, aufgetragen gegen ihre Dicke. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe. Das verwendete O₂/Ar-Flussverhältnis beträgt 0,91.

6.3 UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER SCHICHTDICKE

Es ist bekannt, dass die Eigenschaften von Dünnschichten stark von der Dicke der abgeschiedenen Schicht abhängen. Dies gilt auch für NiO_x ^{243–245}. Daher werden drei Serien von Proben unterschiedlicher Dicke deponiert, d.h. Proben, die mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten gewachsen sind, je eine Serie für jede Einlassposition. Das Ziel besteht darin, das Dünnschichtwachstum im Hinblick auf die Minimierung der Energierücklaufzeit zu optimieren, weshalb eine hohe Wachstumsrate aus zwei Gründen erstrebenswert ist. Zum einen wird dadurch die Produktionszeit minimiert und zum anderen wird der Energieverbrauch pro Bauteil gesenkt. Dieser hängt von der Erhitzung des Substrats, die oft unerlässlich ist, um die Kristallinität der abgeschiedenen Schicht zu fördern, dem Betrieb des Vakuumsystems und der Ionenquelle sowie weiterer Komponenten des Wachstumsapparats ab. Im Allgemeinen sinkt die Abscheiderate beim Sputtern mit einem höheren Sauerstoffgehalt im Plasma^{246–248}. In dem hier verwendeten Verfahren muss sie jedoch einen bestimmten Schwellenwert überschreiten, um die unerwünschte Spinellbildung an der Grenzfläche zu unterdrücken. Aufgrund dessen wird ein O_2/Ar -Verhältnis von 0,91 gewählt. Die erste Serie hat gezeigt, dass dieser Wert das niedrigste O_2/Ar -Verhältnis ist, bei dem die parasitäre Spinellphase nicht vorhanden ist. Daher wird kein Einfluss der Spinellphase auf die im Folgenden diskutierten Ergebnisse erwartet. Für die Schichtabscheidung jeder Serie werden Abscheidungszeiten von 5, 15, 45, 60, 90, 120 und 205 Minuten verwendet. Abbildung 6.7 zeigt die Halbwertsbreite-Werte der Rocking-Kurve des Hauptpeaks der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit a) und von der Schichtdicke b).

Die Halbwertsbreite ist am kleinsten für die Filme, die im Target-Injektionsmodus gewachsen sind, während die anderen beiden Injektionsmodi ähnliche, aber größere Werte ergeben. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Abszisse, d. h. unabhängig davon, ob die Halbwertsbreite-Werte als Funktion der tatsächlichen Schichtdicke oder der Ab-

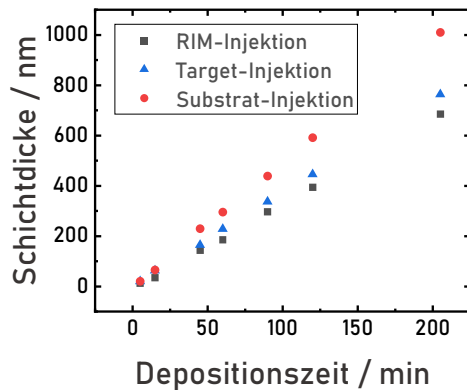


Abbildung 6.8: Die Filmdicken für die unterschiedlichen Injektionsmodi bei einem O_2/Ar -Verhältnis von 0,91.

scheidungszeit aufgetragen werden. Die Halbwertsbreite-Werte aller drei Injektionsmodi konvergieren für Schichtdicken größer als 800 nm, was hauptsächlich auf einen steilen Anstieg der Halbwertsbreite in der Reihe der Target-Injektionsmodi zurückzuführen ist. Vor allem die mittlere Rauigkeit der Filmoberflächen, die mit AFM ermittelt wurde (siehe Abbildung 6.7 c)), ergibt vergleichbare Ergebnisse für die drei Probenreihen. Die Abscheiderate hängt jedoch stark von dem verwendeten Injektionsmodus ab. Die sich ergebenden Schichtdicken aus XRR-Messungen werden in Abbildung 6.8 gezeigt. Für alle drei Injektionsmodi ist ein lineares Wachstumsverhalten festzuhalten. Das folgende Verhalten der Wachstumsraten wird gefunden: Substrat-Injektionsmodus (4,95 nm/min) > Target-Injektionsmodus (3,71 nm/min) > RIM-Injektionsmodus (3,39 nm/min). Die folgende Erklärung soll die gefundene Reihenfolge der Wachstumsraten plausibel machen: Die mittlere freie Weglänge von Ar bei Raumtemperatur im Inneren der IBSD-Apparatur beträgt 4 m beziehungsweise 0,2 m bei ihrem durchschnittlichen Basisdruck ($< 2 \times 10^{-6}$ mbar) und Arbeitsdruck (ca. 5×10^{-4} mbar). In beiden Fällen ist diese länger als oder vergleichbar mit den relevanten geometrischen Abständen zwischen Ionenquelle – Target und Target – Substrat von 0,2 beziehungsweise 0,1 m. Eine nennenswerte Streuung der Ar-Ionen des Primärstrahls oder der Teilchen des Sekundärprofils ist daher nur in der Nähe des O_2 -Einlasses zu erwarten, wo der Druck lokal überdurchschnittlich hoch

ist.

Im Falle der Substrat-Injektion wird reines Ar zum Sputtern von einem metallischen Target verwendet. Ar ist ein effizienteres Projektil für das Sputtern von Ni als O, da der Energietransfer vom Projektil-Ion zum Target-Atom bei vergleichbaren Massen am besten ist ($AU_{Ni} \approx 58,7$, $AU_{Ar} \approx 40$, $AU_O \approx 16$). Es sollte auch erwähnt werden, dass die theoretische Sputterausbeute Y viel höher ist, wenn Ar als Projektil anstelle von O verwendet wird ($Y_{Ni,O} \approx 1,187$; $Y_{Ni,Ar} \approx 2,513$)²⁰⁴. Darüber hinaus findet die Oxidation des gesputterten Metalls effizient in der Nähe des Substrats statt, in deren Nähe O₂ injiziert wird, was zu der höchsten Wachstumsrate führt.

Im Target-Injektionsmodus wird weniger Metall gesputtert. Hier ist die Dichte der O₂-Moleküle vor dem Target am höchsten, während sie bei der Substrat-Injektion am Substrat am höchsten ist. Daher treffen die Ar⁺-Ionen bei der Substrat-Injektion direkt auf die Targetoberfläche und sputtern Material vom Target ab, während die Ar⁺-Ionen bei der Targetinjektion eine Art Barriere aus O₂-Molekülen überwinden müssen, bevor sie das Target erreichen. Während der Streuprozesse werden die Ar⁺-Ionen, wie bereits beschrieben, abgebremst. Daher sind die Ar⁺-Ionen bei der Target-Injektion langsamer, wenn sie mit der Target-Oberfläche wechselwirken, als bei der Substrat-Injektion. Folglich wird bei der verlangsamten Injektion weniger Ni gesputtert als bei der Substrat-Injektion.

Weiterhin sollte auch die Oxidation der Oberfläche des Targets berücksichtigt werden. Im Falle der Substrat-Injektion ist aufgrund des langen Vorsputterns vor der Schichtabscheidung praktisch keine Oxidschicht auf der Ni-Oberfläche vorhanden. Im Gegensatz dazu ist bei der Target-Injektion eine erhebliche Menge reaktiver Sauerstoffspezies vor dem Target verfügbar. Es liegt auf der Hand, dass das Ni-Target mit den vorhandenen O-Spezies reagieren und NiO_x auf der Oberfläche bilden wird. Höchstwahrscheinlich wird eine solche Oxidschicht auf der Oberfläche des Targets die Sputterausbeute und

damit die Wachstumsrate verringern.

Bei der RIM-Injektion besteht der Ionenstrahl sowohl aus O^+ - als auch aus Ar^+ -Ionen. Ein erheblicher Teil der Energie, die für den Betrieb des Plasmas aufgewendet wird, dient dazu, O_2 -Moleküle innerhalb des Plasmagefäßes zu spalten¹⁸¹. Daher wird weniger Material vom Target gesputtert, da der Ionenstrahl aus Ar-Ionen und atomaren O-Ionen besteht, was unter Berücksichtigung des Impulstransfers während des Sputterns zu einer noch geringeren Ni-Sputterrate führt. Es ist auch wahrscheinlich, dass insbesondere bei der RIM-Injektion, ähnlich wie bei der Target-Injektion, während des Wachstums eine NiO_x -Oberflächenschicht gebildet wird, die auch in diesem Fall die Gesamt-Sputterrate des Targets reduziert.

Eine sorgfältige Analyse der Ergebnisse, die durch die Charakterisierung der drei Serien von NiO-Proben erhalten wurden, die den drei verschiedenen Injektionsmodi entsprechen, erlaubt es, mehrere Schlussfolgerungen zu ziehen. Am wichtigsten festzustellen ist, dass dünne NiO-Schichten mit einer gewünschten Dicke im Bereich zwischen 30 und 200 nm hergestellt werden können, wobei die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven bei gleicher Schichtdicke im Target-Injektionsmodus deutlich geringer ist als in den beiden anderen Injektionsmodi. Die Halbwertsbreite im Target-Injektionsmodus ist bis zu viermal kleiner für dünne Schichten mit Dicken zwischen 30 und 200 nm. Zu bedenken gilt, dass erhöhte Heiz-/Substrattemperaturen häufig zur Förderung der Kristallisation verwendet werden²⁴⁹. So bedeutet dies, dass es möglich ist, die erforderliche Halbwertsbreite der Rocking-Kurve eines dünnen NiO-Films mit einer niedrigeren Substrattemperatur im Target-Injektionsmodus als in den beiden anderen Modi zu erreichen. Außerdem ist die Wachstumsrate im Target-Injektionsmodus etwa 10 % höher als im herkömmlichen RIM-Injektionsmodus. Dadurch wird auch die Zeit, die für das Wachstum einer bestimmten Schichtdicke benötigt wird, im Vergleich zum konventionellen Wachstumsverfahren verkürzt. Somit werden die Qualität der Dünnschicht und die Prozesszeit

durch die Verwendung des Target-Injektionsmodus für Schichten im Bereich von 30 bis 200 nm gleichzeitig optimiert. Bei NiO-Filmen mit einer Dicke von mehr als 800 nm verschwinden die Qualitätsunterschiede zwischen den drei Injektionsmodi, die durch die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve für die gegebene Dicke gekennzeichnet sind, sodass die Wachstumsrate der wichtigste Parameter für die Optimierung der Energieeffizienz des Wachstumsprozesses ist. In diesem Fall ist der Substrat-Injektionsmodus die beste Wahl. Im Allgemeinen kann eine Neukonfiguration der Wachstumsapparatur den Wachstumsprozess deutlich energieeffizienter machen und seine Energierücklaufzeit erheblich reduzieren.

Darüber hinaus lassen sich zusätzliche Vorteile der Injektion von reaktivem O₂-Gas in der Nähe des Targets oder des Substrats gegenüber der herkömmlichen RIM-Injektion benennen. Ein entscheidender Parameter bei der Bewertung von Ionenquellen für die Materialbearbeitung ist deren Lebensdauer. Besonders das Gittersystem der Ionenquelle unterliegt im Betrieb einem kontinuierlichen Verschleiß und ist verschiedenen Erosionsmechanismen ausgesetzt¹⁸⁰.

Da RIM und RIT ursprünglich für den Betrieb mit Edelgasen wie Xenon oder Argon entwickelt wurden, ist bei der Einspeisung von reaktivem O₂-Gas im RIM-Modus mit einer erhöhten Belastung und folglich stärkeren Erosion des Gittersystems zu rechnen. Aus diesem Grund bietet sich die Injektion des Sauerstoffs entweder in der Nähe des Substrats oder des Targets als vorteilhafte Alternative an. Neben prozesstechnischen Vorteilen kann dadurch auch die Lebensdauer des Gittersystems signifikant verlängert werden, was nicht zuletzt im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und Wartungsintervalle industrieller Anlagen von Bedeutung ist.

6.4 SCHLUSSFOLGERUNG

Ein zentrales Ergebnis dieser Fallstudie ist das erfolgreiche Wachstum und die Charakterisierung von NiO_x -Dünnschichten unter Verwendung verschiedener Reaktivgasinjektionskonfigurationen in der Ionenstrahlputterdepositionsanlage. Durch die Entkopplung der Einlässe von inertem Arbeitsgas und reaktivem Gas ist es möglich, die Abscheidungsparameter erheblich zu beeinflussen. Die Wahl des Injektionsmodus beeinflusst die Wachstumsrate, die Kristallinität und die Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen dünnen Schichten. Im Vergleich des Target-Injektionsmodus mit dem konventionellen RIM-Injektionsmodus und einem alternativen Substrat-Injektionsmodus ist festzustellen, dass die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven für Dünnschichten mit einer Dicke von etwa 30 bis 200 nm, um das Vierfache geringer ist, wenn die Target-Injektionskonfiguration verwendet wird.

Bei Schichtdicken von etwa 800 nm verliert die Art der Gasinjektion weitgehend ihren Einfluss auf die Kristallqualität der abgeschiedenen Filme. Dennoch zeigt sich, dass die Kristallqualität aller untersuchten Schichten mit den Ergebnissen anderer Studien durchaus konkurrenzfähig ist^{121–124,126}. Besonders hervorzuheben ist, dass bei diesen größeren Schichtdicken die Wachstumsrate um bis zu 46 % gesteigert werden kann, wenn anstelle des herkömmlichen RIM-Injektionsmodus die Substrat-Injektion verwendet wird. Diese Erkenntnisse eröffnen neue Perspektiven zur Optimierung des Ionenstrahlputterverfahrens, indem die Prozesszeiten verkürzt werden, ohne dass Einbußen in der Schichtqualität hingenommen werden müssen – im Gegenteil, eine Verbesserung ist sogar möglich. Insbesondere die Reduzierung der Energierücklaufzeit verleiht diesen Ergebnissen eine hohe Relevanz für verschiedenste Anwendungsbereiche in der Dünnschichttechnologie.

Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass sich die etablierten Konzepte für konventionelle Sputtermethoden des MetaMode™-*Sputtering* auf die Ionenstrahlputterdeposition übertragen lassen. Der ursprüngliche Fokus dieser Untersuchungen lag auf

der Steigerung der Abscheiderate; die gleichzeitig beobachtete Verbesserung der Kristallinität war hingegen nicht erwartet worden, eröffnet aber einen vielversprechenden Ansatz für weiterführende Untersuchungen. Eine Ausweitung dieser Studien auf andere Materialsysteme, beispielsweise auf andere Metalloxide, -nitride oder auch Oxynitride erscheint daher als eine besonders lohnende zukünftige Forschungsrichtung.

Die gewonnenen Erkenntnisse besitzen auch für das Upscaling der Ionenstrahlputterdepositionsanlagen eine hohe Relevanz. Es empfiehlt sich daher für Hersteller und Nutzer, mehrere Einlassstellen für die reaktive Gasinjektion entlang des Weges von der Ionenquelle über das Target bis hin zum Substrat vorzusehen. Denn eine universell *beste* Injektionsstelle existiert nicht – vielmehr hängt die optimale Position stark vom verwendeten Dünnschichtmaterial sowie der angestrebten Schichtdicke ab. Eine präzise Prozessoptimierung hinsichtlich Schichtqualität und Energieeffizienz erfordert daher eine gewisse Flexibilität bei der Gestaltung des Gaseinleitungssystems.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass die räumliche Entkopplung von Inert- und Reaktivgas den gewünschten Effekt erzielt. Dennoch sind die zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Mechanismen bislang nicht vollständig verstanden, was die Notwendigkeit weiterführender Forschung unterstreicht. Zwar lassen sich erste theoretische Erklärungsansätze formulieren, doch ein experimenteller Nachweis steht bislang noch aus. Ein nächster, naheliegender Schritt ist daher die gezielte Implementierung geeigneter Verfahren der Prozessanalytik, um das Wachstum während der Ionenstrahlputterdeposition detaillierter nachvollziehen zu können. Insbesondere gilt es experimentell zu bestätigen, ob die beobachteten Unterschiede in den Schichteigenschaften tatsächlich aus der räumlichen Trennung von Metallzerstäubung und anschließender Oxidation auf dem Substrat resultieren. Die konkrete Umsetzung dieser Prozessanalytik und die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden Kapitel behandelt.

7

Entkopplung der Gaseinlässe II – Untersuchungen des Plasmas

Nachdem im vorhergehenden Kapitel der Einfluss von Modifikationen des Wachstumsapparates auf das Schichtwachstum *ex-situ* analysiert wurde, soll in diesem Kapitel das Plasma *in-situ* untersucht werden. Es wird diskutiert, welche Positionen für eine Untersuchung mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) geeignet sind. Entsprechende Spektren werden an allen verfügbaren Positionen für alle bisher verwendeten Arbeitsgas-

Einlasskombinationen aufgenommen. Neben den schmalbandigen Übergängen aus den atomaren Übergängen wird auch eine breite Ionolumineszenzbande quantitativ untersucht. Ein *collisional radiative model* liefert Informationen über die lokalen Dichten von atomarem Sauerstoff. Abschließend wird in einem Ausblick ein kostengünstiges Spektrometer entworfen.

7.1 ANALYSE DER SPEKTREN

Ein klarer Vorteil der OES ist die einfache Anpassbarkeit an die Wachstumsapparatur durch ein Fenster und eine Sichtlinie zur Sondenposition, wie später noch erläutert wird. Auch eine Kombination aus optischen Fasern und einfachen optischen Elementen kann verwendet werden, wenn eine Sichtverbindung nicht möglich ist.

Plasmabasierte Abscheidetechnologien werden immer von Emissionsprozessen mit sichtbarem Licht begleitet. Ein großer Vorteil der IBSD auch in diesem Zusammenhang ist erneut, dass die Prozesse innerhalb der Ionenquelle, am Target und am Substrat räumlich getrennt sind. Die Abbildungen 7.1 a) und b) zeigen die drei Positionen auf Fotos. Die Aufnahme von OE-Spektren an der Ionenquelle (Position (1)) ist einfach, da sie an der Außenseite der Vakuumkammer angebracht ist und ihr Plasmagefäß aus hochtransparentem Quarzglas besteht. Die Positionen (2) und (3) im Ionenstrahl beziehungsweise in der Nähe der Target-Oberfläche werden über ein optisches Fenster untersucht, das einen Sichtkontakt von außerhalb der Kammer ermöglicht.

An allen drei Standorten zeigen die hochauflösenden Spektren, die im Spektralbereich von 720 bis 860 nm aufgezeichnet werden, mehrere spektral schmale Emissionslinien, die, wie in Abbildung 7.1 c dargestellt, bestimmten Atomspezies zugeordnet werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier ausschließlich die Spektren der Target-Injektion gezeigt. In diesen Beispielspektren dominiert die Ar-Emission, aber auch zwei deutliche O-Emissionslinien bei 777 und 844 nm sind deutlich zu erkennen. Die Variati-

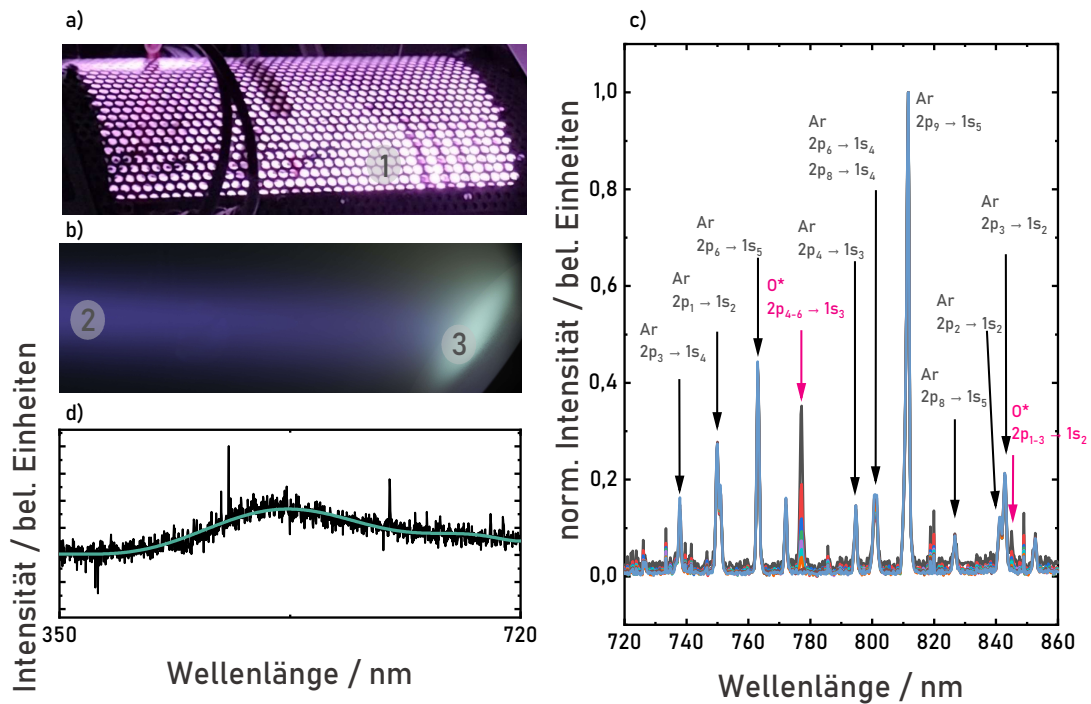


Abbildung 7.1: Fotografien a) der Ionenquelle, b) des Strahls und des Targets. c) & d) vor dem Target (3) gemessene OE-Spektren in Abhängigkeit vom O₂/Ar-Massenstromverhältnis. Rekombinationsprozesse von Ar und atomarem O sind angedeutet. Die türkise Linie in d) zeigt ein an die kontinuierliche Emission angepasstes Polynom.

on des O_2/Ar -Volumenstromverhältnisses hat einen starken Einfluss auf die Intensität dieser Emissionslinien, wie weiter unten im Zusammenhang mit Abbildung 7.4 näher erläutert werden wird. Eine zusätzliche grünliche, spektral breite Emissionsbande wird nur vor dem Target aufgezeichnet (Abbildung 7.1 d) (Position (3)). Sie wird der Ionolumineszenz zugeschrieben – der spontanen Emission von Materie nach der Anregung durch Ionen, einem Prozess, der der Kathoden- oder Photolumineszenz ähnelt²⁵⁰. Die hochenergetischen Ar-Ionen (2400 eV) des Strahls regen NiO_x -Cluster an, die durch die Gasphasenreaktion von reaktiven Sauerstoffspezies und Ni-Atomen oder Clustern gebildet werden, die von der Targetoberfläche gesputtert werden. Die numerische Integration des Signals gibt ein kondensiertes Maß, dass im Folgenden diskutiert werden soll.

Die integrierte Intensität erreicht das Maximum unabhängig von der verwendeten Injektionsart bei demselben Sauerstoff-zu-Argon-Flussverhältnis Spitzenwerte (vgl. Abbildung 7.2). Die Analyse der Daten ergibt, dass das Kontinuumsignal bei der Target-Injektion den höchsten Wert aufweist, gefolgt von der RIM-Injektion und schließlich der Substrat-Injektion. Ein anfänglich erhöhter O_2 -Fluss fördert demnach die Bildung von NiO_x und verstärkt die Signalintensität. Bei höheren O_2/Ar -Verhältnissen nimmt die Bildung von NiO_x aufgrund eines geringeren Ionenstrahlstroms ab. Dies ist auf den geringeren Ar-Anteil am gesamten Prozessgasstrom zurückzuführen, der konstant gehalten wurde, d. h. es stehen weniger energiereiche Ar-Ionen für die Anregung der Ionolumineszenz zur Verfügung.

Bemerkenswert ist, dass die Anregung, die die Intensität des Kontinuums bestimmt, bei der RIM-Injektion im Vergleich zur Target-Injektion ebenfalls deutlich geringer ist. Hier wird wahrscheinlich die Ionisierung von Ar im Plasmagefäß durch die Zugabe von Sauerstoff behindert, da die Ionisierungsenergie von O im Vergleich zu der von Ar geringer ist²⁵¹. Diese verringerte Ionolumineszenz deutet auf eine abnehmende Menge an strahlenden Ar-Arten hin, was wiederum bedeutet, dass weniger Ionen zur Bildung von

NiO_x-Spezies in der Nähe des Targets zur Verfügung stehen. Es ist daraus zu schließen, dass das Kontinuumssignal ein nützliches Maß für die Charakterisierung des Wachstumsprozesses ist, da es direkt mit den vor dem Target gebildeten Metalloxidarten korrespondiert.

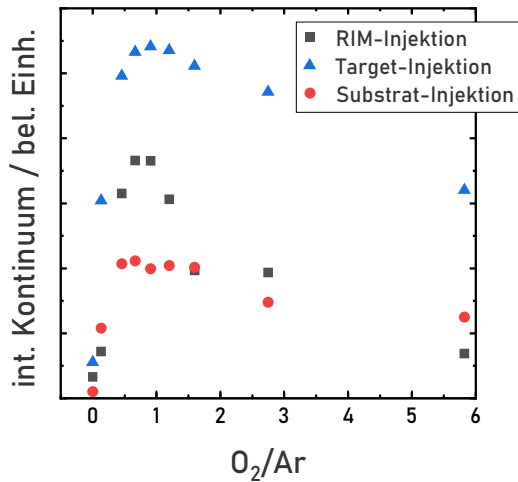


Abbildung 7.2: Das integrierte NiO_x-bezogene Kontinuum, das in der Nähe des Targets beobachtet wurde, gemessen für alle drei Variationen des Sauerstoffeinlasses, dargestellt durch verschiedene Symbole, gegen das O₂/Ar-Flussverhältnis.

7.2 ERGEBNISSE DER ANALYSE MITTELS COLLISIONAL RADIATIVE MODEL

Mit dem zuvor erwähnten *collisional radiative model* lassen sich die Linienspektren auswerten. Die Auswertung ist in Abbildung 7.3 zu finden. Die im Plasmagefäß gemessene Menge an atomarem Sauerstoff (Quadrate) hängt eindeutig von der Position des O₂-Einlasses ab. Die RIM-Injektion liefert die höchste Menge, während die beiden anderen Einlässe vergleichsweise geringe Mengen liefern. Hier kommt es nur zu einer geringfügigen Rückströmung von atomarem Sauerstoff aus der Sputterkammer in die Ionenquelle. Der in die Sputterkammer ausströmende Ar-Fluss und das Gittersystem vor dem Plasmagefäß behindern die Eindiffusion von Sauerstoff in das Plasmagefäß erheblich. Außerdem erzeugt die gegenüberliegende Turbomolekularpumpe einen starken Drift der Teilchen vom Plasmagefäß weg und entzieht den ladungsneutralen Sauerstoff.

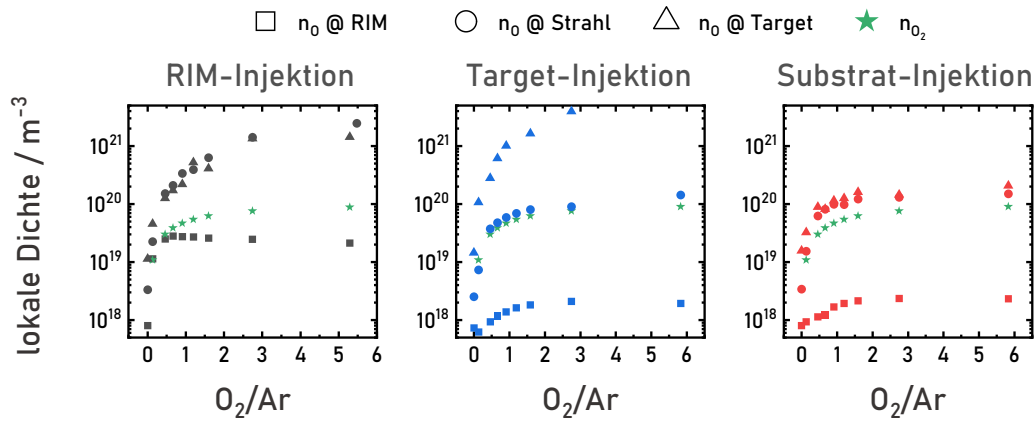


Abbildung 7.3: Die im RIM (Quadrate), im Ionenstrahl (Kreise) und vor dem Target (Dreiecke) gemessene Menge an atomarem Sauerstoff im Vergleich zur Dichte des molekularen Sauerstoffs (Sternchen). Unterschieden wird zwischen dem Ort des O_2 -Einlasses, nämlich an der Ionenquelle (links), in der Nähe des Targets (mitte) und nahe der Substratoberfläche (rechts).

Bei näherer Betrachtung der RIM-Injektion (vgl. Abbildung 7.3 a)) ist festzustellen, dass die Menge an atomarem Sauerstoff im Plasmagefäß ansteigt, bis ein O_2/Ar -Flussverhältnis nahe eins erreicht ist. Hier pendelt sich die Menge an atomarem Sauerstoff im Plasmagefäß auf einem Plateau ein oder nimmt bei höheren O_2/Ar -Verhältnissen sogar leicht ab. Sauerstoff hat eine niedrigere Ionisierungsenergie als Argon, was zu einer höheren Ionisierungswahrscheinlichkeit führt²⁵¹. Es ist zu folgern, dass mit zunehmendem O_2/Ar -Verhältnis ein Überschuss an atomarem Sauerstoff entsteht. Dennoch kann diese Spezies im Inneren des Gefäßes nicht beobachtet werden, da sie vergleichsweise schnell ionisiert und sofort aus der Ionenquelle herausgezogen wird. Tatsächlich steigt die Menge an atomarem Sauerstoff, die im Strahl (Kreise) und folglich in der Nähe des Targets (Dreiecke) beobachtet wird, mit höherem Sauerstoffangebot entsprechend an. Ähnliche Korrelationen sind für die Substrat-Injektion, vgl. Abbildung 7.3 c) zu beobachten. Bei der Target-Injektion sind jedoch andere Abhängigkeiten zu erkennen, vgl. Abbildung 7.3 b). Hier übersteigt die Menge an atomarem Sauerstoff in der Nähe des Targets (Dreiecke) deutlich die Werte sowohl der RIM-Injektion als auch der Substrat-

Injektion. Dies steht im Einklang mit der Ionisierung der Sauerstoffspezies durch den Beschuss mit hochenergetischen Ar^+ -Ionen, die aus der Ionenquelle stammen. Interessanterweise ist beim Vergleich der verschiedenen Injektionsarten die geringste Menge an atomarem Sauerstoff vor dem Target zu beobachten, wenn der Sauerstoff direkt vor dem Substrat eingebracht wird. Das entspricht dem gewünschten Fall, der durch das MetaModeTM-*Sputtering* motiviert wurde. In der Tat ist es durch die Entkopplung von Reaktiv- und Inertgas gelungen, die Menge an reaktiver Spezies vor dem Target massiv zu reduzieren. Wenn der Sauerstoff mittels Substrat-Injektion angeboten wird, wird das Target am ehesten im metallischen Modus zerstäubt. Es ist sehr schlüssig, dass mit der Substrat-Injektion die höchsten Wachstumsraten erzielt werden konnten. Allerdings muss auch beachtet werden, dass die Messungen des integrierten NiO_x -bezogenen Kontinuums zeigen, dass selbst für die Substrat-Injektion vor dem Target NiO_x gebildet wird. Hier lässt sich feststellen, dass die Intensität drastisch gegenüber der Target- und der RIM-Injektion gesenkt werden konnte, das Signal aber dennoch messbar ist. Es ist zudem festzuhalten, dass die Menge an atomarem Sauerstoff vor dem Target in einem weiten Bereich eingestellt werden kann, indem ein bestimmter Injektionsmodus gewählt wird.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine direkte Korrelation zwischen der Intensität des integrierten NiO_x -Kontinuums und der Anzahl atomarer Spezies vor dem Target besteht. Die kombinierte Nutzung unterschiedlicher Spektrometer erweist sich somit als wirksames Instrument zur erweiterten Prozessanalyse und ermöglicht ein tiefgehendes Verständnis der Wachstumsmechanismen bei der Ionenstrahlsputterdeposition. Weiterhin konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Unterschiede der Eigenschaften der dünnen Schichten, wie sie in Kapitel 6 dargelegt wurden, tatsächlich auf die unterschiedlichen lokalen Dichten des atomaren Sauerstoffs zurückgeführt werden können. Die Untersuchungen mittels eines *collisional radiative model* erscheinen sehr mächtig.

Allerdings ist die Implementierung sehr aufwändig. Hinzu kommen die Kosten für die modernen Spektrometer. Im folgenden Kapitel soll anhand der Target-Injektion diskutiert werden, ob es möglich ist, mit einem sehr günstigen Spektrometer ebenso hilfreiche Informationen gewinnen zu können.

7.3 AUSBLICK: ENTWICKLUNG EINES GÜNSTIGEN SPEKTROMETERS

Typische Spektren, die an den drei Standorten bei gleichen Wachstumsparametern, insbesondere bei gleichem O_2/Ar -Verhältnis, aufgenommen wurden, sind in den oberen drei Diagrammen von Abbildung 7.4 dargestellt. Die relativen Intensitäten prominenter Emissionen, z. B. die des angeregten Argons Ar^* bei 750 nm sowie die des angeregten Sauerstoffs O^* bei 777 und 844 nm, unterscheiden sich für die drei Standorte trotz der Verwendung identischer Wachstumsparameter. Die Linienintensitäten dieser drei charakteristischen Emissionslinien, die an den drei Sondenstandorten aufgenommen wurden, werden extrahiert. Entsprechende Diagramme der absoluten Linienintensitäten als Funktion des O_2/Ar -Volumenstromverhältnisses sind in den Diagrammen in der mittleren Reihe von Abbildung 7.4 dargestellt. Auf den ersten Blick sind die Trends in allen drei Diagrammen die gleichen. Die Linienintensität des Ar^* -Übergangs nimmt mit zunehmendem O_2/Ar -Verhältnis ab. Im Gegensatz dazu nehmen die Emissionslinien, die den beiden charakteristischen O^* -Übergängen entsprechen, fast linear mit dem O_2/Ar -Verhältnis zu. Verglichen mit einer früheren Studie¹⁸⁹, bei der O_2 in die Ionenquelle eingespeist wurde, ist das O -bezogene Signal bei 844 nm jedoch zu schwach, um es am Ort (1) auszuwerten. Folglich scheint das Rückströmen von O_2 in die Ionenquelle eher schwach zu sein. Dies wird durch das Intensitätsverhalten des stärkeren O^* -Übergangs bei 777 nm bestätigt. Er ist am Ort (1) nachweisbar, aber mit einer wesentlich schwächeren Intensität als an den Orten (2) und (3). Dies bedeutet, dass die Emission des Plasmas innerhalb der Ionenquelle nicht der ideale Ort ist, um spektrale Intensitäten

mit dem Wachstumsprozess zu korrelieren, insbesondere wenn nicht alle Prozessgase über den Einlass der Ionenquelle zugeführt werden. Im Gegensatz dazu geben die am Ionenstrahl und am Target gefundenen Signaturen Aufschluss über die Spezies, die zum Dünnschichtwachstumsprozess beitragen. Am Ionenstrahl (Position (2)) und in der Nähe des Targets (Position (3)) sind sowohl die 777- als auch die 844-nm-O*-Linien über den gesamten Bereich des O₂/Ar-Volumenstromverhältnisses nachweisbar. Dies deutet darauf hin, dass die Korrelation der spektralen Eigenschaften mit der für das Dünnschichtwachstum an der Substratposition verfügbaren Sauerstoffmenge und damit den strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschicht viel stärker ist.

Wird die Lichtemission in einer Sputteranlage am Target untersucht, ist eine Sichtlinie zum Target nötig. Auch wenn die Ionenstrahlsputterdeposition ein sehr gerichteter Prozess ist²⁵², ist es schwierig eine langfristige Beschichtung der Fensteröffnungen oder, je nach Ausführung, der Optik beziehungsweise der Glasfaserfacetten in der Wachstumskammer zu vermeiden. Die Abschwächung von spektral nahe beieinander liegenden Emissionslinien kann jedoch in erster Ordnung näherungsweise als identisch angesehen werden. Aus anwendungstechnischer Sicht sind daher relative Intensitäten als Kontrollparameter besser geeignet, wenn mit der Zeit eine unerwünschte absorbierende Beschichtung des Fensters zu erwarten ist. Dies hängt damit zusammen, dass langfristige Intensitätsschwankungen auf die detektierten Emissionsintensitäten durch die Normierung auf die Intensität einer spektral benachbarten Emissionslinie zumindest teilweise kompensiert werden kann. Die unteren drei Diagramme in Abbildung 7.4 zeigen solche relativen Intensitäten in Abhängigkeit vom O₂/Ar-Verhältnis, d. h. von O*(777 nm)/Ar(750 nm) für Ort (1) und von O*(777 nm)/Ar(750 nm) und O*(844 nm)/Ar(750 nm) für die Orte (2) und (3). Von besonderem Interesse sind die für die Standorte (2) und (3) erhaltenen Abhängigkeiten, da sowohl O*(777 nm)/Ar(750 nm) als auch O*(844 nm)/Ar(750 nm) ein lineares Verhalten mit unterschiedlichen Steigungen aufweisen. Lineare Abhängig-

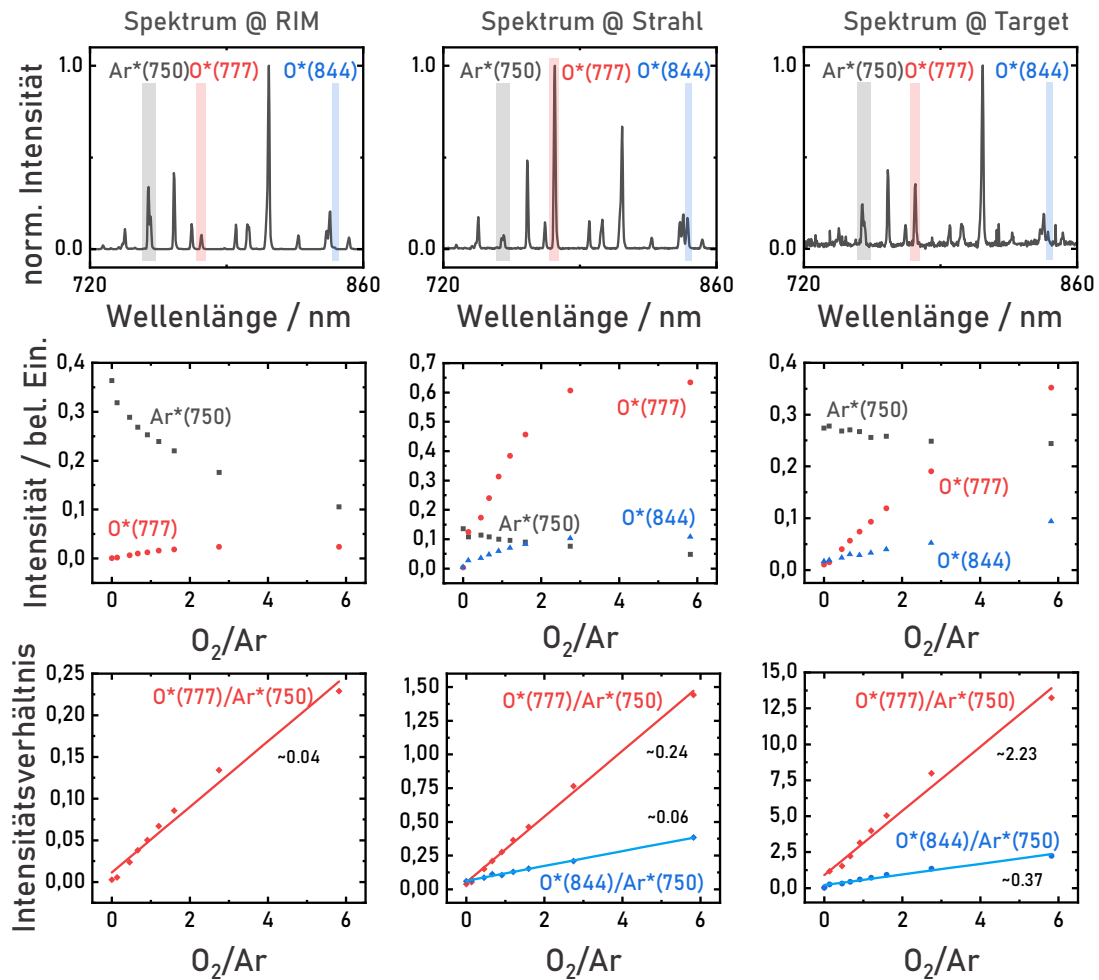


Abbildung 7.4: Spektren, die im relevanten Wellenlängenbereich an den drei diskutierten Positionen der Wachstumsapparatur aufgenommen wurden, wie für das höchste untersuchte O₂/Ar-Massenstromverhältnis angegeben (obere Reihe). Auswertung der beobachteten absoluten Intensitäten ausgewählter Emissionslinien wie angegeben (mittlere Reihe) mit linearen Anpassungen und entsprechenden Steigungen. Ausgewählte relative Intensitäten, wie angegeben, mit linearen Anpassungen und entsprechenden Steigungen (untere Reihe).

keiten mit unterschiedlichen Steigungen führen zu einer Redundanz bei der Korrelation mit den Wachstumsparametern. Dennoch ist der Standort (3) in der Nähe des Targets dem Standort (2) innerhalb des Ionenstrahls überlegen, da erstens die Steigungen der linearen Abhängigkeiten der relativen Intensitäten $O^*(777\text{ nm})/Ar(750\text{ nm})$ und $O^*(844\text{ nm})/Ar(750\text{ nm})$ größer sind und das Verhältnis der beiden Steigungen höher ist als bei Standort (2). Zweitens liefert die breitbandige Ionolumineszenz, die an Ort (3) nachweisbar ist, zusätzliche Informationen über das Wachstum. Die integrierte Intensität der Ionolumineszenzbande ist auf die Intensität des O^* -Übergangs entweder bei 777 nm oder bei 844 nm normiert. Diese Verhältnisse zeigen auch eine lineare Abhängigkeit vom O_2/Ar -Verhältnis, wie in Abbildung 7.5 a) zu sehen ist. Folglich eignet sich OES an der Stelle (3) in der Nähe des Targets am besten für die operative Wachstumskontrolle des auf dem Substrathalter abgeschiedenen Dünnschichtfilms: Die relativen Intensitäten $O^*(777\text{ nm})/Ar(750\text{ nm})$ und $O^*(844\text{ nm})/Ar(750\text{ nm})$ geben Aufschluss über die korrekten Ar- und O_2 -Wachstumsbedingungen. Darüber hinaus zeigt die relative Ionolumineszenz an, dass das Target an seinem Platz ist. In Verbindung mit einer einfach zu implementierenden Messung der Substrattemperatur wird eine zuverlässige *in-situ*-Überwachung aller wesentlichen Wachstumsparameter möglich.

Abschließend ist noch darauf hinzuweisen, dass für diese Art der OES-Analyse keine teuren Spektrometer und Detektoren erforderlich sind, sondern dass sie mit geringem Kostenaufwand durchgeführt werden können. Mit dem in Abbildung 7.5 b) dargestellten einfachen Detektionsschema lassen sich praktisch dieselben Informationen, wie oben beschrieben, gewinnen.

Die vier optischen Merkmale, die im Falle des IBSD-Wachstums von NiO_x von Interesse sind, sind die Intensitäten der scharfen Linien bei 750, 777 und 844 nm sowie die breitbandige Ionolumineszenz. Die Linienform der vier Signale, einschließlich der breiten Ionolumineszenzbande, ist von geringer Bedeutung und muss bei der Analyse nicht

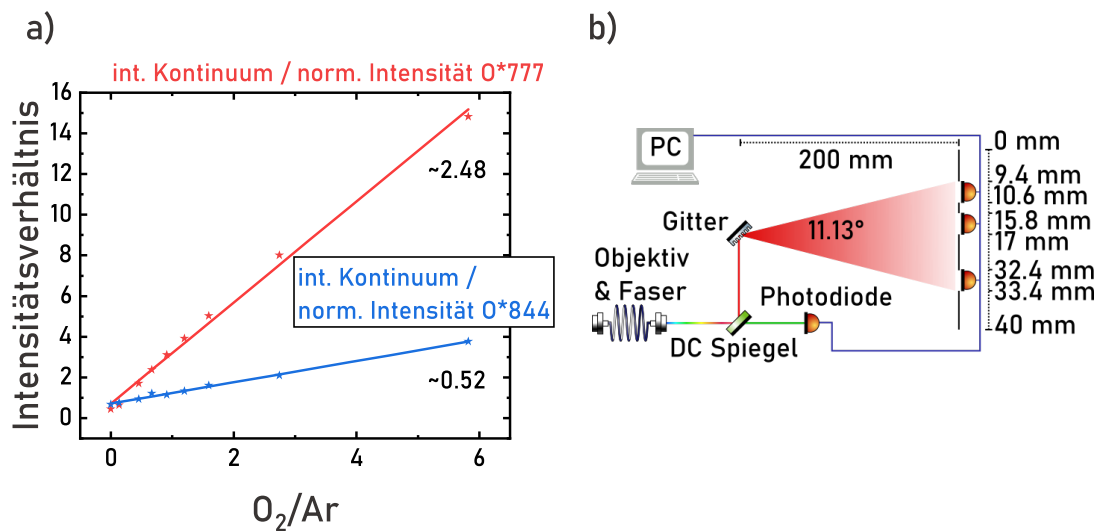


Abbildung 7.5: Spektral integrierte Intensität der breiten Ionolumineszenzbande, dividiert durch die normierte Intensität der bei 777 und 844 nm beobachteten O-Linien, aufgetragen gegen das O_2/Ar -Massenstromverhältnis mit linearen Anpassungen beziehungsweise entsprechenden Steigungen a). Beispielhaftes, kostengünstiges Detektionssystem, bestehend aus einer Kollimatorlinse, einer Multimode-Faser, einem dichroitischen Spiegel, einem Gitter, mehreren Photodioden und einem Computer für die Datenerfassung und -auslesung b). Teile dieser Grafik sind unter der Verwendung der ComponentLibrary²⁵³ von Alexander Franzen nach der Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License entstanden.

berücksichtigt werden. Wie bereits gezeigt, sind nur die integrierten Intensitäten für die Bewertung der Wachstumsparameter von Bedeutung. Daher ist das folgende, in Abbildung 7.5 b) dargestellte beispielhafte Detektionsschema ausreichend. Die Lichtemission von Ort (3) wird mit einer fasergekoppelten Kollimatorlinse aufgefangen. Das Licht aus der Faser wird mit einem speziellen Strahlteiler aufgeteilt. Dieser dichroitische Spiegel überträgt Licht mit Wellenlängen kürzer als 720 nm und reflektiert Licht längerer Wellenlängen. Das durchgelassene Licht wird auf eine Fotodiode gerichtet und liefert so Informationen über die Intensität der Ionolumineszenzbande (400 - 650 nm). Das reflektierte Licht wird mithilfe eines 1200 Linien/mm Reflexionsgitters gestreut. Das spektral gestreute Licht fällt auf eine Aperturplatte (Breite 40 mm) in einem Abstand von 200 mm vom Gitter. Die Fotodioden und Blenden sollten wie in der Abbildung dargestellt angeordnet werden, um die Intensitäten der drei scharfen Linien bei 750, 777 und 844 nm zu erfassen. Die entsprechenden Photoströme an den Dioden liefern genau die gleichen Informationen wie die Spektralanalyse der hochauflösenden Spektren. Eine preiswerte Elektronik und ein kostengünstiges Datenerfassungs- und -verarbeitungssystem, wie ein Einplatinencomputer reichen aus, um die Daten aufzuzeichnen und den Wachstumsprozess auf der Grundlage der gemessenen Kontrollparameter anzupassen. Es ist zu schätzen, dass die Kosten für ein solches Detektionsgerät um eine Größenordnung geringer sind als die eines handelsüblichen Kompaktspektrometers.

7.4 SCHLUSSFOLGERUNG

Mit einem relativ aufwändigen Setup, bestehend aus zwei unterschiedlichen Spektrometern, kann eine tiefgehende Analyse des Plasmas durchgeführt werden. Hierfür wird ein *collisional radiative model* verwendet. Dies ermöglicht die Bestimmung lokaler Konzentrationen von atomarem Sauerstoff für drei verschiedene Injektionsmodi (RIM, Target und Substrat) an jeweils drei verschiedenen Positionen (RIM, Strahl und Target). Die

Ergebnisse tragen signifikant zum Verständnis des Prozesses bei, der stark durch die Wahl der Einlassposition beeinflusst wird, was wiederum die Schichteigenschaften erheblich verändern kann. Insbesondere können nun die Schichteigenschaften direkt mit Plasmaeigenschaften korreliert werden. Die Quantifizierung der Ionolumnizenszenzbande eignet sich exzellent, um festzustellen, ob die Zerstäubung des Targets eher in einem oxidischen oder einem metallischen Modus betrieben wird.

Ergänzend hierzu wird ein kostengünstiges, schnelles und zuverlässiges Nachweisverfahren entwickelt, das sich für die operative Diagnose und Kontrolle von IBSD-Prozessen eignet. Die *ex-situ* Charakterisierung ermöglicht die Korrelation zwischen den Wachstumsparametern und der strukturellen Qualität der abgeschiedenen Schichten. Der Bereich vor dem Target erweist sich als besonders geeignet, da hier eine eins-zu-eins-Korrelation zwischen den charakteristischen Zahlen der Spektren und den Wachstumsparametern festgestellt wird. Diese charakteristischen Zahlen können als Kontrollparameter für die operative Einstellung der Dünnschichtabscheidung genutzt werden. Dieser Ansatz ist insbesondere im Kontext von *Big Data* von großer Bedeutung, da durch die Erfassung umfangreicher Datensätze neue Korrelationen und Modelle entwickelt werden können. Das entwickelte Detektionsschema ermöglicht eine Echtzeit-Prozesskontrolle und stellt sicher, dass die gewünschten Schichteigenschaften ohne zusätzliche *ex-situ* Qualitätskontrolle erreicht werden. Dies spart Arbeitszeit und reduziert den Verbrauch von Energie und Material. Die erzielten Ergebnisse sind nicht nur auf andere Versuchsaufbauten, sondern auch auf verschiedene Materialsysteme übertragbar, was die Anwendbarkeit und Relevanz der entwickelten Methode weiter unterstreicht.

Eine zentrale Motivation zu Beginn dieser Arbeit bestand darin, die Wachstumsrate während der Ionenstrahlputterdeposition zu erhöhen, um die Anwendbarkeit der Methode in einem industriellen, also kostenkritischen Umfeld, zu verbessern. Zwar ist die Übertragbarkeit der in dieser Arbeit erzielten Verbesserungen auf großtechnische Anla-

gen, die mit Substraten von Durchmessern im Bereich von 300 mm und mehr arbeiten, bislang noch nicht abschließend geklärt. Dennoch könnte die Plasmaanalyse mittels OES auch in diesem Kontext eine bedeutende Rolle spielen.

Ohne diese optischen Untersuchungsmethoden müssen die Eigenschaften der abgetrennten Schichten *ex-situ* in aufwändigen Studien bestimmt werden, was sowohl zeitintensiv als auch kostenintensiv ist. Durch gezielte Plasmauntersuchungen an verschiedenen Positionen im Wachstumsapparat lässt sich hingegen bereits vor der eigentlichen Schichtabscheidung erkennen, ob die Prozessparameter korrekt eingestellt wurden. Auf diese Weise kann der Verbrauch teurer Wafer sowie der Aufwand für nachgelagerte Untersuchungen deutlich reduziert werden.

Viele Wachstumsapparate werden zwar für den industriellen Einsatz entwickelt, jedoch häufig nur in Kleinserien gefertigt. Dadurch kann es vorkommen, dass selbst kleine, unbeabsichtigte Abweichungen im Aufbau der Anlagen zu unterschiedlichen Prozessergebnissen führen – selbst dann, wenn formal identische Prozessparameter verwendet werden. In solchen Fällen kann die optische Untersuchung des Plasmas sowie die gezielte Bestimmung relevanter Plasmaparameter den Transfer und das Einfahren von Wachstumsprozessen auf unterschiedliche Anlagen erheblich erleichtern. Denn auf diese Weise lassen sich direkte Korrelationen zwischen den Plasmazuständen und den resultierenden Schichteigenschaften identifizieren.

Die Ergebnisse der letzten beiden Kapitel legen auch Folgen für die gesamte IBSD-Community nahe. Zweifelsfrei hat die Wahl der Injektionsposition des Reaktivgases einen großen Einfluss auf die Plasmaparameter und damit auch auf das Schichtwachstum. In einigen Berichten, die in der Literatur zu finden sind, auch solche, die vom I. Physikalisches Institut stammen, wird nicht immer eindeutig an welcher Position das Reaktivgas eingelassen wurde. Dies hängt zum Teil sicherlich damit zusammen, dass für viele Anlagen nur eine einzige Einlass-Position vorgesehen ist und damit, zumindest den

Autoren der jeweilige Studie offensichtlich ist, welche Einlassposition verwendet wird. Es ist daher zu fordern, dass die verwendete Einlassposition in den experimentellen Details genannt werden sollte.



Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Anwendung und Weiterentwicklung der Ionenstrahlsputterdeposition durch Entkopplungsansätzen im Hinblick auf Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien.

Im ersten Schritt wurden in Kapitel 4 All-Oxide-Heterostrukturen mittels XPS in der sogenannten Absorber-Fenster-Geometrie charakterisiert. Hierbei wurde ein Entkopplungsansatz zur Herstellung der Stapelstruktur verwendet. Unter Verwendung der IBSD wurden kristalline Ga_2O_3 -Fensterschichten in verschiedenen Phasen hergestellt

und die Reproduzierbarkeit der Methode demonstriert. Neben der thermodynamisch stabilen Phase β -Ga₂O₃ wurde auch die metastabile Phase α -Ga₂O₃ kontrolliert hergestellt. Die Absorberschichten aus CuO beziehungsweise Cu₂O wurden darauf mithilfe der zeiteffizienteren RF-Sputterdeposition abgeschieden. Neben der Bandanpassung für alle im Rahmen dieser Arbeit möglichen Kombinationen aus Galliumoxid und Kupferoxid konnte auch die virtuelle Bandanpassung der Kupferoxide und der Galliumoxide untereinander bestimmt werden. Gemäß dieser Studie sollten Heterostrukturen aus Cu₂O und α -Ga₂O₃ im Hinblick auf die Entwicklung von Solarzellen weiter untersucht werden. Außerdem konnte die Methode die Bandanpassung nach Kraut und Waldrop durch eine Art Ringschluss zwischen den verwendeten Materialien verifiziert werden.

Weiterhin sollte in Kapitel 5 eine Weiterentwicklung der Ionenstrahlsputterdeposition erfolgen, um die Herstellung temperaturunabhängiger Widerstandslegierungen für Energieanwendungen zu ermöglichen. In Kooperation mit den technischen Zeichnern und den Werkstätten des Instituts wurde ein Targethalter konstruiert, der dreh- und kippbar ist und dessen Inbetriebnahme erfolgte. Die vorliegenden Ergebnisse legen nahe, dass eine Entkopplung der Legierungselemente im Sinne eines segmentierten Targets einen erfolgreichen Ansatz darstellt. Es wurden dünne NiCr8020-Schichten abgeschieden und einer elektrischen Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zweck wurde ein Messaufbau sowie eine Messroutine etabliert. Im Rahmen einer Fallstudie wurde der Sauerstoffpartialdruck während des Herstellungsprozesses der Dünnschichten variiert. Es konnte evident nachgewiesen werden, dass der Temperaturwiderstandskoeffizient der Dünnschichten, durch die gezielte Einstellung des Reaktivgasflusses präzise modulierbar ist. Weiterhin ist aufgefallen, dass der Oxidationszustand des Targets einen entscheidenden Einfluss auf die Komposition der deponierten Dünnschichten hat. Obwohl formal identische Prozessparameter verwendet wurden, wurden höhere Sauerstoff-Konzentrationen in den Dünnschichten festgestellt, wenn zuvor Prozesse mit Sauerstoff-Zugabe durchgeführt wurden.

In einem nachfolgenden Schritt sollte sich diese Arbeit intensiver mit der anlagentechnischen Seite beschäftigen. Bislang wurde ein Gemisch aus Arbeits- und Reaktivgas in die Ionenquelle eingeführt, um reaktive Sputterprozesse unter Zugabe eines metallischen Targets zu forcieren. Als Vereinfachung im Vergleich zum vorangegangenen Kapitel wurde von einem NiCr-Target auf ein Ni-Target gewechselt. In Kapitel 6 wurde der Zustrom des Arbeitsgases entkoppelt. Während das Inertgas weiterhin in die Ionenquelle eingespeist wird, wurden Modifikationen des Wachstumsapparates vorgenommen, so dass das Reaktivgas vor das Target beziehungsweise vor das Substrat gesprüht werden kann. In der vorliegenden Untersuchung wurde der Einfluss der Position des Reaktivgases auf das Wachstum des Referenzsystems NiO_x systematisch analysiert und mit der konventionellen Injektion verglichen. Im Rahmen der Untersuchung konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden. Es konnte demonstriert werden, dass die Erzeugung von Filmen nahe der NiO-Stöchiometrie auch bei einer alternativen Wahl der Einlassposition gegenüber der Ionenquelle möglich ist. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich die Halbwertsbreiten der Rockingkurven der NiO_x -Reflexe deutlich verringern, wenn die Einlassposition am Target gewählt wird. Gleichzeitig wurde eine signifikante Erhöhung der Wachstumsrate beobachtet. Die Reduzierung der Halbwertsbreiten kann mit der Verbesserung der Kristallinität assoziiert werden. Typischerweise wird eine erhöhte Substrattemperatur verwendet, um eine verbesserte Kristallinität zu erreichen. Die Kombination von erhöhter Wachstumsrate und verbesserten Kristallisationseigenschaften resultiert in positiven Effekten auf die Energierücklaufzeit eines potenziellen Bauteils. Der Einsatz des Reaktivgaseinlasses vor dem Substrat führte zu einer signifikanten Steigerung der Wachstumsrate bei vergleichbarer Kristallisationsqualität. Insbesondere für dickere Schichten ($> 800 \text{ nm}$) können hier positive Effekte auf die Energierücklaufzeit erzielt werden.

Das Kapitel 7 hat die Aufgabe, die Entwicklungen aus Kapitel 6 zu vervollständigen.

gen. In vorbereitenden Arbeiten am Institut konnte nachgewiesen werden, dass der Prozess mittels OES am RIM charakterisiert werden kann. Diese Erkenntnis wurde für den konventionellen Reaktivgaseinlass in der Quelle gewonnen. Das Plasma in der Quelle ist jedoch nicht mehr charakteristisch für den Wachstumsprozess, wenn eine der neuartigen Reaktivgasinjektionspositionen verwendet wird. Die Entwicklung eines geeigneten OES-Setups sowie die systematische Untersuchung verschiedener Positionen in der Wachstumskammer ermöglichte die Identifizierung einer optimalen Position für die *in-situ* Prozesskontrolle. In der vorliegenden Untersuchung wurde festgestellt, dass die Beobachtung in der Nähe des Targets die aussagekräftigsten Ergebnisse liefert. Es konnte gezeigt werden, dass die vorgenommenen Modifikationen eine präzise Steuerung der lokalen Dichte von atomarem Sauerstoff vor dem Target ermöglichen. Des Weiteren wurde ein kostengünstiges Spektrometer konzipiert, mit dessen Hilfe die Kernfähigkeiten der Plasmaanalyse auf andere Wachstumsapparate übertragen werden sollen. Weiterhin wurde seitens der IBSD-Community die Forderung erhoben, die Einlassposition in den experimentellen Details zu spezifizieren. Dies ist dahingehend relevant, da die gewählte Einlassposition einen signifikanten Einfluss auf die Plasmaparameter und folglich auf das Schichtwachstum ausübt. Zudem konnte demonstriert werden, dass es mit einem solchen Spektrometer möglich ist, einen sehr tiefen Einblick in den Wachstumsprozess zu erhalten. Im Hinblick auf die dauerhafte Deposition von NiCr8020-Dünnschichten werden diese Ergebnisse einen sehr wichtigen Einfluss haben.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Ionenstrahlsputterdeposition erfolgreich angewendet und weiterentwickelt werden konnte. Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojekts konnte eine Weiterentwicklung auf zwei unterschiedlichen Ebenen realisiert werden. Einerseits konnte die Ionenstrahlsputterdeposition am Standort konkret verbessert werden, indem bereits in der Literatur beschriebene Systeme adaptiert werden konnten. Zu den entsprechenden Verfahren zählen die *operando*-Diagnostik mit-

tels OES sowie die Möglichkeit, die Ionenstrahlputterdeposition mit segmentierten Targets durchzuführen. Darüber hinaus ist die Entwicklung und Implementierung eines Shutter-Systems in den beiden vorliegenden Anlagen zu nennen. Zusätzlich wurde die Ionenstrahlputterdeposition als solche weiterentwickelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Position des Reaktivgaseinlasses systematisch untersucht. Zu diesem Zweck wurden sowohl das Plasma *in-situ* als auch die Schichten *ex-situ* analysiert. Es sei darauf hingewiesen, dass sich der zugängliche Parameterraum durch die vorliegende Modifikation erheblich erweitert. Dies lässt auf Weiterentwicklungen im Bereich der Metall-Nitride und Metall-Oxynitride schließen.

Ausgehend von Fragestellungen, die während der Deposition von NiCr8020-Schichten, denen Sauerstoff zugeführt wurden, aufgeworfen wurden, konnte die Ionenstrahlputterdeposition entscheidend weiterentwickelt werden. Es konnte zum einen gezeigt werden, dass es mit den zusätzlichen Einlasspositionen für das Reaktivgas möglich ist, den Sauerstoffgehalt der Dünnschichten über einen weiten Bereich variieren zu können. Zudem konnte gezeigt werden, dass das Plasma im Plasmagefäß kaum durch den zugeführten Sauerstoff verändert wird, wenn das Reaktivgas nicht direkt in die Ionenquelle sondern durch eine der alternativen Gaseinlässe zugeführt wird. Für die nächsten Schritte sollte sich wieder auf ternäre Systeme wie NiCr8020-Schichten konzentriert werden. Als technische Herausforderung ist die Kombination aus rotierbarem Targethalter und *in-situ* Diagnostik zu nennen. Hierfür wird es entscheidend sein, dass die Auswertung der optischen Emissionsspektren unter Berücksichtigung des Drehwinkel des Targets erfolgen muss. Eine weitere Herausforderung wird sich in der Vereinbarkeit von metallreichen Abscheidungen mit optischer Zugänglichkeit des Targets ergeben. Es sollte ein automatisches Shutter-System entwickelt werden, das die Optiken vor einer Beschichtung einer lichtundurchlässigen Metallschicht schützt. Hierbei kommt auch die Entwicklung des angesprochenen Spektrometers zum Tragen. Es sollte ein möglichst sensitives Spektrome-

ter verwendet werden, um die Exponierung der Optiken gegenüber dem Prozess massiv verkürzen zu können. Zwar sind konventionelle CCD-Sensoren mittlerweile kostengünstig in der Anschaffung, allerdings sind die notwendigen Integrationszeiten relativ hoch. Mit dem vorgestellten vereinfachten Spektrometer ist es möglich, mit nur vier Dioden den Wachstumsprozess vollständig zu charakterisieren. Es erscheint verhältnismäßig in Zukunft äußerst sensitive Dioden zu verwenden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung verschiedener Teilprozesse, die während des Sputterprozesses stattfinden mit a) gerichtetem Primärionenstrahl, b) implantiertem Primärion, c) zerstäubtem Targetmaterial, d) gestreuten Primärionen, e) Kollisionskaskade (links). Schematische Abhängigkeit der Sputterausbeute Y von der kinetischen Energie der Primärionen E_{kin} (rechts). Mit a) ist der Sputterthreshold markiert. Mit b) wird das Plateau markiert.	13
2.2	Verschiedene Ätzverfahren im Vergleich nach Chang ⁵⁸ : a) gerichtetes Ätzen mittels Ionenstrahl, b) ungerichtetes nass-chemisches Ätzen mit einer selektiven Säure/Base, c) ungerichtetes nass-chemisches Ätzen mit einer nicht-selektiven Säure/Base.	15
2.3	Schematische Zeichnung des verwendeten Aufbaus. a) Ionenquelle mit RF-Spule und Extraktionssystem. b) Der Primärionenstrahl verlässt die Ionenquelle und trifft auf das Target. Die Sekundärteilchen kondensieren auf dem Substrat.	16
2.4	Schematische Darstellung von Segmentierungsansätzen für Sputtertargets nach Wasa ⁵⁷ : Target aus Volumenmaterial mit Bohrungen für Einsätze aus Zweitmaterial (links) und zusammengesetztes Target aus verschiedenen Materialien (rechts).	20
2.5	Schematische Gegenüberstellung von metallischem und oxidischem Modus nach Wasa ⁵⁷ . Hystereartiges Verhalten der Depositionsrate in Abhängigkeit vom verwendeten O_2 Flussanteil im Arbeitsgas (links) und Ausbildung einer Metalloxidschicht im Zusammenhang mit dem oxidischen Modus (rechts).	22
2.6	Schematische Darstellung eines MetaMode TM -Aufbaus nach Lehan ⁷⁶ et al. Das differenzielle Pumpensystem, die Gaszufuhr Arbeits- und Reaktivgas, die Abscheidezone und die Oxidationszone sind zu sehen. Die drehbare Trommel in der Mitte sorgt schließlich für den Transport des Substrats zwischen verschiedenen Zonen.	24
2.7	Phasendiagramm des Cu - O Systems nach Schramm ⁸⁷	31
2.8	Phasendiagramm des Ga - O Systems nach Zinkevich ⁹⁸	33
2.9	Routen zur Erzeugung verschiedener Phasen von Ga_2O_3 nach Roy et al. ⁹⁹	34
2.10	Phasendiagramm des Ni - O Systems nach Neumann ¹¹⁷	36

2.11	Phasendiagramm des Ni - Cr Systems nach Chan ¹²⁸	37
2.12	Drei Möglichkeiten zur Bandanpassung von Heterostrukturen nach Kittel ¹³⁰ . Die Bandlücken sind in grau dargestellt. Leitungsband und Valenzband sind mit E_C und E_V gekennzeichnet.	39
2.13	Banddiagramme für zwei getrennte Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlückenenergien und unterschiedlicher Dotierung, a) voneinander getrennt und b) im thermischen Equilibrium nach Sze ¹³¹	40
2.14	Graphische Veranschaulichung der unterschiedlichen Analytikansätze, unterschieden nach der Prozessnähe.	43
2.15	Schematischer Aufbau eines XPS-Apparats mit monochromatisierter Röntgenröhre (links). Detailiertes Schema eines Halbkugelanalysators (rechts). Reproduktion von Greczynski et al. ¹⁴² beziehungsweise Hofmann et al. ¹⁴⁴	52
2.16	Schematische Darstellung des Neutralisator-Konzept von <i>Physical Electronics GmbH</i> nach Baer et al. ⁴⁹ . Durch den kontinuierlichen Beschuss der drei Strahlen ergibt sich ein Ladungsgleichgewicht.	53
2.17	Schematischer Aufbau der Bragg-Brentano-Geometrie (links). Bestrahlung der Kristallite einer Probe in Bragg-Brentano-Geometrie (rechts). Abbildungen frei nach Spieß et al. ¹⁵⁵	58
2.18	Schematische Darstellung einer Messung zur Aufnahme einer Rocking-Kurve frei nach Spieß et al. ¹⁵⁵	58
2.19	XRR-Messung und zugehörige Simulation des Schichtsystems einer 68 nm dicken NiCr8020-Dünnschicht auf SiO ₂ . Die ermittelte Dichte beträgt 8,7 g/cm ³	60
2.20	Ellipsometriemessungen und angepasste Kurven von NiO _x /Al ₂ O ₃ -Schichtsystemen, bei denen die Abscheidedauer variiert wurde: a) 240 Minuten, b) 60 Minuten. Für die Berechnung der Kurve wurde das Saphir-Substrat nach Malitson et al. ¹⁵⁹ angepasst. Zudem werden Rauigkeiten von etwa 1 nm an den Grenzflächen berücksichtigt.	62
2.21	Energetische Betrachtung verschiedener Streuprozesse a): links: Anti-Stokes-Streuung, mitte: Rayleigh-Streuung, rechts: Stokes-Streuung. Mit durchgezogenen Linien sind Grundzustände, mit gestrichelten Linien werden virtuelle Zustände gekennzeichnet. Mit n beziehungsweise $n + 1$ wird die Anzahl der Phononen im System beschrieben. Feynman-Diagramme der Raman-Streuung nach Yu und Cardona ¹⁶¹ : b) Ein-Phonon-Wechselwirkung und c) Zwei-Phonon-Wechselwirkung. Photonen werden als gestrichelte Linien, Elektronen-Loch-Paare als Doppellinie und Phononen als geschwungene Linie dargestellt. Mit Kreisen sind Elektron-Photon-Wechselwirkungen und mit Quadraten die Elektron-Phonon-Wechselwirkung markiert.	64

3.1	Technische Zeichnung des verwendeten Aufbaus. Gezeigt werden RIM, Target und der Substrathalter. Der Einfluss der Position der Reaktivgas-Injektion wird in den Kapiteln 6 und 7 systematisch untersucht. Idee zur Abbildung: Sebastian L. Benz, Umsetzung: Elisa Monte.	74
3.2	Technische Zeichnung des rotier- und kippbaren Targethalters in der Schrägansicht (oben) und im Querschnitt (unten). Gezeigt werden RIM inklusive Extraktionssystem, der Subtrathalter, die mechanischen Antriebe für die Verkippung sowie Rotation, die Zuleitungen für die Kühlung und der Stromabnehmer für die Erdung des Targets. Konzeption: Dr. Martin Becker und Sebastian L. Benz gemeinsam mit den Werkstätten und technischen Zeichnern des I. Physikalischen Instituts. Illustration: Christian Schinz.	81
4.1	Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme der Referenzproben α -Ga ₂ O ₃ , β -Ga ₂ O ₃ , Cu ₂ O und CuO zeigen die phasenreine Abscheidung.	90
4.2	REM-Aufnahmen der Oberflächen der Referenzproben zeigen glatte Oberflächen der Galliumoxide und Kristallite für die Kupferoxide.	92
4.3	a) Übersichts-XP-Spektren der Heterostruktur Cu ₂ O/ β -Ga ₂ O ₃ bei verschiedenen Ätztiefen, b) Detailspektren des Cu 2 <i>p</i> -Signals, c) Detailspektren des Ga 2 <i>p</i> -Signals (jeweils nach 480 s, 7560 s und 9960 s Ätzzeit und d) die relativen Elementkonzentrationen der entsprechenden Probe als Funktion der Ätzzeit – der Grenzflächenbereich ist orange markiert.	94
4.4	a) Übersichts-XP-Spektren der Heterostruktur CuO/ α -Ga ₂ O ₃ bei verschiedenen Ätztiefen, b) Detailspektren des Cu 2 <i>p</i> -Signals, c) Detailspektren des Ga 2 <i>p</i> -Signals (jeweils nach 480 s, 5040 s und 6720 s Ätzzeit und d) die relativen Elementkonzentrationen der entsprechenden Probe als Funktion der Ätzzeit – der Grenzflächenbereich ist orange markiert.	97
4.5	Die Bandausrichtungen aller untersuchten Proben einschließlich der Bandlückenenergien. Die VBM von CuO wurde als Referenzpunkt auf Null gesetzt und hat somit keine experimentelle Unsicherheit. Die anderen Materialien sind mit ihren Fehlern nach der Anderson-Regel ausgerichtet. Folglich weist die rechte CuO-Energieposition, die von der CuO/ α -Ga ₂ O ₃ Heterostruktur abgeleitet wurde, Fehler sowohl am Valenzband als auch an der Leitungsbandkante auf.	101
5.1	Atomare Konzentrationen der Elemente mit höchster Konzentration in der Volumenprobe Isaohm [®] , ermittelt mit XPS an einer unbehandelten Probe (links) und polierten Proben (rechts) in Abhängigkeit der Ätzzeit. Messwerte ergeben sich aus Mittelwertbildung von Konzentrationen an drei verschiedenen Stellen (links) beziehungsweise Proben (rechts). Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Weiterhin werden die Daten für eine unmittelbar vor der Untersuchung polierten Probe präsentiert.	105

5.2	Typische XP-Spektren einer Isohm [®] -Volumenprobe und Referenzvolumenproben Ni und Cr im Vergleich nach 120 s Ionenstrahlätzen: Übersichtsspektren (links), Detailspektren Ni 2p _{3/2} (mitte) und Cr 2p (rechts).	106
5.3	Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstands für unterschiedliche O ₂ -Reaktivgasströme (a-c). Untersucht wird die Beimischung von 0, 0,25, beziehungsweise 0,50 sccm Sauerstoff. Mittelwerte des spezifischen Widerstands des zuletzt gemessenen Temperaturzyklus mit Standardabweichung. Für die Standardabweichung für T=200 °C wird die mittlere Standardabweichung der übrigen Punkte verwendet. .	113
5.4	Diskrete Temperaturwiderstandskoeffizienten für die drei untersuchten Schichten in Abhängigkeit der Temperatur (links). Die farbigen Bänder kennzeichnen den Mittelwert des Temperaturwiderstandskoeffizienten und dessen Standardabweichung. Die ermittelten Werte des Temperaturwiderstandskoeffizienten werden in Abhängigkeit des verwendeten O ₂ -Reaktivgasstroms gezeigt (rechts).	115
5.5	Zwei Messzyklen des Widerstands einer Dünnschichtprobe, die mit einem O ₂ -Reaktivgasstroms von 0,25 sccm abgeschlossen wurde, in Vierleitergeometrie. Im oberen Teil wird der erste Messzyklus dargestellt, im unteren Teil der zweite Messzyklus. Es wird jeweils der ermittelte Widerstand und der zugehörige Temperaturverlauf über die Zeit dargestellt. Die Temperatur wurde von 25 °C bis auf 200 °C in Schritten von 25 K erhöht und vom Spitzenwert auf den Ausgangswert schrittweise reduziert.	117
5.6	Fotografien und Ramanspektren nach der Deposition der Filme und nach der elektrischen Charakterisierung. Links werden die deponierten Schichten vor und nach der Messung in Hochvakuum beziehungsweise Ar-Atmosphäre gezeigt. Rechts sind die Ramanspektren der entsprechenden Kontakte vor und nach der Messung in Ar-Atmosphäre im Vergleich mit einer Cu ₂ O-Referenz gezeigt. Die für Cu ₂ O zu erwartenden Raman-Moden sind nach Sander ⁹² eingezeichnet.	118
6.1	Bragg-Brentano-XRD-Messungen von Dünnschichten, die in RIM-Injektionskonfiguration a), Target-Injektionskonfiguration b) und Substrat-Injektionskonfiguration c) abgeschlossen wurden. Das jeweilige verwendete O ₂ /Ar-Flussverhältnis ist in der Legende angegeben. d) XRD-Messung des NiO-Dünnschichtfilms, der in der RIM-Injektionsserie mit dem höchsten verwendeten O ₂ /Ar-Verhältnis erhalten wurde und e) die entsprechende Rocking-Kurve, f) XRD-Messung von NiO _x :Al-Schichten, mit Al/Ni von 0,27 (rot), 0,38 (schwarz) und 0,4 (blau).	125
6.2	Filmdicken ausgewählter Filme aus Abbildung 6.1. Eine Ausgleichskurve dient als Orientierungshilfe. Ein Fehler von 20% für die Schichtdicke wird angenommen, um die Unsicherheit bezüglich des Brechungsindex zu berücksichtigen.	127

6.3	Typische XPS-Messungen nach Ar ⁺ Bestrahlung: a) Übersichtsspektrum und Detailspektren von b) Ni 2p _{3/2} und c) O 1s Kernniveaus sind nach Biesinger et al. angepasst ¹⁸⁷ . Die NiO-Komponenten sind blau markiert, während die Ni-Signale in grün angezeigt werden. In rot ist der berechnete Shirley-Hintergrund dargestellt. d) Die durch XPS bestimmte Zusammensetzung der dünnen Schichten nach der Oberflächenreinigung durch Ar-Ionenstrahlätzen. Der Bereich, in dem die Filme die spinellbezogene Reflexion im XRD zeigen, ist orange markiert. Das Verhältnis von Ni zu O im stöchiometrischen NiO ist als horizontale Referenzlinie dargestellt.	129
6.4	Relative Konzentrationen von Ni und O bestimmt mittels XPS nach verschieden langer Ätzzeit. Das ermittelte Verhältnis der Konzentrationen bleibt konstant.	131
6.5	AFM-Aufnahmen der Oberfläche für ausgewählte Proben der verschiedenen Injektionsserien mit zunehmendem O ₂ /Ar-Flussverhältnis.	132
6.6	Die Probe aus der Target-Injektionsserie, abgeschieden bei einem O ₂ /Ar-Flussverhältnis von 0,9 für 2 h untersucht mit verschiedenen Mikroskopiemethoden mit unterschiedlichen Vergrößerungen.	133
6.7	a) Die Halbwertsbreite der XRD-Rocking-Kurve des Hauptpeaks in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit gegen die entsprechende Schichtdicke, b) von Proben unterschiedlicher Dicke, die in den drei verschiedenen O ₂ -Einlasskonfigurationen abgeschieden wurden und c), die AFM-Rauigkeit derselben dünnen Schichten, aufgetragen gegen ihre Dicke. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe. Das verwendete O ₂ /Ar-Flussverhältnis beträgt 0,91.	134
6.8	Die Filmdicken für die unterschiedlichen Injektionsmodi bei einem O ₂ /Ar-Verhältnis von 0,91.	136
7.1	Fotografien a) der Ionenquelle, b) des Strahls und des Targets. c) & d) vor dem Target (3) gemessene OE-Spektren in Abhängigkeit vom O ₂ /Ar-Massenstromverhältnis. Rekombinationsprozesse von Ar und atomarem O sind angedeutet. Die türkise Linie in d) zeigt ein an die kontinuierliche Emission angepasstes Polynom.	145
7.2	Das integrierte NiO _x -bezogene Kontinuum, das in der Nähe des Targets beobachtet wurde, gemessen für alle drei Variationen des Sauerstoffeinlasses, dargestellt durch verschiedene Symbole, gegen das O ₂ /Ar-Flussverhältnis.	147
7.3	Die im RIM (Quadrate), im Ionenstrahl (Kreise) und vor dem Target (Dreiecke) gemessene Menge an atomarem Sauerstoff im Vergleich zur Dichte des molekularen Sauerstoffs (Sternchen). Unterschieden wird zwischen dem Ort des O ₂ -Einlasses, nämlich an der Ionenquelle (links), in der Nähe des Targets (mitte) und nahe der Substratoberfläche (rechts).	148

7.4	Spektren, die im relevanten Wellenlängenbereich an den drei diskutierten Positionen der Wachstumsapparatur aufgenommen wurden, wie für das höchste untersuchte O ₂ /Ar-Massenstromverhältnis angegeben (obere Reihe). Auswertung der beobachteten absoluten Intensitäten ausgewählter Emissionslinien wie angegeben (mittlere Reihe) mit linearen Anpassungen und entsprechenden Steigungen. Ausgewählte relative Intensitäten, wie angegeben, mit linearen Anpassungen und entsprechenden Steigungen (untere Reihe).	152
7.5	Spektral integrierte Intensität der breiten Ionolumineszenzbande, dividiert durch die normierte Intensität der bei 777 und 844 nm beobachteten O-Linien, aufgetragen gegen das O ₂ /Ar-Massenstromverhältnis mit linearen Anpassungen beziehungsweise entsprechenden Steigungen a). Beispielhaftes, kostengünstiges Detektionssystem, bestehend aus einer Kollimatorlinse, einer Multimode-Faser, einem dichroitischen Spiegel, einem Gitter, mehreren Photodioden und einem Computer für die Datenerfassung und -auslesung b). Teile dieser Grafik sind unter der Verwendung der ComponentLibrary ²⁵³ von Alexander Franzen nach der Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License entstanden.	154

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über verschiedene Methoden, die sich zur Dünnschichtabscheidung eignen.	27
4.1	Zusammenfassung der Ergebnisse zu VBOs und LBOs bei 300 K.	102
4.2	Die mit der Tauc-Methode bei 300 K ermittelten optischen Bandlückenenergien der untersuchten Materialien.	102
5.1	Widerstandskoeffizienten und spezifische Widerstände bei Raumtemperatur für verschiedene Materialien im Vergleich. Die Werte sind, wenn nicht anders angegeben aus dem Sammelwerk <i>Kohlrausch</i> ²²³ entnommen. Der Wert für Edelstahl wurde bei T=62,22 °C ermittelt.	108
5.2	Wachstumsraten im Vergleich, in Abhängigkeit des Argonflusses und Literaturwerte zu Sputterausbeute der Metalle. Alle Werte sind normiert auf den gefundenen Wert für Nickel.	110
5.3	Komposition einiger NiCr-Dünnschichten in chronologischer Abscheiderihenfolge. Mit VS-Zeit wird die Zeit bezeichnet, um das Target mittels Vorsputtern mit den Prozessparametern zu konditionieren. Als Referenz dienen die Ergebnisse die an der zuvor diskutierten Volumenprobe ermittelt wurden.	111
5.4	Die laut Sander ⁹² et al. durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) vorhergesagten Moden mit ihren nominellen Aktivitäten sowie deren Entartung. Die experimentellen Daten sind durch die von Sander zitierten Referenzen angegeben ²²⁸⁻²³⁵	119
6.1	Filmdicken ausgewählter Filme aus Abbildung 6.1. Werte, die anhand der Ausgleichskurve bestimmt wurden, sind durch Sterne gekennzeichnet.	127

Literaturverzeichnis

1. Calvin, K. u. a. *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.* (Hrsg. Arias, P. u. a.) (Juli 2023).
2. François, H. u. a. Climate change exacerbates snow-water-energy challenges for European ski tourism. *Nature Climate Change* **13**, 935–942. ISSN: 1758-6798 (Aug. 2023).
3. Vousdoukas, M. I. u. a. Sandy coastlines under threat of erosion. *Nature Climate Change* **10**, 260–263. ISSN: 1758-6798 (März 2020).
4. BMUV. *Bundes-Klimaschutzgesetz* Aufgerufen am 01.07.2025. Aug. 2021. <https://www.bmu.de/gesetz/bundes-klimaschutzgesetz>.
5. Mohammadi, F. & Saif, M. A comprehensive overview of electric vehicle batteries market. *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy* **3**, 100127. ISSN: 2772-6711 (März 2023).
6. Gillingham, K. T., van Bentem, A. A., Weber, S., Saafi, M. A. & He, X. Has Consumer Acceptance of Electric Vehicles Been Increasing? Evidence from Microdata on Every New Vehicle Sale in the United States. *AEA Papers and Proceedings* **113**, 329–335. ISSN: 2574-0776 (Mai 2023).
7. *Deutsche Energie-Agentur (Hrsg.) (dena, 2023): DENA-GEBÄUDEREPORT 2024. Zahlen, Daten, Fakten zum Klimaschutz im Gebäudebestand.*
8. Of Energy's National Renewable Energy Laboratory (NREL), U. D. *Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart* Aufgerufen am 01.07.2025. 2025. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>.
9. Kim, A.-Y. u. a. Stabilizing Effect of a Hybrid Surface Coating on a Ni-Rich NCM Cathode Material in All-Solid-State Batteries. *Chemistry of Materials* **31**, 9664–9672. ISSN: 1520-5002 (Nov. 2019).

10. Culver, S. P., Koerver, R., Zeier, W. G. & Janek, J. On the Functionality of Coatings for Cathode Active Materials in Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials* **9**. ISSN: 1614-6840 (Mai 2019).
11. Feng, L. *u. a.* Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials* **14**, 1857–1860 (Dez. 2002).
12. Sun, T., Feng, L., Gao, X. & Jiang, L. Bioinspired Surfaces with Special Wettability. *Accounts of Chemical Research* **38**, 644–652 (Mai 2005).
13. MacLeod, H. A. *Thin Film Optical Filters* 664. ISBN: 9781138198241 (Taylor & Francis Group, 2017).
14. Aouaj, M. A., Diaz, R., Belayachi, A., Rueda, F. & Abd-Lefdil, M. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin* **44**, 1458–1461 (Juli 2009).
15. Koide, N. *u. a.* Doping of GaN with Si and properties of blue m/i/n/n+ GaN LED with Si-doped n+-layer by MOVPE. *Journal of Crystal Growth* **115**, 639–642 (Dez. 1991).
16. Dadgar, A., Hums, C., Diez, A., Bläsing, J. & Krost, A. Growth of blue GaN LED structures on 150-mm Si(111). *Journal of Crystal Growth* **297**, 279–282 (Dez. 2006).
17. Huff, H. & Gilmer, D. *High Dielectric Constant Materials. VLSI MOS-FET Applications (Springer Series in Advanced Microelectronics)* 710. ISBN: 9783540210818 (Springer, 2004).
18. Mikhail Baklanov Karen Maex, M. G. *Dielectric Films for Advanced Microelectronics (Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications)* 508. ISBN: 9780470013601 (Wiley, 2007).
19. Commission, E. *u. a.* *Study on the EU's list of critical raw materials (2020) : final report* (Publications Office, 2020).
20. Gudmundsson, J. T. & Hecimovic, A. Foundations of DC plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology* **26**, 123001 (Nov. 2017).
21. Sproul, W., Christie, D. & Carter, D. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* **491**, 1–17 (Nov. 2005).
22. Gudmundsson, J. T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology* **29**, 113001 (Nov. 2020).
23. Britun, N., Minea, T., Konstantinidis, S. & Snyders, R. Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 224001 (Mai 2014).

24. Raven, M. S. Radio frequency sputtering and the deposition of high-temperature superconductors. *Journal of Materials Science Materials in Electronics* **5**, 129–146 (Juni 1994).
25. Pinard, L. *u. a.* Mirrors used in the LIGO interferometers for first detection of gravitational waves. *Applied Optics* **56**, C11 (Okt. 2016).
26. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32**, 510–519 (März 1961).
27. Meyer, B. K. *u. a.* Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *physica status solidi (b)* **249**, 1487–1509 (Juni 2012).
28. Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo-Frescas, J. A. & Alshareef, H. N. Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices. *Advanced Materials* **28**, 3831–3892 (Feb. 2016).
29. Zhang, K. H. L., Xi, K., Blamire, M. G. & Egdell, R. G. P-type transparent conducting oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 383002 (Juli 2016).
30. Von Wenckstern, H. Group-III Sesquioxides: Growth, Physical Properties and Devices. *Advanced Electronic Materials* **3**, 1600350 (Juli 2017).
31. Pearton, S. J. *u. a.* A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews* **5**, 011301. ISSN: 1931-9401 (Jan. 2018).
32. Becker, M. *u. a.* Controlled thin-film deposition of α or β Ga₂O₃ by ion-beam sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38**, 063412 (Dez. 2020).
33. Takiguchi, Y. & Miyajima, S. Device simulation of cuprous oxide heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics* **54**, 112303 (Okt. 2015).
34. Kraut, E. A., Grant, R. W., Waldrop, J. R. & Kowalczyk, S. P. Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B* **28**, 1965–1977 (Aug. 1983).
35. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* **15**, 627–637 (1966).
36. Assefa, G. & Frostell, B. Social sustainability and social acceptance in technology assessment: A case study of energy technologies. *Technology in Society* **29**, 63–78. ISSN: 0160-791X (Jan. 2007).

37. Ek, K. Public and private attitudes towards “green” electricity: the case of Swedish wind power. *Energy Policy* **33**, 1677–1689. ISSN: 0301-4215 (Sep. 2005).
38. Chau, C., Leung, T. & Ng, W. A review on Life Cycle Assessment, Life Cycle Energy Assessment and Life Cycle Carbon Emissions Assessment on buildings. *Applied Energy* **143**, 395–413. ISSN: 0306-2619 (Apr. 2015).
39. Finnveden, G. *u. a.* Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management* **91**, 1–21. ISSN: 0301-4797 (Okt. 2009).
40. Desideri, U. & Asdrubali, F. *Handbook of Energy Efficiency in Buildings A Life Cycle Approach. A Life Cycle Approach* 816. ISBN: 9780128128176 (Elsevier Science & Technology, 2018).
41. Catania, F., de Souza Oliveira, H., Lugoda, P., Cantarella, G. & Münzenrieder, N. Thin-film electronics on active substrates: review of materials, technologies and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **55**, 323002. ISSN: 1361-6463 (Mai 2022).
42. Elsheikh, A. H. *u. a.* Thin film technology for solar steam generation: A new dawn. *Solar Energy* **177**, 561–575. ISSN: 0038-092X (Jan. 2019).
43. Kamalisarvestani, M., Saidur, R., Mekhilef, S. & Javadi, F. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **26**, 353–364. ISSN: 1364-0321 (Okt. 2013).
44. Zhao, X. *u. a.* CeO₂/3D g-C₃N₄ heterojunction deposited with Pt cocatalyst for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *Applied Surface Science* **537**, 147891. ISSN: 0169-4332 (Jan. 2021).
45. Vazhayil, A., Vazhayal, L., Thomas, J., Ashok C, S. & Thomas, N. A comprehensive review on the recent developments in transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science Advances* **6**, 100184. ISSN: 2666-5239 (Dez. 2021).
46. Liu, M., Yan, N., Zhang, C. & Li, L. Integrated solar cells with non-toxic inorganic nanocrystals and polymer bulk heterojunction. *Applied Surface Science Advances* **3**, 100052. ISSN: 2666-5239 (März 2021).
47. Ashina, A. *u. a.* Dip coated SnO₂ film as electron transport layer for low temperature processed planar perovskite solar cells. *Applied Surface Science Advances* **4**, 100066. ISSN: 2666-5239 (Juni 2021).

48. Marupalli, B. C., Adhikary, T., Sahu, B., Mitra, R. & Aich, S. Effect of annealing temperature on microstructure and mechanical response of sputter deposited Ti-Zr-Mo high temperature shape memory alloy thin films. *Applied Surface Science Advances* **6**, 100137. ISSN: 2666-5239 (Dez. 2021).
49. Baer, D. R. *u. a.* XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38**. ISSN: 1520-8559 (Apr. 2020).
50. Shard, A. G. & Baker, M. A. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Use of argon ion beams for sputter depth profiling and cleaning. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **42**. ISSN: 1520-8559 (Juli 2024).
51. Chopra, K. L. & Randlett, M. R. Duoplasmatron Ion Beam Source for Vacuum Sputtering of Thin Films. *Review of Scientific Instruments* **38**, 1147–1151 (Aug. 1967).
52. Chopra, K. L. & Ronald, R. M. *US Patent 3,409,529* Juli 1967.
53. Hotston, E. Threshold energies for sputtering. *Nuclear Fusion* **15**, 544–547 (Juni 1975).
54. Tamura, M., Natsuaki, N., Wada, Y. & Mitani, E. MeV-energy B⁺, P⁺ and As⁺ ion implantation into Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **21**, 438–446. ISSN: 0168-583X (Jan. 1987).
55. Bosia, F. *u. a.* Modification of the structure of diamond with MeV ion implantation. *Diamond and Related Materials* **20**, 774–778. ISSN: 0925-9635 (Mai 2011).
56. Průša, S. *u. a.* A practical guide to interpreting low energy ion scattering (LEIS) spectra. *Applied Surface Science* **657**, 158793. ISSN: 0169-4332 (Juni 2024).
57. Wasa, K. *Handbook of sputter deposition technology. principles, technology, and applications* 304. ISBN: 0815512805 (Noyes Publications, 1992).
58. Chang, P.-Z. & Yang, L.-J. A method using V-grooves to monitor the thickness of silicon membrane with m resolution. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **8**, 182–187. ISSN: 1361-6439 (Sep. 1998).
59. Aston, G., Kaufman, H. & Wilbur, P. Ion beam divergence characteristics of two-grid accelerator systems. *AiAA Journal* **16**, 516–524 (1978).
60. Martinez-Sanchez, M. & Pollard, J. E. Spacecraft Electric Propulsion-An Overview. *Journal of Propulsion and Power* **14**, 688–699 (Sep. 1998).
61. Choueiri, E. Y. A Critical History of Electric Propulsion: The First 50 Years (1906-1956). *Journal of Propulsion and Power* **20**, 193–203 (März 2004).

62. Goebel, D. M. & Katz, I. *Fundamentals of Electric Propulsion* (John Wiley & Sons, Inc., Juli 2008).
63. Mazouffre, S. Electric propulsion for satellites and spacecraft: established technologies and novel approaches. *Plasma Sources Science and Technology* **25**, 033002 (Apr. 2016).
64. Holste, K. *u. a.* Ion thrusters for electric propulsion: Scientific issues developing a niche technology into a game changer. *Review of Scientific Instruments* **91**, 061101 (Juni 2020).
65. Hinterberger, F. *Physik Der Teilchenbeschleuniger Und Ionenoptik Mit Durchgerechneten Beispielen Und 105 Übungsaufgaben Mit Vollständigen Lösungen* ISBN: 9783540752813 (Springer, 2008).
66. Hamm, R. W. *Industrial Accelerators And Their Applications* ISBN: 9789814307048 (World Scientific Publishing Company, 2012).
67. Kaufman, H. R. AN ION ROCKET WITH AN ELECTRON-BOMBARDMENT ION SOURCE (Jan. 1961).
68. Bundesmann, C. & Hellmich, A. Energy distributions of secondary ions for the Ar ion beam sputtering of indium tin oxide. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **38**, 064002 (Nov. 2020).
69. Kalanov, D., Anders, A. & Bundesmann, C. Ion beam sputtering of silicon: Energy distributions of sputtered and scattered ions. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **37**, 051507 (Sep. 2019).
70. Schmid, M. *A Simple Sputter Yield Calculator* Aufgerufen am 01.07.2025. 2009. <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>.
71. Berg, S. & Katardjiev, I. V. Preferential sputtering effects in thin film processing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17**, 1916–1925 (Juli 1999).
72. Bräuer, G., Szyszka, B., Vergöhl, M. & Bandorf, R. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. *Vacuum* **84**, 1354–1359 (Juni 2010).
73. O’Hanlon, J. F. *A User’s Guide to Vacuum Technology* 536. ISBN: 9780471270522 (Wiley-Interscience, 2003).
74. Hanak, J. J. The multiple-sample concept in materials research: Synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems. *Journal of Materials Science* **5**, 964–971 (Nov. 1970).
75. Von Wenckstern, H. *u. a.* Continuous composition spread using pulsed-laser deposition with a single segmented target. *CrystEngComm* **15**, 10020 (2013).

76. Lehan, J. P., Sargent, R. B. & Klinger, R. E. High-rate aluminum oxide deposition by MetaMode™ reactive sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **10**, 3401–3406. ISSN: 1520-8559 (Nov. 1992).
77. Seeser, J. u. a. *Metal-mode reactive sputtering: a new way to make thin film products* in *Society of Vacuum Coaters. 35 th Annual Technical Conference* (1992), 229–235.
78. Seddon, R. I. & Lefebvre, P. M. *MetaMode: a new method for high-rate MetaMode reactive sputtering* in *Optical Thin Films III: New Developments* (Hrsg. Seddon, R. I.) **1323** (SPIE, Dez. 1990), 122.
79. Li, Q. u. a. Low-temperature magnetron sputter-deposition, hardness, and electrical resistivity of amorphous and crystalline alumina thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18**, 2333 (2000).
80. Kukla, R. Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on the state of the art. *Surface and Coatings Technology* **93**, 1–6 (Aug. 1997).
81. Delmdahl, R., de Vreede, L., Berenbak, B. & Janssens, A. Pulsed laser deposition – materials that matter: Scalable, modular PLD systems drive high volume production of game-changing functional layers. *PhotonicsViews* **19**, 45–47. ISSN: 2626-1308 (Jan. 2022).
82. K. Zhang, R. F. *Linear Thermal Evaporation Source for Large Area CIGS Solar Cell Manufacturing* in *55th Annual Technical Conference Proceedings* (2012).
83. Reinhold, E., Faber, J., Hofmann, M. & Mosshammer, S. *High Rate Electron Beam Evaporation of Functional Layers for Solar Cells* in *51st Annual Technical Conference Proceedings* (2008).
84. Pelé, A.-F. *Unlocking the Potential of Molecular Beam Epitaxy* Presseartikel. Aufgerufen am 01.07.2025. <https://www.eetasia.com/unlocking-the-potential-of-molecular-beam-epitaxy/>.
85. Mennig, M. u. a. *Großflächige elektrochrome Scheiben auf der Basis von Sol-Gel Techniken* de. 1999.
86. N.V., A. H. *ASML ANNUAL REPORT 2022* 2022.
87. Schramm, L., Behr, G., Löser, W. & Wetzig, K. Thermodynamic Reassessment of the Cu-O Phase Diagram. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion* **26**, 605–612. ISSN: 0000-0000 (Dez. 2005).

88. Wang, C. *u. a.* Effects of silver-doping on properties of Cu(In,Ga)Se₂ films prepared by CuInGa precursors. *Journal of Energy Chemistry* **66**, 218–225 (März 2022).
89. Yang, S.-C. *u. a.* Efficiency boost of bifacial Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for flexible and tandem applications with silver-assisted low-temperature process. *Nature Energy* (Nov. 2022).
90. Pierson, J., Thobor-Keck, A. & Billard, A. Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science* **210**, 359–367 (Apr. 2003).
91. Cho, S. Optical and electrical properties of CuO thin films deposited at several growth temperatures by reactive RF magnetron sputtering. *Metals and Materials International* **19**, 1327–1331 (Sep. 2013).
92. Sander, T. *u. a.* Correlation of intrinsic point defects and the Raman modes of cuprous oxide. *Physical Review B* **90**, 045203 (Juli 2014).
93. Kawaguchi, K., Kita, R., Nishiyama, M. & Morishita, T. Molecular beam epitaxy growth of CuO and Cu₂O films with controlling the oxygen content by the flux ratio of Cu/O⁺. *Journal of Crystal Growth* **143**, 221–226 (Okt. 1994).
94. Ramírez-Ortiz, J. *u. a.* A catalytic application of Cu₂O and CuO films deposited over fiberglass. *Applied Surface Science* **174**, 177–184. ISSN: 0169-4332 (Apr. 2001).
95. Chen, A. *u. a.* Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition. *Vacuum* **83**, 927–930 (Feb. 2009).
96. Spencer, J. A. *u. a.* A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga₂O₃, Al₂O₃, In₂O₃, ZnO, SnO₂, CdO, NiO, CuO, and Sc₂O₃. *Applied Physics Reviews* **9**, 011315. ISSN: 1931-9401 (März 2022).
97. Bagal, I. V. *u. a.* Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 21351–21378 (Aug. 2019).
98. Zinkevich, M. & Aldinger, F. Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System. *Journal of the American Ceramic Society* **87**, 683–691. ISSN: 1551-2916 (Apr. 2004).
99. Roy, R., Hill, V. G. & Osborn, E. F. Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃—H₂O. *Journal of the American Chemical Society* **74**, 719–722. ISSN: 1520-5126 (Feb. 1952).

100. Hassa, A., Grundmann, M. & von Wenckstern, H. Progression of group-III sesquioxides: epitaxy, solubility and desorption. *Journal of Physics D: Applied Physics* **54**, 223001 (März 2021).
101. Fujita, S. Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom. *Japanese Journal of Applied Physics* **54**, 030101 (Feb. 2015).
102. Jia, W. & Sensale-Rodriguez, B. Terahertz metamaterial modulators based on wide-bandgap semiconductor lateral Schottky diodes. *Optical Materials Express* **12**, 940 (Feb. 2022).
103. Binks, D. J., Dawson, P., Oliver, R. A. & Wallis, D. J. Cubic GaN and InGaN/GaN quantum wells. *Applied Physics Reviews* **9**, 041309 (Dez. 2022).
104. Wu, R., Zhou, K., Yue, C. Y., Wei, J. & Pan, Y. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials. *Progress in Materials Science* **72**, 1–60 (Juli 2015).
105. Raynaud, C., Tournier, D., Morel, H. & Planson, D. Comparison of high voltage and high temperature performances of wide bandgap semiconductors for vertical power devices. *Diamond and Related Materials* **19**, 1–6 (Jan. 2010).
106. Reese, S. B., Remo, T., Green, J. & Zakutayev, A. How Much Will Gallium Oxide Power Electronics Cost? *Joule* **3**, 903–907 (Apr. 2019).
107. Segura, A., Artús, L., Cuscó, R., Goldhahn, R. & Feneberg, M. Band gap of corundumlike α -Ga₂O₃ determined by absorption and ellipsometry. *Physical Review Materials* **1**, 024604. ISSN: 2475-9953 (Juli 2017).
108. Feng, Z., Anhar Uddin Bhuiyan, A. F. M., Karim, M. R. & Zhao, H. MOCVD homoepitaxy of Si-doped (010) β -Ga₂O₃ thin films with superior transport properties. *Applied Physics Letters* **114**, 250601. ISSN: 1077-3118 (Juni 2019).
109. Zhang, J., Shi, J., Qi, D.-C., Chen, L. & Zhang, K. H. L. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga₂O₃. *APL Materials* **8**, 020906 (Feb. 2020).
110. Kneiß, M. *u. a.* Tin-assisted heteroepitaxial PLD-growth of κ -Ga₂O₃ thin films with high crystalline quality. *APL Materials* **7**, 022516 (2019).
111. Schurig, P. *u. a.* Progress in Sputter Growth of β -Ga₂O₃ by Applying Pulsed-Mode Operation. *physica status solidi (a)* **217**, 1901009 (2020).
112. Kracht, M. *u. a.* Tin-Assisted Synthesis of β -Ga₂O₃ by Molecular Beam Epitaxy. *Physical Review Applied* **8** (Nov. 2017).

113. Kracht, M. *u. a.* Anisotropic Optical Properties of Metastable α -Ga₂O₃ Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Phys. Rev. Appl.* **10**, 024047 (2 Aug. 2018).
114. Karg, A. *u. a.* Enhanced epitaxial growth of Ga₂O₃ using an ultrathin SnO₂ layer. *Journal of Applied Physics* **132**, 195304 (Nov. 2022).
115. Higashiwaki, M., Sasaki, K., Kuramata, A., Masui, T. & Yamakoshi, S. Development of gallium oxide power devices. *physica status solidi (a)* **211**, 21–26 (2014).
116. Xu, J., Zheng, W. & Huang, F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review. *J. Mater. Chem. C* **7**, 8753–8770 (29 2019).
117. Neumann, J. P., Zhong, T. & Chang, Y. A. The Ni–O (Nickel-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5**, 141–144. ISSN: 0197-0216 (Apr. 1984).
118. Seehra, M. S. & Giebultowicz, T. M. Magnetic structures of fcc systems with nearest-neighbor and next-nearest-neighbor exchange interactions. *Physical Review B* **38**, 11898–11900. ISSN: 0163-1829 (Dez. 1988).
119. Massalski, T. B. & Baker, H. *Binary alloy phase diagrams 2224*. ISBN: 0871702614 (American Society for Metals, 1986).
120. Okamoto, H. *Binary alloy phase diagrams* ISBN: 087170403X (ASM International, 1990).
121. Budde, M. *u. a.* Plasma-assisted molecular beam epitaxy of NiO on GaN(00.1). *Journal of Applied Physics* **127**, 015306 (Jan. 2020).
122. Roffi, T. M., Nozaki, S. & Uchida, K. Growth mechanism of single-crystalline NiO thin films grown by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth* **451**, 57–64 (Okt. 2016).
123. Luzanov, V. A. Growth of Thin Epitaxial NiO Films on LiNbO₃ Substrates. *Journal of Communications Technology and Electronics* **65**, 1422–1424 (Dez. 2020).
124. Nishimoto, K., Shima, K., Chichibu, S. F. & Sugiyama, M. Reactive RF magnetron sputtering epitaxy of NiO thin films on (0001) sapphire and (100) MgO substrates. *Japanese Journal of Applied Physics* **61**, 025505 (Jan. 2022).
125. Tanaka, M. *u. a.* Transition metal oxide films prepared by pulsed laser deposition for atomic beam detection. *Thin Solid Films* **281-282**, 453–456 (Aug. 1996).

126. Singh, S. *u. a.* Studies on structural and optical properties of pulsed laser deposited NiO thin films under varying deposition parameters. *Materials Science in Semiconductor Processing* **66**, 186–190 (Aug. 2017).
127. Seike, T. & Nagai, J. Electrochromism of 3d transition metal oxides. *Solar Energy Materials* **22**, 107–117 (Juli 1991).
128. Chan, K. S., Pan, Y.-M. & Lee, Y.-D. Computation of Ni-Cr phase diagram via a combined first-principles quantum mechanical and CALPHAD approach. *Metallurgical and Materials Transactions A* **37**, 2039–2050. ISSN: 1543-1940 (Juli 2006).
129. Choi, S. S. & Lim, H. S. Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO₂. *Journal of Power Sources* **111**, 130–136. ISSN: 0378-7753 (Sep. 2002).
130. Kittel, C. *Introduction to solid state physics* 680. ISBN: 047141526X (Wiley, 2005).
131. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices* 815. ISBN: 9780471143239 (Wiley-Interscience, 2006).
132. Borisenko, V. E. & Ossicini, S. *What is What in the Nanoworld. A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology* 410. ISBN: 9783527407835 (Wiley-VCH, 2008).
133. Kroemer, H. Problems in the theory of heterojunction discontinuities. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences* **5**, 555–564 (Nov. 1975).
134. Kessler, R. W. *Prozessanalytik* 741. ISBN: 9783527311965 (Wiley-VCH, 2006).
135. Bergert, R. & Mitic, S. Optical properties of magnetized transient low-pressure plasma. *Plasma Sources Science and Technology* **28**, 115001 (Nov. 2019).
136. Bergert, R., Isberner, L. W., Mitic, S. & Thoma, M. H. Quantitative evaluation of laser-induced fluorescence in magnetized low-pressure argon plasma. *Physics of Plasmas* **28**, 013301 (Jan. 2021).
137. Fantz, U. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology* **15**, S137–S147 (Okt. 2006).
138. Kaupe, J., Coenen, D. & Mitic, S. Phase-resolved optical emission spectroscopy of a transient plasma created by a low-pressure dielectric barrier discharge jet. *Plasma Sources Science and Technology* **27**, 105003 (Okt. 2018).

139. Kaupe, J., Riedl, P., Coenen, D. & Mitic, S. Temporal evolution of electron density and temperature in low pressure transient Ar/N₂ plasmas estimated by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology* **28**, 065012 (Juni 2019).
140. Riedl, P. *Spektroskopische Modellierung eines Argon-Sauerstoff Plasmas* Magisterarb. (Justus-Liebig-Universität Gießen, 2019).
141. Hüfner, S. *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy* 397. ISBN: 9783540681335 (Springer London, Limited, 2007).
142. Greczynski, G. & Hultman, L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science* **107**, 100591 (Jan. 2020).
143. Greczynski, G. & Hultman, L. Compromising Science by Ignorant Instrument Calibration—Need to Revisit Half a Century of Published XPS Data. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 5002–5006 (März 2020).
144. Hofmann, S. *Auger And Xray Photoelectron Spectroscopy In Materials Science A Useroriented Guide* ISBN: 9783642273803 (Springer, 2012).
145. Greczynski, G. & Hultman, L. The same chemical state of carbon gives rise to two peaks in X-ray photoelectron spectroscopy. *Scientific Reports* **11** (Mai 2021).
146. Grey, L. H., Nie, H.-Y. & Biesinger, M. C. Defining the nature of adventitious carbon and improving its merit as a charge correction reference for XPS. *Applied Surface Science* **653**, 159319. ISSN: 0169-4332 (Apr. 2024).
147. Kohiki, S., Ohmura, T. & Kusao, K. A new charge-correction method in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **28**, 229–237 (Jan. 1983).
148. Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G. B. & Gryse, R. D. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **135**, 167–175 (Apr. 2004).
149. Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G. B. & Gryse, R. D. An XPS study on the surface reduction of V₂O₅(001) induced by Ar⁺ ion bombardment. *Surface Science* **600**, 3512–3517 (Sep. 2006).
150. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data* ISBN: 9780964812413 (Physical Electronics).

151. Wagner, C. D. *u. a.* Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis* **3**, 211–225. ISSN: 1096-9918 (Okt. 1981).
152. Kraut, E. A., Grant, R. W., Waldrop, J. R. & Kowalczyk, S. P. Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. *Physical Review Letters* **44**, 1620–1623 (Juni 1980).
153. Grant, R. W. Measurement of potential at semiconductor interfaces by electron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1**, 320 (1983).
154. Kramm, B. G. & Justus Liebig University Giessen. *Modellierung der Band-Diskontinuitäten von Halbleiterheterostrukturen basierend auf Aluminium-Galliumnitrid und Kupferoxid* de. Diss. (2016).
155. Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H. & Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* ISBN: 9783834882325 (Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2018).
156. Filies, O. *Röntgenreflektometrie zur Analyse von Dünnschichtsystemen: Charakterisierung ultradünner Schichten* Diss. (1998).
157. Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review* **95**, 359–369. ISSN: 0031-899X (Juli 1954).
158. Hauge, P. Recent developments in instrumentation in ellipsometry. *Surface Science* **96**, 108–140. ISSN: 0039-6028 (Juni 1980).
159. Malitson, I. H. Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire. *Journal of the Optical Society of America* **52**, 1377. ISSN: 0030-3941 (Dez. 1962).
160. RAMAN, C. V. & KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **121**, 501–502. ISSN: 1476-4687 (März 1928).
161. Yu, P. Y. & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* ISBN: 9783642007101 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
162. Pauw, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports* **13**, 1–9 (1958).
163. Chan, W. K. On the calculation of the geometric factor in a van der Pauw sheet resistance measurement. *Review of Scientific Instruments* **71**, 3964–3965. ISSN: 1089-7623 (Okt. 2000).

164. Kronenberger, A. & Justus Liebig University Giessen. *Herstellung und Charakterisierung von ZnO_{1-x}Sx-Dünnschichten : Dotierung mit Wasserstoff und Einsatz in ZnO_{1-x}Sx/GaN-Heterostruktur-Leuchtdioden* de. Diss. (2013).
165. Cazaux, J. From the physics of secondary electron emission to image contrasts in scanning electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy* **61**, 261–284. ISSN: 1477-9986 (Aug. 2012).
166. Seiler, H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics* **54**, R1–R18. ISSN: 1089-7550 (Nov. 1983).
167. Virus, H. & Monitor, P. T. Introduction to Bruker's ScanAsyst and Peak-Force Tapping AFM Technology.
168. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics* **75**, 949–983. ISSN: 1539-0756 (Juli 2003).
169. García, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports* **47**, 197–301. ISSN: 0167-5729 (Sep. 2002).
170. Freisinger, J., Heland, J., Krämer, D., Löb, H. & Scharmann, A. Performance of the rf-ion sources RIM for reactive and nonreactive gases. *Review of Scientific Instruments* **63**, 2571–2573 (Apr. 1992).
171. Löb, H. W. Ein elektrostatisches raketentriebwerk mit hochfrequenzenergiequelle. *Astronautica Acta* **8**, 49 (1962).
172. Löb, H. *Ionenraketen* 214. ISBN: 9783663063520 (Vieweg+Teubner Verlag, 1967).
173. Loeb, H. W. Recent work on radio frequency ion thrusters. *Journal of Spacecraft and Rockets* **8**, 494–500 (1971).
174. Groh, K. H. & Loeb, H. W. State of the art of radio-frequency ion sources for space propulsion. *Review of Scientific Instruments* **65**, 1741–1744 (Mai 1994).
175. Volkmar, C. & Ricklefs, U. Implementation and verification of a hybrid performance and impedance model of gridded radio-frequency ion thrusters. *The European Physical Journal D* **69** (Okt. 2015).
176. Dobkevicius, M. & Feili, D. A coupled performance and thermal model for radio-frequency gridded ion thrusters. *The European Physical Journal D* **70** (Nov. 2016).
177. Volkmar, C., Holste, K. & Simon, J. Physik und Technik von Radiofrequenz-Iontriebwerken. *Vakuum in Forschung und Praxis* **28**, 33–39 (Okt. 2016).

178. Dobkevicius, M. & Feili, D. Multiphysics Model for Radio-Frequency Gridded Ion Thruster Performance. *Journal of Propulsion and Power* **33**, 939–953 (Juli 2017).
179. Nauschütt, B., Chen, L., Holste, K. & Klar, P. J. Combination of optical emission spectroscopy and multivariate data analysis techniques as a versatile non-invasive tool for characterizing xenon/krypton mixed gas plasma inside operating ion thrusters. *Journal of Applied Physics* **131**, 053301 (Feb. 2022).
180. Bundesmann, C. *u. a.* In situ erosion measurement tools for electric propulsion thrusters: triangular laser head and telemicroscope. *EPJ Techniques and Instrumentation* **9** (Feb. 2022).
181. Becker, M., Gies, M., Polity, A., Chatterjee, S. & Klar, P. J. Materials processing using radio-frequency ion-sources: Ion-beam sputter-deposition and surface treatment. *Review of Scientific Instruments* **90**, 023901 (Feb. 2019).
182. Benz, S. L. *Vertiefungs- und Spezialisierungsmodul – Wiederaufbau einer RF-Sputteranlage zur Herstellung der Kupferoxide Cuprit (Cu₂O) und Tenorit (CuO)* Mai 2019.
183. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **5**, 4709–4714 (Juni 1972).
184. Michel, F. *u. a.* Band alignment of Al_xGa_{1-x}N/Cu₂O heterojunctions in dependence on alloy composition x and its effect on the photovoltaic properties. *Journal of Applied Physics* **123**, 245304 (Juni 2018).
185. Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. & McIntyre, N. S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science* **600**, 1771–1779. ISSN: 0039-6028 (Mai 2006).
186. Biesinger, M. C. *u. a.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **257**, 2717–2730. ISSN: 0169-4332 (Jan. 2011).
187. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. & Smart, R. S. C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis* **41**, 324–332. ISSN: 1096-9918 (Jan. 2009).
188. Hippler, R. & Denker, C. Generation of positively and negatively charged molecular ions during sputtering of a copper target by low-energy Ar⁺ ion bombardment in a dilute argon/oxygen gas mixture. *Plasma Sources Science and Technology* **28**, 035008. ISSN: 1361-6595 (März 2019).

189. Becker, M. *u. a.* Assessing a growth anomaly in ion-beam sputtered non-stoichiometric NiOx. *Journal of Applied Physics* **126**. ISSN: 1089-7550 (Okt. 2019).
190. Kalanov, D., Anders, A. & Bundesmann, C. Properties of secondary ions in ion beam sputtering of Ga₂O₃. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **39**. ISSN: 1520-8559 (Aug. 2021).
191. Patel, D. *u. a.* Assessing the impact of atomic oxygen in the damage threshold and stress of Hafnia films grown by ion beam sputter deposition in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2006* (Hrsg. Exarhos, G. J. *u. a.*) **6403** (SPIE, Okt. 2006), 640314.
192. Becker, M. *u. a.* Phase Control of Multivalent Vanadium Oxides VO_x by Ion-Beam Sputter-Deposition. *physica status solidi (a)* **219**, 2100828. ISSN: 1862-6319 (März 2022).
193. Gies, M. *u. a.* Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition. *Journal of Materials Science* **56**, 615–628. ISSN: 1573-4803 (Okt. 2020).
194. Nečas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics* **10**, 181–188. ISSN: 2391-5471 (Dez. 2011).
195. Villora, E. G., Shimamura, K., Kitamura, K. & Aoki, K. Rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy of β -Ga₂O₃. *Applied Physics Letters* **88**, 031105. ISSN: 1077-3118 (Jan. 2006).
196. Orita, M., Hiramatsu, H., Ohta, H., Hirano, M. & Hosono, H. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures. *Thin Solid Films* **411**, 134–139. ISSN: 0040-6090 (Mai 2002).
197. Li, M.-Q., Yang, N., Wang, G.-G., Zhang, H.-Y. & Han, J.-C. Highly preferred orientation of Ga₂O₃ films sputtered on SiC substrates for deep UV photodetector application. *Applied Surface Science* **471**, 694–702 (März 2019).
198. Lv, Y., Mi, W., Luan, C. N. & Ma, J. Structural and Optical Properties of α -Ga₂O₃ Films Deposited on Sapphire (10 10) and (01 12) Substrate by MOCVD. *Advanced Materials Research* **746**, 369–373. ISSN: 1662-8985 (Aug. 2013).
199. Wei, S.-H. & Zunger, A. Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN. *Applied Physics Letters* **69**, 2719–2721 (Nov. 1996).
200. De Walle, C. G. V. & Neugebauer, J. Small valence-band offsets at GaN/InGaN heterojunctions. *Applied Physics Letters* **70**, 2577–2579 (Mai 1997).

201. Wilson, S. S. *u. a.* Interface stoichiometry control to improve device voltage and modify band alignment in ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3606–3610 (Sep. 2014).
202. Poulston, S., Parlett, P. M., Stone, P. & Bowker, M. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES. *Surface and Interface Analysis* **24**, 811–820 (Nov. 1996).
203. Stuart, R. V. & Wehner, G. K. Sputtering Yields at Very Low Bombarding Ion Energies. *Journal of Applied Physics* **33**, 2345–2352 (Juli 1962).
204. Matsunami, N. *u. a.* Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **31**, 1–80 (Juli 1984).
205. Swallow, J. E. N. *u. a.* Influence of Polymorphism on the Electronic Structure of Ga₂O₃. *Chemistry of Materials* **32**, 8460–8470 (Sep. 2020).
206. Mårtensson, N., Sokolowski, E. & Svensson, S. 50 years anniversary of the discovery of the core level chemical shifts. The early years of photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **193**, 27–33 (März 2014).
207. Duò, L. *u. a.* Strong chemical reactivity at the early stages of Yb overgrowth on GaP(110): A synchrotron-radiation study. *Physical Review B* **42**, 3478–3484 (Aug. 1990).
208. Franklin, G. E. *u. a.* Photoemission and scanning-tunneling-microscopy study of GaSb(100). *Physical Review B* **41**, 12619–12627 (Juni 1990).
209. Erickson, J., Theis, W., Cole, T., Green, A. & Rehn, V. A photoemission study of coherently strained In_xGa_{1-x}As/InP(100). *Surface Science* **274**, 363–377 (Aug. 1992).
210. Varekamp, P. R. *u. a.* Reaction of I₂ with the (001) surfaces of GaAs, InAs, and InSb. I. Chemical interaction with the substrate. *Physical Review B* **54**, 2101–2113 (Juli 1996).
211. Anderson, R. L. Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]. *IBM Journal of Research and Development* **4**, 283–287 (Juli 1960).
212. Bae, H. *u. a.* Solar-Blind UV Photodetector Based on Atomic Layer-Deposited Cu₂O and Nanomembrane β-Ga₂O₃ pn Oxide Heterojunction. *ACS Omega* **4**, 20756–20761. ISSN: 2470-1343 (Nov. 2019).
213. Brandt, R. E. *u. a.* Band offsets of n-type electron-selective contacts on cuprous oxide (Cu₂O) for photovoltaics. *Applied Physics Letters* **105**, 263901 (Dez. 2014).

214. Watahiki, T. *u. a.* Heterojunction p-Cu₂O/n-Ga₂O₃ diode with high breakdown voltage. *Applied Physics Letters* **111**, 222104 (Nov. 2017).
215. Toghyani Rizi, M., Shahrokh Abadi, M. & Ghaneii, M. Two dimensional modeling of Cu₂O heterojunction solar cells based-on β -Ga₂O₃ buffer. *Optik* **155**, 121–132. ISSN: 0030-4026 (Feb. 2018).
216. Brandt, R. E., Mangan, N. M., Li, J. V., Lee, Y. S. & Buonassisi, T. Determining interface properties limiting open-circuit voltage in heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics* **121**, 185301 (Mai 2017).
217. Pan, L. *u. a.* Boosting the performance of Cu₂O photocathodes for unassisted solar water splitting devices. *Nature Catalysis* **1**, 412–420 (Mai 2018).
218. Ju, M.-G., Wang, X., Liang, W., Zhao, Y. & Li, C. Tuning the energy band-gap of crystalline gallium oxide to enhance photocatalytic water splitting: mixed-phase junctions. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17005–17014. ISSN: 2050-7496 (Aug. 2014).
219. Hufner, S. *Photoelectron Spectroscopy Principles And Applications* 662. ISBN: 9783642075209 (Springer, 2010).
220. BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics* **39**, 78–124. ISSN: 0034-6861 (Jan. 1967).
221. Leutenegger, M. A. *u. a.* High-Precision Determination of Oxygen Transition Energy Excludes Incongruent Motion of Interstellar Oxygen. *Physical Review Letters* **125**, 243001. ISSN: 1079-7114 (Dez. 2020).
222. Jenkins, R., Manne, R., Robin, R. & Senemaud, C. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - VIII. Nomenclature system for X-ray spectroscopy (Recommendations 1991). *Pure and Applied Chemistry* **63**, 735–746. ISSN: 0033-4545 (Jan. 1991).
223. Kose, V. & Wagner, S. *Praktische Physik* 894. ISBN: 9783322872081 (Springer, 2012).
224. J. Matolich, J. *Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Type 316 Stainless Steel from 0 to 1800F* Techn. Ber. (Battelle Memorial Institute, Juli 1965).
225. Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG. *Data sheet ISAOHM* Okt. 2022.
226. Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG. *Data sheet ISA-Chrom 80* Okt. 2022.
227. Mooij, J. H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys. *Physica Status Solidi (a)* **17**, 521–530. ISSN: 1521-396X (Juni 1973).

228. Williams, P. F. & Porto, S. P. S. Symmetry-Forbidden Resonant Raman Scattering in Cu₂O. *Physical Review B* **8**, 1782–1785. ISSN: 0556-2805 (Aug. 1973).
229. Reydellet, J., Balkanski, M. & Trivich, D. Light Scattering and Infrared Absorption in Cuprous Oxide. *physica status solidi (b)* **52**, 175–185. ISSN: 1521-3951 (Juli 1972).
230. Reimann, K. & Syassen, K. Raman scattering and photoluminescence in Cu₂O under hydrostatic pressure. *Physical Review B* **39**, 11113–11119. ISSN: 0163-1829 (Mai 1989).
231. Powell, D., Compaan, A., Macdonald, J. R. & Forman, R. A. Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu₂O. *Physical Review B* **12**, 20–25. ISSN: 0556-2805 (Juli 1975).
232. Petroff, Y., Yu, P. Y. & Shen, Y. R. Luminescence of Cu₂O-Excitonic Molecules, or Not? *Physical Review Letters* **29**, 1558–1562. ISSN: 0031-9007 (Dez. 1972).
233. Dawson, P., Hargreave, M. & Wilkinson, G. The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**, 2201–2208. ISSN: 0022-3697 (Dez. 1973).
234. Compaan, A. Surface damage effects on allowed and forbidden phonon raman scattering in cuprous oxide. *Solid State Communications* **16**, 293–296. ISSN: 0038-1098 (Feb. 1975).
235. Compaan, A. & Cummins, H. Z. Raman Scattering, Luminescence, and Exciton-Phonon Coupling in Cu₂O. *Phys. Rev. B* **6**, 4753–4757 (12 Dez. 1972).
236. Dulmaa, A., Cougnon, F. G., Dedoncker, R. & Depla, D. On the grain size-thickness correlation for thin films. *Acta Materialia* **212**, 116896. ISSN: 1359-6454 (Juni 2021).
237. Bakin, A. *u. a.* Misfit reduction by a spinel layer formed during the epitaxial growth of ZnO on sapphire using a MgO buffer layer. *Journal of Crystal Growth* **308**, 314–320. ISSN: 0022-0248 (Okt. 2007).
238. Kim, K. & Winograd, N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. *Surface Science* **43**, 625–643. ISSN: 0039-6028 (Juni 1974).
239. Mansour, A. N. Characterization of NiO by XPS. *Surface Science Spectra* **3**, 231–238. ISSN: 1520-8575 (Juli 1994).

240. Nesbitt, H. W., Legrand, D. & Bancroft, G. M. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. *Physics and Chemistry of Minerals* **27**, 357–366. ISSN: 1432-2021 (Mai 2000).
241. Wulff, G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **34**, 449–530. ISSN: 2194-4946 (Dez. 1901).
242. Marks, L. D. & Peng, L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 053001. ISSN: 1361-648X (Jan. 2016).
243. Kužel, R., Nichtová, L., Matěj, Z. & Musil, J. In-situ X-ray diffraction studies of time and thickness dependence of crystallization of amorphous TiO₂ thin films and stress evolution. *Thin Solid Films* **519**, 1649–1654. ISSN: 0040-6090 (Dez. 2010).
244. Kim, S. K., Hoffmann-Eifert, S., Reiners, M. & Waser, R. Relation Between Enhancement in Growth and Thickness-Dependent Crystallization in ALD TiO₂ Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, D6. ISSN: 0013-4651 (2011).
245. Ravikumar, P., Taparia, D. & Alagarsamy, P. Thickness-Dependent Thermal Oxidation of Ni into NiO Thin Films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **31**, 3761–3775. ISSN: 1557-1947 (März 2018).
246. Vahl, A. *u. a.* The impact of O₂/Ar ratio on morphology and functional properties in reactive sputtering of metal oxide thin films. *Nanotechnology* **30**, 235603. ISSN: 1361-6528 (März 2019).
247. Brassard, D., Sarkar, D. K., El Khakani, M. A. & Ouellet, L. High-k titanium silicate thin films grown by reactive magnetron sputtering for complementary metal–oxide–semiconductor applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22**, 851–855. ISSN: 1520-8559 (Mai 2004).
248. Miller, E. L., Paluselli, D., Marsen, B. & Rocheleau, R. E. Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen-producing hybrid multijunction photoelectrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **88**, 131–144. ISSN: 0927-0248 (Juli 2005).
249. Mitsuhiro Nagashima, M. N., Shin-ichi Nakano, S.-i. N., Kimihiro Sasaki, K. S. & Tomonobu Hata, T. H. Growth Dependence of Reactively Sputtered Yttria-Stabilized Zirconia on Si(100), (110), (111) Substrates. *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, L74. ISSN: 1347-4065 (Jan. 1999).

250. Díaz-Guerra, C. & Piqueras, J. Anomalies in the cathodoluminescence of the antiferromagnetic oxides NiO and CoO. *Solid State Communications* **104**, 763–766 (Dez. 1997).
251. Kramida, A. & Ralchenko, Y. *NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78* en. 1999.
252. Bundesmann, C. & Neumann, H. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *Journal of Applied Physics* **124**, 231102 (Dez. 2018).
253. Franzen, A. *ComponentLibrary* Aufgerufen am 01.07.2025. <https://www.gwoptics.org/ComponentLibrary/>.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

- **S. L. Benz**, M. Becker, A. Polity, S. Chatterjee and P. J. Klar, "Determining the band alignment of copper-oxide gallium-oxide heterostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 129 2021.
- **S. L. Benz**, I. Müller, A. Polity, P. J. Klar, M. Becker and S. Chatterjee, "Decoupling inert and reactive gas supply to optimize ion beam sputter deposition apparatus for a more efficient material deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 486 2024.

Ich freue mich, dass ich meine Kenntnisse in weiteren Arbeiten anwenden bzw. vertiefen konnte. Zur Vervollständigung meiner aktuellen Publikationsliste sind folgende Arbeiten zu nennen:

1. M. Becker, **S. L. Benz**, L. Chen, A. Polity, P. J. Klar and S. Chatterjee, "Controlled thin-film deposition of α - or β -Ga₂O₃ by ion-beam sputtering," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38 2020.
2. F. Kuhl, M. Becker, **S. L. Benz**, J. Hauptmann, J. Kessler, S. Chatterjee, A. Polity and P. J. Klar, "Embedding Quaternary V_{1-x-y}Sr_xW_yO₂ into Multilayer Systems to Enhance Its Thermochromic Properties for Smart Glass Applications" *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 4 2022.
3. M. Becker, J. Kessler, F. Kuhl, **S. L. Benz**, L. Chen, A. Polity, P. J. Klar and S. Chatterjee, "Phase Control of Multivalent Vanadium Oxides VO_x by Ion-Beam Sputter-Deposition," *physica status solidi (a)*, vol. 219 2022.
4. D. Zschätzsch, **S. L. Benz**, K. Holste, M. Vaupel, Franz G. Hey, C. Kern, J. Janek and P. J. Klar, "Corrosion of metal parts on satellites by iodine exposure in space," *Journal of Electric Propulsion*, vol. 1 2022.
5. M. Gies, **S. L. Benz**, M. M. Pradja, D. Schlettwein, S. Chatterjee, M. Becker and A. Polity, "Ultrathin Al₂O₃ Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 10 2023.

6. M. Becker, F. Kuhl, J. Hauptmann, J. Kessler, **S. L. Benz**, S. Chatterjee, A. Polity and P. J. Klar, "Employing Ion-Beam Sputter Deposited TiO₂ Buffer Layers for VO₂-Related Devices," *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 5 2023.
7. M. Gies, **S. L. Benz**, M. M. Pradja, S. Chatterjee, M. Becker and A. Polity, "Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 6 2023.
8. L. Merola, V. K. Singh, M. Palmer, J. K. Eckhardt, **S. L. Benz**, T. Fuchs, L. F. Nazar, J. Sakamoto, F. H. Richter, and J. Janek, "Evaluation of Oxide|Sulfide Heteroionic Interface Stability for Developing Solid-State Batteries with a Lithium–Metal Electrode: The Case of LLZO|Li₆PS₅Cl and LLZO|Li₇P₃S₁₁," *ACS Applied Materials & Interfaces* 2024 16 (40).
9. S. Poetke, T. Boenke, K. Henze, K. Schutjajew, J. Kunigkeit, **S. L. Benz**, S. Cangaz, J. Sann, F. Hippauf, S. Dörfler, T. Abendroth, H. Althues, M. Oschatz, E. B., J. Janek, S. Kaskel, "A metallic lithium anode for solid-state batteries with low volume change by utilizing a modified porous carbon host," *Carbon*, vol. 232 2025.
10. H. Huo, Y. Bai, **S. L. Benz**, T. Weintraut, S. Wang, A. Henss, D. Raabe, J. Janek, "Decoupling the Effects of Interface Chemical Degradation and Mechanical Cracking in Solid-State Batteries with Silicon Electrode," *Advanced Materials* 2024.
11. M. J. Counihan, Z. D. Hood, H. Zheng, T. Fuchs, L. Merola, M. Pavan, **S. L. Benz**, T. Li, A. Baskin, J. Park, J. H. Stenlid, X. Chen, D. P. Phelan, J. W. Lawson, J. G. Connell, J. Janek, F. H. Richter, S. Tepavcevic, "Effect of Propagating Dopant Reactivity on Lattice Oxygen Loss in LLZO Solid Electrolyte Contacted with Lithium Metal," *Advanced Energy Materials* 2025, 2406020.
12. M. Pavan, K. Münch, **S. L. Benz**, T. Berges, A. Henss, W. G. Zeier, and J. Janek, "Role and Evolution of FeS₂ Cathode Microstructure in Argyrodite-Based All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries," *Chemistry of Materials* 2025 37 (9), 3185-3196.
13. J. Becker, T. Weintraut, **S. L. Benz**, T. Fuchs, C. Lerch, P. Becker, J. K. Eckhardt, A. Henß, F. H. Richter, J. Janek, "Purity of lithium metal electrode and its impact on lithium stripping in solid-state batteries," *Nature Communications* 2025, 5395.

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 eventuellen 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, Datum

Sebastian L. Benz