

**SIMS-Untersuchungen
an modernen Halbleitern: GaN und VO₂**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
am Fachbereich 07 – Fachrichtung Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Wolfgang Burkhardt
geb. in Osnabrück

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. SIMS ALS FESTKÖRPERANALYTISCHE METHODE	3
2.1. Prinzip der Sekundärionen-Massenspektrometrie	3
2.1.1. Meßmodi und Anwendungsgebiete	4
2.1.2. Apparative Aspekte	8
2.1.2.1. Primärionen	8
2.1.2.2. Massenspektrometer	9
2.1.3. Sputterprozess und Sekundärionenbildung	15
2.1.4. Weitere experimentelle Aspekte	21
2.2. Quantifizierung von SIMS-Messungen	23
2.2.1. Konzentrationsbestimmung mit relativen Sensitivitätsfaktoren	23
2.2.1.1. Vorüberlegungen	23
2.2.1.2. Anwendung der RSF's	24
2.2.1.3. Bestimmung von RSF's	25
2.2.1.4. Fehlerursachen bei der Konzentrationsbestimmung	26
2.2.2. Dickenbestimmung und Tiefenauflösung	27
2.3. Apparative Bedingungen und Vorarbeiten	29
2.3.1. SIMS-Anlage des I. Physikalischen Instituts	29
2.3.2. Optimierung der Meßposition	29
2.3.3. Streustrahlproblematik	31
3. GaN-SCHICHTEN UND SCHICHTSYSTEME	33
3.1. Der Halbleiter Galliumnitrid	33
3.1.1. Materialeigenschaften	33
3.1.2. Herstellung von GaN	34
3.1.3. Grundlegende SIMS-Messungen an GaN	35
3.1.3.1. Übersichts-Massenspektren	35
3.1.3.2. Tiefenprofil-Messungen	41
3.1.3.3. Energieabhängigkeit	43
3.1.3.4. Argon-Primärionen	43
3.2. Bestimmung von RSF's für GaN	44
3.2.1. Silizium RSF	44
3.2.2. Magnesium RSF	46
3.2.3. Sauerstoff RSF	47
3.2.4. RSF-Werte aus SIMS Vergleichsmessungen mit Cs ⁺	48
3.2.5. RSF-Wertetabellen für GaN	50
3.3. Ergebnisse und Diskussion	51
3.3.1. Mg-Dotierung	51
3.3.1.1. Einbau und Homogenität von Magnesium in c-GaN	51

3.3.1.2.	Löcherkonzentration in GaN aus MOVPE-Herstellung	54
3.3.1.3.	Mikroskopische Struktur des Mg-Akzeptors in GaN	57
3.3.2.	SIMS an Mehrschichtsystemen auf GaN-Basis	61
3.3.2.1.	GaN / InGaN Doppelhetero-Struktur	62
3.3.2.2.	GaN / InGaN Multiquantenwell-Strukturen	63
3.4.	SIMS an GaN : Zusammenfassung und Ausblick	66
4.	VANADIUMDIOXID-SCHICHTEN	68
4.1.	Einführung VO₂	68
4.1.1.	Der Phasenübergang in VO ₂	69
4.1.1.1.	Materialeigenschaften der beiden Phasen	70
4.1.1.2.	Phasenübergangstemperatur T _C	71
4.1.1.3.	Modelle zum Phasenübergang	72
4.1.2.	Herstellung von VO ₂ -Schichten	74
4.1.2.1.	Stöchiometrie	74
4.1.2.2.	Dotierung und Zwischenschicht	75
4.1.3.	Anwendungsgebiete von VO ₂	75
4.2.	SIMS an VO₂-Schichten und Schichtsystemen	76
4.2.1.	Stöchiometriekontrolle von VO ₂ mit SIMS	76
4.2.1.1.	Das Valenzmodell der Sekundärionenemission bei Metalloxiden	78
4.2.1.2.	Das Valenzmodell für unvollständig oxidiertes Vanadium	79
4.2.1.3.	Stöchiometriebestimmung mit SIMS bei Vanadiumoxiden	81
4.2.2.	SIMS an VO ₂ -Schichten	83
4.2.2.1.	Undotiertes VO ₂ mit TiO ₂ -Zwischenschicht	83
4.2.2.2.	Fluor-Dotierung von VO ₂	90
4.2.2.3.	Wolfram-Dotierung von VO ₂	93
4.2.3.	SIMS an speziellen VO ₂ Proben	95
4.2.3.1.	Niedrige Herstellungstemperatur	95
4.2.3.2.	Nachträgliche Temperung	97
4.2.4.	SIMS an VO ₂ : Zusammenfassung	100
4.3.	VO₂ für Architekturglasbeschichtungen	101
4.3.1.	Transmission von VO ₂ -Schichten	101
4.3.1.1.	Kenngrößen für VO ₂ -Schichten	101
4.3.1.2.	Einfluß von Zwischenschicht und Herstellungstemperatur	104
4.3.1.3.	Einfluß von Dotierungen	105
4.3.1.4.	Reflexionsmessungen	112
4.3.1.5.	Optische Konstanten	114
4.3.2.	Architekturglasbeschichtungen auf VO ₂ -Basis	117
4.3.2.1.	„Smart Windows“	117
4.3.2.2.	Kenngrößen für Architekturverglasung	119
4.3.2.3.	Ergebnisse für VO ₂ -beschichtete Fenster	121
4.3.3.	VO ₂ -Fenster : Zusammenfassung und Ausblick	123
5.	ZUSAMMENFASSUNG	126

Inhaltsverzeichnis

ANHANG	129
Symbole und Akronyme	129
Publikationen	130
LITERATURVERZEICHNIS	131
Literatur zu Kapitel 2	131
Literatur zu Kapitel 3	133
Literatur zu Kapitel 4	135
DANKSAGUNG	138

1. Einleitung

Eine der rasantesten technologischen Entwicklungen durchläuft zur Zeit das Gebiet der Materialwissenschaften, und kaum ein Technologiezweig profitiert nicht von neuen innovativen Werkstoffen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit zwei Paradebeispielen für diese Entwicklung: Galliumnitrid (GaN) und Vanadiumdioxid (VO_2).

Die Branche mit der zur Zeit größten Wachstumsrate ist die Informationstechnologie. Der Trend zu immer kleineren, leistungsfähigeren Geräten ist dabei unübersehbar. Einen Schritt in diese Richtung wird die Einführung von Laserdioden im blauen Spektralbereich für optische Speichermedien darstellen. Wegen seiner kürzeren Wellenlänge im Vergleich zum heute üblichen roten Laserlicht wird sich die Speicherdichte um einen Faktor 4 erhöhen. Mit der Abdeckung des gesamten Farbspektrums durch Leuchtdioden werden flache Farbdisplays möglich, die herkömmliche Röhrengeräte und Flüssigkristall-Bildschirme ersetzen.

GaN und die ternären Verbindungen $InGaN$ und $AlGaN$ bilden die Basis der blau-emittierenden Halbleiterbauelemente. Leuchtdioden aus diesen Materialien sind bereits seit einigen Jahren erhältlich, blaue Laserdioden stehen kurz vor der Markteinführung.

Die Entwicklung blauer Leuchtdioden wirkt sich indirekt auch auf ein ganz anderes Gebiet aus, das zunehmend von der Anwendung innovativer Technik geprägt wird, den Umweltschutz. Wegen ihrer hohen Wirkungsgrade und langen Lebensdauern sind Leuchtdioden gegenüber den Glühlampen und Leuchtstoffröhren hinsichtlich der Senkung des Energie- und Rohstoffverbrauchs klar im Vorteil. Mit der kürzlich vollzogenen Realisierung von weißen Lichtquellen auf der Basis von Leuchtdioden ist die Revolutionierung der Beleuchtungstechnik abzusehen – begleitet von der effektiveren Nutzung der knapper werdenden Ressourcen.

Die Einsparung von Energie ist auch die Motivation zur Entwicklung neuartiger Architekturverglasungen. Die üblichen Beschichtungen für Fensterglas ermöglichen entweder die Nutzung von oder den Schutz vor Sonneneinstrahlung, aber eine jahreszeitlich angepasste, „intelligente“ Nutzung der Sonnenenergie steht noch aus. VO_2 ist ein aussichtsreicher Kandidat, um eine Glasbeschichtung mit sich anpassender Transmission zu realisieren: es ist im Sichtbaren transparent und ändert die Durchlässigkeit für Wärmestrahlung temperaturabhängig. Im Sommer wird der Infrarotanteil der Sonnenstrahlung zum Schutz vor Überhitzung aus dem Gebäudeinneren ferngehalten, im Winter wird er durchgelassen und trägt zur Erwärmung des Gebäudes bei.

Am Anfang der Entwicklung neuartiger Werkstoffe stehen immer die Herstellung und die Analyse der Materialien. Eine der grundlegenden Fragen an die Analytik ist dabei die nach der genauen chemischen Zusammensetzung. Gerade bei Halbleitern ist die genaue Bestimmung der enthaltenen Bestandteile immens wichtig, verdanken Halbleiter ihre große technologische Bedeutung doch gerade der Tatsache, daß schon geringe Mengen von Zusätzen die Eigenschaften dramatisch verändern können.

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ist eine der empfindlichsten Methoden, die Bestandteile eines Materials und deren Verteilung zu analysieren.

Die hohe Nachweisempfindlichkeit von SIMS wird von keiner anderen Methode erreicht. Während bei der Analyse der chemischen Zusammensetzung mit anderen Techniken wie beispielsweise Photoelektronenspektrometrie (ESCA), Rutherford-Backscattering (RBS) oder elektronenangeregter Röntgenfluoreszenz (EDAX) die Nachweisgrenze kaum besser als 1% ist, erreicht man mit SIMS bis zu sechs Größenordnungen höhere Empfindlichkeit. Die laterale Auflösung, mit der Elementverteilungen analysiert werden können, ist mit knapp 1 μm ebenfalls besser als bei den oben genannten alternativen Verfahren. Auch was die Tiefenverteilung von Elementen betrifft, bietet die SIMS-Methode einmalige Möglichkeiten. Es können Oberflächenanalysen durchgeführt werden, die nur die oberste Monolage umfaßt, aber ohne Probleme können Tiefenbereiche von einigen Mikrometern mit einer Tiefenauflösung von wenigen Nanometern vollständig untersucht werden.

Diese Möglichkeiten können gerade in der Halbleitertechnik genutzt werden, da die mikroelektronischen Bauelemente aus immer komplexeren strukturierten Mehrschichtsystemen bestehen. Als Beispiele seien hier nur die Tunnelodiode mit ihrer zugrundeliegenden Quantenwell-Struktur und die Mobilitätssteigerung im zweidimensionalen Elektronengas an Heteroübergängen durch den Einsatz von δ -Dotierprofilen genannt. Die Sekundärionenmassenspektrometrie wird dabei sowohl zur quantitativen Konzentrationsbestimmung, als auch zur Abbildung der Elementverteilung eingesetzt. Alle Einzelschichten und Interfaces sind dabei einer gezielten Analyse zugänglich.

In der vorliegenden Arbeit werden die modernen Halbleiter GaN und VO_2 mit SIMS analysiert. Das Ziel der Arbeit liegt zum einen darin, die Herstellung der Materialien zu kontrollieren und zu verbessern. Zum anderen soll anhand der quantitativen Konzentrationsbestimmungen in Verbindung mit anderen Methoden das Verständnis der physikalischen Effekte der Dotierung vertieft werden.

Zunächst wird eine Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie als Meßmethode für die Festkörperanalytik gegeben. Es folgt die Beschreibung der Messungen und Ergebnisse an GaN -Schichten. Die Schwerpunkte liegen hier auf der Untersuchung von $GaN/InGaN$ Multiquantenwell-Strukturen und der Untersuchung der Magnesiumdotierung von GaN . Bei den SIMS-Messungen an VO_2 -Schichten steht die quantitative Analyse der Dotierungen mit Fluor und Wolfram und die Untersuchung von VO_2-TiO_2 -Mehrschichtsystemen im Vordergrund. Den Abschluß bildet eine eingehende Untersuchung der optischen Transmissionseigenschaften dotierter VO_2 -Schichten und erstmals eine Betrachtung von bautechnischen Aspekten. VO_2 steht, im Gegensatz zu GaN , noch am Anfang seiner technologischen Entwicklung, und mit Hilfe dieser Betrachtung sollen die vielversprechenden Möglichkeiten des Materials als Beschichtung für intelligentes Architekturglas demonstriert werden.

2. SIMS als festkörperanalytische Methode

Bei der Wechselwirkung von geladenen atomaren Teilchen mit Festkörpern kommt es zu diversen Materialveränderungen und zur Auslösung verschiedener Sekundärteilchen. Die Emission von sekundären Ionen wurde erstmals bei der Bestrahlung von Metall mit Kanalstrahlen von Thomson im Jahre 1910 beobachtet. Im Jahre 1949 setzten Herzog und Vieböck zum ersten Mal ein Massenspektrometer zur Untersuchung der Sekundärionen ein [Her49]. Dies kann als die Geburtsstunde der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) angesehen werden.

Als Verfahren zur Analyse des bestrahlten Materials bietet SIMS die Möglichkeit zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, der lateralen und der Tiefenverteilung von Elementen. Es zeichnet sich zudem durch große Empfindlichkeit (Nachweisgrenzen z.T. im ppt-Bereich) und die Möglichkeit, alle Elemente in fast allen Festkörpern nachzuweisen, aus. Im Jahre 1997 wurde in etwa 700 Labors mit SIMS als Analysemethode gearbeitet [Ish97]. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von der Analyse biologischer Systeme [Yum97] bis hin zur Weltraumforschung [Bra75,Rüd95], den Hauptanwendungsbereich stellt dabei die Halbleiterindustrie dar.

Am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen ist seit einigen Jahren eine SIMS-Anlage vorhanden. Ein Teil der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Möglichkeiten und Grenzen der Anlage abzugrenzen und zu verbessern und Beiträge zu den wissenschaftlichen Arbeiten des Hauses zu liefern. Von den Ergebnissen wird in den Kapiteln 3 und 4 berichtet. Außerdem hat sich die Methode als Standbein der Firma PASS¹ etabliert.

Dieses Kapitel gibt zunächst eine Einführung in die Thematik der Sekundärionen-massenspektrometrie (Kap. 2.1) und beschreibt dann die Problematik bei quantitativen Analysen (Kap. 2.2) und die apparativen Bedingungen für die weiteren Messungen (Kap. 2.3).

2.1. Prinzip der Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Abb. 2.1 zeigt ein Schemabild, das das Meßprinzip von SIMS veranschaulicht. Ein Strahl primärer Ionen mit Energien im Bereich von 0,5 bis 20 keV wird auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Das führt - unter anderem - zum Materialabtrag von der Probenoberfläche, wobei ein geringer Teil der emittierten Teilchen geladen ist. In einem Massenspektrometer werden Sekundärionen mit bestimmten Werten spezifischer Ladung selektiert und in einem Detektor quantitativ erfaßt.

¹ PASS : Physical Analytics of the Solid State, TransMIT-Zentrum für Festkörperanalytik.

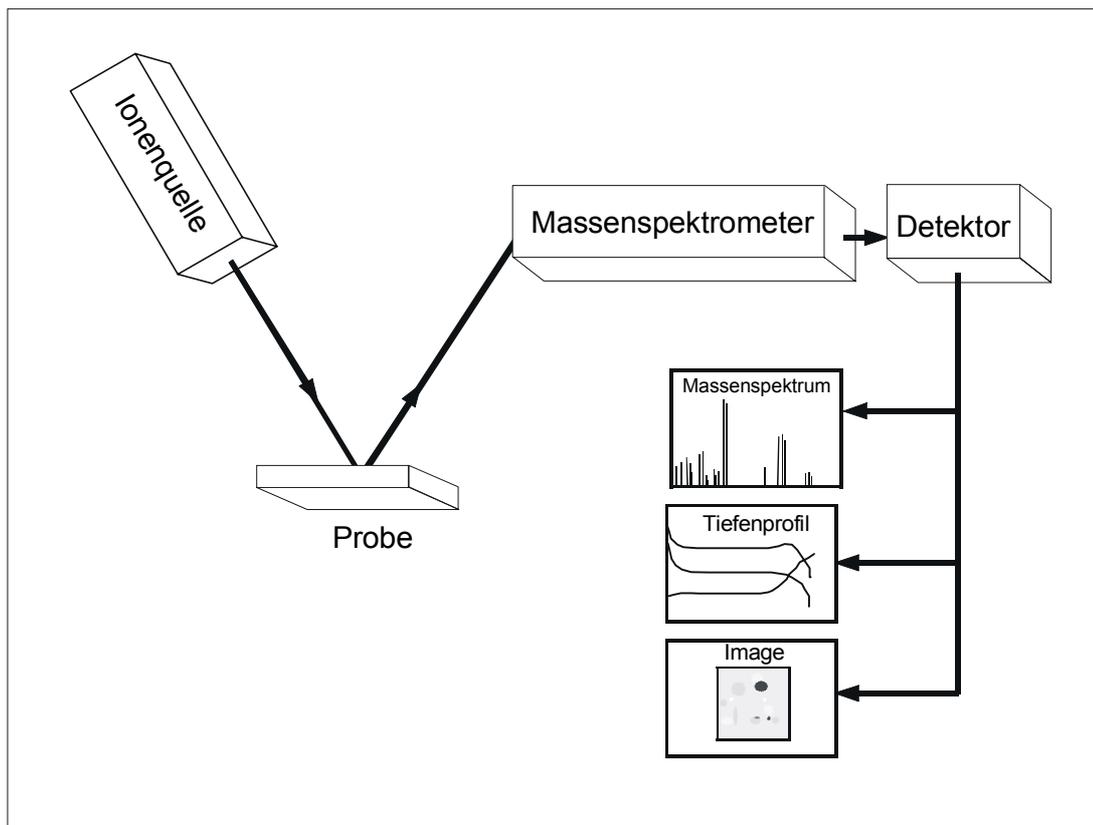


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der SIMS-Meßmethode. Nähere Erläuterungen im Text.

Dieses Kapitel erläutert kurz die Technik und die Möglichkeiten von SIMS und soll die für das Verständnis der weiteren Kapitel notwendigen Grundlagen schaffen. Da eine komplette Darstellung aller relevanten Aspekte von SIMS nicht Ziel dieser Arbeit ist und ihren Rahmen sprengen würde, wird für weiterführende Betrachtungen jeweils auf die Literatur verwiesen.

2.1.1. Meßmodi und Anwendungsgebiete

Wie schon in Abb. 2.1 angedeutet lassen sich drei verschiedene Meßmodi bei SIMS unterscheiden: Massenspektren, Tiefenprofile und Images.

Massenspektrum

In einem Massenspektrum wird die Intensität jeder Masse¹ in einen Massenbereich aufgetragen. Das Spektrum zeigt Linien bei den Massen, die zu den in der Probe vorkommenden Elementen (sei es als Hauptbestandteil, Dotierung oder Verunreinigung) gehören, und deren Komplexen (Molekülionen). Die Intensität richtet sich nach der Konzentration der Elemente und der

¹ Zwar wird eigentlich die spezifische Ladung Q/m gemessen, da die Sekundärionen jedoch überwiegend einfach geladen sind, wird im folgenden und in der Literatur vereinfachend nur von Masse gesprochen. Treten in den Messungen mehrfach geladene Ionen auf, so wird extra darauf hingewiesen.

zugehörigen Nachweisempfindlichkeiten. Abb. 2.2 zeigt als Beispiel ein typisches Massenspektrum positiver Sekundärionen von VO_2 bei O_2^+ -Beschluß.

Massenspektren werden bei allen Proben aufgenommen, da sie die Information liefern, welche Elemente in der Probe vorkommen. Um alle Bestandteile erkennen zu können, wird sowohl für positive als auch für negative Sekundärionen ein Massenspektrum aufgenommen, da nicht alle Elemente in beiden Ladungszuständen auftreten (s.u.). Bei Kenntnis der Nachweisempfindlichkeiten ist eine Konzentrationsbestimmung möglich.

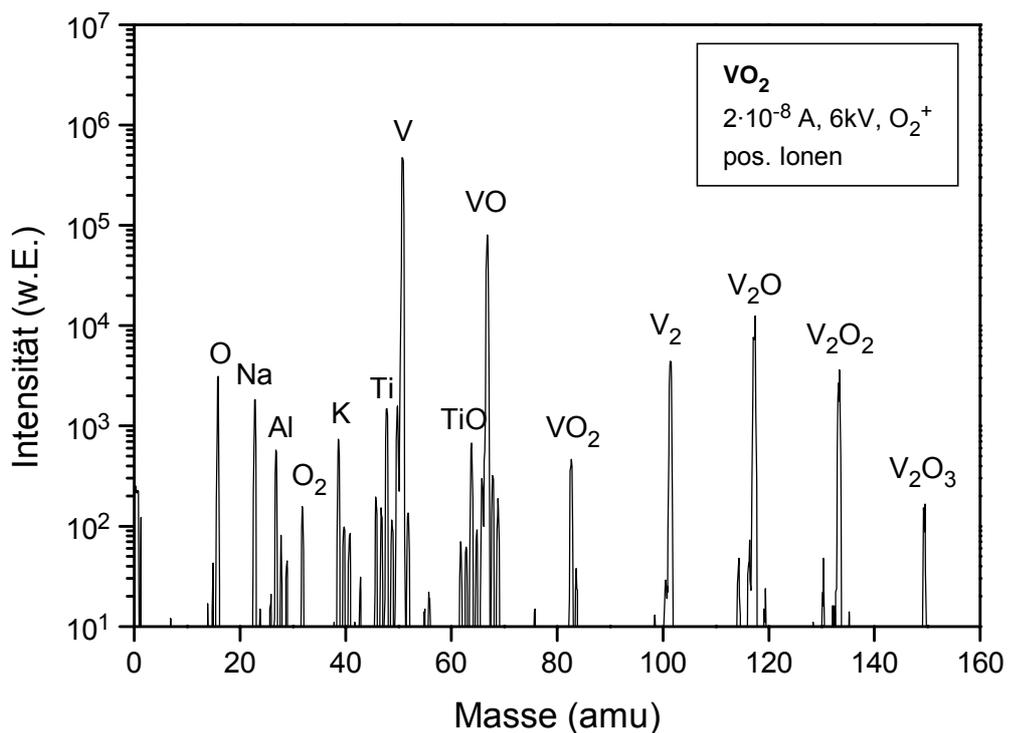


Abb. 2.2 Typisches SIMS-Massenspektrum am Beispiel einer VO_2 -Schicht. In der Abbildung sind Probenart, die Primärstrahl-Parameter und die Ladung der Sekundärionen angegeben. Die zugrundeliegenden Ionen werden an den Linien vermerkt.

Die Signalintensitäten dürfen nicht mit der Konzentration gleichgesetzt werden, da die Nachweisempfindlichkeiten um mehrere Größenordnungen schwanken. Die Komplexe spiegeln nicht die wirklichen chemischen Bindungsverhältnisse in der Probe wieder. Näheres zu diesen Phänomenen, die die Interpretation von SIMS-Massenspektren sehr erschweren, in Kap. 2.1.3 und Kap. 2.2.

Tiefenprofil

Die zweite Meßmethode macht von dem Umstand Gebrauch, daß während der Messung ständig Material von der Oberfläche abgetragen wird. Bei kontinuierlichem Ionenbeschuß stammen die später ausgelösten Sekundärionen aus tieferen Bereichen der Probe. Trägt man die Intensität eines Signals gegenüber der Meßzeit auf, erhält man eine Aussage über die Tiefenverteilung des

zugehörigen Elementes. Bei bekannter Abtragsrate kann die Meßzeit in eine Tiefenangabe umgerechnet werden. Abb. 2.3 zeigt ein typisches Beispiel anhand einer *GaN*-Schicht.

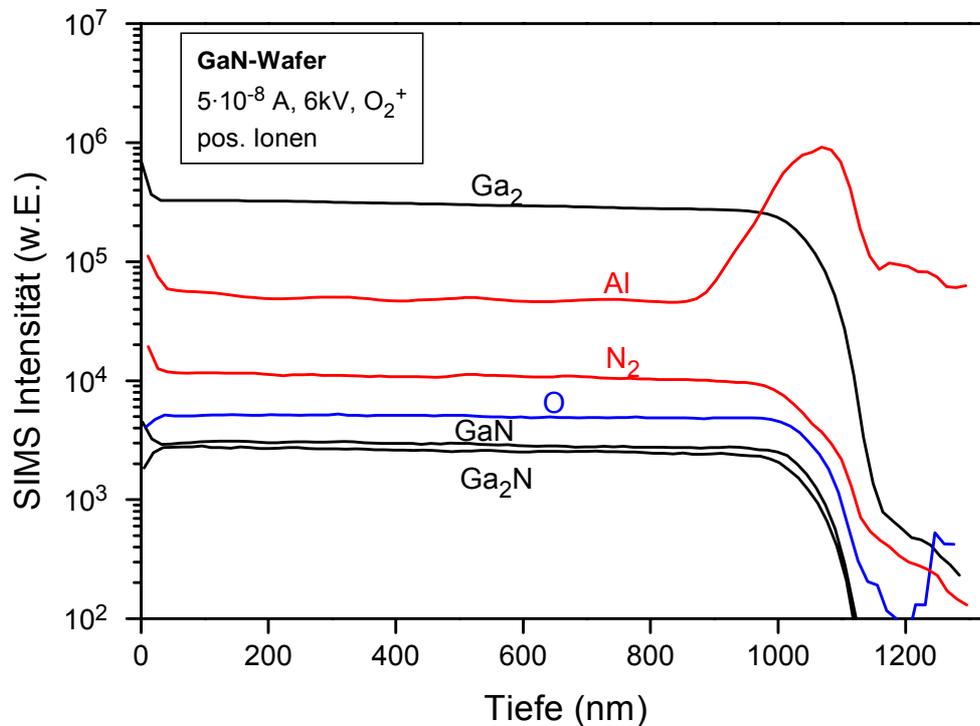


Abb. 2.3 Typisches SIMS-Tiefenprofil am Beispiel einer GaN-Schicht auf Saphir. Anstelle des Ga-Signals ist das der Ga_2 -Komplexe dargestellt, da bei den gewählten Einstellungen die Intensität für Gallium bereits im Sättigungsbereich der Nachweiselektronik lag.

In den Tiefenprofilen zeigt sich eine starke Änderung der Intensitäten direkt an der Oberfläche. Dabei spielen zwei Effekte eine Rolle. Zum einen stellen sich die Gleichgewichtsbedingungen bei preferentiell Sputtern ein, zum anderen ist die Probenoberfläche meist stärker oxidiert und mit Wasserdampfadsorbaten belegt, was über den sog. Sauerstoff-Matrixeffekt (s.u.) zu drastischen Signalvariationen führt. Auch dazu mehr in Kap. 2.1.3.

Die Möglichkeit der Tiefenprofil-Analyse ist einer der wichtigsten Vorteile von SIMS gegenüber anderen Methoden. Ohne großen Aufwand ist die Untersuchung von Tiefenhomogenität (Diffusionseffekte, Dotierprofile), Schichtübergängen (Interfaces) und Mehrschichtsystemen möglich.

Die Tiefenauflösung wird von der Primärstromdichte und der Primärenergie bestimmt. Es wird ein Auflösungsvermögen von einigen Nanometern erreicht (vgl. Kap. 2.2.2).

Image

Neben der Tiefenverteilung läßt sich mit SIMS auch die laterale Konzentrationsverteilung von Elementen in sog. Images abbilden. Dabei rastert der Primärionenstrahl über die zu untersuchende Fläche und die gemessene Intensität wird dem Ort auf der Probe zugeordnet. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 2.4, das an einer *BeO*-Schicht auf Graphit aufgenommen wurde.

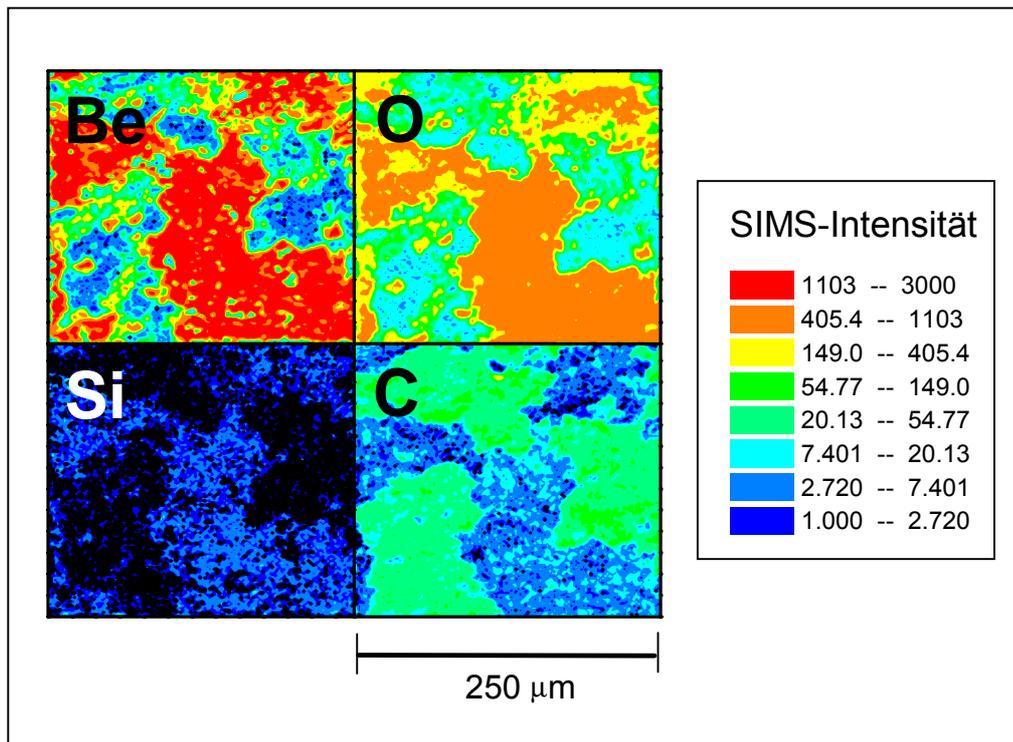


Abb. 2.4 Typisches SIMS-Image am Beispiel einer BeO-Schicht auf Graphit. Intensitäten werden in Falschfarbendarstellung wiedergegeben.

In einem alternativen bildgebenen Verfahren wird mittels ortsaufgelöstem Sekundärionen-Nachweis bei kontinuierlichem Beschuß einer großen Fläche gearbeitet. In der Literatur werden die beiden Methoden als „ion microprobe“ (Rastern mit fokussiertem Primärionen-Strahl) und „ion microscope“ (Ortsaufgelöster Sekundärionen-Nachweis) bezeichnet.

Die laterale Auflösung bei der „ion microprobe“ Methode hängt vom Durchmesser des Primärionenstrahls ab und liegt je nach Ionenquelle zwischen 0,01 und 5 μm (vgl. Tab. 2.1). Images ermöglichen die Kontrolle der lateralen Homogenität der Probe oder lassen Fremdpartikel oder Risse erkennen. Da natürlich auch hier ein Materialabtrag stattfindet, lassen sich durch Aufnahme einer Serie von Images der gleichen Stelle sogar dreidimensionale Bilder von Konzentrationsverteilungen erzeugen (siehe z.B. [Hut97]).

Sowohl Images als auch Tiefenprofile sind oft hilfreich, wenn die Quellen von Fremdstoffen in der Probe herauszufinden sind, da aneinander gekoppelte Elemente auch die gleiche Verteilung (lateral wie auch in die Tiefe) zeigen. So läßt sich z.B. anhand des Images in Abb. 2.4 erkennen, daß Silizium an das BeO gekoppelt ist und keine Restverunreinigung aus dem Graphitsubstrat darstellt.

2.1.2. Apparative Aspekte

2.1.2.1. Primärionen

Die Ionenerzeugung und die Ionenoptik zur Beschleunigung und Fokussierung des Strahls auf der Probe stellen die Hauptaspekte für die Betrachtung der SIMS-Primärionenquellen dar. Je nach Anforderung kommen unterschiedliche Typen von Ionenquellen zum Einsatz. Wichtige Auswahlkriterien sind: Ionenart, erreichbare Energien und Ströme, laterale Auflösung und Reinheit des Strahls. Für die Praxis haben sich drei Ionenarten als besonders geeignet erwiesen: O_2^+ , Cs^+ und Ga^+ . Der Vorteil von Sauerstoff- und Cäsium-Primärionen liegt in einer günstigen Beeinflussung der Sekundärionenbildung (s.u.). Gallium kommt in Flüssigmetallionenquellen zum Einsatz, die die beste Fokussierung des Primärionenstrahls ermöglichen. Verbreitet ist auch der Einsatz von Edelgasionen, um eine chemische Beeinflussung der Probe zu vermeiden. Die folgende Tabelle stellt typische Merkmale von Ionenquellen für verschiedene Ionenarten gegenüber.

Tab. 2.1 Vergleich von typischen physikalischen Daten der am weitesten verbreiteten Primärionenquellen für SIMS. (SI: Sekundärionen).

	O_2^+ -Ionen	Cs^+ -Ionen	Ar^+ -Ionen	Ga^+ -Ionen
bevorzugte Art der Ionenerzeugung	Gasentladung, Duoplasmatron	Oberflächen-Ionisierung	Gasentladung, Duoplasmatron	Feldionisation an Metallspitze
max. Primärstrom	1 mA	0,1 mA	1 mA	0,1 mA
Strahldurchmesser	1-5 μm	0,1-1 μm	1-5 μm	bis 0,01 μm
bevorzugtes Anwendungsgebiet	SIMS mit pos. SI	SIMS mit neg. SI	chemische Reaktionen	Imaging (s.u.)
Literatur	[Sep67,Cas62]	[Ker72,Wil73]	[Cas62]	[Cla78,Nie97]

Am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen stehen eine Duoplasmatronquelle, die im Rahmen dieser Arbeit mit Sauerstoff und Argon betrieben wurde, und eine Ga^+ -Flüssigmetallionenquelle zur Verfügung.

Die Einstellung der Primärionenenergie und der Stromdichte richten sich nach der Meßaufgabe. Mit höheren Primärenergien werden höhere Sekundärionenausbeuten erreicht, jedoch verringert sich die Tiefenauflösung. Der Materialabtrag ist proportional zur Primärstromdichte. Für Oberflächenuntersuchungen sind daher hohe Stromdichten ungeeignet. Tiefenprofilanalysen (s.u.) sind zum Teil nur mit entsprechend hohen Strömen durchführbar.

Beim Einsatz von SIMS in der Festkörperanalytik ist insbesondere beim Nachweis von Restverunreinigungen und bei quantitativen Analysen die Massenreinheit der Primärionen von Bedeutung. Diese werden zum Teil wieder als Sekundärionen nachgewiesen – eine Verunreinigung des Primärionenstrahls kann so das Analyseergebnis verfälschen. Oft enthält die Ionenoptik des Primärionenweges deshalb einen Massefilter, z.B. einen Wienfilter oder ein

magnetisches Sektorfeld (s.u.). Die letztere Methode hat zusätzlich den Vorteil, daß auch Neutralteilchen aus dem Primärionenstrahl gefiltert werden, die ein unerwünschtes Untergrundsignal erzeugen und die Tiefenauflösung reduzieren (vgl. Kap. 2.3.3).

Anhaltspunkte zur Auswahl der für die Meßaufgabe geeigneten Primärionenart und Quelleneinstellung finden sich in [Wil89].

2.1.2.2. Massenspektrometer

Der Sekundärionennachweis umfaßt drei Komponenten: eine Ionenoptik zum Sammeln der Ionen, das Massenspektrometer zur Trennung der Massen und die Intensitätsbestimmung des transmittierten Sekundärionenstroms. Zunächst werden kurz die Bereiche der Sammlung und der Zählung beschrieben bevor auf die Methoden der Massenseparation eingegangen wird. Detailliertere Beschreibungen und weiterführende Literatur zu dieser Thematik findet sich in den Lehrbüchern über SIMS, z.B. in [Ben87, Vic89, Düs99].

Ionenoptik

Geladene Teilchen können mit elektromagnetischen Linsen fokussiert, defokussiert, umgelenkt oder reflektiert werden. Für SIMS ist eine Vorbereitung des Sekundärionenstroms für eine effiziente Massenseparation bei maximaler Intensität wichtig, die durch eine Folge von solchen Linsen – die Ionenoptik – realisiert wird. Bei SIMS kommen nur elektrostatische Linsen zum Einsatz, da in Magnetfeldern unterschiedliche Massen bereits vor dem Massenspektrometer unterschiedlich beeinflußt würden. Eine Beschreibung der Funktionsweise von elektrostatischen Linsen findet sich in [Ben87], Strahlengänge in Linsensequenzen werden mit Computerprogrammen (z.B. SIMION) errechnet.

Die Sammeloptik hat die Aufgabe, die erzeugten Sekundärionen möglichst effizient von der Probe zum Massenspektrometer zu bringen und je nach System geeignet zu fokussieren, beschleunigen oder abzubremesen. Hohe Sammeleffizienz wird durch Anlegen starker Felder ($>10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) zwischen Probe und Massenspektrometer erreicht. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß die relative Breite der Energieverteilung klein wird, was die Auflösung bei energieabhängiger Massenseparation verbessert. Quadrupol-Instrumente (s.u.) benötigen langsame Ionen, so daß hier entweder niedrigere Spannungen verwendet oder nachfolgend die Ionen wieder abgebremst werden müssen.

Um Neutralteilchen herauszufiltern, die in Massenspektrometern mit linearer Geometrie einen unerwünschten Untergrund erzeugen, erfolgt eine elektrostatische Umlenkung des Sekundärionen-Strahls.

Eine weitere Aufgabe der Ionenoptik ist die Energiefilterung der Sekundärionen. Diese kann als Hilfsmittel eingesetzt werden, um weitere Informationen zur Sekundärionenemission von der Probe zu gewinnen oder Masseninterferenzen zu unterdrücken (siehe z.B. [Els91]). Von dieser Möglichkeit wird in dieser Arbeit keine Verwendung gemacht, um die damit verbundenen Intensitätseinbußen bei einem ohnehin transmissionsschwachen Quadrupolinstrument (s.u.) zu vermeiden.

Ionennachweis

Zur Intensitätsbestimmung nach erfolgter Massenseparation werden üblicherweise die transmittierten Ionen mit Hilfe von Elektronenvervielfachern einzeln gezählt. Auch in diesem Bereich können ionenoptisch Energieanpassungen und Ablenkungen vorgenommen werden.

Massenspektrometer

Im Massenspektrometer erfolgt die Separation der Sekundärionen nach spezifischer Ladung Q/m . Nachfolgend wird auf die Masse umgerechnet, wobei die Ionen als einfach geladen angesehen werden. Mehrfach geladene Sekundärionen treten nur sehr selten auf und lassen sich leicht identifizieren.

Drei Arten von Massenspektrometern finden bei SIMS Anwendung: Magnetische Sektorfelder, Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-Flight) und Quadrupolinstrumente. Im Anschluß an die Beschreibung der drei Typen werden ihre Merkmale in Tab. 2.2 gegenübergestellt.

Magnetisches Sektorfeld und Flugzeitmassenspektrometer

Die in einem elektrischen Feld beschleunigten Sekundärionen haben alle die gleiche Energie (bis auf ihre anfängliche Energieunschärfe), so daß bei gleichem Ladungszustand Teilchen mit unterschiedlichen Massen unterschiedliche Geschwindigkeiten haben. Diesen Umstand nutzen zwei Arten von Massenspektrometern aus.

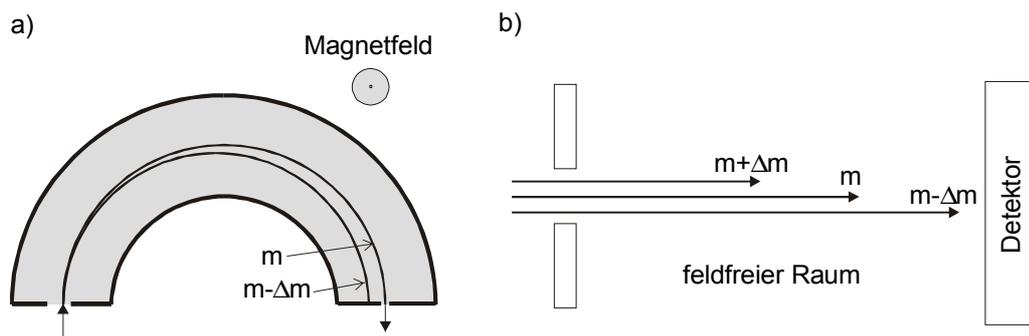


Abb. 2.5 Schemabild von Massenspektrometern a) 180° magnetisches Sektorfeld b) Flugzeitmassenspektrometer

In magnetischen Sektorfeldern (Abb. 2.5a) durchlaufen die zuvor beschleunigten Sekundärionen ein Magnetfeld, das senkrecht zur Bewegungsrichtung steht. Die Lorentzkraft zwingt sie auf Kreisbahnen, deren Radius von der Magnetfeldstärke und der Geschwindigkeit abhängt, so daß die Bahnen aufspalten. Im Prinzip können die unterschiedlichen Massen nun durch eine ortsabhängige Messung nachgewiesen werden. In der Praxis wird ein ortsfester Detektor verwendet und die Magnetfeldstärke wird variiert. Die Massenauflösung wird durch den Radius und die erzwungene Winkeländerung bestimmt. Für größere Radien und Winkel erhält man ein besseres Auflösungsvermögen, allerdings steigt damit auch der apparative Aufwand. Typische Bahnradien liegen zwischen 10 cm und 1 m, wobei Winkel von 60°, 90° und teilweise auch 180° abgedeckt werden. Die Breite der Energie- sowie der Einschußwinkelverteilung der Ionen gehen ebenfalls in die Massenauflösung ein, so daß hier die Ionenoptik zum Sammeln der von der Probe emittierten Sekundärionen meist Komponenten zur Energiefilterung und zur Begrenzung der Einschußwinkel enthält.

Den zweiten Gerätetyp, der die massenabhängige Geschwindigkeit von Ionen gleicher Energie ausnutzt, bilden die Flugzeitmassenspektrometer (Abb. 2.5b). Die beschleunigten Ionen passieren eine feste Strecke in einem feldfreien Raum. Wegen der unterschiedlichen Geschwindigkeiten benötigen die Teilchen unterschiedliche Zeiten dafür. Eine zeitabhängige Intensitätsmessung liefert die Information über die verschiedenen Massen. Diese Methode setzt voraus, daß alle Sekundärionen zur gleichen Zeit entstehen, weshalb hier gepulste Primärionenquellen notwendig sind. Die Massenauflösung hängt ab von der Pulsdauer der Primärionen (typisch < 10 ns), der Laufzeit im feldfreien Raum (typisch ca. $100 \mu\text{s}$ resultierend aus Beschleunigungsspannungen von einigen Kilovolt und Laufstrecken von etwa 1 m) und der Zeitauflösung beim Nachweis (typisch ca. 1 ns). Die Energieverteilung der Primärionen geht in die Auflösung ein, so daß auch hier eine Energiefilterung zur Vorbereitung des Sekundärionenstrahls stattfindet. Wegen der Notwendigkeit von gepulsten Ionenquellen mit relativ geringen Pulsraten von etwa 10^4 s^{-1} (wegen der Flugzeiten limitiert) ist diese Art Massenspektrometer für Tiefenprofilmessungen nur bedingt geeignet.

Quadrupol-Massenspektrometer

Eine anderes weit verbreitetes Gerät zur Massenseparation stellt der Quadrupol dar. Er besteht aus vier quadratisch angeordneten runden Stäben (ca. 1 cm \varnothing und 15 cm Länge), das Verhältnis von Stabdurchmesser zu Innendurchmesser r soll 1:1,16 betragen¹. Die jeweils gegenüberliegenden Stäbe bilden ein Paar, an das eine Gleichspannung V_G mit überlagerter Hochfrequenzspannung $V_W \cos(\omega t)$ (Frequenz ω im MHz-Bereich) angelegt wird, wobei die Polarität für die beiden Paare entgegengesetzt ist (Abb. 2.6).

Das Wechselfeld versetzt die Ionen in oszillierende Bewegungen, wobei sowohl stabile Bahnen mit begrenzter Amplitude vorkommen, als auch instabile Bahnen, auf denen die Teilchen gegen die Stäbe gestreut werden und somit nicht transmittiert werden. Bei festen Spannungsamplituden bestimmt die spezifische Ladung Q/m eines Ions, ob die Bahn stabil ist oder nicht. Ändern sich die Spannungsamplituden bei gleichem Amplitudenverhältnis, so ergeben sich die stabilen Bahnen für einen anderen Wert von Q/m . Das Durchstimmen der Spannungsamplituden ermöglicht so die Messung des Massenspektrums (Amplitudenverhältnis und Frequenz werden dabei festgehalten).

¹ Ideal wären Stäbe mit hyperbolischem Querschnitt, die aber technisch schwerer herzustellen sind. Der beschriebene Aufbau stellt eine gute Näherung dar, die überwiegend Anwendung findet.

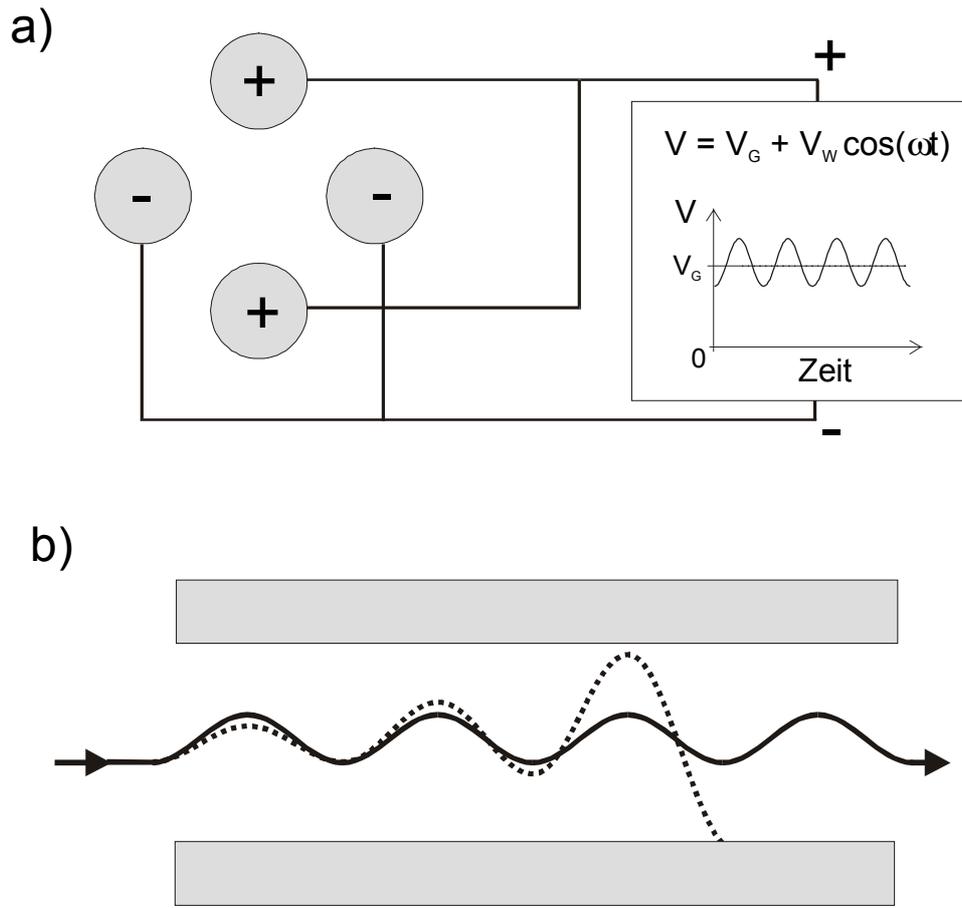


Abb. 2.6 Quadrupol-Massenspektrometer: a) Querschnitt und angelegte Spannungen b) Längsschnitt mit einer stabilen (durchgezogen) und einer instabilen (gestrichelt) Trajektorie (Stäbe sind jeweils grau dargestellt).

Mathematisch beschrieben wird die Ionenbewegung durch die Mathieschen Differentialgleichungen [Ben87]. Das Potiential der vier Stäbe (z-Richtung entlang der Quadrupolachse) ist:

$$\varphi(x, y) = (V_G + V_W \cos(\omega t)) \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

mit $E = \Delta\varphi$ und $F = -Q \cdot E$ führt das zu den Bewegungsgleichungen

$$\ddot{x} = - (V_G + V_W \cos(\omega t)) \frac{2Q}{mr^2} x \quad \ddot{y} = (V_G + V_W \cos(\omega t)) \frac{2Q}{mr^2} y$$

Die Substitutionen:

$$\omega t = 2\xi \quad a_1 = \left(\frac{8V_G}{r^2 \omega^2} \right) \left(\frac{Q}{m} \right) \quad a_2 = \left(\frac{4V_W}{r^2 \omega^2} \right) \left(\frac{Q}{m} \right)$$

ergeben dann die Bewegungsgleichungen in der Form Mathiescher Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_1 - 2a_2 \cos(2\xi))x = 0 \quad \frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a_1 + 2a_2 \cos(2\xi))y = 0$$

Deren allgemeine Lösungen haben die Form:

$$(x, y) = Ae^{\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s} e^{i2s\xi} + Be^{-\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s} e^{-i2s\xi}$$

Die Koeffizienten μ und c_{2s} sind vollständig durch die Parameter a_1 und a_2 bestimmt. Die Größen A und B ergeben sich aus den Randbedingungen. Am Term $e^{\mu\xi}$ läßt sich sofort erkennen, daß stabile und instabile Bahnen als Lösungen möglich sind, je nachdem ob μ rein imaginär ist oder einen reellen Anteil hat.

Der Bereich stabiler Bahnen für Wertepaare der Parameter a_1 und a_2 (genauer: der für SIMS relevanter Ausschnitt des Wertebereichs) ist in Abb. 2.7 gezeigt.

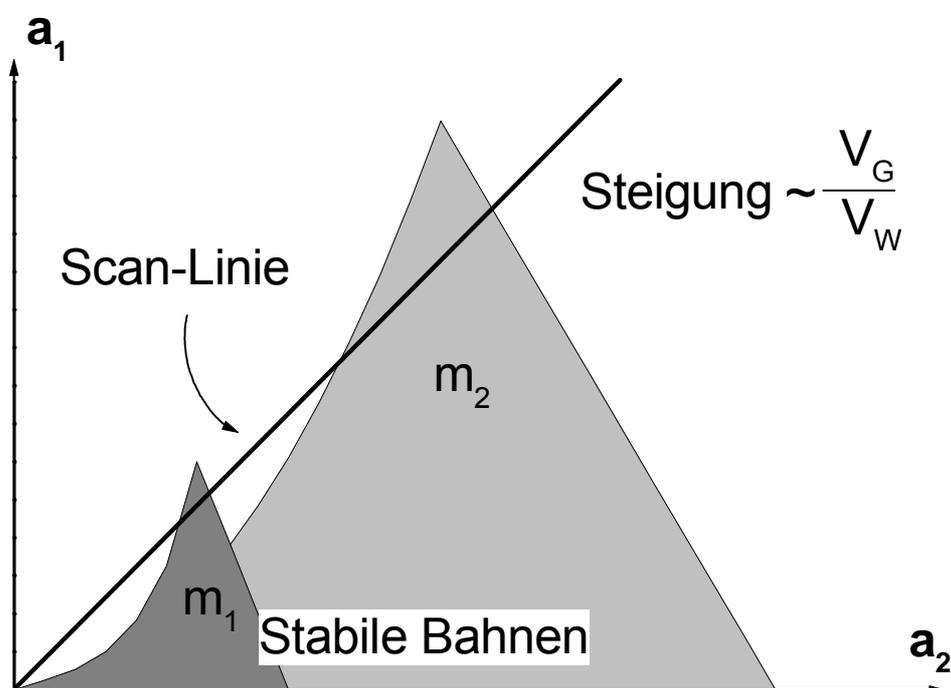


Abb. 2.7 Bereiche stabiler Ionen-Trajektorien (grau) im Quadrupol als Funktion der Parameter a_1 und a_2 mit Scan-Linie für Massenspektrum; $m_1 < m_2$. (Erläuterungen im Text)

Das Stück, in dem die Scan-Linie, d.h. die über die Spannungsamplitude einstellbaren Werte von a_1 und a_2 (r und ω sind konstant), den Bereich stabiler Trajektorien für ein bestimmtes Q/m schneidet, liefert den Anteil transmittierter Ionen. Je kleiner dieser Überlapp ist, desto besser ist die Massenauflösung. Über das Amplitudenverhältnis, das die Steigung der Scan-Linie bestimmt, läßt sich das Auflösungsvermögen einstellen. Es ist jedoch zu beachten, daß sich mit steigender Auflösung der Transmissionsgrad verschlechtert. Wenn es nicht mehr zur Überschneidung kommt, werden gar keine Ionen mehr durchgelassen. Aus Abb. 2.7 ist abzulesen, daß die Massenauflösung mit steigender Masse abnimmt, was zu einer oberen Begrenzung der noch getrennt detektierbaren Masse führt.

Im Limes für Masse Null wird die anzulegende Spannung Null, die Felderstärken gehen ebenfalls gegen Null und alle Ionen werden durchgelassen. Das führt zu einem typischen Untergrund in den Massenspektren bei sehr kleinen Massen (≤ 1 amu), der in ungünstigen Fällen mit dem Wasserstoffsignal überlappen kann.

Für eine effiziente Massenseparation müssen die Ionen dem Quadrupolfeld genügend lange ausgesetzt sein, dementsprechend gering muß ihre Geschwindigkeit sein. Hier muß in der Sammeloptik mit niedrigen Sammelspannungen oder Abbremsung der von der Probe her beschleunigten Ionen gearbeitet werden.

Vergleich der Massenspektrometer

Die für Massenspektrometer wichtigen Kenngrößen werden nun definiert und typische Werte in einer Tabelle gegenübergestellt.

- Massenauflösung : $m/\Delta m$, Δm : Darin ist Δm die kleinste Differenz von noch getrennt nachweisbaren Massen
- Massenbereich : maximales separat nachweisbares m (in amu) bei einfacher Ladung
- Transmissionsgrad : Zahl transmittierter Sekundärionen pro Zahl eingeschossener Sekundärionen bei festem Q/m

Tab. 2.2 Zusammenstellung typischer Werte für die Kenngrößen von verschiedenen Arten von Massenspektrometern [Vic89].

	Massenauflösung	Massenbereich	Transmissionsgrad
Magnet. Sektor	10^4	$>10^4$	10% - 50%
Flugzeit	$>10^3$	$10^3 - 10^4$	50% - 100%
Quadrupol	$10^2 - 10^3$	$\leq 10^3$	1% - 10%

Obwohl Quadrupol-Massenspektrometer in den Leistungsmerkmalen gegenüber den anderen Systemen zurückbleiben, sind sie doch verbreitet, da sie technisch nicht sehr aufwendig sind und im Gegensatz zu Time-of-Flight Geräten Tiefenprofilanalysen einfach realisiert werden können. Auch die in dieser Arbeit verwendete SIMS-Anlage hat einen Quadrupol zur Massentrennung.

2.1.3. Sputterprozess und Sekundärionenbildung

Der Beschuß von Festkörpern mit Ionen löst eine Reihe von Effekten aus. Neben der Emission von sekundären Elektronen, Ionen und Neutralteilchen kommt es zur Ionolumineszenz, zum Aufheizen der Probe, zur Reflexion und Implantation der Primärionen, zur Zerstörung der Gitterordnung und zu elektronischen Anregungen in der Probe. Welche Effekte in welchem Maß vertreten sind hängt von den Primärionen (Art, Energie, Stromdichte, Winkel) und der Probe (Material, Kristallinität, Oberflächenbeschaffenheit) ab.

Sputtern

Der Materialabtrag von der Oberfläche bei Teilchenbeschuß wird als Zerstäuben oder Sputtern bezeichnet¹. Sputterprozesse werden heutzutage mit Computern simuliert [Rob81,Yam94]; für eine modellhafte Beschreibung genügt die Betrachtung elastischer Stöße der Primärteilchen und der Kerne des Probenmaterials. Eine genauere Darstellung und weiterführende Literatur, auch zu hier nicht betrachteten Effekten wie z.B. elektronischem Sputtern, findet sich in [Vic89,Beh81,Beh83].

Ein einfallendes Teilchen von einigen keV Energie gibt seine Energie durch eine Reihe elastischer Stöße an die Atome des Probenmaterials ab und wird implantiert. Bei den für SIMS üblichen Primärenergien liegt die Implantationstiefe zwischen 1 und 10 nm. Nachfolgende Stöße zwischen den in Bewegung versetzten Atomen und ihren Nachbarn führen zur Ausbildung einer Stoßkaskade im Material. Die Dauer der Kaskade beträgt 10^{-11} bis 10^{-12} s. Die versetzten Atome gelangen zum großen Teil wieder auf ihre Gitterplätze, es bleiben ca. $1 \cdot 10^{-3}$ neu erzeugte Defekte pro primärem Ion. Die Tiefe der höchsten Defektkonzentration beträgt dabei etwa Dreiviertel der Implantationstiefe [Sig81].

Innerhalb der Stoßkaskade kann eine Umkehr der Impulsrichtung erfolgen, so daß Stöße aus dem Innern auf Oberflächenatome erfolgen. Ein Atom wird „abgesputtert“, wenn die dabei übertragene Energie ausreicht, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Es können auch Atomkomplexe abgesputtert werden, wobei die Teilchen ionisiert und/oder angeregt sein können. Ein einzelnes Primärion mit für SIMS typischen Energien von 0,5 bis 20 keV beeinflusst ein Gebiet von ca. 10 nm^2 Ausdehnung und 10 bis 25 nm Tiefe [Vic89]. Die Austrittstiefe der Atome beträgt nur ca. 1 bis 2 nm, die Dauer des einzelnen Sputterprozesses etwa 10^{-13} s.

Sputterausbeute

Die Sputterausbeute S gibt an wie viele Teilchen pro eintreffenden Ion zerstäubt werden. Sie hängt von der Primärenergie, den Ordnungszahlen und Massen von Primärteilchen und Probenmaterial und dem Einfallswinkel ab [Sig69,Oec73]. Die Werte für die Sputterausbeute liegen typischerweise zwischen 1 und 10 [Beh81,Beh83,Kel84]. Es zeigt sich erwartungsgemäß eine Proportionalität von S mit der reziproken Bindungsenergie des Probenmaterials. Höhere Energien und Massen der benutzten Primärionen führen zu höheren Sputterausbeuten, der optimale Einfallswinkel beträgt ca. 70° zur Normalen. Es werden jedoch kaum Werte für S

¹ Verdampfen von Material nach makroskopischer Aufheizung ist vom Sputtern zu unterscheiden und kann bei den hier verwendeten Primärenergien und -strömen vernachlässigt werden.

außerhalb des oben angegebenen Bereichs erzielt [And81]. Die emittierten Teilchen haben Energien im Bereich weniger eV, der Anteil mit höherer Energie nimmt sehr schnell ab [Huc78].

Preferentielles Sputtern

Bei manchen Verbindungen werden nicht alle Elemente mit derselben Sputterrate abgetragen. Dieses sog. preferentielle Sputtern führt zur Ausbildung eines neuen, vom ursprünglichen abweichenden Gleichgewichts der Oberflächenzusammensetzung. Dementsprechend ändert sich auch die Elementverteilung der zerstäubten Teilchen zum Beginn des Zerstäubens, bis sich die neuen Gleichgewichtsverhältnisse eingestellt haben.

Sekundärionenausbeute

Für den Nachweis bei SIMS ist der Anteil geladener gesputterter Teilchen wichtig. Entsprechend zur Sputterausbeute wird für positive bzw. negative Sekundärionen die Sekundärionenausbeute S^\pm definiert. Während S nur um einen Faktor ≈ 10 schwankt, treten bei den Sekundärionenausbeuten Unterschiede um bis zu 5 Größenordnungen auf [Sto77], da die Ionisationswahrscheinlichkeiten der gesputterten Teilchen sehr stark variieren. Die Sekundärionenausbeuten liegen je nach Sputterbedingungen zwischen 10^{-1} und 10^{-5} .

Für positive Sekundärionen zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang von S^+ mit der reziproken Ionisierungsenergie, entsprechend ist S^- mit der Elektronenaffinität korreliert [Düs99]. Die höchsten Sekundärionenausbeuten treten bei Alkali- und Erdalkalimetallen (positive Sekundärionen) und Halogenen (negative Sekundärionen) auf.

Matrixeffekt

Ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der Sekundärionenausbeute ist der sogenannte Matrixeffekt. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten - und damit die Nachweisempfindlichkeiten bei SIMS - für ein Element hängen bei gleichem Primärionenbeschuss von der lokalen Umgebung beim Sputterprozess ab. So werden z.B. deutlich höhere S^+ -Werte bei Metallen durch die Anwesenheit von Sauerstoff erzielt [Ben87]. Außerdem unterscheiden sich die Nachweisempfindlichkeiten für Restverunreinigungen je nach Material, in dem sie auftreten [Wil89].

Der Matrixeffekt wird gezielt zur Empfindlichkeitssteigerung genutzt, indem geeignete Arten von Primärionen gewählt werden. O_2^+ -Ionen werden eingesetzt, um die Ausbeute an positiv geladenen Sekundärionen zu steigern, mit Cs^+ -Primärionen wird eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit für negative Sekundärionen erreicht. Diese Effekte spielen auch für die in Kap. 2.2 zu besprechende Quantifizierung bei SIMS-Untersuchungen eine Rolle.

Modelle der Sekundärionenbildung

Ein umfassendes Modell der Sekundärionenbildung, das alle experimentellen Beobachtungen zu erklären vermag, liegt nicht vor. Jedes Materialsystem und die jeweilige Fragestellung erfordern eine Beschreibung in einem geeigneten Bild. Abb. 2.8 zeigt schematisch die Bildung der Sekundärionen gemäß der drei gängigsten Modelle, die im folgenden kurz erläutert werden.

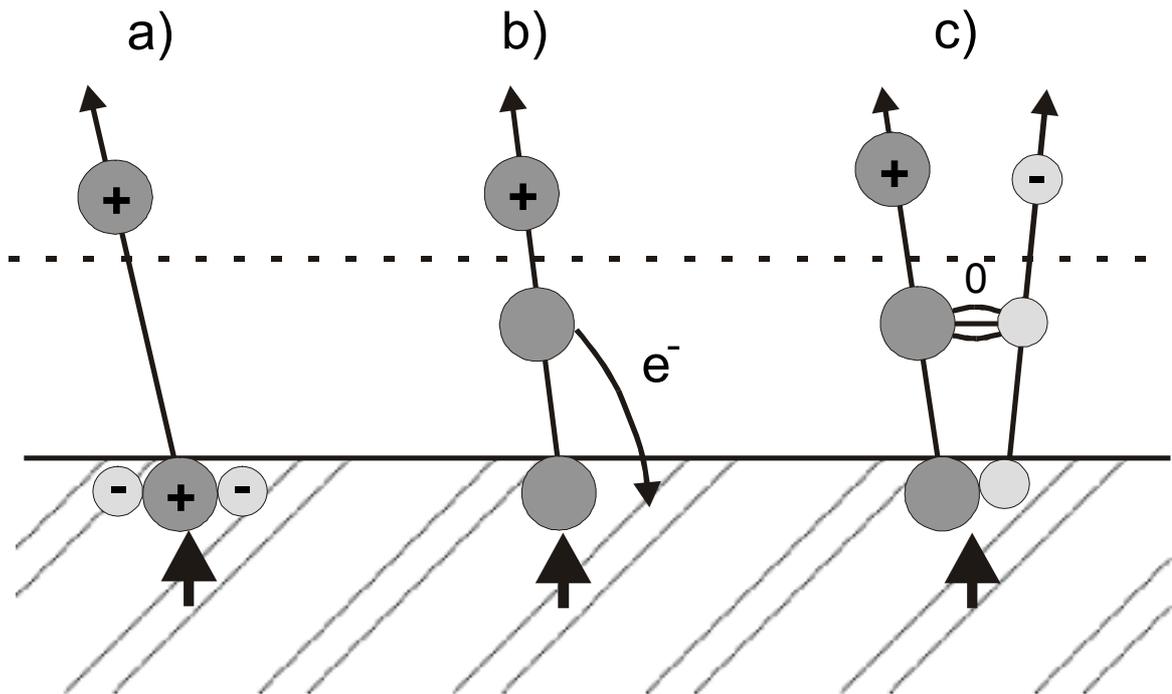


Abb. 2.8 Schematische Darstellung der gängigsten Modelle der Sekundärionenbildung. a) Bindungsbrechung, b) Elektronentunneln, c) Molekülionisierung.

Bindungsbrechungs-Modell

Das Modell der Bindungsbrechung (bond-breaking) zur Sekundärionen-Erzeugung wurde zunächst zur Erklärung der hohen Sekundärionenausbeuten beim Sputtern von Ionenkristallen eingeführt [Slo75]. Später wurde es verfeinert, um auch für Kristalle mit weniger stark polaren Bindungen angewendet werden zu können [Wil83].

Grundannahme ist, daß die chemischen Bindungen beim Absputtern eines Teilchens so aufgebrochen werden, daß sein Ladungszustand erhalten bleibt. Hier wird deutlich, daß das Modell nur bei Kristallen mit polaren Bindungen anwendbar ist. An der Stelle des gesputterten Ions wird eine Leerstelle hinterlassen, die für die Zeit des einzelnen Sputterprozesses (ca. 10^{-13} s) entgegengesetzt geladen ist. Abb. 2.9 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie für ein Paar von gesputtertem Teilchen und Leerstelle für den ionischen und den neutralen Fall in Abhängigkeit von der Entfernung von der Oberfläche. In einem Abstand R_C kreuzen sich die beiden Potentialkurven und ein Ladungsaustausch, d.h. Neutralisation, kann stattfinden. Die resultierende Ionisationswahrscheinlichkeit P^\pm wird in Anlehnung an das Landau-Zener Modell [Lan32] für den Ladungsaustausch zwischen diskreten Energieniveaus bestimmt zu [Yu87] :

$$P^\pm \sim \exp\left(-\frac{H_{12}^2}{v|a|}\right)_{R=R_c} \quad \text{Gl. 2.1}$$

H_{12} , das Übergangsmatrixelement für die beiden Äste im Energiediagramm, ist eine Funktion der Differenz von Ionisierungsenergie I des neutralen Teilchens und Elektronenaffinität A der Leerstelle ($I - A$). v ist die Geschwindigkeit (Normalkomponente) des Ions und a der Unterschied der Steigung der Potentialkurven.

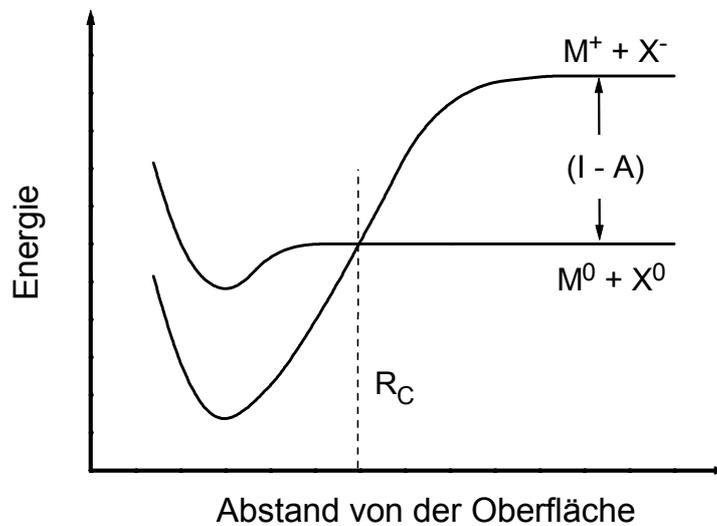


Abb. 2.9 Potentialkurven für gesputtertes Teilchen M und Leerstelle im Kristall X als Funktion des Abstands für je geladene (+,-) und ungeladene (0) Partner. Erläuterung im Text.

Das Bindungsbrechungs-Modell erklärt den Sauerstoffmatrixeffekt über die erhöhte Zahl der vorliegenden Sauerstoff-Bindungen, deren Bindungscharakter wegen der großen Elektro-negativität des Sauerstoffs meist stark polar ist. Auch andere experimentelle Beobachtungen wie etwa die Energieabhängigkeit von P^{\pm} oder der sog. Isotopeneffekt lassen sich in dem Modell erklären [Yu87].

Elektronen-Tunnel-Modell

Das Modell der Bindungsbrechung beruht auf der Betrachtung lokalisierter ionischer Bindungen und diskreter Potentialkurven. Insbesondere für Metalle ist diese Beschreibung der Sekundärionen-Bildung ungeeignet. Zum einen werden kaum gesputterte Teilchen schon als Ionen starten, zum anderen sind Wechselwirkungen mit der Gesamtheit der Elektronen an der Oberfläche zu beachten. Das Elektronen-Tunnel-Modell geht in seiner einfachsten Form von einem gesputterten Atom aus, das mit quasi-freien Elektronen wechselwirkt [Sch73].

Der Festkörper wird charakterisiert durch die Fermi-Energie E_F und die Austrittsarbeit Φ . Das gesputterte Teilchen wird durch ein Energieniveau E_A beschrieben, das für große Entfernungen von der Oberfläche der Ionisierungsenergie¹ entspricht. Für sehr kleine Entfernungen folgt der Verlauf von E_A der Oberflächenpotentialbarriere, für mittlere Entfernungen sind Bildladungen zu berücksichtigen. Diese Effekte heben zum einen E_A bis möglicherweise über die Fermi-Energie des Festkörpers an und bewirken zum anderen eine energetische Verbreiterung des Zustands. Abb. 2.10 gibt eine schematische Darstellung der im Modell zu beachtenden Energien.

¹ Das gilt für die hier beschriebene Bildung positiver Sekundärionen. Bei negativen Sekundärionen ist jeweils die Elektronenaffinität statt der Ionisierungsenergie anzusetzen, das Modell gilt aber analog.

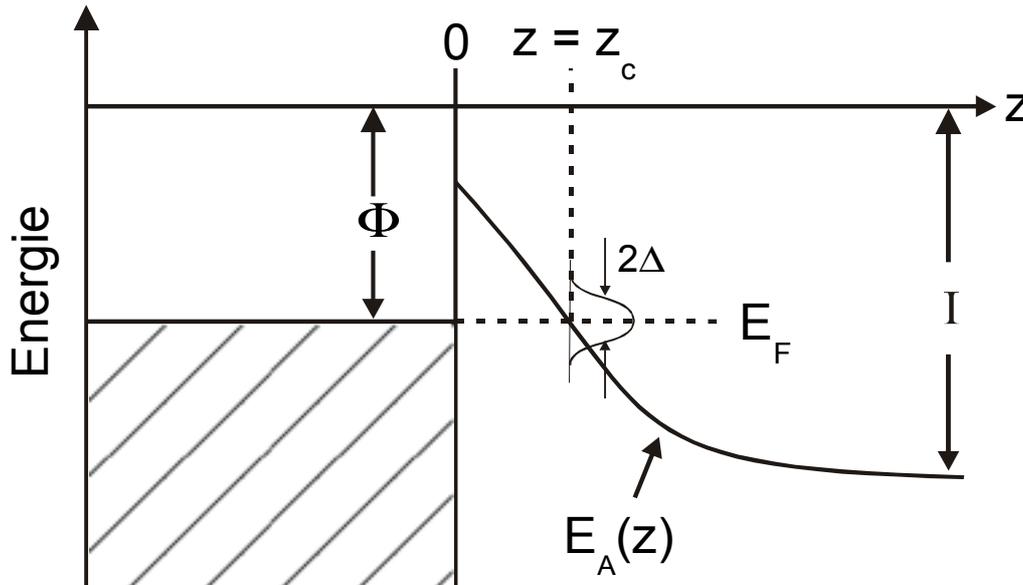


Abb. 2.10 Schemazeichnung des Energieniveaus E_A des gesputterten Teilchens als Funktion des Abstands z von der Probenoberfläche im Elektron-Tunnel-Modell.

Der Elektronenaustausch zwischen Atom und Probe wird im Modell als resonanter Tunnelprozess angenommen, d.h. zwischen Energieniveaus der jeweils selben Energie für Festkörper und Atom. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist proportional zur Breite 2Δ des Energieniveaus des Atoms. 2Δ zeigt in guter Näherung einen exponentiellen Abfall mit der Entfernung von der Probe z [Yu86]. Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt exponentiell ab während sich das Atom von der Oberfläche entfernt.

Diese Art der Wechselwirkung erzeugt die höchsten Ionisationswahrscheinlichkeiten nahe der Oberfläche, allerdings kommt es durch dieselben Prozesse dort auch sehr effizient zur Reneutralisation. Eine Abschätzung der Lebensdauer (die Möglichkeit des resonanten Übergangs vorausgesetzt) eines Ions mit den typischen Werten für die anfängliche Breite des Energieniveaus $\Delta_0 = 2\text{eV}$ und für die Geschwindigkeit des Teilchens von $5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [Yu86] in 5 \AA Entfernung von der Oberfläche ergibt einen Wert von 10^{-14} s . Erst mit größerer Entfernung sind die Wahrscheinlichkeiten so gering, daß ein erzeugtes Ion auch als solches „überlebt“. Die Lebensdauer in 30 \AA Entfernung von der Oberfläche beträgt bereits etwa 10^{-3} s . Da der Elektronenaustausch resonant erfolgt, werden zumindest theoretisch für Metalle mit $I < \Phi$ alle gesputterten Teilchen ionisiert. In erster Näherung ergeben sich für die Ionisationswahrscheinlichkeiten:

$$P^+ \sim \exp\left(-\frac{I - \Phi}{v}\right) \quad P^- \sim \exp\left(-\frac{\Phi - A}{v}\right) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Auch das Elektron-Tunnel-Modell liefert Erklärungen für eine Reihe experimenteller Beobachtungen. Insbesondere die Abhängigkeit von P^\pm von der Austrittsarbeit wird im Modell wiedergegeben. Eine Erniedrigung von Φ erhöht exponentiell die Ionisierungswahrscheinlichkeit für negative Sekundärionen¹. Die Anwesenheit von Cäsium senkt die

¹ Der umgekehrte Effekt für positive Sekundärionen wurde ebenfalls beobachtet [Yu83]

Austrittsarbeit, was die Verwendung von Cs^+ als Primärionenart für den Nachweis negativer Sekundärionen favorisiert. Daneben erklärt das Modell die Zusammenhänge von P^{\pm} mit der Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität der gesputterten Teilchen und mit ihrer Energie.

Molekülionisierungs-Modell

Für Metalloxide hängt die Ausbeute an positiven Metallionen gemäß einer Potenzfunktion von der Metallmasse ab und es wird eine unterschiedliche Massenabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeiten für positive und negative Sekundärionen beobachtet [Plo77]. Im empirischen sog. Valenzmodell [Plo79] (siehe auch Abschnitt 4.2.1.1) gelingt eine gute Beschreibung dieser Beobachtungen, jedoch ist eine Verbindung mit den oben beschriebenen Ionenbildungsmechanismen bisher nicht gelungen.

Deshalb wurde vorgeschlagen, die Bildung von Sekundärionen durch die Dissoziation von gesputterten neutralen Molekülen zu Ionen („nascent ion molecules“) zu erklären [Ger83a]. Das Modell geht von der Annahme aus, daß von den gesputterten Teilchen keines eine Oberflächenzone von einigen Ångström in geladenem Zustand verlassen kann. Diese Annahme stützt sich auf Rechnungen, nach denen Ionen im Bereich der Potentialbarriere vor einer Festkörperoberflächen vollständig neutralisiert werden [Moy82]. Die Erzeugung von sekundären Ionen erfolgt in dem Modell ausschließlich durch Neutralteilchen, die nach Verlassen dieser Oberflächenzone genügend latente Energie haben, um ionisiert zu werden¹. Das Modell wurde zunächst anhand der Bildung von Me^+ und O^- aus Metalloxiden entwickelt und mittlerweile für andere Materialsysteme erweitert.

Durch die Stoßkaskade wird auf die Oberflächenatome Energie übertragen. Im betrachteten einfachsten Fall wird dabei ein MeO -Komplex abgesputtert. Für das Molekül ist zum einen die kinetische Energie im Laborsystem, zum anderen die Energie im Schwerpunktsystem E_{CM} des Moleküls zu beachten. Damit es dissoziieren kann, muß E_{CM} größer als die Dissoziationsenergie E_{Diss} sein. Da ein Paar freier Ionen höhere potentielle Energie besitzt als die freien neutralen Atome, muß auch diese Energiedifferenz E_{Ion} schon im Schwerpunktsystem vorhanden sein, damit es zur Bildung von Ionen kommen kann: $E_{CM} > E_{Diss} + E_{Ion}$. Bei geringen Relativgeschwindigkeiten wird das System immer mit zwei Neutralteilchen enden, deshalb führt nur eine schnelle Dissoziation zur Bildung von Sekundärionen. Auch wenn die obige Bedingung erfüllt ist können sekundäre Ionen nur beobachtet werden, wenn ein Molekül außerhalb der Oberflächenzone dissoziiert, in der Neutralisation stattfindet. D.h. Molekülgeschwindigkeit im Laborsystem und Geschwindigkeit der Molekülbausteine im Schwerpunktsystem müssen im richtigen Verhältnis stehen.

Die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Energieübertragung auf Oberflächenatome sind die Massen und Geschwindigkeiten der Stoßpartner, auch schon zu Beginn der Stoßkaskade. Die mathematische Behandlung liefert die im Experiment beobachteten Masseabhängigkeiten der Sekundärionenausbeuten und die Energieverteilungen der Sekundärionen. Der Sauerstoff-Matrixeffekt läßt sich ebenfalls im Bindungsbrechungs-Modell erklären [Ger83b], da über E_{Diss} und E_{Ion} auch die chemischen Eigenschaften der gesputterten Teilchen in das Modell eingehen.

¹ Dazu würde auch die Ionisierung durch einen Augerprozess eines angeregten Atoms gehören, die aber in diesem Modell nicht betrachtet wird, jedoch auch zur Erklärung der Sekundärionen-Bildung herangezogen wurde [Joy68].

Mehratomare Sekundärionen

Die bisher besprochenen Modelle behandeln im wesentlichen die Bildung einatomarer Ionen. In den Messungen treten aber z.T. erhebliche Anteile geladener Moleküle bzw. Atomkomplexe auf. Insbesondere bei Metalloxiden zeigen sich charakteristische Intensitätsverhältnisse von Me_xO_y -Ionen [Plo77]. Zur Erklärung werden zwei Modelle diskutiert: die direkte Emission von Molekülen (DEM – direct emission model) und eine Rekombination einatomarer Teilchen (ACM – atomic combination model). Für positive Molekülionen scheint der ACM-Mechanismus zu dominieren, während für negative überwiegend das DEM-Modell zutrifft [Yu82].

Im Molekülionisierungs-Modell werden mehratomare Ionen durch die Dissoziation entsprechender „Startmoleküle“ erklärt (z.B. MeO_2^+ und MeO_3^- aus einem gesputterten Me_2O_5 -Komplex) [Ger83b].

2.1.4. Weitere experimentelle Aspekte

UHV

Eine apparative Notwendigkeit ist, daß sich der gesamte Rezipient unter Ultrahochvakuum (UHV, Druck $< 10^{-5}$ Pa) befindet. Nur im UHV können die Ionen die notwendigen Strecken zurücklegen, ohne an Gasmolekülen gestreut zu werden. Außerdem würden Adsorbate aus dem (Rest-)Gas ständig die Oberfläche neu belegen, was wegen der Veränderung der Zusammensetzung und Matrixeffekten meistens unerwünscht ist. Die Zeit τ , die bei gegebenem Druck p bis zur Bedeckung einer sauberen Oberfläche mit einer Monolage von Restgasmolekülen (Masse m) vergeht, kann aus der Flächenstoßrate, dem Haftkoeffizienten S und der Zahl der dafür notwendigen Moleküle N_o bestimmt werden. Zur groben Abschätzung geht man von Raumtemperatur, einem Haftkoeffizienten $S = 1$ und einer erforderlichen Moleküldichte von $N_o = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ aus [Lew65]. Es ergibt sich folgende Näherungsformel.

$$\tau = \frac{1}{p} \cdot \frac{N_o \sqrt{2\pi mkT}}{S} = \frac{1}{p_{(\text{inPa})}} \cdot 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ s}$$

Als Beispiel läßt sich für einen Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ Pa (ca. $7,5 \cdot 10^{-10}$ Torr) eine Bedeckungszeit $\tau \cong 1500$ s abschätzen. Um Meßfehler zu vermeiden, ist darauf zu achten, daß die Abtragsrate deutlich größer als die Bedeckungsrate ist.

Zur gezielten Untersuchung von Adsorptionsvorgängen oder Reaktionen wird bewußt Gas in den Rezipienten eingelassen. Die Zugabe von Sauerstoff wird manchmal zur Empfindlichkeitssteigerung durch den Matrixeffekt genutzt. In diesen Fällen ist die Oberflächenbelegung erwünscht.

Eine weitere Konsequenz der UHV-Bedingungen ist eine unvermeidbare Probenvorreinigung, um Fette und Öle von den Proben zu entfernen, die im UHV ausgasen würden. Aus dem gleichen Grund ist die Untersuchung von organischen Substanzen problematisch.

Materialabtrag

Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß sie nicht zerstörungsfrei ist. Eine Probe bietet also nur für eine begrenzte Anzahl von Messungen Platz. Möglicherweise werden die Proben auch für andere Analysemethoden unbrauchbar.

Aufladung

Der Beschuß mit positiven Ionen führt – verstärkt durch Sekundärelektronenemission – zu einer positiven Aufladung der Probe. Bei leitfähigen Materialien fließen über den Probenhalter Ladungen nach, die Stärke der Aufladung bleibt begrenzt. Dennoch erhalten die Sekundärionen einen energetischen Offset durch die Probenladung. Zum Ausgleich kann ein Potential an der Probe angelegt werden, das die beste Energieanpassung an die nachfolgende Ionenoptik gewährleistet. Bei Isolatoren ist dies nicht möglich. Sie laden sich so stark auf, daß die Emission von negativen Ionen vollständig unterbunden wird, positive Ionen erhalten aufgrund der Coulombabstoßung zwischen Probe und Ion zu große Energien für den Nachweis. Auch die Sekundärionenbildung selbst wird bei großer Aufladung der Probe gestört.

Ein zusätzlicher Elektronenbeschuß der isolierenden Probe während der Messung kann eine nicht zu starke Aufladung kompensieren.

Erosionskrater

Üblicherweise rastert der Primärionenstrahl über eine bestimmte Fläche, so daß durch den Materialabtrag ein entsprechend großer Erosionskrater entsteht. Am Kraterrand führen bereits minimale Schwankungen der Strahlposition beim wiederholten Überstreichen der Fläche dazu, daß Sekundärionen nicht vom Grund des Kraters kommen, sondern von der angrenzenden Oberfläche, die meist eine völlig andere chemische Zusammensetzung hat. Um diesen Fehler zu vermeiden, wird nicht die gesamte abgerasterte Fläche sondern nur ein innenliegendes Fenster (ca. 10 bis 50 % der Kraterfläche) zur Auswertung herangezogen.

Cäsium-Primärionen

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, daß für quantitative Untersuchungen mit SIMS heutzutage oft Cs^+ -Primärionen verwendet werden.

Cäsium bewirkt durch die Herabsetzung der Austrittsarbeit eine deutlich erhöhte Nachweispmpfindlichkeit für negative Sekundärionen im Vergleich zu Sauerstoff oder Argon als Primärionenart. Elemente, die bevorzugt als negative Ionen auftreten (z.B. Halogene, Sauerstoff, Kohlenstoff) werden fast ausschließlich so nachgewiesen.

Für Elemente, die normalerweise als positive Sekundärionen auftreten, hat sich die sog. MCs^+ -Technik etabliert [Sch94]. M steht dabei für das nachzuweisende Element. Die MCs^+ -Ionen bilden sich durch Kombination aus gesputterten neutralen M -Atomen und implantierten und wieder gesputterten Cs^+ -Ionen. Da für Cäsium die Ionisationswahrscheinlichkeit nahe Eins ist (niedrigste Ionisierungsenergie aller Elemente) und die gesputterten Teilchen überwiegend neutral sind, zeigen diese Komplexe nicht die starken Intensitätsunterschiede und Matrixeffekte wie für M^+ -Sekundärionen beschrieben und eignen sich deshalb für quantitative Analysen.

Wie man generell mit SIMS zu quantitativen Angaben gelangt und was dabei zu beachten ist, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

2.2. Quantifizierung von SIMS-Messungen

Der wesentliche Aspekt bei der Quantifizierung ist die Konzentrationsbestimmung. Wegen des Materialabtrags sind zusätzlich auch Dickenbestimmungen mit SIMS möglich. Auf beide Punkte wird in diesem Kapitel eingegangen.

2.2.1. Konzentrationsbestimmung mit relativen Sensitivitätsfaktoren

Ein Massenspektrum liefert die Information, welche Massewerte bei den gesputterten Teilchen mit welcher Intensität auftreten. Gl. 2.3 zeigt, welche Einflüsse in die Signalintensität von einatomaren Sekundärionen eingehen :

$$I_M^\pm = i_P S_M c(M) P_M^\pm T \quad \text{Gl. 2.3}$$

I_M^\pm : Signalintensität von Element M in einem Ladungszustand

i_P : Primärstromdichte

S_M : Sputterrate für Element M

$c(M)$: Konzentration von Element M

P_M^\pm : Ionisationswahrscheinlichkeit für Element M in der vorliegenden Matrix

T : Transmissionsgrad des Analysesystems

Bei mehratomaren Sekundärionen muß zusätzlich noch die Bildungswahrscheinlichkeit für die Komplexe beachtet werden.

Wegen der Schwierigkeiten und des Aufwandes, alle Einflußgrößen in Gl. 2.3 experimentell zu bestimmen, ist eine direkte Ermittlung der Elementkonzentration aus der Signalintensität nicht üblich. Um dennoch zu quantitativen Aussagen zu gelangen, kann die Methode der relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF's) angewendet werden, die in den folgenden Abschnitten erläutert wird.

2.2.1.1. Vorüberlegungen

Aus den Massenspektren ist zunächst qualitativ abzuleiten, welche Elemente in der Probe vorkommen. Einen vollständigen Überblick gewährleisten nur Massenspektren für beide Ladungszustände. Einige Elemente treten so gut wie nicht als einatomare Ionen auf, sondern nur als Bestandteile von Molekülonen (z.B. ist Phosphor oft nur über negative PO_n^- -Ionen nachweisbar).

In der Regel ist das Grundmaterial (Matrix) bekannt und die darin enthaltenen Fremdstoffe sind von Interesse. Solange deren Anteile nicht im Prozentbereich liegen, kann die Konzentration der Matrixelemente als bekannt angesehen werden.

Ein Problem stellen Masseninterferenzen dar. Es kann zur Überlagerung von Signalen verschiedener Sekundärionen bei gleichen Massen kommen, wie beispielsweise bei den Signalen von N_2^+ und $^{28}Si^+$ bei 28 amu¹. Es ist daher für jedes Element zu prüfen, ob nicht durch Masseninterferenz die wahren Intensitäten verfälscht werden. Sind von einem der überlagernden Elemente noch unverfälschte Isotope nachweisbar, können diese zur Auswertung herangezogen werden, wenn die Isotopenverteilung bekannt ist.

Für jedes vorkommende Element müssen ein oder mehrere Signale oder Signalanteile gefunden werden, die genau dem Element zuzuordnen sind.

2.2.1.2. Anwendung der RSF's

Aus den Signalintensitäten berechnen sich die Elementkonzentrationen $c(M)$ mit Hilfe von RSF's dann zu:

$$c(M) = \frac{I_M}{I_{Matrix}} RSF \quad \text{Gl. 2.4}$$

I_M : Intensität des Signals des Elements

I_{Matrix} : Intensität des Signals des Matrix-Referenzelements

Die relativen Sensitivitätsfaktoren haben die Einheit [cm⁻³]. Sie beziehen sich auf ein bestimmtes Matrix-Referenzelement bei gegebener Matrix, eine bestimmte Primärionenart und einen Ladungszustand der Sekundärionen. Für ein gewähltes Element besteht zudem noch eine Abhängigkeit von der Primärionenenergie und auch von der verwendeten Anlage, wobei der letzte Punkt im wesentlichen die Art des Massenspektrometers beinhaltet.

Die Sensitivitätsfaktoren der Elemente müssen für jede Matrix für die benutzten Parameter und Anlagen einzeln bestimmt werden. Für einige Ausgangsstoffe sind RSF-Werte tabelliert, z.B. in [Ste89,Wil89,Smi94]. Bei gleicher Anlage können die entsprechenden Sputterbedingungen gewählt und die Werte benutzt werden.

Die Angaben der RSF's beziehen sich in der Regel auf einatomare Ionen und die Gesamtintensität aller Isotope des Elements. Werden nur einzelne Isotope zur Auswertung benutzt, ist statt Gl. 2.4 die Gl. 2.5 zu verwenden.

$$c(M) = \frac{A_{Matrix} I_M}{A_M I_{Matrix}} RSF \quad \text{Gl. 2.5}$$

A_M : Anteil des zur Auswertung verwendeten Isotops des Elements

A_{Matrix} : Anteil des zur Auswertung verwendeten Isotops des Matrixelements

¹ Bei Anlagen mit sehr hoher Massenauflösung können bei solchen Überlagerungen die Signale manchmal getrennt werden. Im Beispiel oben: N_2 liegt bei 28,01 amu, ^{28}Si bei 28,08 amu.

Werden nur anteilige Signalhöhen betrachtet oder Molekülionen zur Konzentrationsbestimmung herangezogen, so muß auf eine Gesamt-Elementintensität umgerechnet werden. Beziehen sich die RSF's auf Komplexionen als Matrix-Referenz, gelten die RSF's nur bei Sputterbedingungen, die die Bildungswahrscheinlichkeit dieser Komplexe unverändert lassen.

In jedem Fall muß darauf geachtet werden, auf welche Signale oder Signalanteile und auf welche Sputterbedingungen sich die RSF-Werte beziehen, damit nur den Empfindlichkeitsfaktoren verwendet werden, die den Meßbedingungen angepaßt sind.

2.2.1.3. Bestimmung von RSF's

Nicht für jede Matrix und alle möglichen Meßparameter stehen bereits RSF's zur Verfügung. Meist müssen die Werte selbst bestimmt werden, wobei eine Reihe von Methoden möglich sind.

Zur experimentellen Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren werden Referenzproben mit bekannten Elementkonzentrationen mit SIMS untersucht.

Üblicherweise wird zur Herstellung von Primärstandards an reinem Material eine Ionenimplantation mit dem Element, dessen RSF zu bestimmen ist, vorgenommen. Die Konzentrationsverteilung von implantierten Elementen kann berechnet werden, so daß quantitative Referenzwerte vorliegen. Sekundärstandards erhält man, indem die Zusammensetzung einer Probe, die die gewünschten Elemente enthält, mit anderen Methoden wie z.B. RBS¹ oder ESCA¹ bestimmt wird. Das ist jedoch auf die Nachweismöglichkeiten dieser Methoden limitiert. Auch mit SIMS-Untersuchungen an anderen Anlagen kann man sich Sekundärstandards besorgen.

Als Alternative bzw. Ergänzung wurde eine Berechnungsmethode für RSF's entwickelt, die auf einer empirisch gewonnenen Systematik fußt, die die Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeiten vom Ionisierungspotential bzw. von der Elektronenaffinität widerspiegelt (s. Abb. 2.11). Die Rechenmethode ist in [Wil89] beschrieben. Folgende Überlegungen führen dabei zu den Werten für positive Sekundärionen :

- Die Konzentration der Matrixelemente kann anhand deren Atomdichte bestimmt werden. Da der RSF für ein Matrixelement dieses richtig wiedergeben muß, liegen ein oder mehrere Empfindlichkeitsfaktoren fest.
- Empirisch wurden Zusammenhänge zwischen dem Ionisationspotential und den RSF's gefunden (vgl. Kap. 2.1.3). Für die meisten Elemente außer Erdalkalimetallen, Halogenen, Edelgasen, Wasserstoff und Stickstoff ergibt sich, daß der dekadische Logarithmus der RSF's linear mit dem Ionisationspotential zusammenhängt. Der Proportionalitätsfaktor für Halbleiter beträgt 0,92 Dekaden pro eV („principal line“ in Abb. 2.11).
- Für Erdalkalimetalle hat die Gerade eine geringerer Steigung.
- Für *F*, *Cl*, *N*, und *H* zeigt sich ein linearer Zusammenhang mit negativer Steigung senkrecht zur „Hauptgeraden“ aus dem zweiten Punkt.
- Dieses System von RSF's kann über die Werte bei den Matrixelementen (siehe erster Punkt) an Absolutwerte gebunden werden.

¹ RBS :Rutherford Backscattering, ESCA : Elektronenspektrometrie zur chemischen Analyse

Eine andere Fehlerursache ist eine chemische Verunreinigung der Probenoberfläche während der Messung. Diese kann über Adsorbate aus dem Restgas oder Verunreinigungen der Primärionen (z.B. Fremdgasbeimischungen bei Quellen mit Gasentladung) stattfinden.

Eine weitere Fehlerursache können Ungenauigkeiten bei der Intensitätsbestimmung sein, beispielsweise durch apparative Veränderungen oder Streustrahlen.

2.2.2. Dickenbestimmung und Tiefenauflösung

Mit der Möglichkeit der Tiefenprofilanalysen kann bei SIMS auch eine Schichtdickenbestimmung erfolgen. Das ist besonders bei Mehrschichtstrukturen von Bedeutung, bei denen alternative Verfahren (z.B. über Ellipsometrie, Durchstrahlung oder elektrischen Widerstand) ungeeignet sind. Überlegen zeigt sich die SIMS-Methode auch bei extrem dünnen Schichten, wie sie in Multiquantenwells üblich sind, da Bereiche von nur wenigen nm Dicke noch erfaßt werden können.

Zur Schichtdickenbestimmung muß die Abtragsrate des Materials bei gegebenen Sputterbedingungen bekannt sein. Sie gibt an, wie dick eine Materialschicht pro Zeiteinheit abgesputtert wird. Die Abtragsrate ergibt sich aus der Sputterrate und der Primärstromdichte. Wenn, wie üblich, mit dem Primärionenstrahl über die Probenoberfläche gerastert wird, kann bei festem Primärionenstrom über die Größe der Fläche eine große Variation der Abtragsraten erreicht werden. Wie die RSF's werden auch die Abtragsraten experimentell mit Hilfe von Referenzproben mit bekannter Schichtdicke ermittelt. Die Werte für andere Primärstromdichten, d.h. andere Primärströme und Flächen, können dann einfach rechnerisch bestimmt werden.

Im Zusammenhang mit der Schichtdickenbestimmung ist auch das Tiefenauflösungsvermögen von Interesse. Dieses wird meist über die Breite des Signalverlaufs an einem scharfen Schichtübergang definiert. Allerdings ist diese Festlegung nicht immer angebracht [Vic89]. Im Zusammenhang mit der Schichtdickenbestimmung ist die minimale Dicke von Schichten, die noch getrennt aufzulösen sind, von Bedeutung.

Auch wenn die eigentliche Austrittstiefe der Sekundärionen nur einige Atomlagen beträgt, so ist doch die real erreichbare Tiefenauflösung um einiges schlechter.

Ein Effekt, der zu einer Verringerung des Tiefenauflösungsvermögens führt, ist die Bildung von unebenen Sputterkratern. Sofern diese nicht aufgrund von preferentiell Sputtern charakteristisch für das Material ist, kann eine geeignete Wahl des Rasters des Primärionenstrahls diesem Effekt vorbeugen. Auch die Rotation der Probe bei der Messung ist zur Verbesserung geeignet.

Desweiteren sind Mischungseffekte durch den Ionenbeschuß („Ion beam mixing“) zu nennen. Dabei können drei Arten von Mischung unterschieden werden: Rückstoß- und Kaskadenmischung und strahlungsunterstützte Diffusion. In allen Fällen wird die zunächst gegebene Tiefenstruktur durch induzierte Bewegung der Materialatome aufgeweicht. Insbesondere der Rückstoß von Probenatomen bei Stoß mit einem Primärion führt bei an sich scharfen Schichtübergängen zu einem typischen, unsymmetrisch verbreiterten Signalverlauf. Am Übergang von einem Bereich, in dem Element *A* stark vertreten ist (einige % oder mehr) zu

einem Bereich, in dem A nicht vorkommt, fällt zunächst die Intensität des Meßsignals mit zunehmender Tiefe abrupt ab und geht dann in einen exponentiellen Abfall über. (Ein Beispiel für diesen typischen Verlauf zeigt sich an der tiefliegenden Flanke des In -Signals in Abb. 3.21). Die Verbreiterungszone kann insgesamt über 100 nm betragen [Wil89].

Meßtechnisch wird das Tiefenaufhebungsvermögen zusätzlich von der Abtragsrate bestimmt. Diese kann zwar prinzipiell durch das Verwenden von geringen Primärstromdichten beliebig klein gehalten werden, jedoch ist auf ausreichende Signalintensitäten zu achten.

Typische Werte für die Verbreiterung des Signalverlaufs an Schichtübergängen liegen im Bereich der Reichweite der Primärionen in der Probe, d.h. bei ca. 10 nm. In einer Schichtabfolge können jedoch wesentlich dünnere Einzelschichten mit Dicken von rund 2 bis 5 nm noch getrennt nachgewiesen werden.

2.3. Apparative Bedingungen und Vorarbeiten

2.3.1. SIMS-Anlage des I. Physikalischen Instituts

Bei dem Instrument, mit dem die SIMS-Untersuchungen dieser Arbeit vorgenommen wurden, handelt es sich um die kommerzielle SIMS-Anlage MIQ 56A von CAMECA / Riber. Die technischen Spezifikationen sind :

Primärionen :

- Duoplasmatron-Quelle für Argon und Sauerstoff
- Primärenergien : 0,5 – 15 keV
- minimaler Strahldurchmesser : < 10 µm bei 8 keV
- abgerasterte Fläche : max. 4 x 4 mm

Massenspektrometer :

- Massebereich : 1 – 300 amu
- Auflösung : $m / \Delta m = 2m$ im ganzen Massebereich

Weitere Spezifikationen :

- 45° elektrostatische Sekundärionen-Filterung
- Basisdruck ohne Primärionenquelle : < $1 \cdot 10^{-10}$ Torr (Ionenzerstäuber- und Titan-sublimationspumpe)
- Sauerstoffeinlaß in den Rezipienten während der Messung möglich
- zusätzliche Elektronenbestrahlung zur Aufladungskompensation möglich

2.3.2. Optimierung der Meßposition

Die relative Lage der Probenstelle, die mit den Primärionen getroffen wird, und der Sammellinse des Sekundärionennachweises im Raum, sowie der Einfallswinkelwinkel der Primärionen gehen in die Nachweischarakteristik ein. Für vergleichbare Messungen sind diese Parameter konstant zu halten. Es wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit eine Positionskorrektur eingeführt, die eine feste Meßposition im Raum gewährleistet. Der Einschubwinkel ist für alle zu vergleichenden Messungen gleich zu wählen. Abb. 2.12 verdeutlicht das Prinzip der Positionskorrektur anhand der Messung zweier Proben auf einem Probenhalter. Unter a) ist die normale Meßposition dargestellt. Der Wechsel für die Messungen an der anderen Probe wurde bisher durch Verschieben der Probenhalters senkrecht zur Einstrahlrichtung vorgenommen, wie unter b) gezeigt. Dabei ändert sich der Abstand des getroffenen Probenortes von der Nachweis-Ionenoptik. Dieser Fehler wird nun durch eine zusätzliche Abstandsänderung vermieden, unter c) ist die korrigierte Meßposition für die zweite Probe dargestellt. Die Gesamtdicke der Probe wird selbstverständlich ebenfalls berücksichtigt.

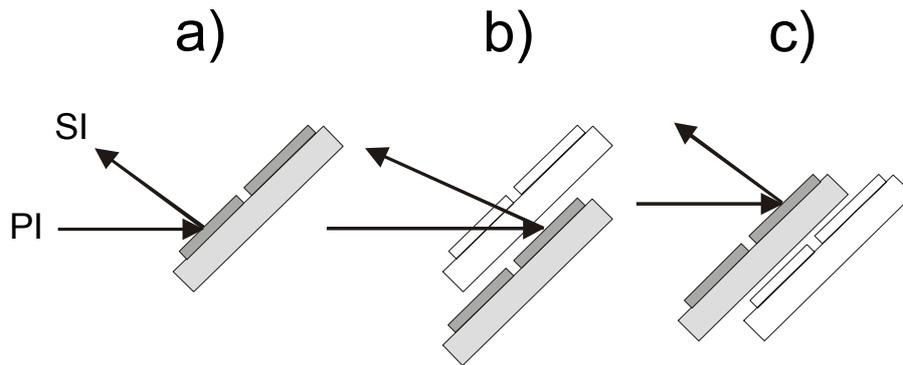


Abb. 2.12 Prinzip der neu eingeführten Meßpositionskorrektur (Erläuterung im Text).

Durch diese einfache Methode werden Intensitätsschwankungen von bis zu mehreren Größenordnungen vermieden, da je nach Probendicke extrem ungünstige Nachweisbedingungen auftreten konnten.

Die Auswahl der Standard-Meßposition erfolgte anhand der in Abb. 2.13 dargestellten Messung der Signalintensitäten in Abhängigkeit dieser beiden Parameter. Das X markiert die gewählten Standard-Meßeinstellungen.

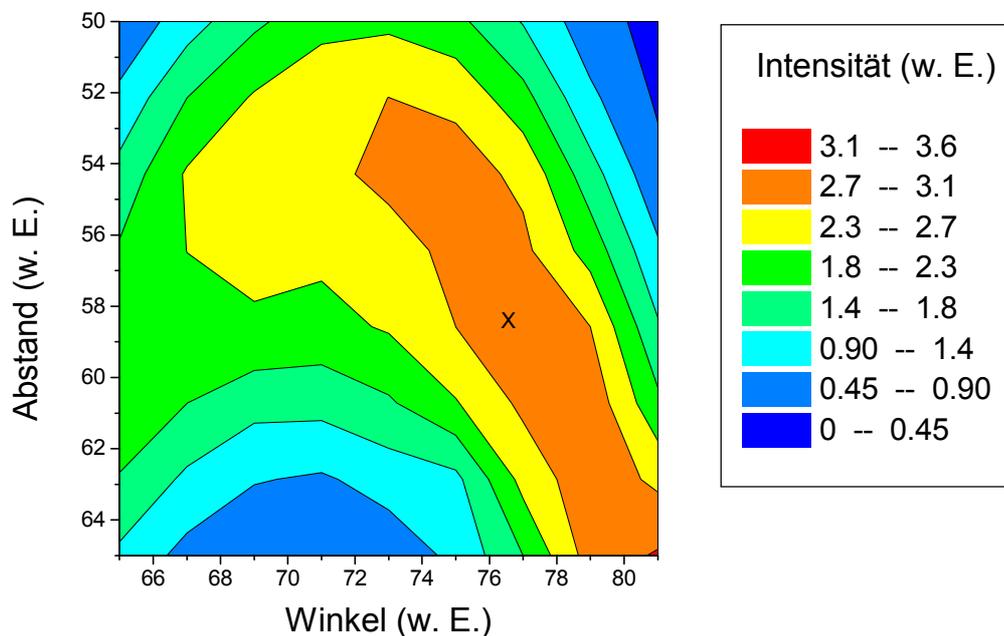


Abb. 2.13 SIMS Signalintensität in Abhängigkeit von Probenwinkel und Abstand von der Nachweis-Ionenoptik. Das X markiert die Standard-Meßeinstellungen.

2.3.3. Streustrahlproblematik

Während einer SIMS-Messung rastert der Primärionenstrahl eine bestimmte Fläche der Probe ab. Als Streustrahl werden hier energetische Teilchen bezeichnet, die nicht diesem gewünschten Verlauf folgen. Sie entstehen durch Neutralisation von Primärionen nach erfolgter Beschleunigung.

Der Streustrahl trifft während der Signalaufnahme Oberflächenbereiche der Probe oder der Umgebung, die nicht zu dem gewählten Meßfenster (s. Kap. 2.1.4) gehören. Die von der Streustrahlung ausgelösten Sekundärionen werden zusätzlich registriert und liefern ein additives Untergrundsignal. Von den vom Streustrahl erfaßten Bereichen erhält man wegen des Matrix-Effektes durch sauerstoffhaltige Adsorbate und Anreicherungen von Verunreinigungen oft hohe Signalintensitäten. Somit kann ein Streustrahl auch geringer Intensität zu deutlichen Verfälschungen führen. Es folgt eine Liste mit verschiedenen Einflüssen des Streustrahls auf SIMS-Messungen :

- Zu hohe Signalintensitäten von Signalen die zu Elementen gehören, die an der Oberfläche vermehrt vertreten sind. Siehe z.B. das N_2 -Signal im *GaAs* in Abb. 2.14.
- Verbreiterte Signalverläufe an der Oberfläche und an Schichtübergängen, da der Streustrahl ein langsamer abklingendes (wegen geringerer Intensität im Vergleich zum Primärstrahl) Untergrundsignal erzeugt.
- Verminderung der Tiefenauflösung.
- Signalintensitäten ändern sich kaum an Schichtübergängen (Abb. 2.14), da die zugehörigen Sekundärionen größtenteils durch den Streustrahl aus anderen Gebieten der Probe ausgelöst werden. Dieser Effekt ist oft ein Indiz dafür, daß Streustrahl-Verfälschungen vorliegen.

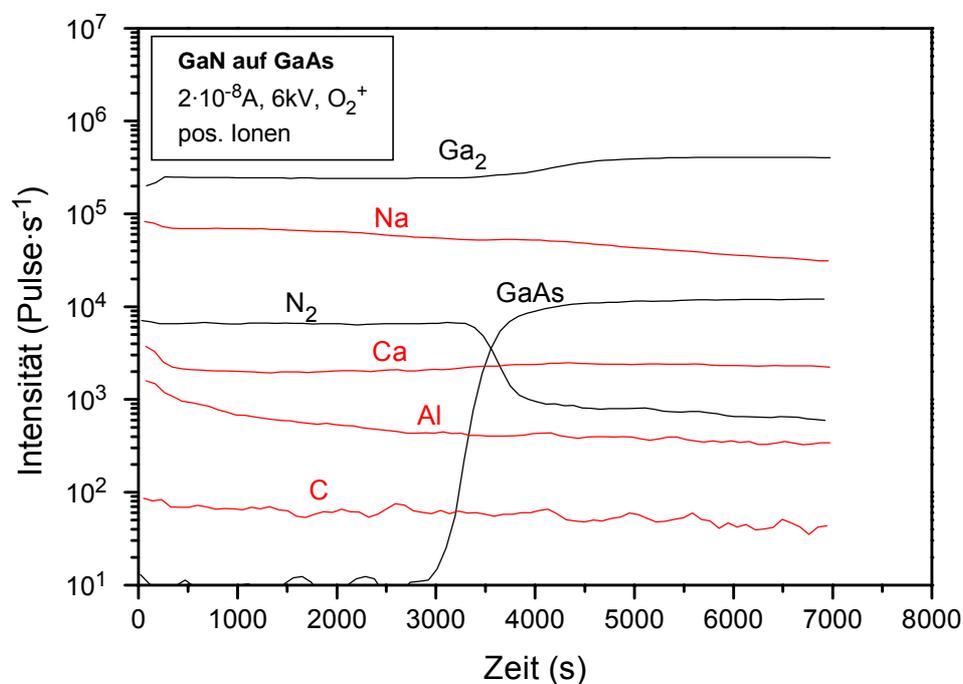


Abb. 2.14 GaN-GaAs Interface im SIMS-Tiefenprofil. Signale der Verunreinigungen werden vom Streustrahl dominiert, so daß am Interface keine Signaländerung gemessen wird.

Der Streustrahl ist an der hier verwendeten Anlage nicht zu vermeiden. Wesentliche Vorteile haben Instrumente mit magnetischen Sektorfeldern zur Massentrennung im Primärstrahl (vgl. Abschnitt 2.1.2.2).

Zur Reduzierung der Fehler, die durch den Streustrahl entstehen, können folgende Methoden angewendet werden :

- Vorsputtern einer großen Fläche ($\geq 1 \text{ mm}^2$) zur Oberflächenreinigung. Der Bereich, der vom Streustrahl erfaßt wird, sollte darin enthalten sein, so daß anschließend Streustrahl und Primärstrahl Flächen gleicher chemischer Zusammensetzung treffen. Oberflächeneffekte (Verunreinigungsanreicherung, Matrixeffekt durch Adsorbate) werden so vermieden (Abb. 2.15).
- Tiefenprofilmessungen mit großen Flächen durchführen. Das Problem dabei ist, daß Messungen dann sehr lange dauern¹.
- Die zu untersuchende Probe kann mit einer Deckschicht versehen werden, deren Bestandteile nicht mit denen der Probe verwechselt werden können. Hat der Primärstrahl diese Deckschicht abgetragen und es wird begonnen, die Probe selbst zu untersuchen, dann stammen die Beiträge des intensitätsschwächeren Streustrahls noch von der Deckschicht. Als Material eignet sich z.B. Gold, das aufgedampft werden kann. Nachteil sind der wesentlich größer Aufwand bei der Präparation und längere Meßdauern.

Soweit möglich, wurden diese Maßnahmen für die Messungen in dieser Arbeit angewendet.

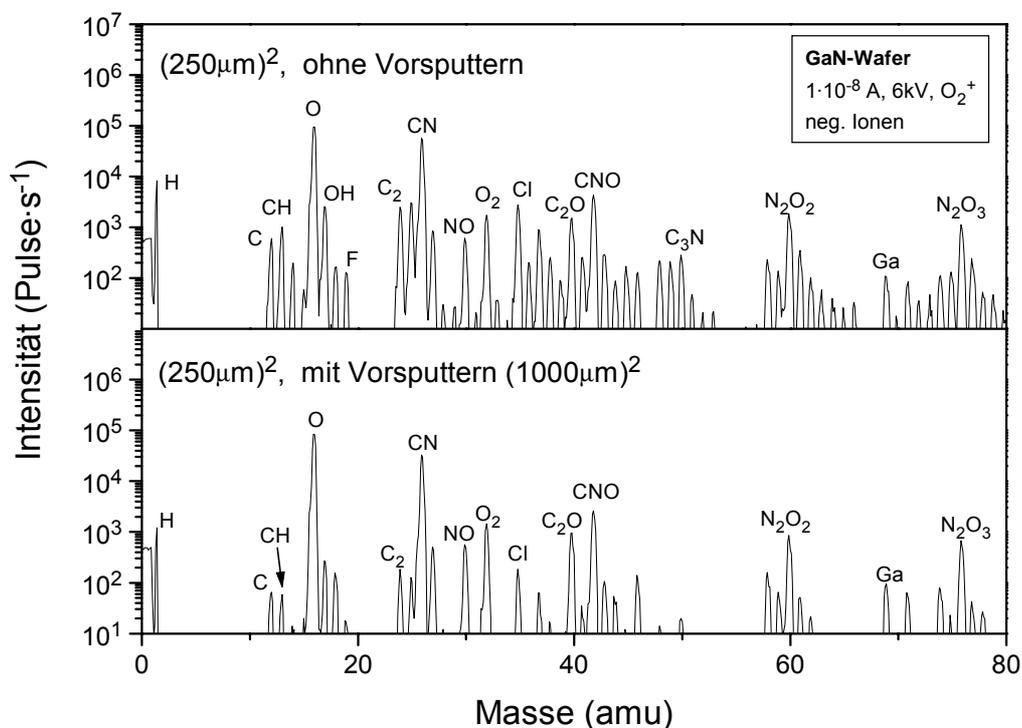


Abb. 2.15 Vergleich von SIMS-Massenspektren in gleicher Tiefe mit und ohne Vorsputtern von $1 \times 1 \text{ mm}^2$ Fläche zur Unterdrückung eines Fehlers durch den Streustrahl.

¹ Die Kantenlänge der abgerasterten Fläche geht quadratisch in die Meßdauer ein.

3. GaN-Schichten und Schichtsysteme

Wegen ihrer technologischen Bedeutung ziehen seit einigen Jahren die Gruppe III-Nitride weltweites Interesse auf sich. Die Entwicklung von blauen bzw. weißen Leuchtdioden und Laserdioden für den blauen bis ultravioletten Spektralbereich stand und steht dabei im Vordergrund. Bei der Fertigung solcher Halbleiterbauelementen spielen die Materialreinheit, die Dotierung und der Aufbau von Mehrschichtsystemen entscheidende Rollen. SIMS als Analysetechnik bietet die Möglichkeit, diese Fragestellungen zu beleuchten. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Potentiale von SIMS mit der Anlage des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen in bezug auf die Charakterisierung von Galliumnitridschichten und Schichtsystemen aufgezeigt und angewendet werden.

Ausführliche Beschreibungen der Materialeigenschaften und Anwendungen von *GaN* finden sich z.B. in [Nak97,Mey99,Top99]. In Kap. 3.1 wird ein Überblick über die im folgenden relevanten Aspekte gegeben und grundlegenden SIMS-Messungen an *GaN* werden vorgestellt. Kap. 3.2 beschreibt die Bestimmung von relativen Sensitivitätsfaktoren. Die Ergebnisse werden für die Analyse von Dotierungen verschiedener *GaN*-Schichten angewendet und es werden SIMS-Tiefenprofile von Mehrschichtsystemen diskutiert (Kap. 0).

3.1. Der Halbleiter Galliumnitrid

3.1.1. Materialeigenschaften

Als Gruppe-III-Nitrid kristallisiert *GaN* unter Normalbedingungen in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Einige seiner physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 3.1 zusammengestellt.

Tab. 3.1 Übersicht über physikalische Eigenschaften von hexagonalem GaN.

Gitterkonstanten	$a = 3,188 \text{ \AA}$ $c = 5,185 \text{ \AA}$	[Les95]
thermischer Ausdehnungskoeffizient	$\Delta a/a = 5,59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\Delta c/c = 3,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[Mar69]
Bandlücke bei 300 K	3,440 eV (direkt)	[Mon74]
Bandlücke bei 2 K	3,503 eV (direkt)	[Mon74]
Durchbruchfeldstärke	$3 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$	[Amb96]
Max. Elektronendriftgeschwindigkeit	$3 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	[Gel93]
Schmelztemperatur	$\approx 2500^\circ\text{C}$	[Por94]
thermische Stabilität im Vakuum	bis 850°C	[Amb96]
Dichte	$6,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[Amb96]
Wärmeleitfähigkeit	$1,3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	[Edg94]

Anhand der aufgeführten Werte kann man die technologischen Anwendungsgebiete und Vorzüge erkennen. Die große direkte Bandlücke prädestiniert *GaN* als Material für optoelektronische Bauelemente im blauen Wellenlängenbereich. Die hohe thermische Stabilität, gute Wärmeleitfähigkeit und große Durchbruchfeldstärke machen *GaN* für Hochleistungsbauelemente und Hochtemperaturanwendungen attraktiv. Mit seiner hohen Elektronendriftgeschwindigkeit eignet es sich auch für die Arbeit mit hohen Frequenzen.

GaN kann auch in der kubischen Zinkblendestruktur vorkommen (*c-GaN*). Für diese Modifikation beträgt die Gitterkonstante $a_0 = 4,53 \text{ \AA}$ [Tra97], die Bandlücke ist mit 3,17 eV (bei 300 K, [Pet95]) etwas kleiner als bei hexagonalem *GaN*.

Die ternären Mischkristalle *InGaN* und *AlGaN* können mit beliebigen Verhältnissen der Metallkomponenten hergestellt werden. Mit diesem System von Gruppe-III-Nitriden erreicht man jeden gewünschten Wert der Bandlücke zwischen 1,9 eV (*InN*) und 6,1 eV (*AlN*). Darauf basierende Leuchtdioden können den Wellenlängenbereich von 640 nm (grün) bis 200 nm (UV) abdecken. Das abwechselnde Wachstum von dünnen Schichten verschiedener dieser (Misch-)kristalle aufeinander liefert Kompositionsübergitter mit wechselnden Bandlücken. Solche Strukturen werden für die Realisierung von optoelektronischen Bauelementen verwendet.

Zur Dotierung von *GaN* werden fast ausschließlich Silizium zur n-Dotierung und Magnesium zur p-Dotierung verwendet. Die Bindungsenergien liegen etwa bei 30 meV für den *Si*-Donator [Wan96] und 260 meV für *Mg*-Akzeptor [Ama89].

3.1.2. Herstellung von GaN

Galliumnitrid kann nur mit extremem technischen Aufwand als Einkristall hergestellt werden, und das auch nur in Größen unterhalb eines Quadratcentimeters Ausdehnung und mit erheblicher Untergrunddotierung durch Sauerstoff [Wet97].

Wegen des Fehlens geeigneter Kristallsubstrate konzentriert sich die Forschung an den Herstellungsverfahren auf zwei Aspekte: zum einen die Optimierung des heteroepitaktischen Wachstums und die damit verbundene Suche nach geeigneten Substraten und Nukleationsverfahren und zum anderen die Entwicklung von Herstellungsmethoden für *GaN*-Schichten, die als hochwertige Substrate für die Homoepitaxie weiterverwendet werden können

Für die Produktion von *GaN*-Schichten für die Anwendung, d.h. Wachstum und Herstellung von *GaN*, den *InGaN* und *AlGaN* Mischkristallen und deren Übergittern, werden ausschließlich die Methoden MBE¹ und MOVPE² eingesetzt. Als Substrate dienen überwiegend Siliziumkarbid (*SiC*) oder Saphir (*Al₂O₃*). Wegen der großen Gitterfehlpassung zwischen *GaN* und den Substraten von 3,3 % (*SiC*) bzw. 14,8 % (Saphir) kommt es in der Schicht zur Ausbildung von Versetzungen (10^8 bis 10^9 cm^{-2}) zum Ausgleich der strukturellen Unterschiede. Die voneinander abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten von *GaN* und

¹ MBE : **M**olecular **B**eam **E**pitaxy, Molekularstrahlepitaxie

² MOVPE : **M**etal **O**rganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy, Gasphasenepitaxie mit metallorganischen Vorstufen

Substraten (Saphir: $\Delta a/a = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta c/c = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Mad82]) führen bei der Abkühlung der Proben nach dem Wachstum zu Verspannungen oder sogar Rissen in den *GaN*-Schichten [Hir93].

Die Wachstumsraten der oben beschriebenen Methoden liegen bei ca. 5 $\mu\text{m/h}$ oder darunter. Um dicke *GaN*-Schichten herzustellen, die vom Substrat abgelöst und für die Homoepitaxie verwendet werden können, sind sehr viel höhere Wachstumsraten notwendig. Diese werden mit bis zu 50 $\mu\text{m/h}$ bei der HVPE¹ erreicht. Diese Methode eignet sich nur bedingt für die Herstellung von Bauelementen, da prozeßbedingt gerade die Dotierung mit Magnesium äußerst problematisch ist.

Um kubisches *GaN* zu wachsen, muß ein orientiertes Substrat mit kubischer Struktur vorgegeben werden, beispielsweise *GaAs*. Das führt zu einer ähnlichen Substratproblematik wie beim hexagonalen *GaN*.

Eine detaillierte Betrachtung der verschiedenen Methoden zur Herstellung von *GaN*-Schichten findet sich in [Str91, Jon97, Top99].

3.1.3. Grundlegende SIMS-Messungen an GaN

In diesem Kapitel werden SIMS-Musterspektren von *GaN* präsentiert und die auftretenden Massen erklärt. Der Einfluß der Sputterbedingungen, die jeweils der zu bearbeitenden Aufgabenstellung angepaßt werden müssen, auf die Resultate wird ebenfalls erläutert. Anhand eines Tiefenprofils werden Sputter- bzw. Abtragsraten für *GaN* bestimmt.

Diese Ergebnisse können als Fundament für die Interpretation der SIMS-Messungen an verschiedenen dotierten oder verunreinigten *GaN*-Schichten angesehen werden. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln meist nur die daraus gewonnenen Resultate präsentiert.

Wegen seines hohen elektrischen Widerstandes (Bandlücke von 3,4 eV) zeigt hochreines kristallines Galliumnitrid bereits so große Aufladungseffekte, daß kein Sekundärionen-Nachweis möglich ist. Die Probe, die in diesem Kapitel als Muster dient, ist mit $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ *Si*-dotiert (Herstellerangabe), um eine für die SIMS-Messungen ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten.

3.1.3.1. Übersichts-Massenspektren

Die folgenden Bilder, Abb. 3.1 und Abb. 3.2, zeigen Übersichts-Massenspektren von positiven und negativen Sekundärionen, gemessen an einer *Si*-dotierten *GaN*-Schicht aus MBE-Herstellung auf Saphir-Substrat. Es wurden 6 kV O_2^+ -Primärionen für die Messungen verwendet. Oberhalb von 250 amu treten bei *GaN* keine Sekundärionen auf.

¹ HVPE : **H**ydride **V**apour **P**hase **E**pitaxy, Hydridtransport-Gasphasenepitaxie

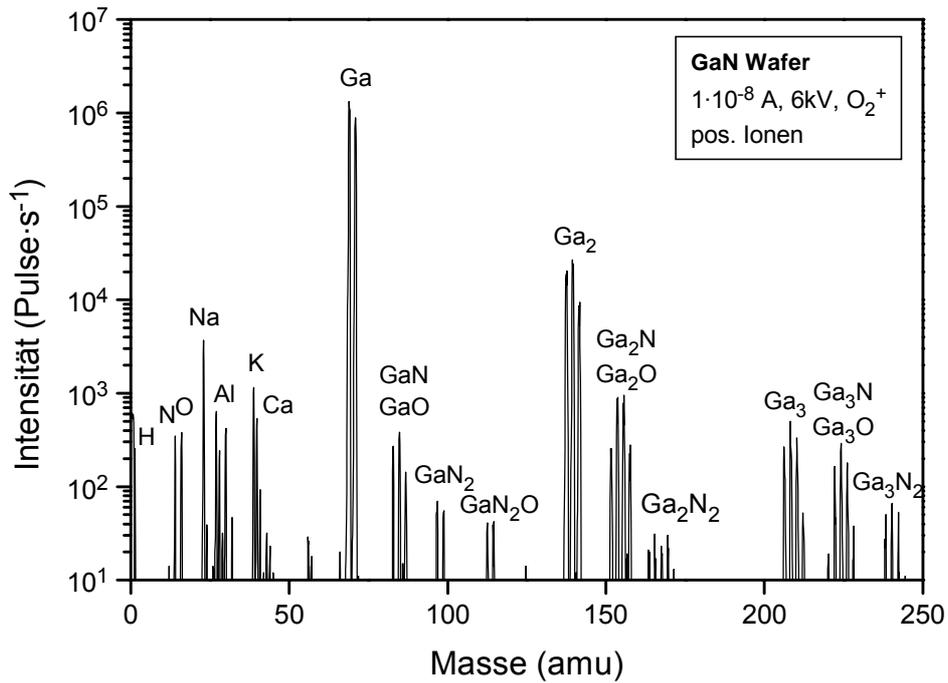


Abb. 3.1 SIMS-Massenspektrum positiver Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuß.

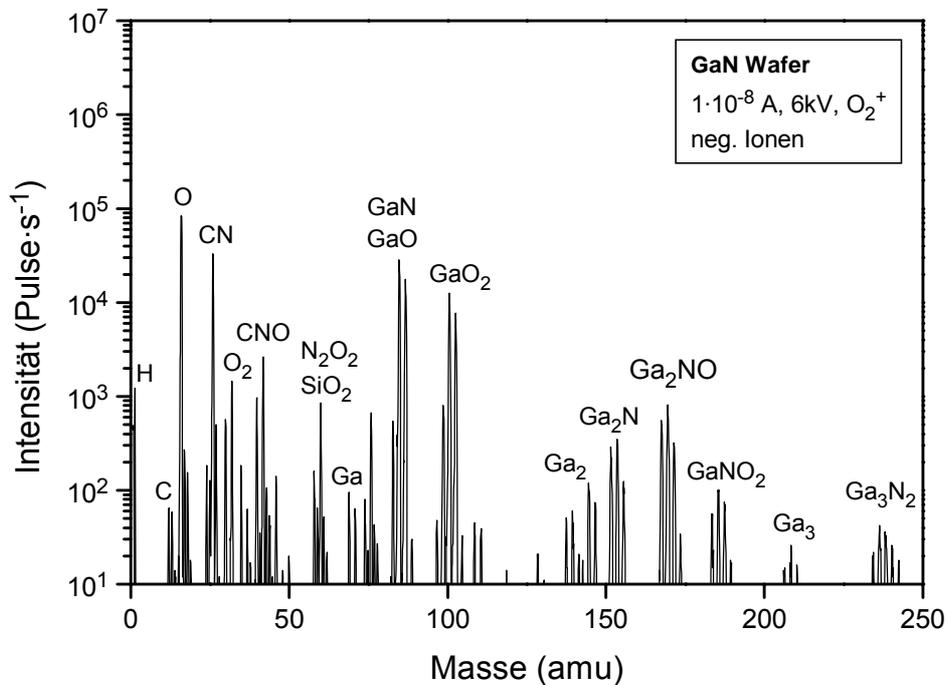


Abb. 3.2 SIMS-Massenspektrum negativer Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuß.

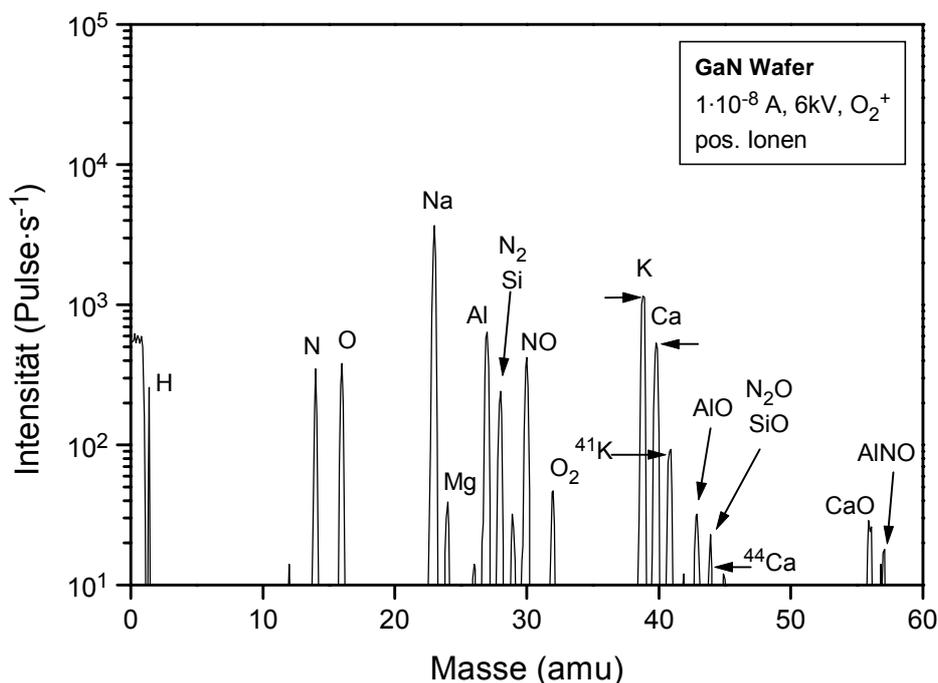


Abb. 3.3 SIMS-Massenspektrum positiver Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuss im Massenbereich bis 60 amu.

Zur Erläuterung der einzelnen Linien in den Spektren sind diese nochmals in kleinere Massenbereiche aufgeteilt dargestellt. Abb. 3.3 zeigt das Spektrum bis 60 amu für positive Sekundärionen. Bei Masse 0 startend ist zunächst der Untergrund (vgl. Abschnitt 2.1.2.2) erkennbar und davon getrennt das Signal von Wasserstoff. Als weitere Linien einatomarer Sekundärionen sind das Matricelement Stickstoff, das Element der Primärionen Sauerstoff und die Restverunreinigungen *Na*, *K*, *Mg*, *Ca*, und *Al* zu erkennen. Die waagerechten Pfeile verdeutlichen die Intensitätsrelationen bei Elementen mit mehreren nachweisbaren Isotopen, hier bei Kalium und Calcium. Während die Intensitäten bei 39 amu und 41 amu das natürliche Isotopenverhältnis des Kaliums widerspiegeln, ergibt sich die Signalhöhe bei 44 amu nicht allein durch das ^{44}Ca -Isotop, sondern als Überlagerung mehrerer Signale.

Bei 28 amu tritt eine Masseninterferenz von *Si*- und N_2 -Ionen auf. Hier stimmt das Intensitätsverhältnis der Massen 28, 29 (beides Isotope von Silizium) nicht mit dem Isotopenverhältnis von überein (vgl. 3.2.1).

Neben N_2 treten die Molekülionen O_2 , *NO*, N_2O , *AlO*, *CaO* und *AlNO* auf. Es kommen aber nicht alle möglichen Komplexe vor, insbesondere nicht solche mit höherem Sauerstoffanteil wie z.B. NO_2 . Das erklärt sich über die Bildungswahrscheinlichkeiten der Komplexe und die Wahrscheinlichkeiten, sie als positive Ionen zu erhalten. Letztere nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wegen dessen hoher Elektronegativität rapide ab. Solche Ionen wird man in den Massenspektren negativer Sekundärionen sehen (s. Abb. 3.5 und Abb. 3.6).

Im anschließenden Massenbereich von 60 bis 250 amu, der in Abb. 3.4 dargestellt ist, erkennt man das Gallium mit seiner Isotopenverteilung bei 69 und 71 amu und verschiedene mehratomare Ionen, die sich aus den Matricelementen und den Primärionen zusammensetzen

(GaN , GaO , GaN_2 , GaN_2O und entsprechende Komplexe mit zwei oder drei Galliumatomen). Am Signal bei 85 amu erkennt man schön, wie sich die Gesamtintensität aus der Überlagerung der Anteile von GaN und GaO ergibt. Die Intensitätsverteilung der zu einer Komplexart gehörenden Sekundärionen entsprechen der aus der Isotopenverteilung der Bausteine resultierenden Bildungswahrscheinlichkeit mehratomarer Komplexe¹. Restverunreinigungen mit Elementen schwerer als 60 amu (d.h. Nickel oder schwerere Elemente) kommen nicht in erkennbaren Konzentrationen vor. In Abb. 3.4 ist die Lage und Isotopenverteilung des Signals von In und $InGa$ in rot eingezeichnet. Indium kommt nicht in dieser Probe vor, die Signale werden aber bei den Tiefenprofil-Messungen an $InGaN$ (s. Kap. 3.3.2) benutzt und deshalb hier zur Veranschaulichung mit dargestellt.

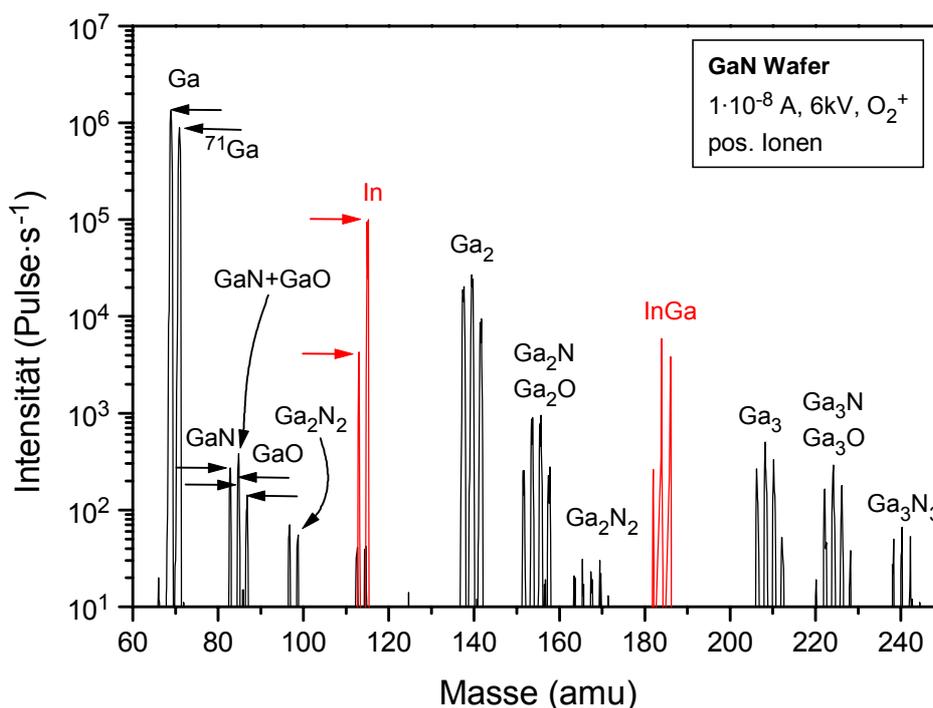


Abb. 3.4 SIMS-Massenspektrum positiver Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuss. Ausschnitt des Massenbereichs von 60 bis 250 amu. Die rot dargestellten Linien von Indium und $InGa$ wurden aus didaktischen Gründen zum Spektrum addiert, in der Probe kommt Indium nicht vor.

Bei negativen Sekundärionen erkennt man im unteren Massenbereich als einatomare Spezies H , C , O , F und Cl (Abb. 3.5). Bei Sauerstoff und Chlor gibt die Messung das natürliche Isotopenverhältnis wieder. Daneben zeigen sich viele sauerstoff- und kohlenstoffhaltige Molekülionen. In Verbindung mit dem elektronegativen Sauerstoff sind auch Elemente in den Massenspektren negativer Sekundärionen zu identifizieren, die normalerweise als positive Sekundärionen vorkommen, wie hier am Beispiel des AlO erkennbar.

¹ Z. B. für Ga_2 : Isotopenverteilung in Gallium: ^{69}Ga : 60,1%, ^{71}Ga : 39,9%. Daraus folgt als Bildungswahrscheinlichkeit für $^{138}(Ga_2)$: $0,601^2 = 36,1\%$; $^{140}(Ga_2)$: $2 \cdot 0,601 \cdot 0,399 = 48,0\%$; $^{142}(Ga_2)$: $0,399^2 = 15,9\%$.

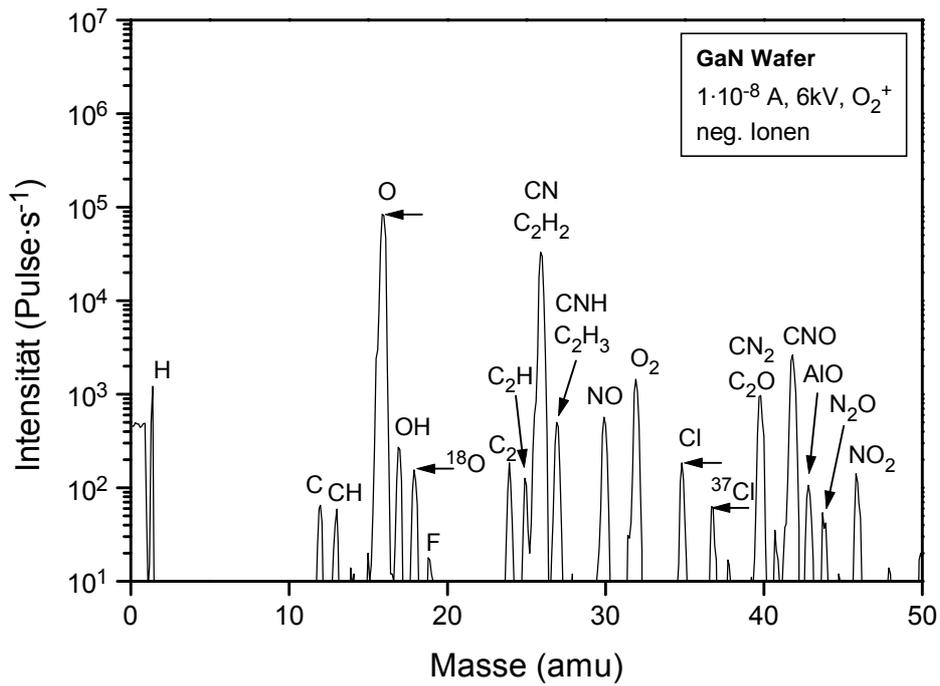


Abb. 3.5 SIMS-Massenspektrum negativer Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuss im Massenbereich bis 50 amu.

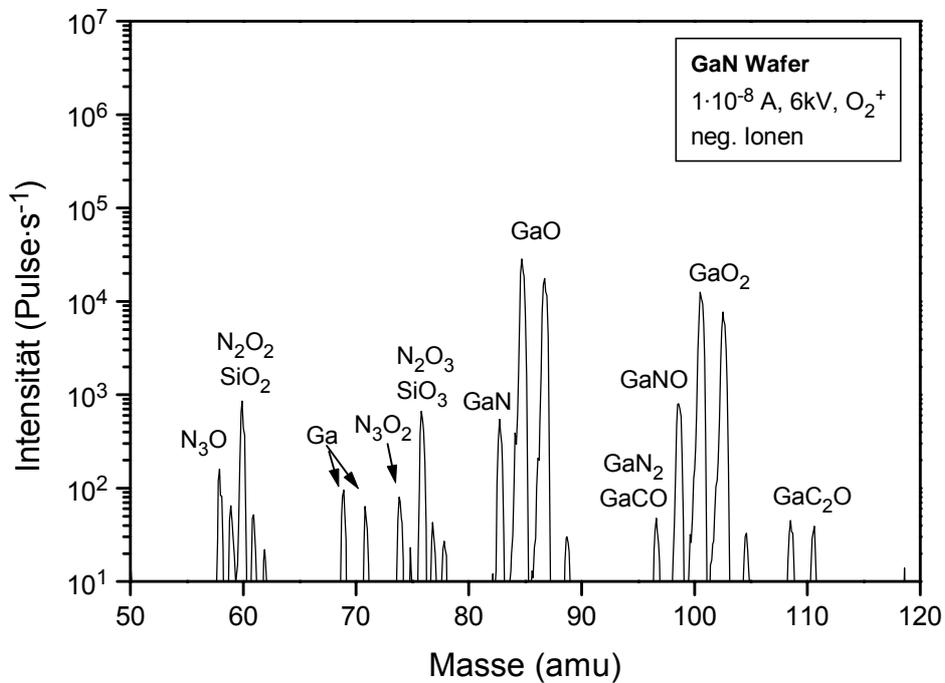


Abb. 3.6 SIMS-Massenspektrum negativer Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuss. Ausschnitt des Massenbereichs von 50 bis 120 amu.

Abb. 3.6 und Abb. 3.7 zeigen in den anschließenden Massenbereichen weitere N_xO_y -Komplexe und Signale, die *Ga* und *Ga*-haltigen Molekülonen zuzuordnen sind. Gallium ist wegen seiner hohen Konzentration als Matrixelement sogar einatomar negativ geladen zu finden. Die hohe Intensität der Signale von *GaO* und *GaO₂* ist auf die hohe Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Komplexionen mit Sauerstoffanteil zurückzuführen. Weitere Verunreinigungen treten auch hier nicht auf.

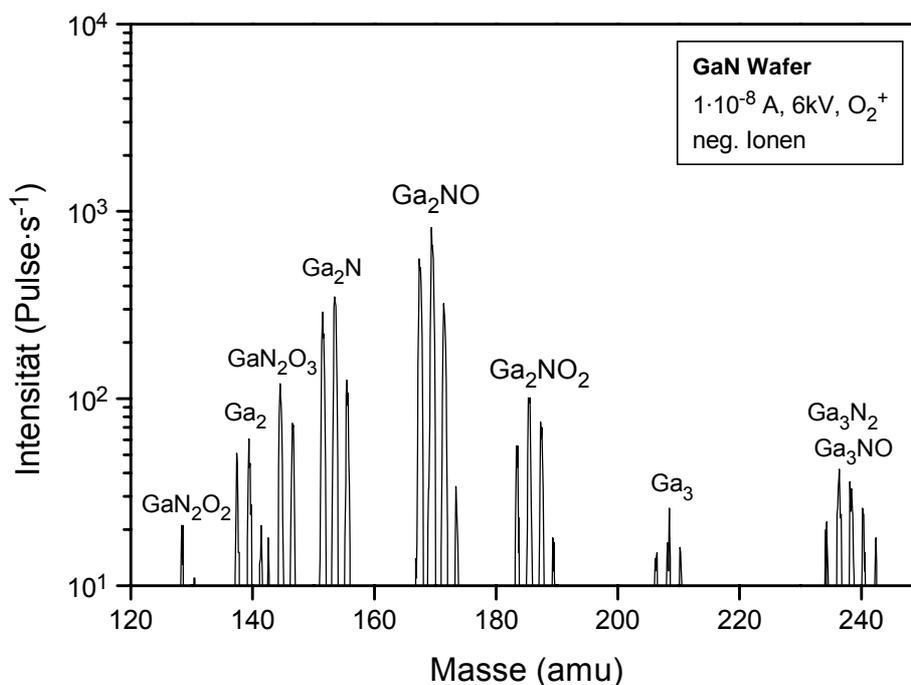


Abb. 3.7 SIMS-Massenspektrum negativer Sekundärionen von GaN bei 6 kV O_2^+ -Primärionenbeschuss. Massenbereich von 120 bis 250 amu.

Als Resümee der Muster-Massenspektren bei Messung mit Sauerstoff-Primärionen können folgende Punkte festgehalten werden :

- Die *GaN*-Matrix ist über eine Vielzahl von Linien (Ga^\pm , GaN^\pm , Ga_2^+ , Ga_2N^\pm , $Ga_2N_2^-$, Ga_3N^+ etc.) charakterisiert.
- Die typischen Restverunreinigungen sind Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium, Halogene sowie Wasserstoff und Kohlenstoff als Bestandteile organischer Verunreinigungen.
- Es treten in *GaN* viele Komplexionen auf, deren Existenz aufgrund von Masseninterferenzen bei der Beurteilung weiterer Signale (z.B. aufgrund von Dotierungen) zu beachten ist.

Das Auftreten so vieler Signale, die der *GaN*-Matrix zuzuordnen sind, kann zur Kontrolle der Meßparameter herangezogen werden. Bei gleichen Einstellungen müssen auch die Intensitätsverhältnisse der Signale von beispielsweise *Ga* zu *Ga₂* oder *Ga* zu *GaN* gleich sein. Als Referenzsignale für quantitative Auswertungen sind nach Möglichkeit einfache Ionen aus

Matrixelementen zu wählen. In dieser Arbeit werden Ga^+ und Ga_2^+ für positive Ionen und Ga^- für negative Ionen als Referenz verwendet.

3.1.3.2. Tiefenprofil-Messungen

Die in den Massenspektren identifizierten Massen können dazu genutzt werden, die Tiefenverteilung von Restverunreinigungen oder Dotiermaterialien zu bestimmen.

Muster-Messungen als Referenz sind in diesem Fall nicht sinnvoll, die Tiefenverteilungen müssen für jede Fragestellung einzeln betrachtet werden. Hier werden lediglich anhand eines Tiefenprofils des mit MBE hergestellten *GaN*-Wafers, der auch für die Spektren in Abschnitt 3.1.3.1 verwendet wurde (Abb. 3.8), einige grundlegende Eigenschaften für SIMS-Messungen an *GaN* bestimmt.

In der Abbildung sind nur dem *GaN* zuzuordnenden Signale und Aluminium gezeigt. Der waagerechte Verlauf der Linien verdeutlicht die Homogenität der Schicht. Der Anstieg des *Al*-Signals zeigt den Übergangsbereich zum Saphir(Al_2O_3)-Substrat (das „Interface“). Aus dem Substrat selbst erhält man aufgrund von Aufladungen so gut wie keine Sekundärionen.

Die Gesamtdicke der Schicht beträgt $1\ \mu\text{m}$, so daß die Meßzeit in eine Tiefenangabe umgerechnet werden konnte. In der Abbildung sind beide Achsen dargestellt.

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, weitere Aussagen über das Sputtern von *GaN* und die Anlage zu gewinnen. Die Dichte von Galliumnitrid beträgt $6,07\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Amb96]. Die Atomdichte dementsprechend $8,72\cdot 10^{22}\ \text{Atome}\cdot\text{cm}^{-3}$. Aus dem Volumen, das während der in Abb. 3.8 gezeigten Messung abgetragen wurde und dem verwendeten Primärstrom ergibt sich eine Sputterrate von *GaN* (für $6\ \text{kV}\ O_2^+$ -Primärionen, 45° Einfallswinkel) von etwa 2,2. Das liegt im Bereich der Werte für *GaAs*: 1,99 und *GaP*: 1,74 (je für $8\ \text{kV}\ O_2^+$) [Wil89].

Die daraus abzuleitende Lebensdauer einer Monolage beträgt bei den gewählten Meßbedingungen ca. 2 s. Der Druck im Rezipienten bei der Messung beträgt ca. $1\cdot 10^{-9}$ Torr ($1,33\cdot 10^{-7}$ Pa), was einer Bedeckungszeit für eine Monolage Restgasmoleküle von einer Stunde entspricht [Pup91]. Verfälschungen der Ergebnisse durch Adsorbate aus dem Restgas sind somit auszuschließen.

Gemäß Gl. 2.3 ergibt sich das Produkt aus Ionisationswahrscheinlichkeit und Transmissionsgrad $P^+ \cdot T$ für *GaN* (bei entsprechenden Sputterbedingungen) zu $\approx 5\cdot 10^{-5}$. Bei einem typischen Transmissionsgrad von 1% für das Analyse-System bedeutet das eine Ionisationswahrscheinlichkeit für *Ga* zu Ga^+ aus einer *GaN*-Matrix von etwa 0,5%. Leider liegen keine Vergleichswerte aus der Literatur vor, jedoch liegt der Wert im typischen Bereich für die Sekundärionenemission (vgl. Kap. 2.1).

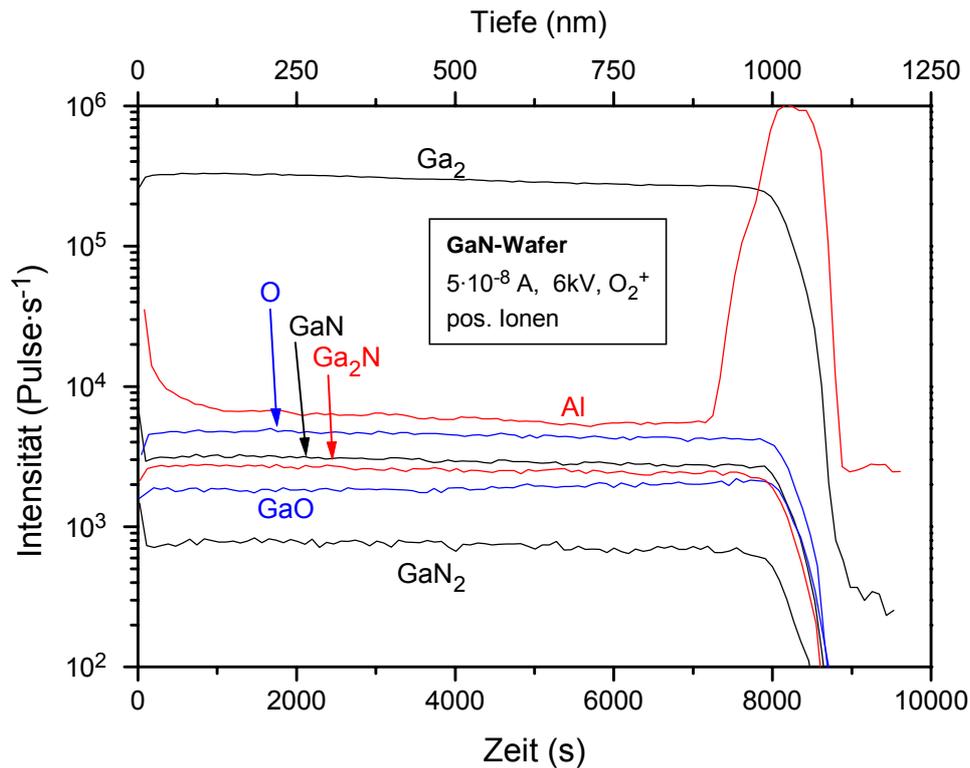


Abb. 3.8 Tiefenprofil positiver Sekundärionen einer GaN-Schicht auf Al_2O_3 . Die untere Abszisse zeigt die Meßzeit, die obere die entsprechende Tiefe.

Für praktische Belange ist die Abtragsrate (Tab. 3.2) bei der Messung wichtiger als die Sputterrate. Die Abtragsrate gibt an, welche Materialdicke pro Zeit abgetragen wird und ergibt sich aus der Sputterrate, der Primärstromstärke und der abgerasterten Fläche. Sie ermöglicht bei Tiefenprofilmessungen die Umrechnung von Meßzeit in eine Tiefenangabe. Auch zur Auswahl der für konkrete Fragestellungen geeigneten Parameter ist sie hilfreich. Der Einfluß der Primärenergie kann dabei vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 3.1.3.3). Die ebenfalls aufgeführten Lebensdauern für eine Monolage zeigen, daß eine Verfälschung durch Restgasadsorbate nicht stattfindet.

Tab. 3.2 Abtragsraten mit O_2^+ -Primärionen für GaN bei einigen typischen Sputterparametern. Die Kantenlänge bestimmt die abgerasterte quadratische Fläche.

Primärstrom (A)	Kantenlänge (μm)	Abtragsrate (nm / 1000s)	Monolagenlebensdauer (s)
$5 \cdot 10^{-9}$	250	12,5	20
$1 \cdot 10^{-8}$	250	25	10
$1 \cdot 10^{-8}$	500	6,3	40
$3 \cdot 10^{-8}$	500	75	3
$5 \cdot 10^{-8}$	250	125	2
$5 \cdot 10^{-8}$	1000	7,8	32
$1 \cdot 10^{-7}$	250	250	1
$1 \cdot 10^{-7}$	500	63	4
$1 \cdot 10^{-7}$	1000	15,8	16

3.1.3.3. Energieabhängigkeit

Zur Überprüfung, welchen Einfluß die Primärenergie auf die SIMS-Messungen hat, wurden Massenspektren mit 3 keV, 6 keV und 10 keV O_2^+ -Primärionen (gleiche Primärstromdichte) aufgenommen. Es zeigt sich, daß diese Variation der Primärenergie die Signalintensitäten und deren Verhältnisse nicht verändert.

Tiefenprofil-Messungen wurden mit 3 keV und 6 keV durchgeführt. Die Sputterrate und damit die Abtragsraten sind in beiden Fällen gleich. Die Werte der Tab. 3.2 können somit auch für Primärenergien unter 6 keV verwendet werden.

Niedrige Primärenergien können gewählt werden, um ioneninduzierte Mischungseffekte zu reduzieren (s. Kap. 2.2.2). Allerdings wird die Fokussierung des Primärstrahls bei geringerer Energie schlechter. Um negative Auswirkungen (unscharfe Kraterränder) auf die Tiefenauflösung zu vermeiden, sind große Flächen und kleine Meßfenster (s. Kap. 2.1.4) zu wählen, was längere Meßzeiten zu Folge hat, so daß je nach Aufgabe geeignete Kompromisse geschlossen werden müssen.

Als Energie für die Primärionen wurde bei den Messungen an *GaN* standardmäßig 6 keV gewählt.

3.1.3.4. Argon-Primärionen

Neben Sauerstoff kann bei der verwendeten Anlage auch Argon als Primärionenart eingesetzt werden. Die Messungen mit beiden Primärionensorten unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß bei der Verwendung von O_2^+ -Primärionen wegen des Sauerstoff-Matrixeffektes höhere absolute Intensitäten erzielt werden und daß sauerstoffhaltige Sekundärionen stärker vertreten sind.

Selbstverständlich ist die Verwendung von Argon für den quantitativen Nachweis von Sauerstoff unverzichtbar. Es konnte hingegen beim Einsatz von Ar^+ -Primärionen kein geeignetes Signal für den Siliziumnachweis identifiziert werden (s. Kap. 3.2.1), so daß hier Sauerstoff vorzuziehen ist. Diesbezüglich ist also die passende oder sind sogar beide Primärionenarten zu verwenden.

Abgesehen davon läßt sich Galliumnitrid mit beiden Primärionenarten untersuchen. Wegen der höheren absoluten Intensitäten bei der Verwendung von Sauerstoff kann man mit geringeren Primärstromstärken als bei Argon arbeiten, was eine bessere Tiefenauflösung ermöglicht. Bei größeren Stromstärken erreichen die Zählraten für das *Ga*-Signal zwar schon für O_2^+ -Primärströme von wenigen 10^{-8} A das zeitliche Auflösungsvermögen der Nachweiselektronik, es kann aber problemlos auf Ga_2 als Referenzsignal ausgewichen werden.

3.2. Bestimmung von RSF's für GaN

Zur Quantifizierung der Ergebnisse sind, wie in Kap. 2.2 erläutert, relative Sensitivitätsfaktoren für Galliumnitrid zu ermitteln. Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene experimentelle Methoden eingesetzt.

Besonderes Augenmerk ist bei Galliumnitrid auf die Elemente zu legen, die zur Dotierung gezielt eingebaut werden. Das sind Silizium zur n-Dotierung (Kap. 3.2.1) und Magnesium zur p-Dotierung (Kap. 3.2.2). Nicht minder wichtig sind Elemente, die zu einer unbeabsichtigten Untergrunddotierung führen können, z.B. Sauerstoff als Donator oder Kohlenstoff als Akzeptor. Die Bestimmung ihrer relativen Sensitivitätsfaktoren wird in Kap. 3.2.3 und Kap. 3.2.4 behandelt.

Die Berechnung von RSF-Werte mit dem Rechenschema, das in Abschnitt 2.2.1.3 beschrieben ist, führt nicht zu brauchbaren Empfindlichkeitsfaktoren. Für Quadrupol-Instrumente sind erhebliche Fehler möglich [Smi89], anhand des Mg-RSFs wurde das für die benutzte Anlage auch bestätigt (vgl. Kap. 3.2.2).

3.2.1. Silizium RSF

Der Nachweis von Silizium in *GaN* ist erheblich problematischer als der anderer Elemente, da die Hauptlinie von *Si* bei 28 amu stets von N_2 - und/oder *CO*-Komplexen überlagert ist. Da in den Proben auch Wasserstoff vorkommt und sich an die N_2 - und *CO*-Sekundärionen anlagert, kann auch nicht ohne weiteres auf das Isotop ^{29}Si ausgewichen werden, das zudem nur 5,1 % der Intensität von ^{28}Si hat. Entsprechendes gilt für das Isotop ^{30}Si (Überlagerung mit $(NH)_2$ - und/oder *NO*-Ionen; 3,4 % Intensität). Auch bei *Si*-haltigen Komplexen ist immer eine entsprechende Überlagerung vorhanden.

Die erste Aufgabe für den *Si*-Nachweis besteht also darin, ein anderes Signal zu finden, dessen Intensität dem *Si*-Gehalt zugeordnet werden kann. Da das nicht an einer einzelnen Probe möglich ist, wurde eine Serie von verschiedenen hoch siliziumdotierten *GaN*-Proben untersucht, die mit MBE hergestellt wurden. Die *Si*-Konzentrationen konnten aus der Korrelation zwischen *Si*-Gehalt und der eingestellten Temperatur der Effusionszelle, die zur Dotierung eingesetzt wurde, abgeschätzt werden.

Es zeigt sich bei Verwendung von Sauerstoff-Primärionen für das Signal bei 28 amu (positive Sekundärionen; N_2 , *Si*) kein Zusammenhang mit der Temperatur der Effusionszelle (Abb. 3.9). Für die Signale bei 60 amu bzw. 76 amu (negative Sekundärionen; *SiO*₂ bzw. *SiO*₃) ist eine Korrelation von Temperatur und Intensität erst oberhalb von 1000°C Effusionszellentemperatur erkennbar. Trotz Schwankungen korreliert das Verhältnis der Intensitäten bei den Massen 76 ($^{28}SiO_3$) und 12 (C) am besten mit Temperatur der *Si*-Effusionszelle.

Für Argon-Primärionen konnte gar keine zufriedenstellende Korrelation gefunden werden.

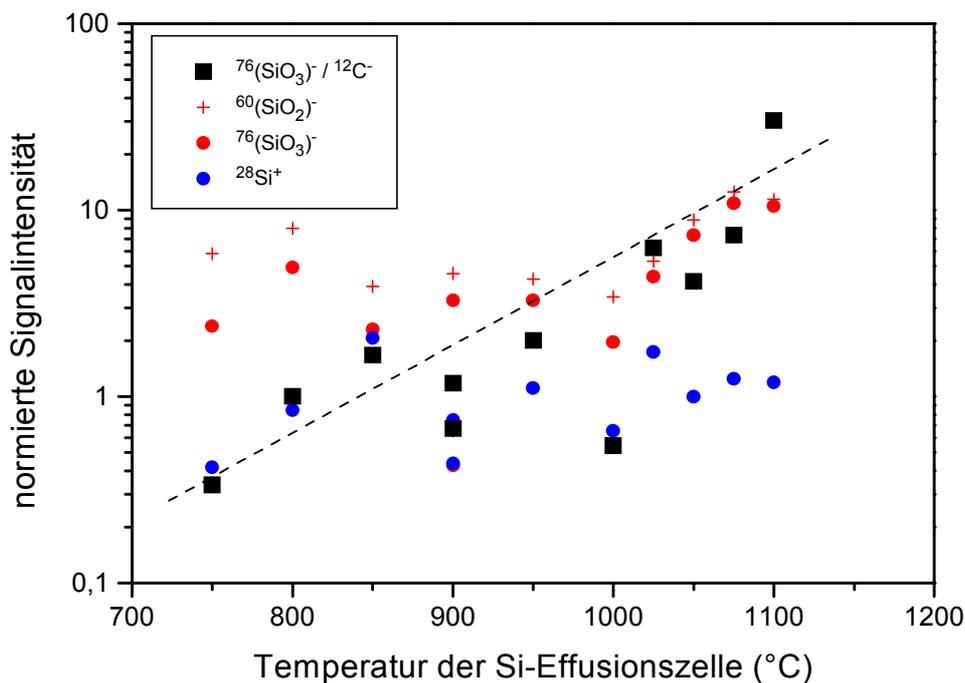


Abb. 3.9 Vergleich verschiedener Signalintensitäten als Funktion der Temperatur der Si-Effusionszelle beim Schichtwachstum. Alle Intensitäten sind auf die Intensität der Matrixreferenz normiert, um Primärstromeinflüsse auszuschalten.

Daß gerade dieses Verhältnis den *Si*-Gehalt widerspiegeln soll ist folgendermaßen zu erklären: Wie erwähnt liegt die Schwierigkeit beim *Si*-Nachweis in den Masseninterferenzen mit Komplexen, die Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten. Die Bildungswahrscheinlichkeit für Komplexionen nimmt überlinear mit der Anzahl der beteiligten Atome ab [Wuc97]. Bei Masse 76 bestehen die Ionen, die möglicherweise zu Überlagerungen führen, aus mindestens 5 Atomen im Vergleich zu 4 Atomen bei SiO_3 . Deshalb ist der Signalanteil, der nicht zu Silizium gehört, bei diesen großen Komplexen geringer als bei kleineren z.B. SiO_2 . Das gilt zwar noch mehr für die Überlagerung von $^{29}\text{SiO}_3$, jedoch liegen hier die Intensitäten bereits sehr nahe am Rauschuntergrund. Um den Einfluß der Masseninterferenz zu berücksichtigen, wird die Signalintensität auf die der C^- -Ionen als Repräsentant der Verunreinigung bezogen. Für Stickstoff (Matrix) und Sauerstoff (Primärionen) kann die Konzentration und somit der Beitrag zum Signal als konstant angesehen werden, so daß keine direkte Berücksichtigung notwendig ist.

Anhand des gewählten Verhältnisses wurde an einer Referenzprobe mit bekannter Siliziumkonzentration ein RSF-Wert für den *Si*-Nachweis in *GaN* mit Sauerstoff-Primärionen bestimmt. Der Wert liegt bei $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Als Test, ob dieser RSF-Wert plausible *Si*-Konzentrationen ergibt, wurde der Siliziumgehalt der oben untersuchten Probenserie bestimmt und mit der Zahl der Ladungsträger [As99] verglichen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.10 dargestellt und zeigt für die zur Verfügung stehenden Werte der Ladungsträgerkonzentration eine gute Übereinstimmung.

Für den *GaN*-Wafer, dessen Massenspektren in Abschnitt 3.1.3.1 gezeigt sind, ergibt sich eine *Si*-Konzentration von $2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Herstellerangabe ist $c(\text{Si}) = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Abweichungen um einen Faktor 2 ist für die gegebenen Umstände als klein zu beurteilen.

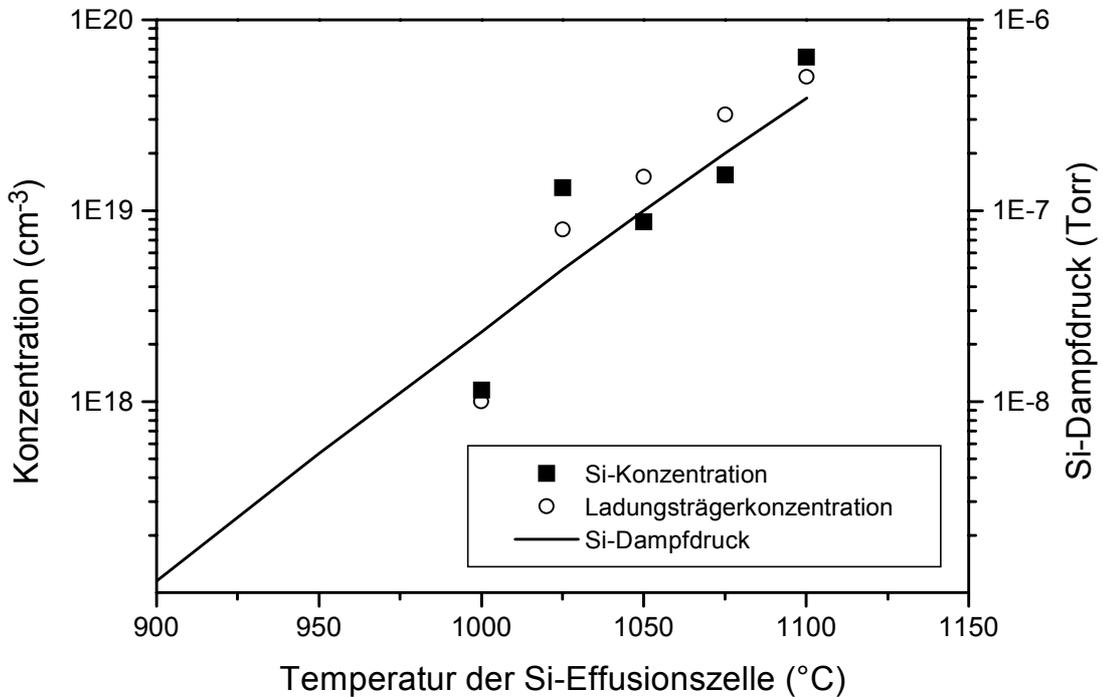


Abb. 3.10 Vergleich von *Si*-Konzentration und Ladungsträgerkonzentration bei verschiedenen Temperaturen der *Si*-Effusionszelle.

Es darf nicht vergessen werden, daß der genaue *Si*-Gehalt der Probenserie nicht bekannt ist. An einer Serie mit bekannten Siliziumkonzentrationen sollte der RSF überprüft werden. Zur Zeit stellt das oben erwähnte Verhältnis von $^{28}\text{SiO}_3^-$ zu C^- die beste Wahl für die quantitative *Si*-Bestimmung dar.

3.2.2. Magnesium RSF

Für Magnesium stand eine ionenimplantierte *GaN*-Probe zur Verfügung (Implantationsbedingungen: Energie 180 keV, Fluenz $2 \cdot 10^{14} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$, implantiert $1,97 \cdot 10^{14} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$, maximale *Mg*-Konzentration $1,02 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Die berechnete und die gemessene Tiefenverteilung ist in Abb. 3.11 gezeigt. Der RSF-Wert für *Mg* in *GaN* wurde auf zwei Arten bestimmt. Zum einen anhand der Werte bei der maximalen *Mg*-Konzentration, zum anderen auch unter Berücksichtigung der über das gesamte Profil integrierten Intensität. Als Matrix Referenz diente jeweils das Ga_2^+ -Signal. Die Werte stimmen trotz der ioneninduzierten Verbreiterung der experimentell bestimmten Tiefenverteilung auf 1 % genau überein. Der sich ergebende Mittelwert für den RSF beträgt $4,79 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

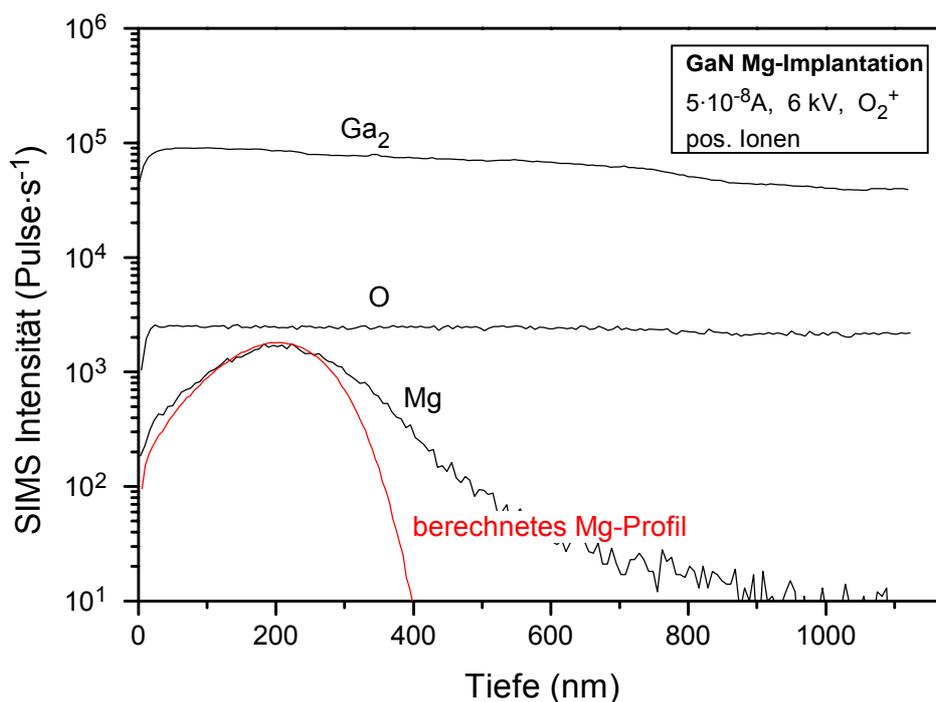


Abb. 3.11 Tiefenprofilmessung an GaN-Schicht mit Mg-Ionenimplantation. Die berechnete Tiefenverteilung (rot) ist zum Vergleich dargestellt.

Die Berechnung des RSF's für Magnesium in *GaN* nach dem in Abschnitt 2.2.1.3 vorgestellten Schema ergibt einen Wert von $8,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Die Abweichung beträgt über 2 Größenordnungen! Damit ist deutlich, daß die nach [Smi89] möglichen RSF-Abweichungen, die ihren Grund in der nicht identisch möglichen Abstimmung von Quadrupolinstrumenten haben, eine Anwendung der berechneten Werte nicht zulassen.

3.2.3. Sauerstoff RSF

Für die Bestimmung des RSF's für Sauerstoff stand ebenfalls eine *GaN*-Probe mit Ionenimplantation (Implantationsbedingungen: Energie 160 keV, Fluenz $9,6 \cdot 10^{14} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$, implantiert $9,47 \cdot 10^{14} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$, maximale Konzentration $5,88 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) zur Verfügung. Die SIMS-Tiefenprofilmessung erfolgte mit Argon-Primärionen und ist zusammen mit dem berechneten Verlauf in Abb. 3.12 gezeigt.

Zunächst fällt auf, daß das Sauerstoffsignal die berechnete Verteilung in keiner Weise wiedergibt, lediglich die *GaO*-Ionen zeigen einen ähnlichen Konzentrationsverlauf. Aber auch unter Berücksichtigung einer Ioneninduzierten Verbreiterung des Sauerstoffprofils zeigen sich hier deutliche Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Verlauf.

Es wird ein erheblicher „Untergrund“ an Sauerstoff nachgewiesen, der entweder aus der Probe oder aus einer Verunreinigung des Primärionenstrahls stammen kann.

Die RSF-Bestimmung erfolgte hier lediglich anhand der Maximalkonzentration in 230 nm Tiefe, wobei ein der Untergrundintensität entsprechendes GaO/Ga^- -Verhältnis (je ^{69}Ga , 500 nm Tiefe) berücksichtigt wurde. Es ergibt sich ein RSF von $9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

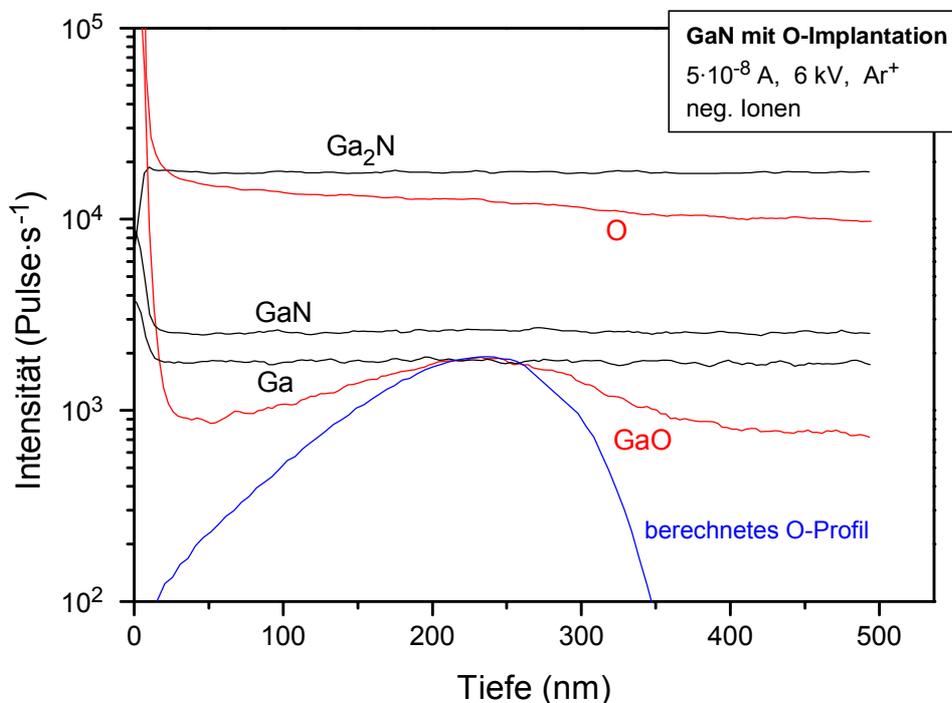


Abb. 3.12 Tiefenprofilmessung an GaN-Schicht mit O-Ionenimplantation.

3.2.4. RSF-Werte aus SIMS Vergleichsmessungen mit Cs^+

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung von Empfindlichkeitsfaktoren ergab sich aus einem Vergleich von SIMS-Analysen mit Cs^+ -Primärionen¹ mit eigenen Messungen an derselben Probe (Abb. 3.13).

In der Abbildung sind die Signale ausgewählt, die den Konzentrationsverlauf am besten widerspiegeln und relativ zur Ga^- -Referenz dargestellt. Wenngleich die Tiefenverteilungen nicht exakt übereinstimmen, so erkennt man doch die prinzipielle Übereinstimmung im Verlauf der Signale in der Messung mit Argon wieder :

- Sauerstoff steigt zum Substrat hin langsam an.
- Kohlenstoff fällt zum Substrat hin um eine Größenordnung ab.
- Chlor ist nahe der Oberfläche sehr stark konzentriert, nimmt dann drastisch ab steigt zum Substrat hin wieder an.

¹ Fa. PROBION ANALYSIS S.A.R.L., Frankreich

- Wasserstoff zeigt die stärksten Schwankungen, dagegen keine generellen Konzentrationsänderung in der Tiefe. Hier ist die deutlichste Abweichung zwischen beiden Messungen zu erkennen: Die Untersuchung mit Cäsium ergibt eine deutlich geringere Wasserstoffkonzentration in den obersten 500 nm der Schicht, die mit Argon nicht gefunden wurde. Vermutlich liegt die Ursache dafür in einer Ungleichverteilung des Wasserstoffs. Die Cs^+ -Messung wurde mit nur einem 16-tel der Fläche der Ar^+ -Untersuchung durchgeführt und traf zufällig eine Stelle mit geringer Wasserstoffkonzentration im Oberflächenbereich. Für eine inhomogene Wasserstoffverteilung sprechen auch die Intensitätsschwankungen.

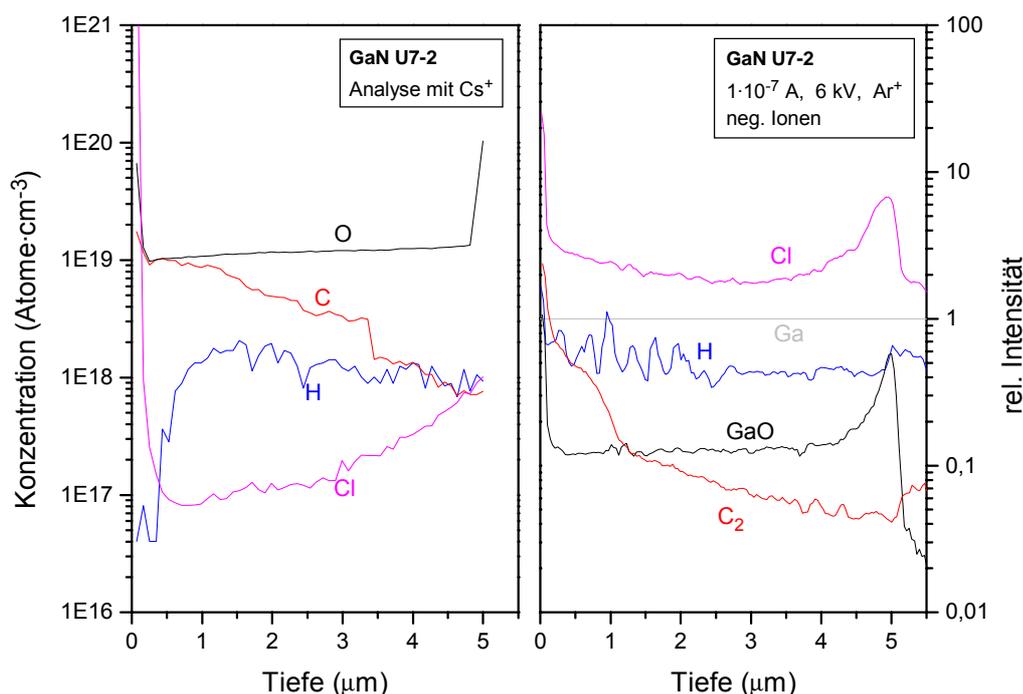


Abb. 3.13 Vergleich von SIMS-Tiefenprofilanalysen mit Cs^+ - und Ar^+ -Primärionen. Die Intensitäten der Messung mit Argon sind auf Ga^- normiert.

Die Anpassung der Signalverhältnisse (bei Ar^+ Messung) an die Konzentrationen (aus Cs^+ -Messung) ergibt RSF-Werte für die vier Elemente. Für den Sauerstoff-RSF von $9,7 \cdot 10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$ beträgt die Abweichung zu dem anhand der Ionenimplantation ermittelten Wert lediglich 5%. Die übrigen RSF's sind in Tab. 3.4 angegeben.

Die Tatsache, daß bei völlig unterschiedlichen Proben der gleiche Empfindlichkeitsfaktor für Sauerstoff bestimmt wird, deutet darauf hin, daß das Untergrundsignal (s. Abb. 3.12) probenspezifisch für die ionenimplantierte Probe ist.

3.2.5. RSF-Wertetabellen für GaN

Anhand der in den vorhergehenden Kapitel beschriebenen Messungen ergeben sich die in Tab. 3.3 zusammengefaßten RSF-Werte für GaN für die Anlage des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen. In der Literatur werden relative Sensitivitätsfaktoren in der Regel elementbezogen angegeben (vgl. Kap. 2.2.1). Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind signalbezogen. Das erleichtert die Anwendung der Werte für zukünftige Auswertungen, da vermutlich dieselben Signale für quantitative Analysen verwendet werden, die auch zur Bestimmung der RSF's herangezogen wurden. Eine Umrechnung kann analog zu Gl. 2.5 erfolgen, um Isotopenverteilungen zu berücksichtigen. Die verwendeten Signale und die jeweilige Matrixreferenz sind in der Tabelle angegeben.

Anhand der Intensität des typischen Rauschuntergrundes und der maximalen noch praktikablen Primärströme lassen sich untere Nachweisgrenzen abschätzen, die ebenfalls aufgeführt sind.

Eine Umrechnung der RSF's für andere Referenz-Signale oder andere Sputterbedingungen kann durch Vergleich von Massenspektren an identischen Proben erfolgen.

Tab. 3.3 GaN RSF-Werte für 6 kV Sauerstoff Primärionen.

Element	Signal	Matrixreferenz	RSF (cm ⁻³)	Nachweisgrenze (cm ⁻³)
Mg	²⁴ Mg ⁺	¹⁴⁰ (Ga ₂) ⁺	4,8·10 ²⁰	≈2·10 ¹⁵
Si	²⁸ SiO ₃ ⁻ / ¹² C ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	2,1·10 ¹⁸	≈1·10 ¹⁸
H	¹ H ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	2,2·10 ¹⁹	≈3·10 ¹⁷
C	²⁴ (C ₂) ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	8,7·10 ¹⁹	≈1·10 ¹⁸
Cl	³⁵ Cl ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	6,8·10 ¹⁶	≈2·10 ¹⁵

Tab. 3.4 GaN RSF-Werte für 6 kV Argon Primärionen.

Element	Signal	Matrixreferenz	RSF (cm ⁻³)	Nachweisgrenze (cm ⁻³)
H	¹ H ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	2,7·10 ¹⁸	≈3·10 ¹⁶
C	²⁴ (C ₂) ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	2,7·10 ¹⁹	≈3·10 ¹⁷
O	⁸⁷ (GaO) ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	9,5·10 ¹⁹	≈3·10 ¹⁸
Cl	³⁵ Cl ⁻	⁷⁹ Ga ⁻	1,3·10 ¹⁷	≈2·10 ¹⁵

Der Konzentrationsbereich, in dem die RSF's anwendbar sind, ist wegen der Matrixeffekte bei SIMS auf die für Verunreinigungen und Dotierungen üblichen Werte bis etwa 1·10²⁰ cm⁻³ beschränkt.

Für Elemente, die in größeren Anteilen in GaN-Schichten vorkommen, sind dann Kalibrierkurven für die ausgewählten Verhältnisse und Meßbedingungen zu bestimmen. Aus den später in Kap. 3.3.2 vorgestellten Messungen erbeben sich solche Kurven (Abb. 3.26) für die quantitative Bestimmung von Indium in InGaN.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der in den vorhergehenden beiden Kapiteln beschriebenen Vorbereitungen kann die Methode der Sekundärionenmassenspektrometrie eingesetzt werden, um das Verständnis von Herstellungsprozessen und Schichteigenschaften zu verbessern. An ausgewählten Beispielen wird demonstriert, wie mit der Methode das epitaktische Wachstum analysiert und die Methode in der aktuellen Forschung an *GaN* eingesetzt wird.

Die hier gezeigten Beispiele decken dabei die typischen Einsatzgebiete von SIMS ab: Quantitative Analysen werden anhand der Magnesiumdotierung von *GaN* in Kap. 3.3.1 vorgestellt und in Kap. 3.3.2 stehen Tiefenprofilmessungen an Mehrschichtsystemen im Vordergrund.

3.3.1. Mg-Dotierung

Zur p-Dotierung von Galliumnitrid wird überwiegend Magnesium, das auf *Ga*-Plätzen im Gitter eingebaut wird, verwendet. Seine Akzeptor-Bindungsenergie liegt mit 260 meV unter der von anderen Akzeptoren wie z.B. Zink, so daß für die Realisierung von Bauelementen ausreichende Löcherkonzentrationen¹ bis etwa $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden [Ama89].

Während die n-Dotierung mit Silizium weitgehend verstanden ist und technologisch beherrscht wird, verursacht die *Mg*-Dotierung immer wieder Probleme und wirft Fragen auf. Da die einzelnen Fragestellungen oft auch abhängig von der Herstellung und der Substratart sind, müssen sie für jedes System gesondert bearbeitet werden. Im folgenden wird vorgeführt, wie am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen einige problematische Aspekte mit der Hilfe von SIMS-Untersuchungen beleuchtet werden konnten.

Es werden hier für quantitative Analysen nur die Ergebnisse gezeigt. Die Bestimmung erfolgte immer aus Massenspektren unter der Anwendung des RSF's aus Tab. 3.3. Es wurden dazu die entsprechenden Meßbedingungen eingehalten. Die Massenspektren unterscheiden sich nur in den einzelnen Signalintensitäten von den in Abschnitt 3.1.3.1 gezeigten Musterspektren. Sie werden deshalb hier nicht gesondert gezeigt.

3.3.1.1. Einbau und Homogenität von Magnesium in c-GaN

Kubisches *GaN* (*c-GaN*) kann in bezug auf die elektrischen und optischen Eigenschaften in einer mit hexagonalem *GaN* vergleichbaren Qualität auf *GaAs*-Substraten hergestellt werden, bietet also eine Alternative für optoelektronische Bauelemente im blauen Spektralbereich [Sch96].

¹ In dieser Arbeit wird der Begriff *Loch* nur im Sinne von *Defektelektron* bei Halbleitern gebraucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Magnesium p-dotierte *c-GaN* Schichten aus MBE Herstellung untersucht. Die Dotierung erfolgte über eine Effusionszelle, deren Temperatur zur Einstellung des Magnesiumangebots beim Wachstum variiert wurde. Die SIMS-Messungen umfassen sowohl quantitative Konzentrationsbestimmungen als auch Tiefenprofilanalysen.

In Abb. 3.14 ist ein für alle Proben typisches Tiefenprofil der *c-GaN* Schichten dargestellt. Es zeigt sich eine markante Konzentrationserhöhung für *Mg* am Übergang zum Substrat und ein leicht ansteigender *Mg*-Gehalt in den oberen 200 nm der Schicht.

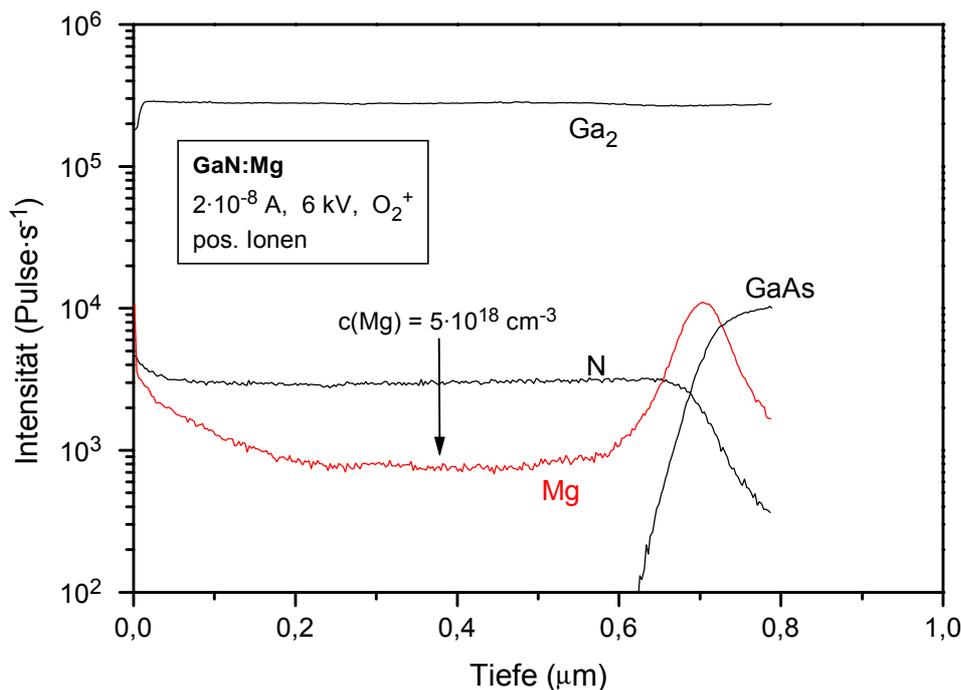


Abb. 3.14 Tiefenprofil einer mit Magnesium dotierten *c-GaN* Schicht auf *GaAs* mit Ansammlung von *Mg* am Interface und Konzentrationserhöhung im oberen Schichtbereich.

Für die *Mg*-Ansammlung am Übergang zum Substrat können zwei Erklärungen herangezogen werden. Zum einen die Diffusion von Magnesium zum *GaAs*-Substrat, zum anderen eine erhöhte *Mg*-Anlagerung an strukturellen Defekten, die am Interface wegen der Gitterfehlanspassung stärker konzentriert sind. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an hexagonalem *GaN* gemacht [Ber98]. Der Anstieg der Konzentration von *Mg* zur Oberfläche hin ist ein Hinweis auf Segregation.

In der mittleren Zone der Schicht findet man eine homogene Tiefenverteilung. In diesem Bereich wurde der *Mg*-Gehalt der Proben mit SIMS ermittelt. Die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen der Magnesiumeffusionszelle sind zusammen mit den in Hall-Effekt Messungen bestimmten Löcherkonzentrationen in Abb. 3.15 gezeigt. Statt der Temperaturen ist in der Darstellung der sog. BEP („beam equivalent pressure“) aufgetragen, ein Maß für den Magnesium-Fluß zur Probe im MBE-Rezipienten. Der BEP wächst monoton mit der Temperatur und wird während des Herstellungsprozesses gemessen [As98].

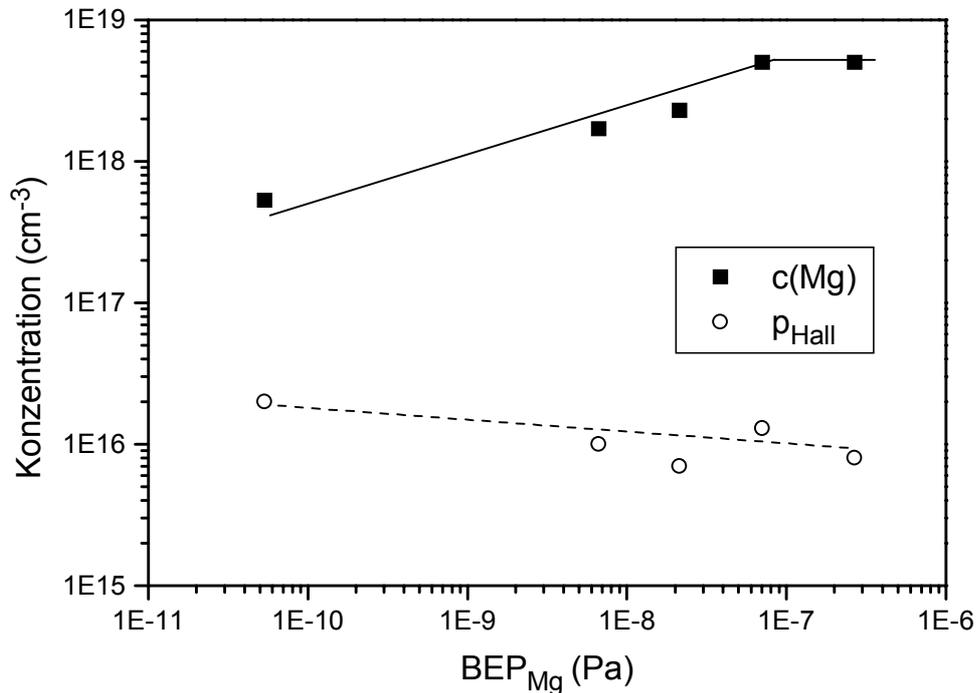


Abb. 3.15 Zusammenhang von Magnesiumkonzentration $c(Mg)$ und Löcherkonzentration aus Hall-Effekt-Messungen p_{Hall} in c-GaN-Schichten mit dem Mg-Angebot beim Wachstum (BEP).

Obwohl die Variation des *Mg*-Angebots 4 Größenordnungen umfaßt, verändert sich der Magnesium-Gehalt nur um etwa eine Größenordnung und scheint bei ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zu sättigen. Es sei auch erwähnt, daß die *Mg*-Konzentrationen deutlich hinter einem Einbau mit Haftkoeffizient 1 zurückbleiben. Diese weitgehende Angebotsunabhängigkeit zeigt, daß Magnesium nur von Oberflächenplätzen mit bestimmter Konfiguration ins *GaN*-Gitter eingebaut wird. Deren Besetzung sättigt bereits bei geringem *Mg*-Fluß. Auch dieses Verhalten findet sich beim Wachstum von hexagonalem Galliumnitrid mit MBE [Guh97]. Dort wird auch gezeigt, daß die erreichbare *Mg*-Konzentration von der Substrattemperatur abhängt. Diese wurde bei den hier untersuchten Proben nicht variiert.

Für die untersuchten Schichten zeigt sich keine Zunahme der Konzentration an Löchern mit dem Magnesiumgehalt, in Abb. 3.15 ist eher ein gegenläufiger Trend zu erkennen. Das bedeutet, daß mit der *Mg*-Dotierung auch kompensierende Donatoren entstehen müssen. Nach theoretischen Berechnungen kann Magnesium verschiedene tiefe Donatoren in p-leitendem *GaN* bilden: *Mg* auf einem Zwischengitterplatz, *Mg* auf einem Stickstoffplatz, *Mg*-Stickstofflücken-Komplexe [As99]. Nachdem der Einbau auf Galliumplätzen limitiert ist, zeigt das Auftreten der Segregation in Abb. 3.14, daß solch ein Einbau auf Nicht-Galliumplätzen möglich ist und stattfindet. Gestützt wird die Interpretation zusätzlich durch PL-Messungen¹ [As99]. Der *Mg*-Einbau führt zum Auftreten von verschiedenen Lumineszenzlinien: Donator-Akzeptor-Rekombination (bei 3,04 eV), Band-Akzeptorübergänge (bei

¹ PL : Photolumineszenz

3,07 eV) und ein breites, blaues Lumineszenzband um 2,8 eV, das Übergängen von tiefen Donatoren zugeordnet werden kann [As99]. Die Intensität der PL-Signale der ersten beiden, dem Akzeptor zuzuordnenden Übergänge, sättigt bei denselben *Mg*-Flüssen wie die *Mg*-Konzentration in der Schichtmitte. Dagegen nimmt die Lumineszenzintensität des blauen Bandes mit zunehmendem *Mg*-Angebot stetig zu. Das zeigt, daß dieses PL-Signal einem an Magnesium gekoppelten Donator zuzuordnen ist. Diese Donatoren können für die Selbstkompensation verantwortlich gemacht werden (s. auch [As99]).

Auch hier findet sich in der Literatur eine Entsprechung bei hexagonalem *GaN*, bei dem das blaue Lumineszenzband dem Komplex aus *Mg* und einer Stickstoffleerstelle zugeschrieben wird [Kau98].

3.3.1.2. Löcherkonzentration in GaN aus MOVPE-Herstellung

Wie in Kap. 3.1.2 erwähnt, ist eine der für Bauelementfertigung verwendeten Herstellungsmethoden für *GaN* die Gasphasenepitaxie mit metallorganischen Vorstufen (MOVPE). Durch *Mg*-Dotierung kann die für Anwendungen notwendige Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden. Aber auch hier treten Selbstkompensationseffekte auf, wie der in Abb. 3.16 gezeigte Zusammenhang von Löcherkonzentration und Magnesiumgehalt zeigt.

Die Messungen wurden an einer Serie von unterschiedlich stark *Mg*-dotierten *GaN* Schichten, die mit MOVPE gewachsen wurden, durchgeführt. Beim Wachstum mit MOVPE sind die *Mg*-Akzeptoren zunächst durch den bei der Methode immer präsenten Wasserstoff passiviert, so daß die Herstellung einen Schritt zur Aktivierung (Temperung, Elektronenbestrahlung) beinhaltet [Nak92]. Die Konzentrationsbestimmung mit SIMS erfolgt in der Schichtmitte. Mit Hall-Effekt Messungen wurden die Löcherkonzentrationen für Raumtemperatur bestimmt.

Bis zu *Mg*-Konzentrationen von ca. $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ steigt die Löcherkonzentration bis etwa $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an. Bei noch höheren Magnesiumgehalten in den *GaN*-Schichten nimmt die Dichte der Defektelektronen wieder ab. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen stimmen mit den in der Literatur angegebenen Zusammenhängen überein [Obl99].

Das Auftreten einer maximal erreichbaren Löcherkonzentration kann wie im vorhergehenden Abschnitt 3.3.1.1 mit der Erzeugung von kompensierenden Donatoren durch den *Mg*-Einbau erklärt werden. Dementsprechend tritt bei *Mg*-dotierten Schichten in den PL-Spektren ein Lumineszenzband auf, das durch Magnesium erzeugten tiefen Donatoren zuzuordnen ist, vermutlich Komplexen aus *Mg* und Stickstoffleerstellen [Obl99].

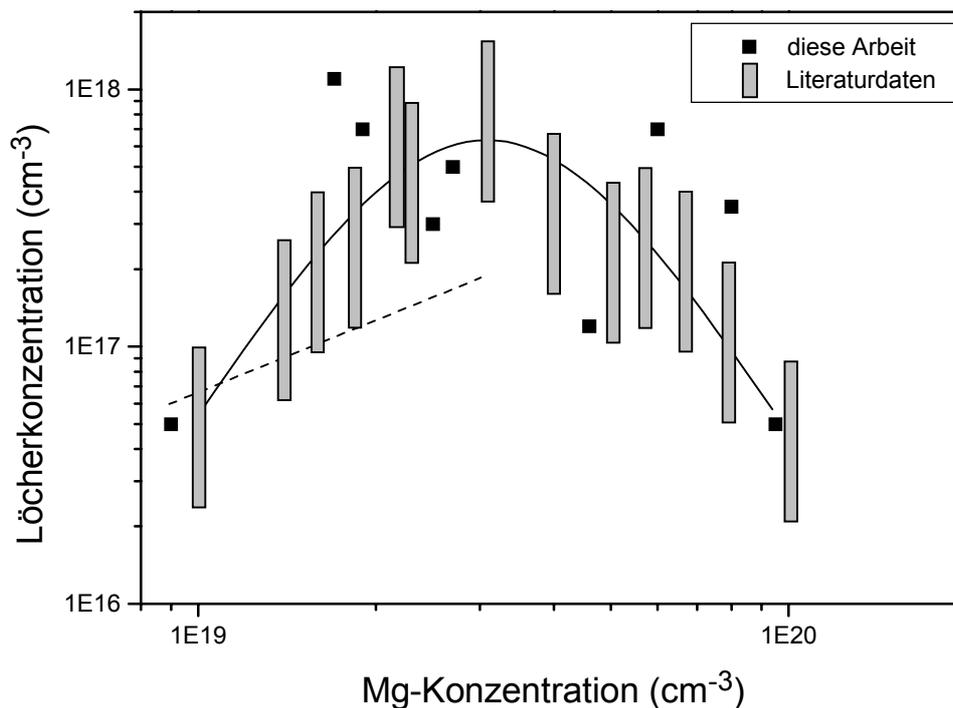


Abb. 3.16 Löcherkonzentration in GaN als Funktion des Mg-Gehaltes, Werte aus dieser Arbeit und [Obi99]. Die gestrichelte Linie entspricht der gemäß thermischer Aktivierung erwarteten Löcherkonzentration.

Daß die Löcherkonzentration so deutlich hinter der *Mg*-Konzentration zurückbleibt, kann verschiedene Ursachen haben. Wie erwähnt, fungieren nicht alle eingebauten *Mg*-Atome als Akzeptoren, von denen wiederum einige noch chemisch passiviert sein können. Und nicht zuletzt bewirkt die große thermische Aktivierungsenergie von rund 260 meV, daß nicht alle eingebauten *Mg*-Akzeptoren aktiviert sind.

Eine Frage, die in diesem Zusammenhang Gegenstand aktueller Forschung ist, ist der Verlauf des Anstiegs der Löcherkonzentration bis zum *Mg*-Gehalt von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die temperaturabhängige Aktivierung der Akzeptoren gemäß der Fermistatistik führt zu kleineren als den gemessenen Werten für die Dichte der Löcher (gestrichelte Linie in Abb. 3.16). Eine unbeabsichtigte Untergrunddotierung mit Donatoren könnte eine Erklärung für den starken, beobachteten Anstieg sein. Nachdem Sauerstoff einer der aussichtsreichsten Kandidaten für residuäre n-Dotierung ist [Top97,MeyiV], wurden einige der Proben mit SIMS auf ihren Sauerstoffgehalt hin untersucht. Dabei wurden Sauerstoffkonzentrationen im Bereich um $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gefunden, was durchaus zur Erklärung der beobachteten Zusammenhänge ausreicht. Unterschiedlich starke residuäre n-Dotierungen können auch für die großen Schwankungen der Werte in Abb. 3.16 verantwortlich sein.

Eine weitere, interessante Analysemöglichkeit mit SIMS bieten Images. Bei den hier untersuchten *Mg*-dotierten *GaN*-Schichten wurde teilweise eine lateral inhomogene Verteilung des Magnesiums gefunden, wie Abb. 3.17 zeigt. Es handelt sich dabei nicht um eine magnesiumhaltige Oberflächenverunreinigung und auch nicht um inkorporierte oder

angelagerte Staubpartikel. Das zeigt sich dadurch, daß die Inhomogenität auch noch in größerer Tiefe besteht und daß sie nicht mit einer entsprechenden Ungleichverteilung des Aluminiums einhergeht, das immer in Staubkörnern zu finden ist. Derzeit laufen ortsaufgelöste Untersuchungen der Proben mit anderen Verfahren (PL, Kathodolumineszenz). Aus übereinstimmenden lateralen Verteilungen ließen sich wertvolle Informationen über die Materialeigenschaften gewinnen. Hier zeigt sich ein Anwendungsgebiet von SIMS, das wegen der steigenden Zahl der ortsaufauflösenden Analysetechniken in Zukunft noch an Bedeutung gewinnen wird.

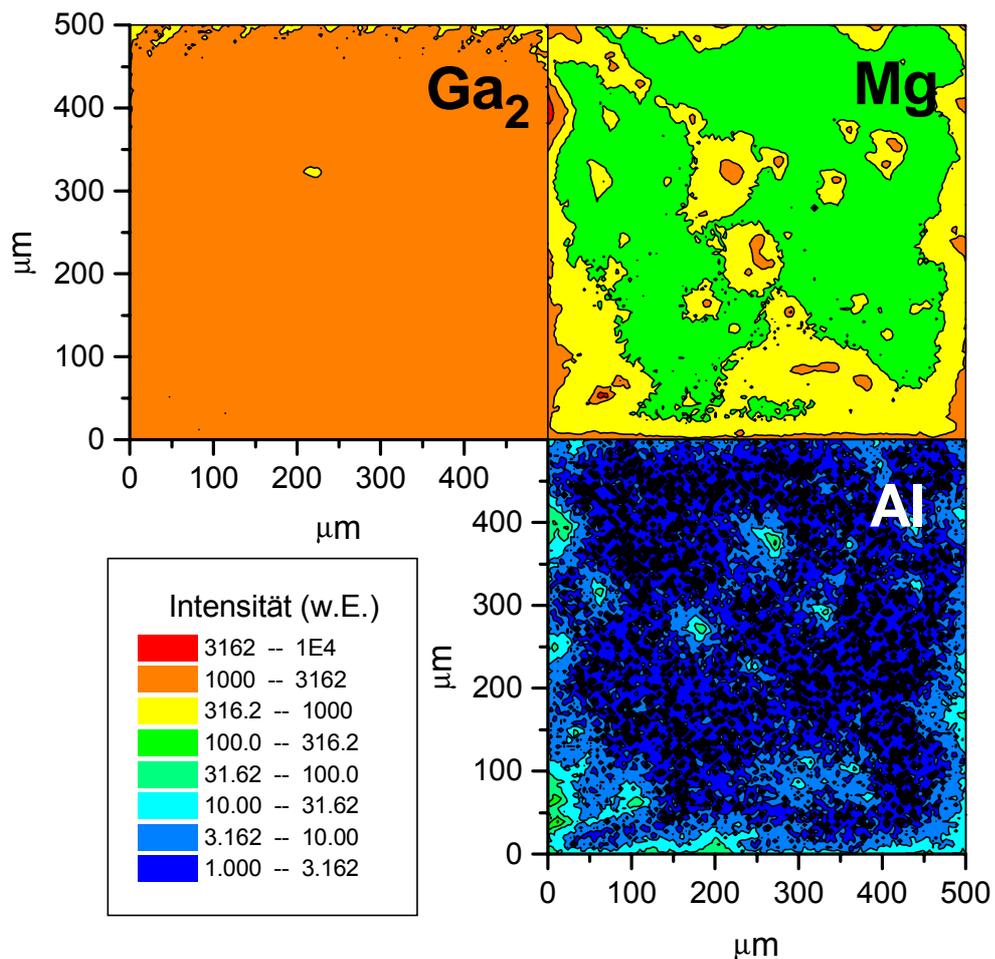


Abb. 3.17 SIMS Image der lateralen Verteilung von Mg und Al in MOVPE-GaN. Es liegt keine Kopplung von Mg und Al vor, wodurch Staubkörner als Mg-Quelle auszuschließen sind.

3.3.1.3. Mikroskopische Struktur des Mg-Akzeptors in GaN

Nicht zuletzt wegen der technologischen Bedeutung und der Schwierigkeiten durch Selbstkompensation besteht großes Interesse an der detaillierten Erforschung der mikroskopischen Struktur des *Mg*-Akzeptors in *GaN*.

Magnesium soll zur Dotierung auf Galliumplätzen in das Kristallgitter eingebaut werden. Der Kovalenzradius und der Ionenradius von *Mg* sind größer als der von *Ga*, der Einbau sollte also, eine Vergrößerung der Gitterkonstanten bewirken. Entsprechende experimentelle Daten finden sich in der Literatur für Dotierungen von *GaN* mit Magnesium ($c(\text{Mg}) \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, MBE-Schichten auf Saphir, [Sud98]) oder den ebenfalls größeren Zink-Atomen ($c(\text{Zn}) \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Gasphasenepitaxie auf Saphir, [Lag79]).

Daher überrascht, daß bei MOVPE-Schichten, die im Konzentrationsbereich von wenigen 10^{19} cm^{-3} *Mg*-dotiert sind, zunächst eine Abnahme der *c*-Gitterkonstanten gefunden wird, wie in Abb. 3.18 dargestellt.

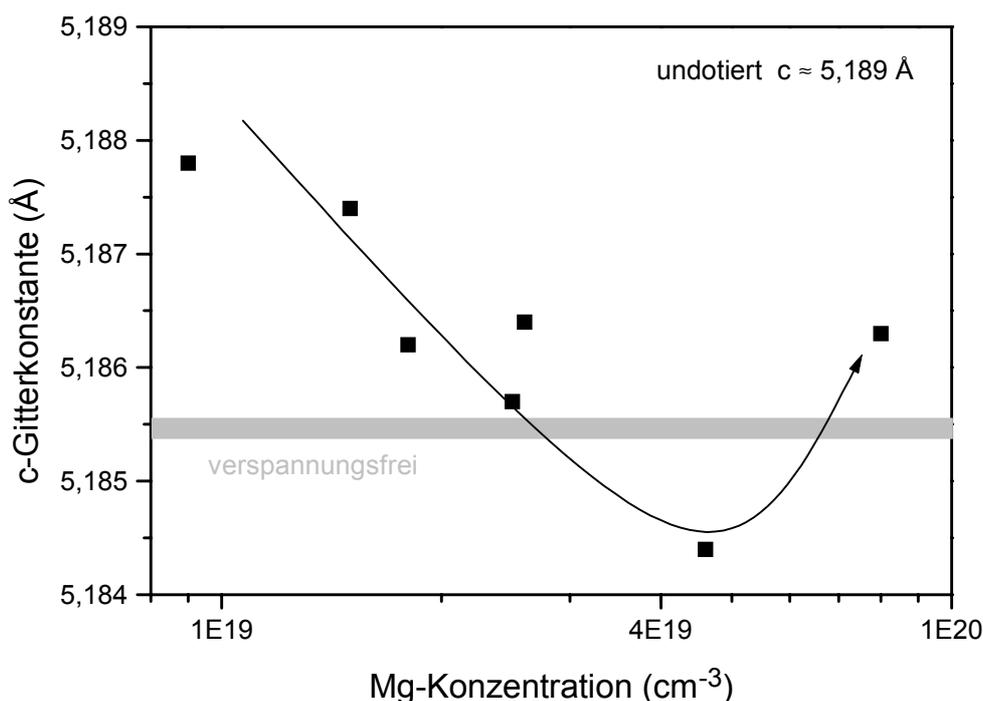


Abb. 3.18 *c*-Gitterkonstanten von *Mg*-dotiertem *GaN* in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration bei MOVPE-Schichten.

Um die Werte in Abb. 3.18 zu verstehen, muß man die Auswirkungen von Verspannungen in *GaN* betrachten. Durch die Verspannung des Materials kommt es zu Verzerrungen des Kristallgitters, die durch ϵ_a und ϵ_c beschrieben werden:

$$\epsilon_a = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad \epsilon_c = \frac{c - c_0}{c_0}$$

a und c sind die Gitterkonstanten im verzerrten Zustand, a_0 und c_0 die entsprechenden Größen beim stöchiometrischen, defektfreien Einkristall (vgl. Tab. 3.1). Entscheidend ist, daß die GaN -Schichten bei kleinen Verspannungen¹ biaxial verzerrt sind. Sie haben ein negatives Verhältnis ϵ_c/ϵ_a von $-0,6 \pm 0,2$ für die Verzerrung aufgrund der biaxialen Verspannung [Kis96]. Damit wird auch sofort verständlich, daß die kompressive Verspannung des GaN auf Saphirsubstraten in der Ebene senkrecht zur c -Achse zu einer Vergrößerung der c -Gitterkonstanten führt, wie es für MBE-Schichten gefunden wurde ($c \approx 5,190 \text{ \AA}$, [Sud98]) und sich ähnlich auch bei den MOVPE-Schichten aus Abb. 3.18 andeutet.

Der Einbau von Mg -Atomen auf Ga -Plätzen wirkt der kompressiven Verspannung entgegen. Die a -Gitterkonstante wird größer und, da $\epsilon_c/\epsilon_a < 0$, wird c kleiner. Mit steigender Mg -Konzentration ändert sich auch das Verhältnis ϵ_c/ϵ_a und nimmt positive Werte an [Kis96]. Dann erhält man in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen eine Vergrößerung der c -Gitterkonstanten mit zunehmender Mg -Dotierung. Der prinzipielle Verlauf in Abb. 3.18 kann so erklärt werden.

Nach [Sud98] kann der Anstieg der c -Gitterkonstanten bei höheren Mg -Konzentrationen nicht allein durch die unterschiedliche Größe erklärt werden. Die Gitterkonstanten werden auch von der Stöchiometrie, d.h. dem $Ga : N$ Verhältnis und den sich ergebenden intrinsischen Defekten, entscheidend mitbestimmt, allerdings in einer komplexen Art und Weise [Sud98]. Der Einbau von Mg ändert die Lage des Fermi-Niveaus in GaN und damit auch die Bildungsenergie für Gitterfehler. Über diesen „Kanal“ kann Magnesium zu den beobachteten Änderungen der Gitterkonstanten führen.

Hier zeigt sich wieder, wie schon bei der Diskussion der Ladungsträgerdichten in Abschnitt 3.3.1.2, eine Verbindung von Mg -Dotierung und intrinsischen Defekten. Ob allerdings jeweils eine Stickstoff-Leerstelle der begleitende Defekt ist, muß zur Zeit noch Spekulation bleiben.

Bei einer biaxialen Verzerrung des GaN -Kristallgitters ist Mg unsymmetrisch in einem Stickstoff-Tetraeder positioniert. Der Mg -Akzeptor zeigt dementsprechend parallel und senkrecht zur kristallographischen c -Achse unterschiedliche g -Faktoren, g_{\parallel} und g_{\perp} (Anisotropie), die die Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld beschreiben. Die Werte in der Literatur, eine Zusammenstellung findet sich in [Mey99], variieren allerdings beträchtlich, für g_{\parallel} von 2,02 bis 2,08 und für g_{\perp} von 1,99 bis 2,05. Nach den obigen Ausführungen liegt es nun nahe, diese Schwankungen auf unterschiedlich starke Verspannungen der Schichten zurückzuführen. Bei steigender Verspannung, begleitet von der Verzerrung des Gitters, steigt die Asymmetrie des Kristallfelds, das das Mg -Atom „spürt“, und die Anisotropie der g -Faktoren wird groß. Es sollte sich dementsprechend ein Zusammenhang der g -Faktoren und ihrer Anisotropie mit den Gitterkonstanten bzw. mit der Mg -Konzentration zeigen.

Zur Überprüfung dieses Zusammenhangs wurden die g -Faktoren des Mg -Akzeptors für die GaN -Schichten, deren Gitterkonstanten bekannt waren (s. Abb. 3.18), mit magnetischer Resonanzspektroskopie bestimmt. Die optische Anregung von neutralen, akzeptorgebundenen Exzitonen aus dem paramagnetischen Grundzustand kann ausgenutzt werden, um dabei die

¹ Die Verspannung hat die Dimension Kraft / Fläche und kann Werte im GPa-Bereich annehmen (z.B. beträgt die Verspannung von GaN auf Saphir 1,2 GPa [Krü98]). Mit „klein“ sind hier solche Verspannungen gemeint, die zu Verzerrungen von $\leq 1\%$ führen.

empfindliche Methode der ODMR¹ einzusetzen. Die Aufspaltung der Energieniveaus im äußeren Magnetfeld wird über die Änderung der Absorption von zirkular polarisiertem Licht beim Auftreten von resonanten Mikrowellenübergängen zwischen den aufgespaltenen Energieniveaus detektiert (MCD, magnetischer Zirkulardichroismus). Näheres zu dieser Methode findet sich in [Spa92]. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.19 und Abb. 3.20 dargestellt.

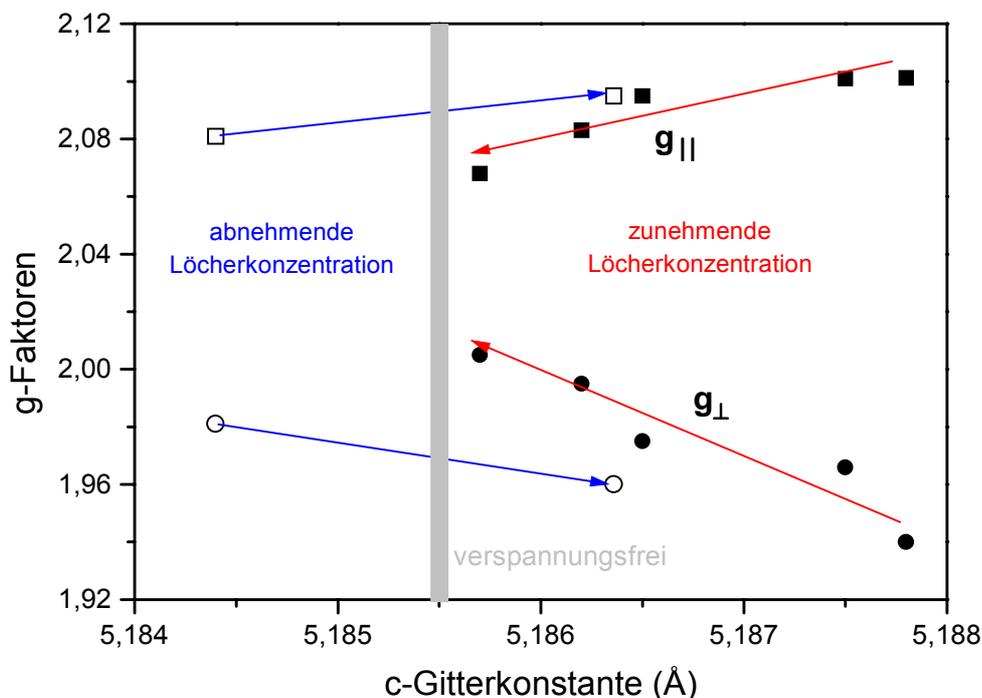


Abb. 3.19 Änderung der g-Faktoren des Mg-Akzeptors mit der c-Gitterkonstanten von dotiertem GaN. Der Zusammenhang von Mg-Konzentrationen und Löcherkonzentration ist in Abb. 3.16 gegeben.

Wie erwartet, zeigen sich für den Mg-Akzeptor in Galliumnitrid unterschiedliche g-Faktoren parallel und senkrecht zur c-Achse des Kristalls. Die roten Pfeile in Abb. 3.19 verdeutlichen, wie mit abnehmender c-Gitterkonstanten die Anisotropie der g-Faktoren kleiner wird. Dies sind die Schichten mit Mg-Konzentrationen bis ca. $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, für die die Ladungsträgerkonzentration mit der Dotierung steigt. Bei höheren Mg-Gehalten, bei denen die Löcherkonzentration wieder sinkt (vgl. Abb. 3.16), findet man eine Wiederrücknahme der Gitterkonstanten und entsprechend auch der Anisotropie der g-Faktoren. Die absoluten Werte von $g_{||}$ und g_{\perp} weichen bei hohen Mg-Konzentrationen bei gleicher Gitterkonstante von denen bei geringem Mg-Gehalt ab. Auch hier könnten wieder zusätzliche Defekte die Ursache sein. In Abb. 3.20 sind die Werte der g-Faktoren nochmals dargestellt, diesmal als Funktion der mit SIMS bestimmten Mg-Konzentrationen. Hier wird deutlich sichtbar, wie der Unterschied von $g_{||}$ und g_{\perp} erst abnimmt und dann wieder ansteigt. Die Interpretation ergibt sich direkt aus dem bereits Gesagten.

¹ ODMR : Optisch detektierte magnetische Resonanzspektroskopie

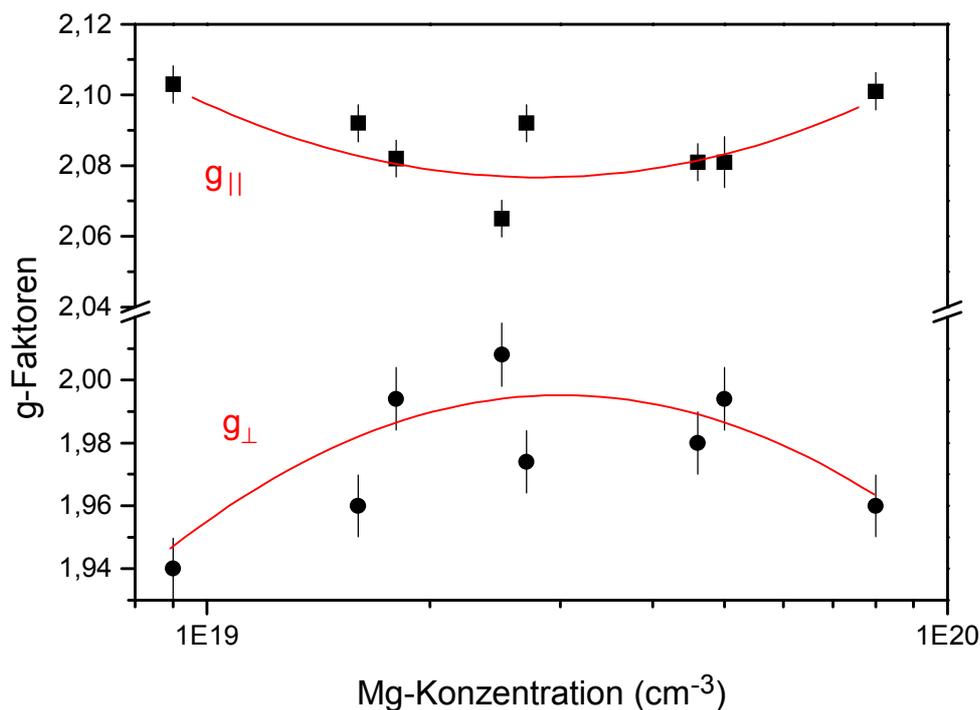


Abb. 3.20 Anisotropie der g-Faktoren des Mg-Akzeptors als Funktion des Magnesiumgehalts in MOVPE-GaN auf Saphir.

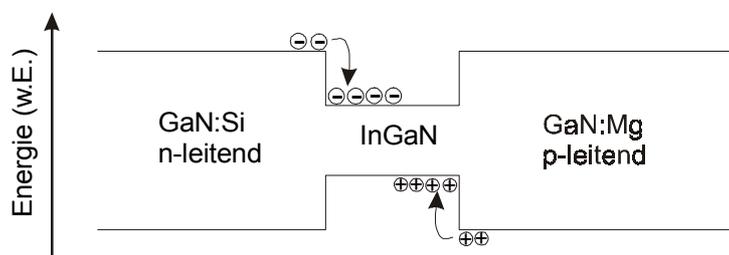
Durch die Kombination von SIMS und ODMR wurde gezeigt, daß und in welcher Weise $g_{||}$ und g_{\perp} von der Mg-Konzentration abhängen, was die unterschiedlichen Literaturangaben zu erklären vermag. Die Variationen der Anisotropie können auf die Verzerrung des Kristallgitters und damit auf die Verspannung des Materials zurückgeführt werden, die vom Mg-Gehalt im GaN anhängen.

Es fällt auf, daß sowohl die Löcherkonzentration, die c-Gitterkonstanten, als auch die Anisotropie der g-Faktoren in den MOVPE-Schichten bei der selben Mg-Konzentration von rund $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ einen umgekehrten Verlauf nehmen. Die Übereinstimmung der „Grenzkonzentration“ spricht für eine gemeinsamen Ursache. Intrinsische Defekte, z.B. Stickstoff-Leerstellen, scheinen für diesen Effekt eine Rolle zu spielen. Sie wurden auch bei magnesiumdotiertem MBE-GaN zur Erklärung des Auftretens kompensierender Donatoren und der starken Gitterverzerrung herangezogen.

3.3.2. SIMS an Mehrschichtsystemen auf GaN-Basis

Als Mehrschichtsystem wird eine Abfolge von zwei oder mehr unterschiedlichen Einzelschichten bezeichnet. Man kann weiter differenzieren zwischen Strukturen mit Materialwechsel (Material A / Material B ...; z.B. *GaN* / *ZnO*), Kompositionsänderung (z.B. *GaN* / *InGaN* / *GaN*...) und Dotierungsvariation (z.B. *GaN:Mg* / *GaN* / *GaN:Si*...). Eine einzelne in ein anderes Material eingebettete Schicht wird als „Quantenwell“ bezeichnet, wenn ihre Dicke so gering ist, daß senkrecht zur Schichtebene Quantisierungseffekte auftreten, sog. „quantum confinement“. Eine Abfolge von Quantenwells, getrennt durch breitere Zwischenschichten, wird als Multiquantenwell (MQW) bezeichnet. Werden die Zwischenschichten bei MQW's so dünn, daß Elektronen von Schicht zu Schicht tunneln können, dann spricht man von Übergittern, bei denen sich dem periodischen Gitterpotential noch ein künstliches eindimensional-periodisches Potential überlagert.

Die Anwendungsgebiete der Mehrschichtsystemen sind fast unbegrenzt und werden, nicht zuletzt wegen der Verbesserung der Herstellungsmethoden, ständig weiter erweitert. In der Halbleitertechnologie spielen besonders das sog. „band-gap-engineering“ und die periodischen MQW's und Übergitter eine wichtige Rolle. Eingehende Betrachtungen dazu finden sich z.B. in [Bau86,Rai92]. Als Beispiel sei hier folgendes System erwähnt : Eine *InGaN*-Schicht eingebettet in n- und p-leitendes *GaN*. In der „aktiven“ Zone, der *InGaN*-Schicht, sind die (Majoritäts- bzw. Minoritäts-)Ladungsträger wie in einem Topf „eingesperrt“ (Schemabild unten). Ihre Dichte wird wegen der geringen Schichtdicke sehr hoch und die Rekombination sehr effektiv. Solche Effekte werden in Leucht- und Laserdioden zur Steigerung der Lichtausbeute ausgenutzt.



Ein Problem bei Mehrschichtstrukturen ist oft, daß sich die tieferliegenden Materialien einer gezielten Analyse entziehen. Oberflächensensitive Methoden wie XPS¹ erfassen nur die obersten Probenbereiche, bei anderen Methoden, z.B. Transmissionsmessungen, wird über die gesamte Probendicke integriert. Bei SIMS sind wegen des fortlaufenden Materialabtrags tieferliegende Schichten ohne Probleme einer separaten Untersuchung zugänglich.

Die Probleme bei Aufwachsen von Heterostrukturen bestehen oft darin, daß der Schichtwechsel nicht abrupt genug erfolgt. Das kann in SIMS-Tiefenprofilen identifiziert werden. Ebenso ergeben sich leicht die chemischen Zusammensetzungen und Dicken der einzelnen Schichten, wenn man sie in der Messung vollständig abträgt.

Nachdem bereits verschiedene Beispiele für Tiefenprofile an *GaN*-Einzelschichten gegeben wurden (z.B. Abb. 3.11 und Abb. 3.14), zeigt dieses Kapitel, welche Arten von Information an Mehrschichtstrukturen gewonnen werden, die *GaN* und die ternären *Ga*-haltigen Gruppe-III-Nitride als Schichtmaterial enthalten.

¹ XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenanregung

3.3.2.1. GaN / InGaN Doppelhetero-Struktur

Als Beispiel für Analyse tiefliegender Schichten soll folgendes Projekt dienen, das in Kooperation mit der Fa. Aixtron AG bearbeitet wurde: Der Indiumgehalt und die Dicke von in GaN-Material eingebetteten InGaN-Schichten (Herstellung mit MOVPE) soll bestimmt werden.

Abb. 3.21 zeigt das Ergebnis einer für diese Proben typischen Tiefenprofilanalyse. Die Schicht ist ohne Probleme am Anstieg der Intensität des In- und des InGa-Signals in 200 nm Tiefe erkennbar. Ihre Dicke beträgt ca. 50 nm. Die unsymmetrische Verbreiterung der Intensitätsverteilung durch den Ionenbeschuss (vgl. Kap. 2.2.2) mit seinem charakteristischen Verlauf ist zu erkennen. Zur Bestimmung des In-Gehaltes wurde das Defizit von Gallium im Bereich der InGaN-Schicht als Maß genommen. Im Inset in der Abbildung ist dieselbe Messung nochmals in linearem Maßstab gezeigt. Dort erkennt man das Galliumdefizit noch deutlicher und mit einem symmetrischen Verlauf. Das Stickstoff-Signal wird im Bereich der InGaN-Schicht nicht beeinflusst, ein Indiz für eine gelungene Substitution von Gallium durch Indium.

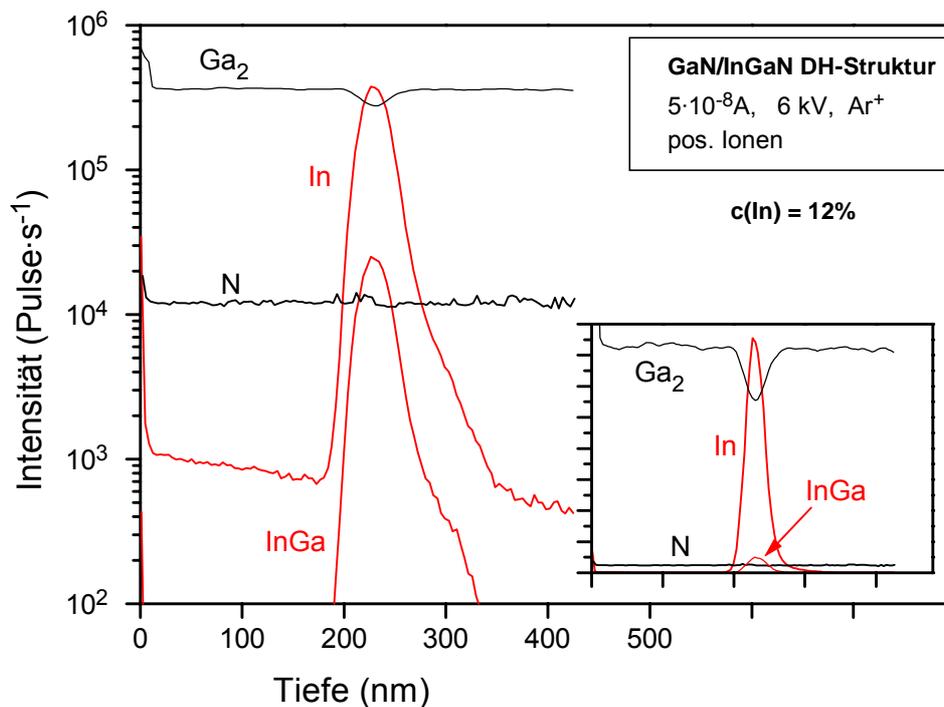


Abb. 3.21 Tiefenprofil-Analyse einer in GaN-Material eingebetteten InGaN-Zwischenschicht in halblogarithmischer und linearer (Inset) Darstellung.

Für die gezeigte Probe beträgt der ermittelte In-Gehalt 12% (24% des Ga sind durch Indium substituiert). Insgesamt wurden 5 Proben analysiert. Aus den bestimmten In-Anteilen läßt sich eine Kalibrierkurve für den entsprechenden Konzentrationsbereich und die verwendeten Meßbedingungen angeben (Abb. 3.26). Diese ermöglicht nun auch eine quantitative Bestimmung des Indiumgehalts bei InGaN-Schichten, wenn es nicht wie hier aus dem Ga-Defizit ermittelt werden kann, z.B. bei Einfachschichten.

3.3.2.2. GaN / InGaN Multiquantenwell-Strukturen

Eine weitere typische Probengruppe für Tiefenprofilanalysen sind Multiquantenwell-Strukturen (MQW's). Für SIMS stellt sich die Frage, ob die Tiefenauflösung ausreichend für eine getrennte Messung der einzelnen Schichten ist. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von *InGaN* / *GaN* Übergittern untersucht, um zu klären, ob die Unterschiede der Proben untereinander herstellungsbedingt sind und um die Möglichkeiten der Anlage abschätzen zu können.

Die nominelle Schichtabfolge in den Proben sollte jeweils sein [Jul99] :

50 nm *GaN* / 5 x (3 nm *InGaN* / 9 nm *GaN*) / *GaN*-Substrat.

Die Tiefenprofilmessungen von vier Proben sind in Abb. 3.22 bis Abb. 3.25 gezeigt. Die *InGaN*-Schichten sind immer deutlich getrennt erkennbar. Die Tiefenangaben wurden über die Abtragsraten für *GaN* aus Tab. 3.2 bestimmt. Die so erkennbare Periodizität von 12 nm stimmt exakt mit der aufgrund der Schichtdickenangaben erwarteten überein. Allerdings weicht Probe MQW-2 von den anderen ab und hat mit ca. 24 nm die doppelte Periodizitätslänge.

Die Schichten lassen sich auch in Tiefenprofilen negativer Sekundärionen auflösen, in diesem Fall wird die MQW-Struktur vom *InO*-Signal wiedergegeben. Damit wird aber, ebenso wie mit dem *InGa*⁺-Signal, keine bessere „Trennschärfe“ erreicht.

Der *In*-Gehalt der *InGaN*-Schichten wurde wiederum aus dem *Ga*-Defizit bestimmt. Es ergeben sich die in den Bildern angegebenen mittleren (bezogen auf alle Schichten) Konzentrationen im *InGaN* und daraus die Kalibrierkurve aus Abb. 3.26.

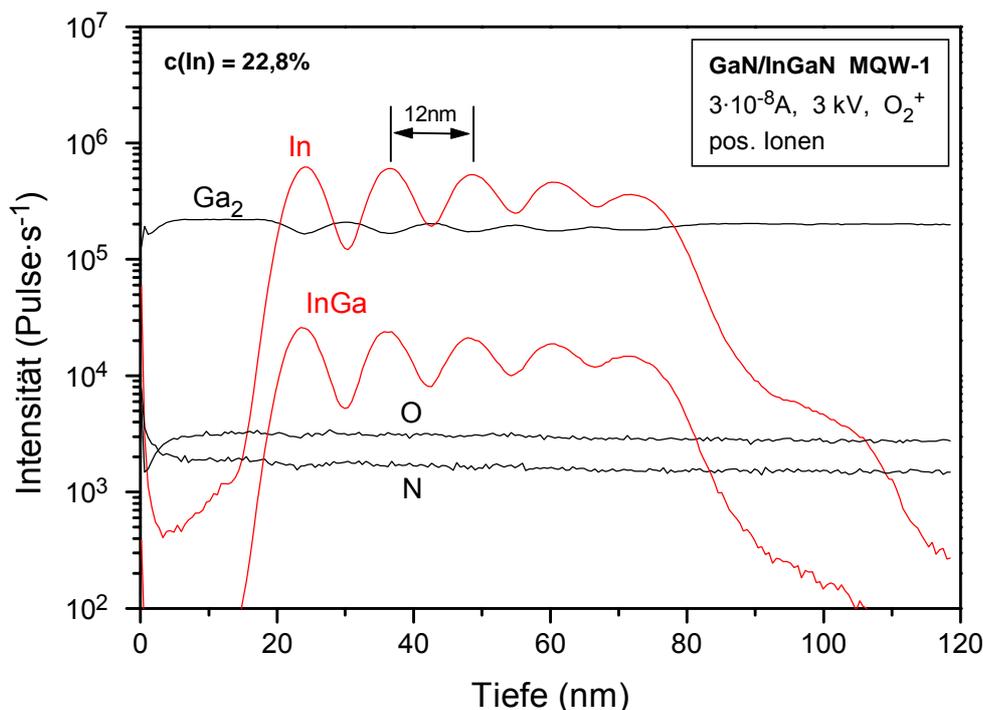


Abb. 3.22 Tiefenprofilmessung an InGaN / GaN Multiquantenwell mit 12 nm Periodizitätslänge.

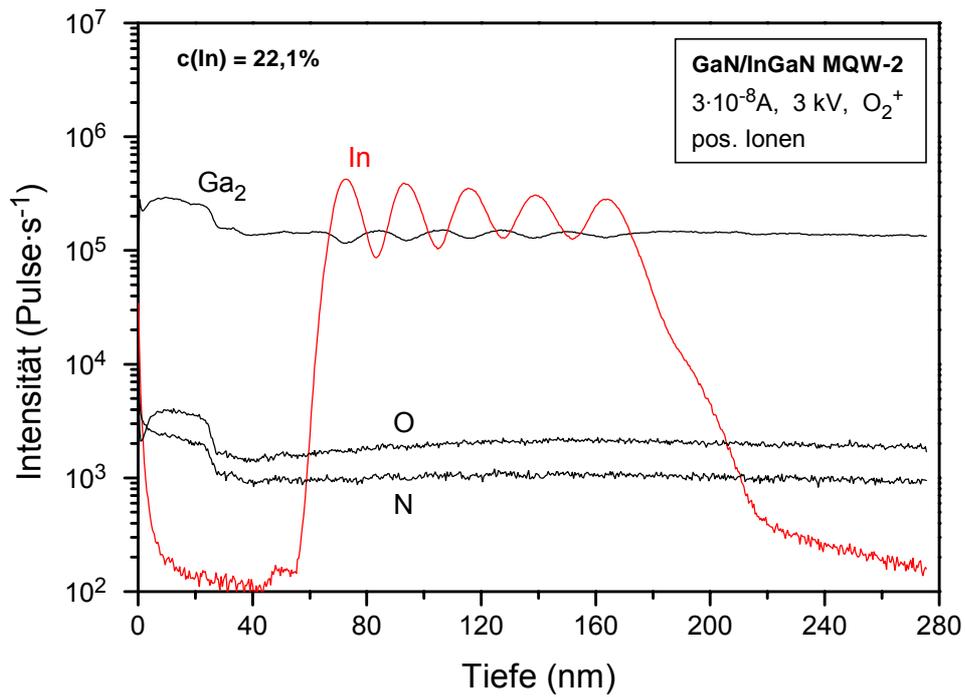


Abb. 3.23 Tiefenprofilmessung an InGaN / GaN Multiquantenwell mit 24 nm Periodizitätslänge.

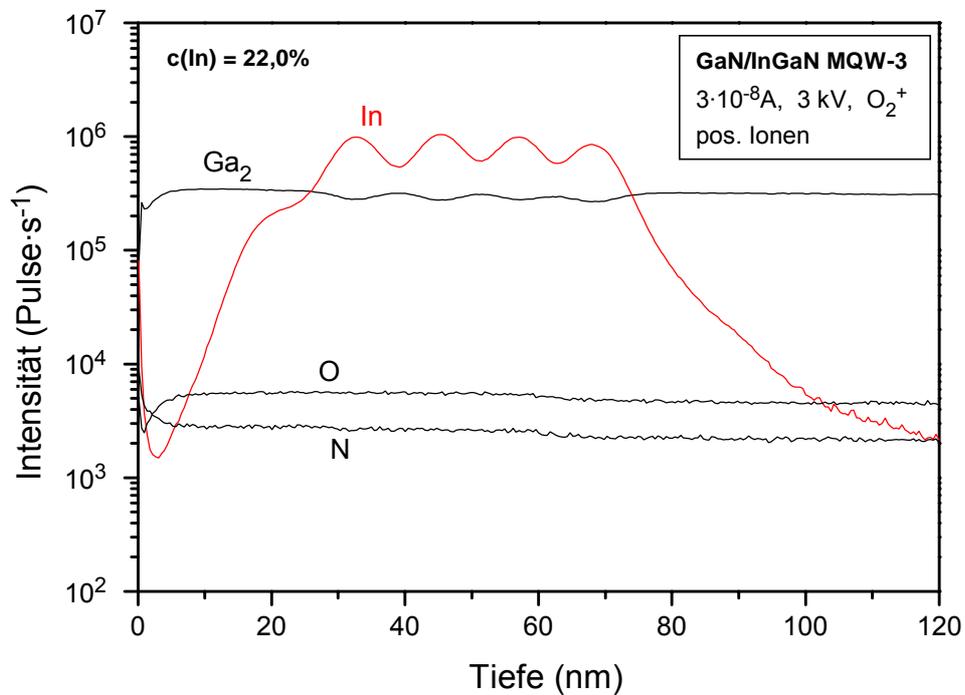


Abb. 3.24 Tiefenprofilmessung an InGaN / GaN Multiquantenwell. Die oberste der 5 InGaN-Schichten ist nicht richtig ausgeprägt und Indium findet sich in der Deckschicht.

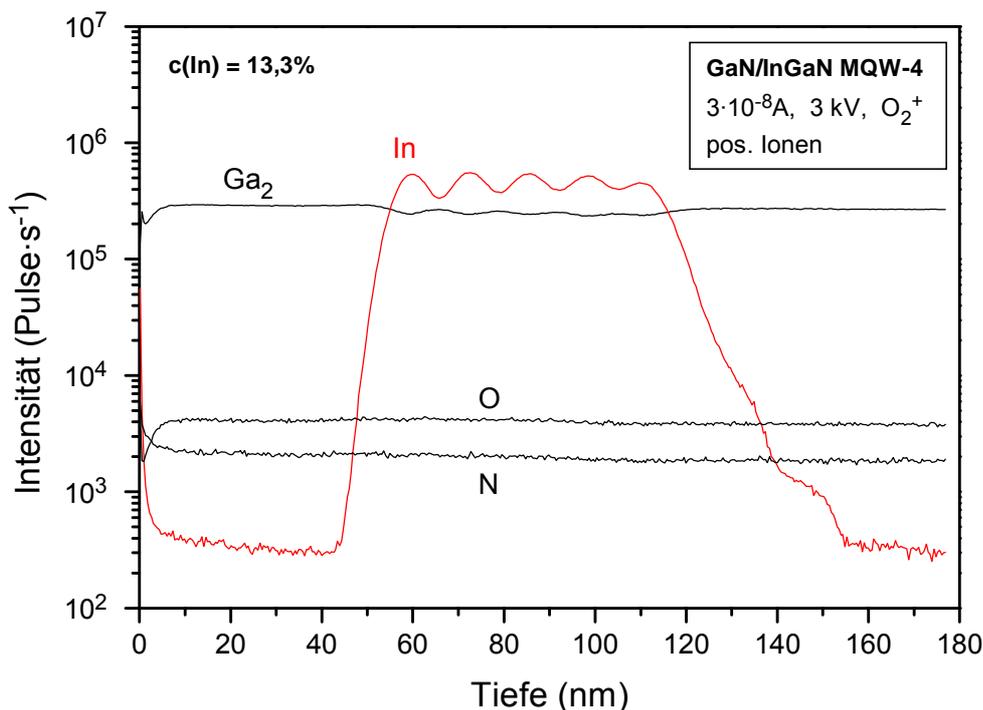


Abb. 3.25 Tiefenprofilmessung an InGaN / GaN Multiquantenwell.

Darüber hinaus gewinnt man folgende Informationen über die Proben :

- MQW-1 hat eine nur 15 nm dicke *GaN*-Deckschicht, bei MQW-3 ist so gut wie keine Deckschicht zu finden. Die Deckschicht von MQW-2 ist 60 nm dick und in den obersten 30 nm stärker sauerstoffhaltig als das übrige *GaN*-Material.
- Die oberste *InGaN*-Schicht von MQW-3 ist „verkümmert“.
- Der *In*-Einbau ist nicht mit Restverunreinigungen gekoppelt (nicht dargestellt). Das gilt auch für Elemente, die als negative Sekundärionen auftreten.
- Da die ioneninduzierte Verbreiterung der Signalverläufe für alle Proben identisch ist, läßt sich aus dem Vergleich der vier Proben der Schluß ziehen, daß der „Einschaltvorgang“ beim *In*-Einbau (Anstieg zur tiefsten *InGaN*-Schicht) unterschiedlich verlief.
- Ebenso ist die schwächere Trennung der tieferliegenden Schichten nicht auf einen Effekt des Ionenbeschusses zurückzuführen, wie die gleichbleibende „Trennschärfe“ bei Probe MQW-3 zeigt. Auch das ist ein Hinweis auf Probleme bei der Herstellung.

Die Messungen zeigen, daß eine Periodizität von 12 nm und Schichtdicken von 3 nm noch sicher aufzulösen sind. Unterstellt man, daß die Begrenzung der Trennbarkeit allein durch Überlagerung der Intensitätsverläufe von Einzelschichten gegeben ist, kann man erwarten, daß ein Tiefenauflösungsvermögen von ca. 2 nm (Abfolge von 2 nm dicken Schichten auflösbar) erreichbar ist (bei entsprechenden Unterschieden der Zusammensetzung). Verringern der Primärenergie und Verkleinern des Einschußwinkels (vgl. Kap. 2.2.2) könnten noch geringfügige Verbesserungen ermöglichen. Dieser Wert sollte bei allen üblichen Kompositionsübergittern von III-V-Halbleitern erreichbar sein, da *Ga*, *In* und *Al* alle mit etwa der gleichen Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

3.4. SIMS an GaN : Zusammenfassung und Ausblick

Die Möglichkeiten der SIMS-Methode mit der Anlage des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen an Galliumnitrid sollten aufgezeigt, abgegrenzt und angewendet werden. Die folgende Auflistung stellt die Ergebnisse stichpunktartig zusammen :

- SIMS-Messungen an *GaN* sind zuverlässig bei residuär oder beabsichtigt dotierten Proben durchführbar. Bei hochreinem *GaN* treten zu starke Aufladungen auf.
- Sauerstoff und Argon können als Primärionenart eingesetzt werden. Argon ist zwingend für den Sauerstoffnachweis, Silizium kann nur mit O_2^+ -Primärionen nachgewiesen werden.
- Die Primärenergie ist in den hier üblichen Bereichen von untergeordneter Bedeutung, solange nicht extreme Tiefenauflösung erreicht werden muß.
- In Mehrschichtsystemen lassen sich tieferliegende Probenbereiche gezielt hinsichtlich Zusammensetzung und Dicke untersuchen.
- Das Tiefenauflösungsvermögen liegt bei etwa 2 nm.
- Es sind mit verschiedenen experimentellen Methoden eine Reihe von relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF's) für die *GaN*-Matrix bestimmt worden (Tab. 3.3, Tab. 3.4).
- Für *InGaN* Schichten können aus den untersuchten Proben die in Abb. 3.26 gezeigten Kalibrierkurven abgeleitet werden, die eine Abschätzung des *In*-Gehaltes auch ermöglicht, wenn nicht wie bei Mehrschichtsystemen das *Ga*-Defizit als Maß herangezogen werden kann.
- Mit Hilfe der RSF's lassen sich quantitative Konzentrationsbestimmungen durchführen.

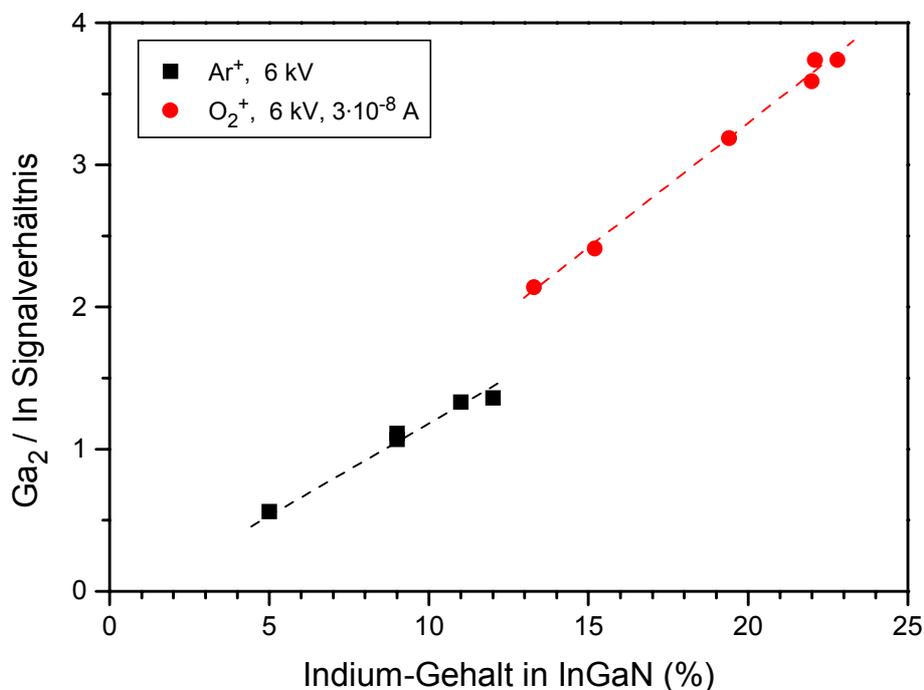


Abb. 3.26 Kalibrierkurven für den In-Gehalt in InGaN. Für Sauerstoff ist wegen des Matrixeffektes die Primärstromangabe notwendig.

- Die *Mg*-Dotierung bei MBE-Wachstum von *c-GaN* ist begrenzt.
- Die *Mg*-Konzentrationen bei dotiertem kubischen (MBE, [As98,As99]) und hexagonalen *GaN* (MOVPE, [Hof99]) lassen sich mit den Ladungsträgerkonzentration in Verbindung bringen. Es zeigt sich, daß Magnesium nicht nur als Akzeptor auf *Ga*-Plätzen eingebaut wird, sondern auch als selbstkompensierender Donator. In MOVPE-*GaN* tritt sehr wahrscheinlich Sauerstoff als zusätzlicher residuärer Donator auf.
- Die *g*-Faktoren des *Mg*-Akzeptors hängen vom *Mg*-Gehalt der Schicht ab. Ihre Anisotropie verringert sich bis zu einer Konzentration von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, was auf den Ausgleich der kompressiven Verspannung des *GaN* auf Saphir durch Magnesium zurückgeführt werden kann.

Darüber hinaus konnten insbesondere Tiefenprofilanalysen wertvolle Informationen für die Hersteller von *GaN*-Schichten und Mehrschichtsystemen liefern, die mit anderen Methoden nicht, oder nur mit immensem Aufwand, zugänglich wären.

Als nächste Aufgabe ist eine weitere Kontrolle der bisher bestimmten RSF's – insbesondere für Silizium – und die Bestimmung weiterer Empfindlichkeitsfaktoren für *GaN* anzusehen. Desweiteren sollten wegen ihrer großen technologischen Bedeutung die ternären Halbleiter *InGaN* und *AlGaN* in die quantitativen Analysen eingeschlossen werden. Dazu sind Serien von Kalibrierproben mit bekannter Zusammensetzung und Dotierung nötig.

4. Vanadiumdioxid-Schichten

Am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen werden seit 5 Jahren Vanadiumdioxidschichten hergestellt und untersucht, seit 3 Jahren auch mit Dotierungen. Zunächst gibt Kap. 4.1 eine Einführung in die Thematik. Bestandteil dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Schichten anhand von SIMS-Messungen. Die Ergebnisse sind in Kap. 4.2 beschrieben. Als Ziel der Forschung an VO_2 steht die Entwicklung eines Systems, das sich für den Einsatz als intelligentes Architekturglas eignet. Deshalb wurden die Schichten auch eingehend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht und es wird in Kap. 4.3 auf ihre Potentiale für Fensterglasbeschichtungen eingegangen.

4.1. Einführung VO_2

Die folgenden Abschnitte sollen eine kurze Einführung in die charakteristischen Eigenschaften des Materials Vanadiumdioxid geben. Was VO_2 so interessant macht, ist ein Halbleiter-Metall-Übergang bei knapp 70°C . Unterhalb dieser Temperatur zeigt VO_2 halbleitende Eigenschaften, darüber hat es metallischen Charakter. Dieser Phasenwechsel äußert sich in der Änderung vieler Materialeigenschaften, wie die Abb. 4.1 und 4.2 am Beispiel der temperaturabhängigen Lichttransmission einer VO_2 -Dünnschicht zeigen.

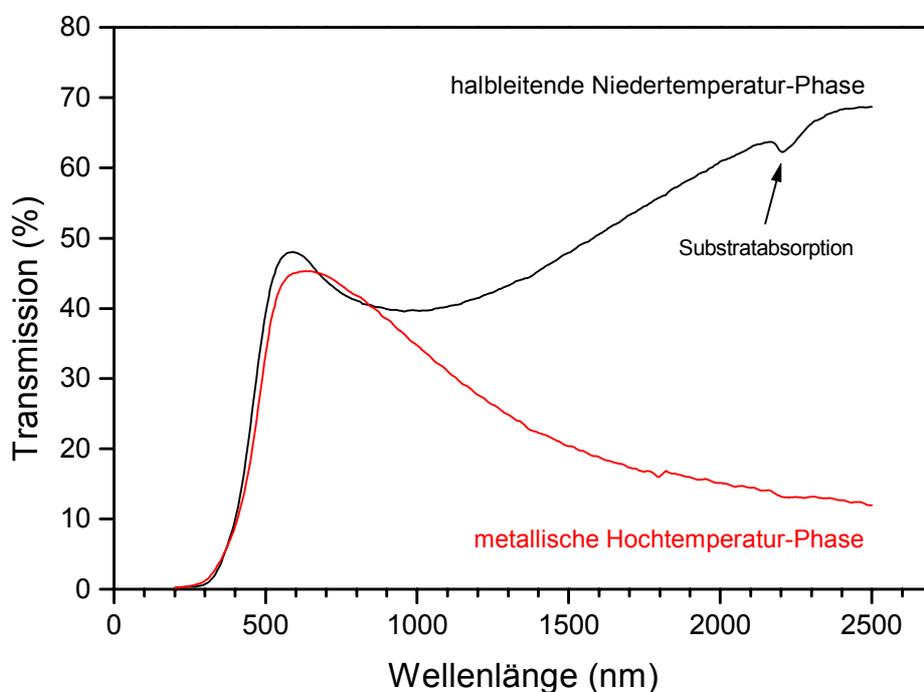


Abb. 4.1 Transmissionsspektren einer 70 nm dicken VO_2 -Schicht auf Quarzglas.

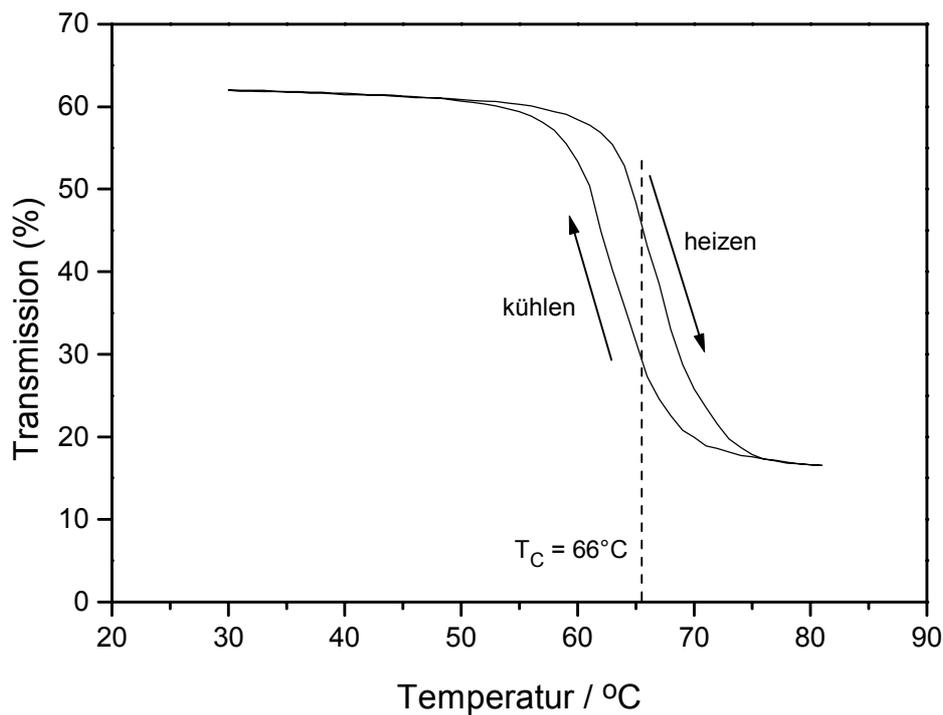


Abb. 4.2 Temperaturabhängige Transmission bei 2000 nm einer 70 nm dicken VO₂-Schicht.

Die Abbildungen verdeutlichen auch das Prinzip, nach dem VO₂ als Material für energiesparende Architekturglasbeschichtungen arbeiten soll: Die Niedertemperaturphase (= Winter) läßt Wärmestrahlung der Sonne (ca. 1000 nm bis 2500 nm) durch und sie kann zur Erwärmung des Gebäudeinneren beitragen, wodurch Heizkosten eingespart werden. Die Hochtemperaturphase (= Sommer) dagegen läßt kaum Wärmestrahlung in das Gebäude, so daß unerwünschte Überhitzung reduziert wird, was ebenfalls Kosten für die Klimatisierung senkt.

4.1.1. Der Phasenübergang in VO₂

Vanadiumdioxid zeigt einen temperaturabhängigen reversiblen Phasenübergang erster Ordnung von einer halbleitenden Niedertemperatur- zu einer metallischen Hochtemperaturphase, der erstmals von Morin beschrieben [Mor59] wurde. Es folgt eine Gegenüberstellung einiger Materialeigenschaften von Vanadiumdioxid in beiden Phasen. Weitere Angaben finden sich in [Opp83, Mad84].

4.1.1.1. Materialeigenschaften der beiden Phasen

halbleitend

metallisch

Kristallstruktur [Bru81,Zyl75]

monoklin

$$a_m = 5,70 \text{ \AA}$$

$$b_m = 4,55 \text{ \AA}$$

$$c_m = 5,37 \text{ \AA}$$

$$\beta(a_m, c_m) = 123^\circ$$

V-V-,Paare“ entlang c-Achse

$$\text{Abstand im Paar : } 2,62 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand der Paare : } 3,16 \text{ \AA}$$

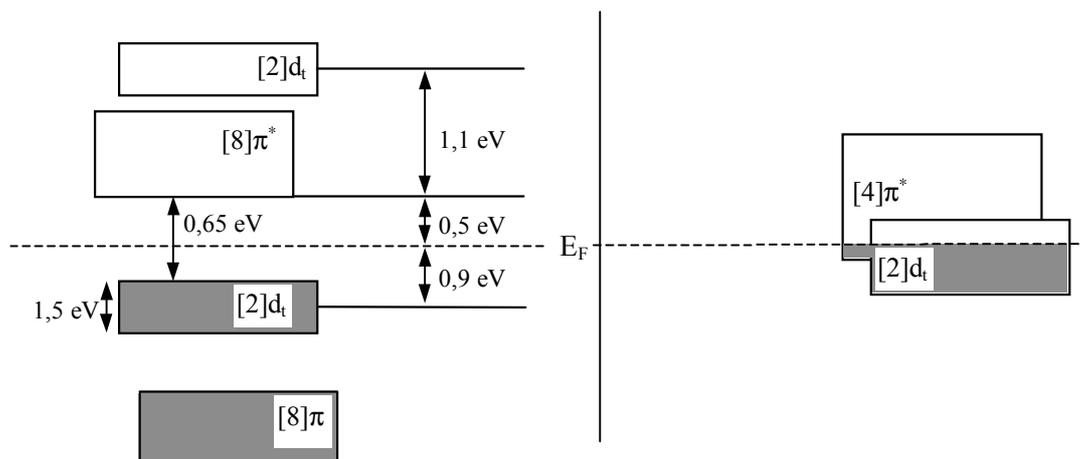
tetragonal (Rutilstruktur)

$$a_R = 4,55 \text{ \AA}$$

$$c_R = 2,85 \text{ \AA}$$

V-V-Kette äquidistant entlang der c-Achse

$$\text{Abstand : } 2,85 \text{ \AA}$$

Bandschema bei E_F [Goo71,Shi90]

Elektrische Eigenschaften [Tho91,Chu92]

Leitfähigkeit : $1 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
 Beweglichkeit : $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
 Ladungsträger : $10^{21} \text{ Elektronen} \cdot \text{cm}^{-3}$
 Plasmaenergie : $1,2 \text{ eV}$

Leitfähigkeit : $1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
 Beweglichkeit : $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
 Ladungsträger : $10^{22} \text{ Elektronen} \cdot \text{cm}^{-3}$
 Plasmaenergie : $1,6 \text{ eV}$

Optische Eigenschaften :

siehe Kap. 4.3.1

Weitere Eigenschaften :

Dichte : $4,339 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Atomdichte : $9,45 \cdot 10^{22} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-3}$

Direkt sichtbar wird der Phasenübergang in UPS¹-Spektren (Abb. 4.3). Die dabei gemessene Intensität kann in guter Näherung mit der elektronischen Zustandsdichte gleichgesetzt werden. In der Hochtemperaturphase ist eine Fermi-Kante ausgebildet, in der Niedertemperaturphase findet man endliche Zustandsdichten erst ab größeren Bindungsenergien, was die Bandlücke erkennen läßt.

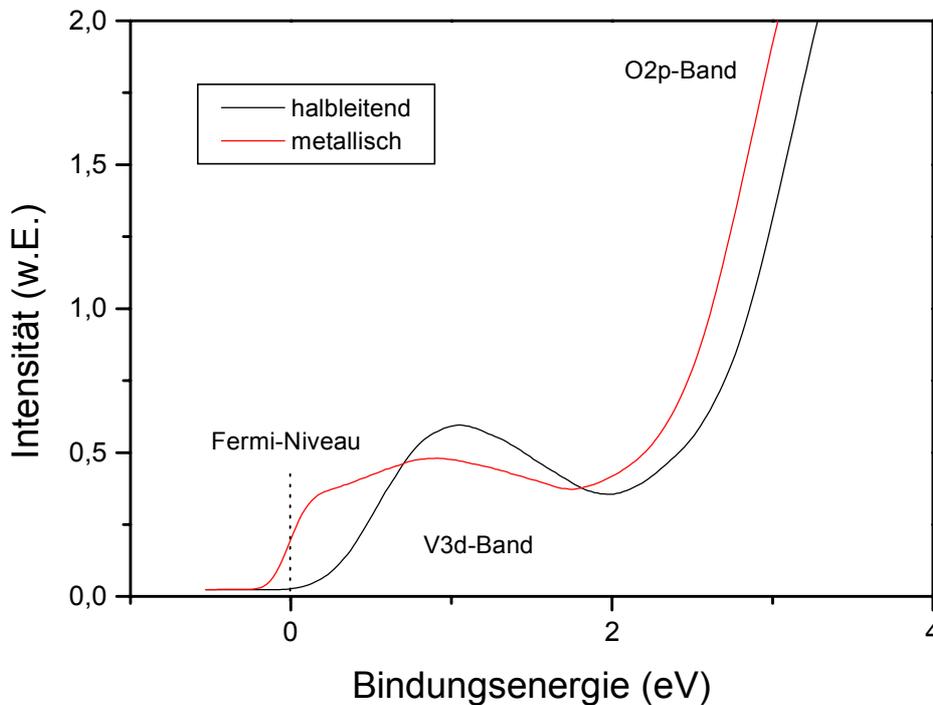


Abb. 4.3 UPS-Spektren von VO₂ in der halbleitenden und der metallischen Phase, nach [Fel97].

4.1.1.2. Phasenübergangstemperatur T_C

Für Einkristalle liegt die Übergangstemperatur T_C bei 68°C (341 K) [Chu92]. Die Änderung der beeinflussten Materialeigenschaften – Kristallstruktur, elektronische Bandstruktur, spezifischer elektrischer Widerstand, optischen Eigenschaften etc. – vollzieht sich in beiden Richtungen sprunghaft bei dieser Temperatur.

Bei polykristallinen und amorphen Schichten findet die temperaturabhängige Änderung der Materialeigenschaften gemäß einer Hystereseschleife² statt (s. Abb. 4.2). Der Übergang ist nicht mehr sprunghaft und vollzieht sich für den Wechsel vom Halbleiter zum Metall bei höheren

¹ UPS : Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie, Literatur dazu in [Hen94].

² Zwar gibt es, im Gegensatz z.B. zur Hysterese der Magnetisierung, hier keinen „neutralen“ Startpunkt, der Verlauf der temperaturabhängigen Transmission oder Leitfähigkeit wird aber üblicherweise als Hysterese bezeichnet.

Temperaturen als für den umgekehrten Fall. Als Übergangstemperatur T_C gilt dann in dieser Arbeit immer der Temperaturmittelpunkt der Hystereseschleife¹ (Vgl. Abschnitt 4.3.1.1). Mit abnehmender Korngröße verbreitert sich der Temperaturbereich des Phasenwechsels und T_C kann bis auf ca. 50°C sinken [Beg78].

Eine andere effektive Verschiebung der Übergangstemperatur in beide Richtungen gelingt durch geeignete Dotierung des Materials. Tab. 4.1 zeigt einen Überblick über die Dotierstoffe, die den stärksten Einfluß auf T_C haben.

Tab. 4.1 Dotierstoffe zur Änderung der Phasenübergangstemperatur T_C in VO_2 .

Element	Wirkung auf T_C	Quelle
Wolfram (W)	-20°C / At.% bis -28°C / At.%	[Goo71,Jin95,Tak96, Bur99]
Rhenium (Re)	-18°C / At.%	[Sav77]
Ruthetum (Ru)	-10°C / At.%	[Goo71]
Molybdän (Mo)	-8°C / At.% bis -12°C / At.%	[Tak96,Jin96]
Niob (Nb)	-8°C / At.%	[Goo71]
Osmium (Os)	-7°C / At.%	[Goo71]
Tantal (Ta)	-5°C / At.% bis -10°C / At.%	[Tar69,Goo71]
Eisen (Fe)	-6 °C / At.%	[Phi87]
Fluor (F)	-20°C / At.% bis -26°C / At.%	[Bay71,Bur99]
Titan (Ti)	+2°C / At.%	[Hör76]
Aluminium (Al)	+9°C / At%	[Goo71]
Germanium (Ge)	+5°C / At.%	[Goo71]
Zinn (Sn)	+3°C / At.%	[Lee96]

In der Literatur werden noch weitere Elemente angegeben, die zu geringfügigeren Veränderungen der VO_2 -Übergangstemperatur führen [Goo71,Ufe77]. Keine Angaben finden sich zu Mangan und Arsen, bei denen ebenfalls eine Erniedrigung von T_C zu erwarten ist.

4.1.1.3. Modelle zum Phasenübergang

Dem Phasenübergang liegen zum einen die Änderung der Kristallstruktur (Peierls-Mechanismus), zum anderen die steigende Elektronendichte (Mott-Hubbard-Übergang) zugrunde. Diese Effekte können jedoch keine vollständige Erklärung liefern. Bessere Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment werden unter Einbeziehung von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und Ordnungsphänomenen erzielt [Nak97], eine abschließende theoretisch Beschreibung ist aber bisher nicht gelungen. Die einzelnen Modelle werden in [Chr95] beschrieben und gegenübergestellt, hier sollen nur die Ideen der grundlegenden Mechanismen erläutert und die Dotierungseffekte plausibel gemacht werden.

Der Effekt des **Peierls-Übergangs** [Opp83] beruht auf der Erniedrigung der Gesamtenergie bei der Strukturänderung. Die Verrückung der Atome führt einerseits zu einer erhöhten

¹ In der Literatur wird beim Auftreten einer Hysterese manchmal auch das Symbol T_{Cm} für die mittlere Übergangstemperatur verwendet. T_C steht dann für die Sprungtemperatur im Kristall.

„elastischen“ Energie, andererseits kommt es bei Änderung der Gitterkonstanten auch zum Auftreten einer endlichen Bandlücke und einer niedrigeren elektronischen Energie. Letzteres zeigt sich am deutlichsten bei einer Verdoppelung der Gitterkonstanten und halbgefüllten Bändern. Insgesamt können sich lokale Minima der Gesamtenergie bei endlichen Verrückungen ergeben, allerdings nur bei schmalen Energiebändern.

Beim **Mott-Hubbard-Übergang** [Yof79] wird die Fähigkeit der Ionen auf den Kristallgitterplätzen zur Bindung der Elektronen betrachtet. Die Elektronen erfahren ein abgeschirmtes Coulomb-Potential, wobei alle bereits ausgelösten Elektronen zur Abschirmung beitragen. Aus der Bedingung, daß ein Zustand nur gebunden ist, wenn sein Radius kleiner als der Abschirmungsradius ist, läßt sich eine Abschätzung für die Elektronendichte des Elektronengases ableiten, ab der keine Bindung mehr möglich ist. Bei Überschreiten dieser kritischen Elektronendichte kommt es zu einem Übergang zwischen Isolator- und Metalleigenschaften.

Auf weitere zu beachtende Beiträge, wie Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und Ordnungsphänomene soll in dieser Einführung nicht eingegangen werden. Weiterführende Erläuterungen finden sich in [Goo72, Mad84, Mot90, Nak97].

Abgesehen von der theoretischen Beschreibung des reinen Einkristalls sind auch die Einflüsse von Dotanten und der Effekt der Sprungtemperaturabsenkung in polykristallinen Schichten zu beachten. Im Mott-Hubbard-Bild ist die Absenkung der Sprungtemperatur bei der **Dotierung** mit „Donatoren“ (z.B. *W*, *Mo*, *Ta*, *F*) einleuchtend. Die kritische Elektronendichte im Leitungsband wird wegen der zusätzlichen schwach gebundenen Elektronen bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

Allgemeiner gesprochen tritt immer eine Absenkung der Übergangstemperatur auf, wenn es zur Erzeugung von V^{3+} -„Ionen“ kommt (normal liegen die Vanadiumatome im VO_2 -Kristallgitter als V^{4+} vor, wenn man die Bindungen als vollständig polarisiert betrachtet) [Goo71]. Die zusätzlichen Elektronen beginnen, das antibindende π^* -Band zu füllen und destabilisieren die halbleitende Phase. Neben der Absenkung von T_C beobachtet man auch eine Änderung der Materialeigenschaften in der halbleitenden Phase in Richtung der metallischen Phase. So sinkt z.B. der spezifische elektrische Widerstand der Niedertemperaturphase bei dotierten Proben [Mei99].

Die Erhöhung der Übergangstemperatur kann der Erzeugung von V^{5+} -„Löchern“ mit kleinen Ionenradien zugeschrieben werden. Die kleinen Ionen nehmen im Gitter der „verzerrten“ halbleitenden Phase energetisch günstigere Positionen mit geringerer Anzahl von benachbarten Sauerstoffionen ein, was diese Phase stabilisiert und T_C erhöht.

Umgekehrt gelingt wegen ihrer größeren Ionenradien mit Niob und Tantal auf Vanadiumplätzen auch eine isoelektronische Dotierung mit Absenkung von T_C .

Ebenfalls durch die Destabilisierung der halbleitenden Phase wird der Einfluß der **Kristallinität** gedeutet. Die Ausbildung der charakteristischen V - V -Paare der Niedertemperaturphase wird an den Korngrenzen gestört. Das führt zur Delokalisierung der nun nicht mehr in den Vanadiumpaaren stark gebundenen Elektronen [Beg78]. Neuere Untersuchungen an amorphem VO_2 , die auch Phononenspektren und magnetische Eigenschaften berücksichtigen, finden sich in [Chu92].

4.1.2. Herstellung von VO_2 -Schichten

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten VO_2 -Schichten erfolgte mittels reaktivem Hochfrequenzsputtern und ist in [Chr95,Chr98] eingehend beschrieben. Hier soll nur der Vollständigkeit halber ein kurzer Überblick gegeben werden.

Als Target wird Vanadium benutzt. Als Sputtergas wird eine Mischung von Argon und Sauerstoff verwendet, wobei letzteres zugleich zur Oxidation zu VO_2 dient. Als Substrate der in dieser Arbeit untersuchten Proben dienen Quarzglas-Scheiben (Suprasil).

4.1.2.1. Stöchiometrie

Neben VO_2 gibt es eine Vielzahl stabiler Vanadiumoxide, wie Abb. 4.4 zeigt. Stöchiometrisches VO_2 erhält man deshalb nur in einem schmalen Prozeßfenster für das Argon-Sauerstoff-Verhältnis. Dieses muß an die sonstigen Bedingungen, wie Temperatur oder Leistung, angepaßt werden.

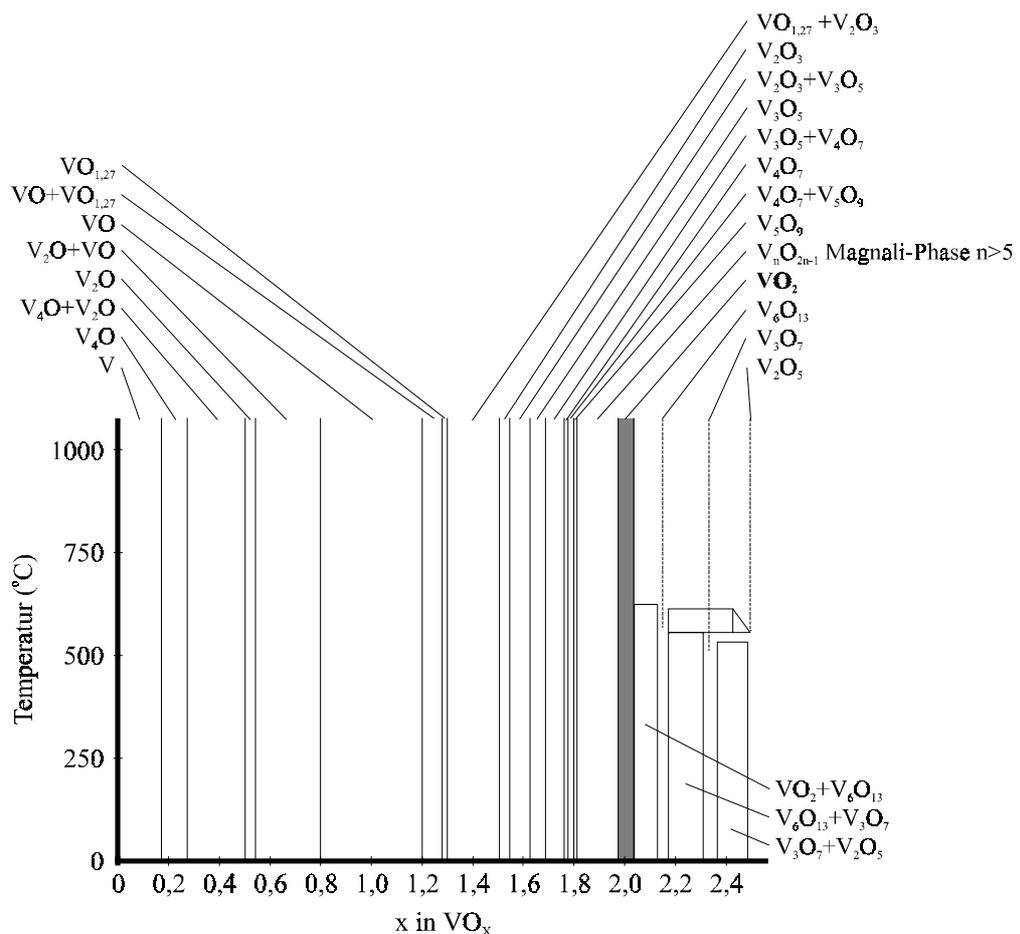


Abb. 4.4 Übersicht der Vanadium-Sauerstoff-Verbindungen nach [Gri74].

4.1.2.2. Dotierung und Zwischenschicht

Am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen wurde neben reinem VO_2 auch dotiertes Material hergestellt. Als Dotanten wurden Wolfram und Fluor verwendet, die beide die Phasenübergangstemperatur effektiv herabsetzen (vgl. Tab. 4.1).

Wolfram wurde über das Target eingebracht, Fluor wurde in Form von CHF_3 über das Sputtergas zugegeben. Es hat sich gezeigt, daß der Einbau von Fluor nur bei Substrattemperaturen unterhalb etwa 300°C zufriedenstellend gelingt. Die normale Herstellungstemperatur beträgt 500°C , eine Herabsetzung führt in der Regel zu Einbußen in der Materialqualität. Um dennoch bei den niedrigen Temperaturen noch hochwertiges VO_2 herstellen zu können, wurden TiO_2 -Zwischenschichten eingesetzt. Metallisches VO_2 und TiO_2 haben dieselbe Kristallstruktur und eine Gitterfehlpassung von unter 1,5 % [Mad84]. Die Wachstumsbedingungen sind gegenüber Glas (SiO_2) deutlich verbessert und man erhält bei 300°C vergleichbare Schichten zu den bei 500°C auf SiO_2 abgeschiedenen.

4.1.3. Anwendungsgebiete von VO_2

Der Phasenübergang vom Halbleiter zum Metall äußert sich in der Änderung vieler Materialeigenschaften. Als Beispiel diene bereits die Transmissionsänderung einer VO_2 -Schicht in Abb. 4.1. Es entstanden mittlerweile eine ganze Reihe von Anwendungsgebieten für VO_2 , die auf diesem temperaturabhängigen Phasenwechsel basieren.

- Die Licht-Leistung von IR¹-Lasern kann durch die Verwendung von VO_2 -Spiegeln durchgestimmt werden. Die Regelung erfolgt über die Reflexionsänderung des VO_2 bei geeigneter Temperaturvariation. Siehe z.B. [Kon95].
- Das Auftreten einer Hysterese erlaubt es, daß VO_2 bei der gleichen Temperatur in zwei Phasen vorkommen kann. Dieser Umstand wird beim Einsatz von Vanadiumdioxid als optisches Speichermedium für IR-Bilder ausgenutzt [Ede81,Gal96].
- Die Datenübertragung in Lichtwellenleitern spielt sich im nahen Infrarot ab. VO_2 kann wiederum wegen der Reflexions- / Transmissionsänderung in Modulatoren oder anderen Bauteilen für die Lichtwellentechnik eingesetzt werden [Ego91].
- Eine weitere Anwendung stellen Temperatursensoren und Bolometer dar. Dabei ist eine breite Hysterese, also kein scharfer Phasensprung erwünscht, um beispielsweise die Leitfähigkeit einer VO_2 -Schicht direkt als Temperatursignal zu verwerten [Jer96].
- Auf die Grundidee der Verwendung von VO_2 als Material zur Architekturglasbeschichtung wurde bereits weiter oben eingegangen. Weiteres findet sich in [Gra85,Bab87] und Kap. 4.3.2.

¹ IR : Infrarot, infrarotes Licht

4.2. SIMS an VO₂-Schichten und Schichtsystemen

Metalloxide waren in den siebziger Jahren einer der Brennpunkte der SIMS-Grundlagenforschung. Eine Vielzahl von Messungen, z.B. [Ben72,Ben73,Mül74,Stu74], wurde veröffentlicht und diverse Versuche zur theoretischen Deutung wurden unternommen [Joy73,Sch73,Bla74,Sro74,Plo77]. In Kap. 2.1.3 wurde bereits das Molekülionisierungsmodell vorgestellt, das letztlich aus den umfangreichen experimentellen Daten hervorging, die auch schon Vanadium einschlossen [Ben78]. Gegenstand der Forschung waren damals aber überwiegend durch Sauerstoff aus der Atmosphäre vollständig oxidierte Metalloberflächen.

Heutzutage rücken Metalloxide wegen ihrer technologischen Bedeutung (z.B. ITO¹ als transparentes leitfähiges Material, ZnO als blauemittierender Halbleiter) wieder ins Zentrum des Interesses, was auch aktuelle Untersuchungen mit SIMS zur Folge hat. Für „Routineanwendungen“ von SIMS stellen Metalloxide eine besondere Herausforderung dar. Über den Sauerstoffmatrixeffekt können Schwankungen im Sauerstoffgehalt zu immensen Variationen in den Signalintensitäten der Matrixreferenz führen, was wiederum Unsicherheiten für die quantitative Analyse bedeutet. Andererseits ist eine direkte Stöchiometriebestimmung mit SIMS problembehaftet, da die typischen Ungenauigkeiten von Einzelsignalintensitäten im Bereich von einigen Prozent für die Konzentrationen von Restverunreinigungen zwar kaum Bedeutung haben, sehr wohl aber für die Konzentration der Hauptkomponenten eines Materials.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit SIMS an Vanadiumoxidschichten. In Kap. 4.2.1 wird zunächst eine auf der Basis des Valenzmodells im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Stöchiometriekontrolle von VO₂ vorgestellt, dann werden die SIMS-Ergebnisse bei dotierten VO₂-Schichten (Kap. 4.2.2) gezeigt und zuletzt noch einige spezielle Proben betrachtet (Kap. 4.2.3).

4.2.1. Stöchiometriekontrolle von VO₂ mit SIMS

Wie bereits mehrfach erwähnt, beeinflusst die Anwesenheit von Sauerstoff die Ionisationswahrscheinlichkeiten von gesputterten Sekundärteilchen drastisch. Für Metalle erhält man typischerweise mit zunehmendem Sauerstoffangebot aus der Atmosphäre den in Abb. 4.5 dargestellten Verlauf der Signalintensitäten. Für Metallionen und MeO-Komplexe erkennt man einen steilen Anstieg bis zu einer Sättigung. Komplexe mit mehreren Metallatomen (Me_m, Me_mO_n m,n = 0,1,2...) durchlaufen mit zunehmender Sauerstoffdosis ein Maximum. Die Intensitäten mehrfach geladener Metallionen sinken.

Diesen prinzipiellen Verlauf zeigt auch die Messung aus Abb. 4.6. Dabei wurde ein Tiefenprofil einer gesputterten Vanadium-Probe mit Argon-Primärionen aufgenommen und während der fortlaufenden SIMS-Messung zunehmend Sauerstoff in den Rezipienten eingelassen. Man erkennt auch, daß die Probe nicht ganz sauerstofffrei ist.

¹ ITO : Indium-Tin-Oxide, Indium-Zinnoxid

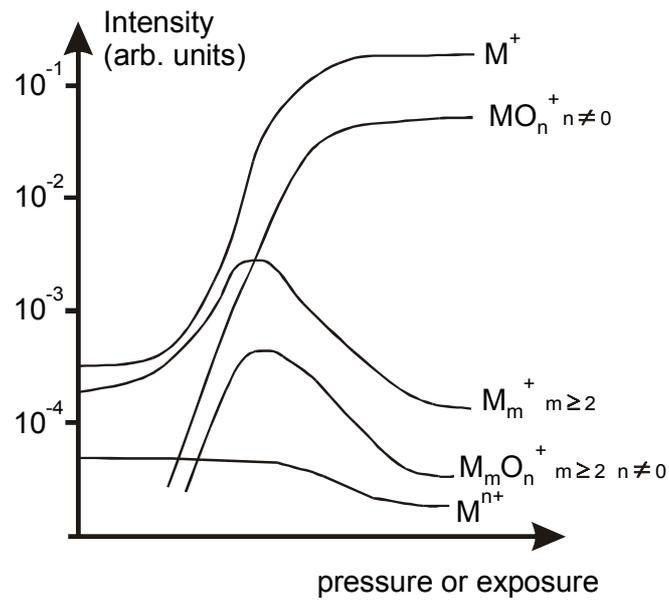


Abb. 4.5 Typischer Verlauf der SIMS-Signalintensitäten bei Metallen bei zunehmendem Sauerstoffangebot aus der Umgebung; aus [Bla76].

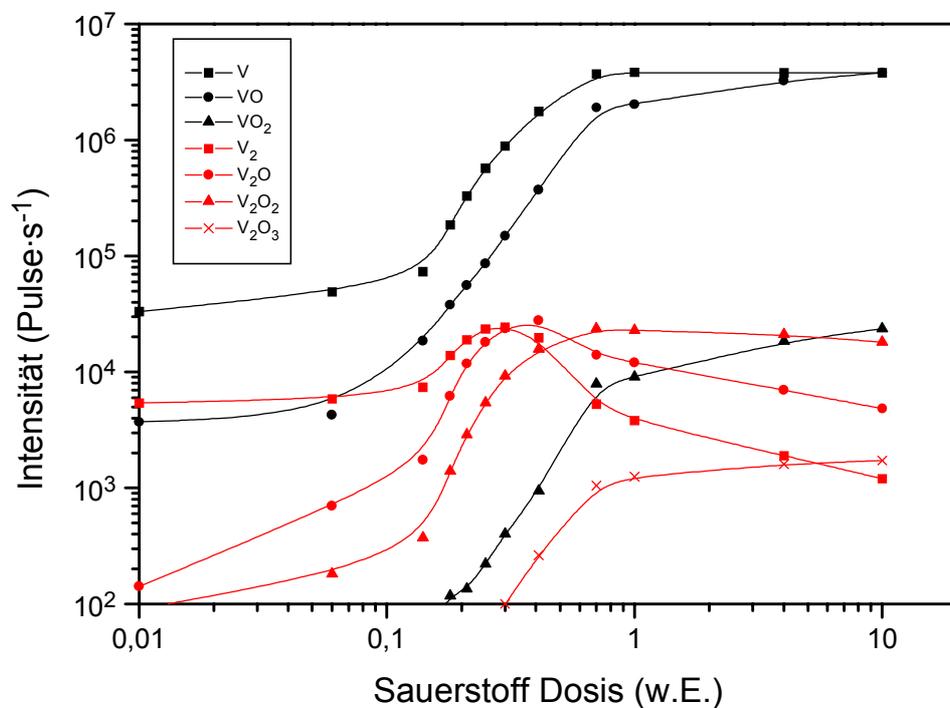


Abb. 4.6 SIMS-Messung an Vanadium bei zunehmendem Sauerstoffeinlaß in den Rezipienten.

4.2.1.1. Das Valenzmodell der Sekundärionenemission bei Metalloxiden

In dem Bestreben, die große Anzahl experimenteller Daten in einem einheitlichen Modell zu beschreiben und mit physikalischen Eigenschaften der Metalle in Verbindung zu bringen, wurde das Valenzmodell der Sekundärionenemission eingeführt [Plo77].

Um die Ionen mit unterschiedlicher Ladung Q ($Q = q \cdot e$) und Anzahl von Sauerstoffatomen n mit einem einheitlichen Parameter zu beschreiben, wird die formale Valenz K eingeführt:

$$K = q + 2 \cdot n$$

Trägt man die Signalintensitäten der MeO_n^\pm Sekundärionen bei Sauerstoffsättigung in halblogarithmischem Maßstab gegen die Valenz K der Komplexe auf, so erkennt man, daß die Werte auf Parabeln liegen. Diese Parabeln werden gemäß Abb. 4.7 parametrisiert.

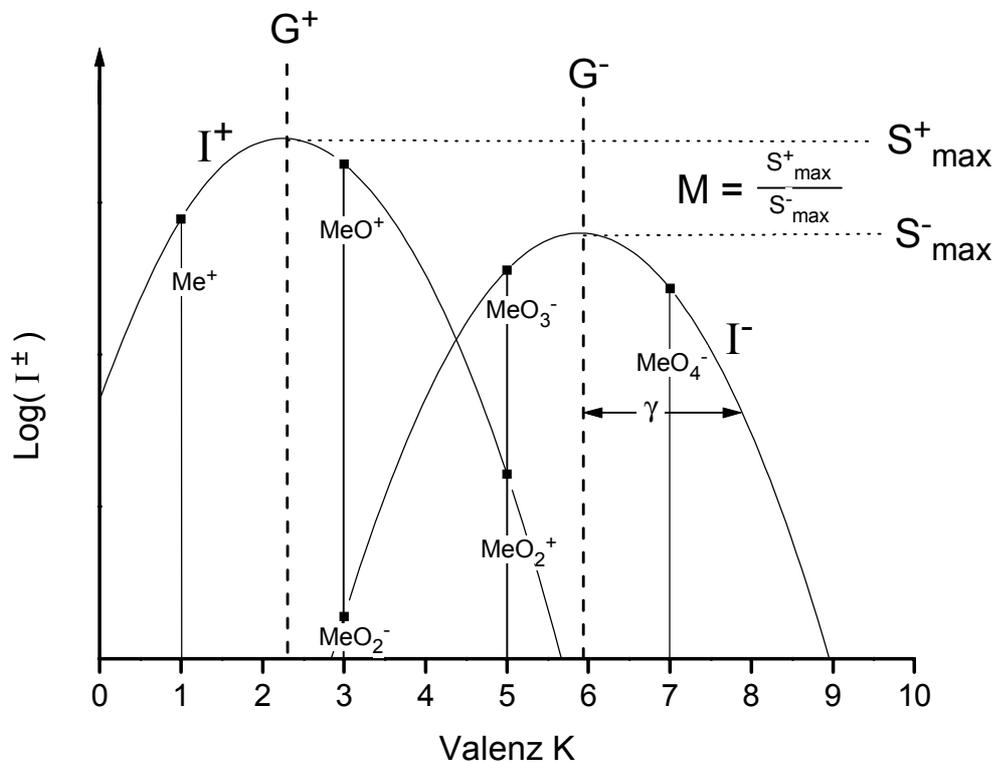


Abb. 4.7 Parametrisierung der Parabeln, die die Intensitätsverteilung der MeO_n^\pm -Signale bei SIMS an Metalloxiden beschreiben.

Die Auswertung der Gesamtheit der experimentellen Daten ergibt, daß die Breite der Parabeln für beide Ladungszustände gleich und zudem unabhängig vom Metall ist. Das Parabelmaximum für negative Ionen ist nahezu konstant, das Verhältnis der Parabelmaxima M hängt nur von der Metallmasse ab. Somit werden die Intensitäten der MeO_n^\pm -Ionen allein durch die Parameter G^+ und G^- bestimmt. Die Masseabhängigkeit der Sekundärionenausbeute wird im Molekülionisierungsmodell (Kap. 2.1.3) erklärt. Die physikalische Bedeutung der Parameter G^+ und G^- ist noch nicht geklärt. Eine eingehendere Betrachtung des Valenzmodells findet sich in [Plo77, Ben78].

Wenig bekannt ist, was für Ergebnisse man an nicht vollständig oxidierten Metallen erzielt und wie sich Komplexe mit mehreren Metallatomen verhalten. Ein Problem dabei ist, daß diese Komplexe nicht bei allen Metallen mit ausreichender Intensität auftreten. Für Beryllium und Chrom zeigen auch die Ausbeuten von Me_2O_n einen parabelförmigen Verlauf mit der Valenz K [Gau71, Wer74]. Für Vanadium ergeben die VO_n^\pm -Intensitäten auch für unvollständig oxidierte Metalloberflächen Parabeln [Ben78].

4.2.1.2. Das Valenzmodell für unvollständig oxidiertes Vanadium

Anhand der SIMS-Ergebnisse bei V_2O_5 (Abb. 4.8) zeigt sich, daß man bei Vanadiumoxid den erwarteten Parabelverlauf nicht nur für VO_n^+ -Ionen findet, sondern auch für die $V_2O_n^+$ -Komplexe. Den parabelförmigen Verlauf erkennt man bereits im Massenspektrum, da die Positionen der Komplexe auf der Masseachse ebenso wie auf der Valenzachse äquidistant sind. Nicht im Bild dargestellt ist, daß auch die Intensitäten der VO_n^- -Ionen auf einer Parabel liegen.

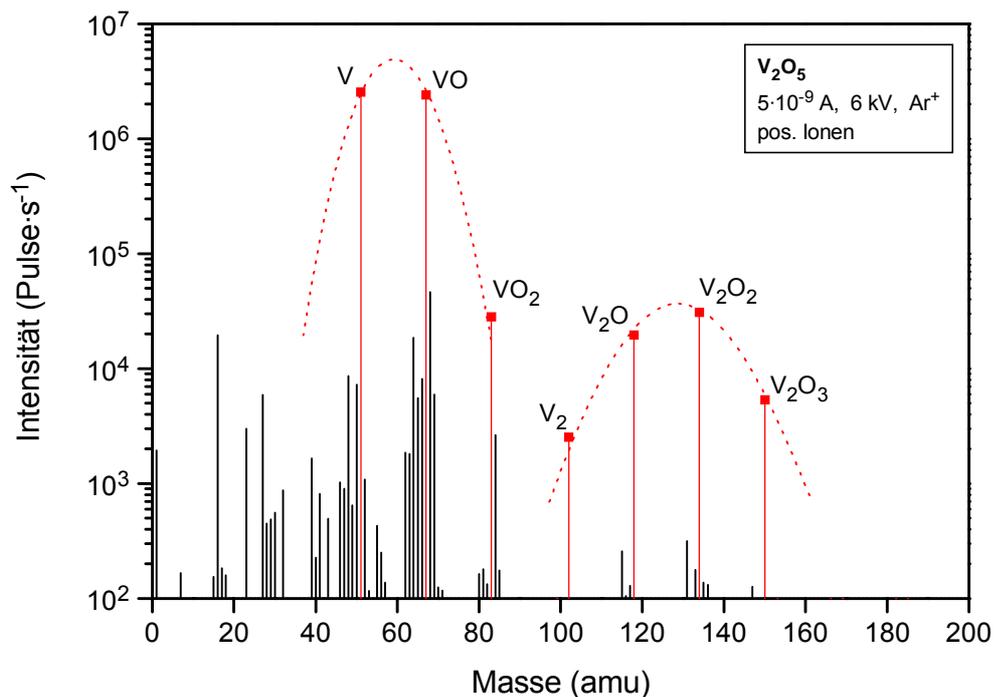


Abb. 4.8 SIMS-Massenspektrum einer V_2O_5 -Probe. Intensitäten der $V_mO_n^+$ -Komplexe (rot dargestellt) liegen auf Parabeln.

Bei zusätzlicher Sauerstoffzugabe in den Rezipienten erkennt man, daß mit V_2O_5 noch nicht die Sauerstoffsättigung erreicht ist. Daraufhin wurden die in Tab. 4.2 aufgeführten verschiedenen Systeme mit SIMS untersucht.

Für alle Probenarten (außer bei Vanadium ohne Sauerstoffzugabe und mit Argon-Primärionen) findet man den typischen parabelförmigen Verlauf der Intensitäten der $V_mO_n^{\pm}$ -Ionen bei halblogarithmischer Auftragung gegen die Valenz K , wie in Abb. 4.9a) exemplarisch für V_2O_5 mit Argon-Primärionen gezeigt. Ebenfalls bei allen Systemen liegen die Logarithmen der Intensitäten der $V_2O_n^+$ -Komplexe auf Parabeln. Um die drei Parabeln eindeutig zu unterscheiden wird in dieser Arbeit je die zugrundeliegende Komplex-Serie (VO_n^+ , $V_2O_n^+$, VO_n^-) angegeben.

Tab. 4.2 Mit SIMS untersuchte Vanadium-Sauerstoff-Systeme.

Probenart	Primärionenart	Sauerstoff-, „Quellen“
V	Argon	Einlaß in Rezipienten
VO ₂	Argon	Matrix Einlaß in Rezipienten
VO ₂	Sauerstoff	Matrix Primärionen
V ₂ O ₅	Argon	Matrix Einlaß in Rezipienten

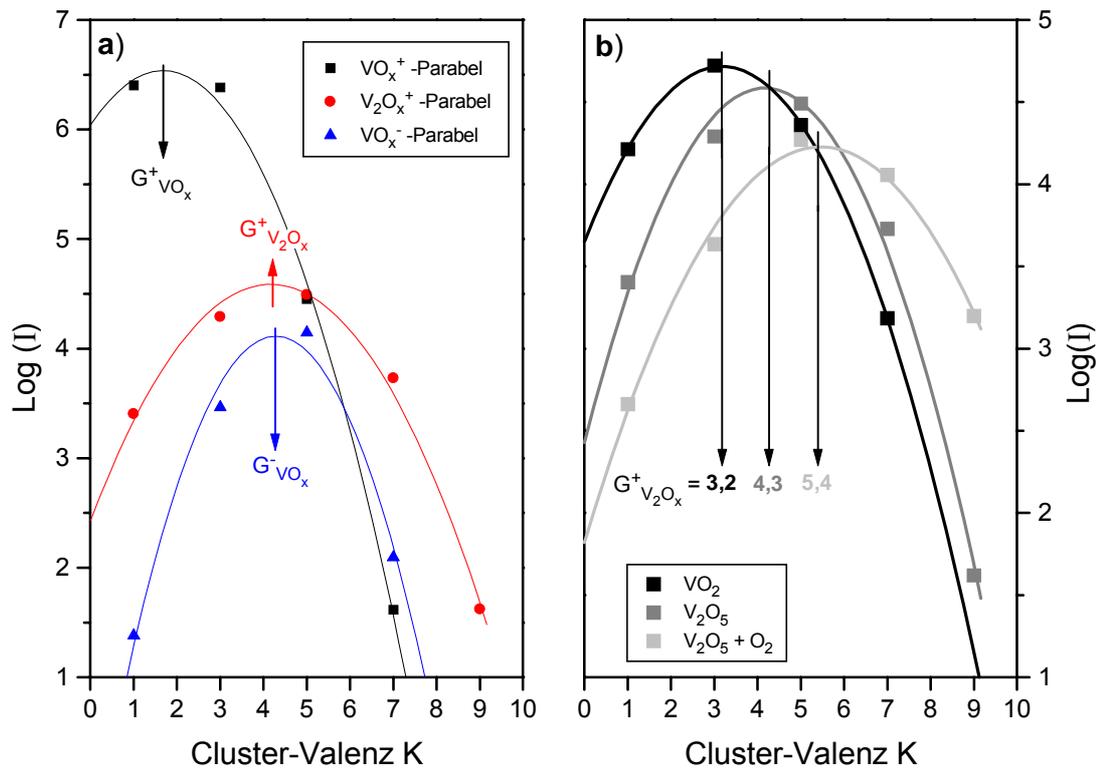


Abb. 4.9 Valenzmodell bei unvollständig oxidiertem Vanadium. a) Man erhält Parabeln für die Intensitätsverteilungen. b) Diese verschieben mit dem Sauerstoff-Gehalt zu höheren Valenzen.

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt „wandern“ die Parabeln zu größeren Valenzen. Das erkennt man deutlich an der Verschiebung der G^\pm -Werte, wie beispielhaft in Abb. 4.9b) gezeigt. Dieses Verhalten ist leicht einzusehen, da es die Tatsache widerspiegelt, daß Komplexe mit höherem Sauerstoffanteil zunehmend häufig vertreten sind. In den Massenspektren wandern die Parabeln zu größeren Massewerten.

Betrachtet man die G^\pm -Werte, die sich aus den $V_2O_n^+$ -Ausbeuten ergeben, so müssen die Intensitätsmaxima der Komplexe mit zunehmender Sauerstoffatomzahl bei immer größeren Sauerstoff-Dosen erreicht werden, wie es in Abb. 4.6 zu erkennen ist.

4.2.1.3. Stöchiometriebestimmung mit SIMS bei Vanadiumoxiden

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Verschiebung der G^\pm -Werte mit dem Sauerstoff wurde für alle drei Probenarten (Tab. 4.2) unter Zugabe von Sauerstoff in den Rezipienten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.10 zusammengestellt. Die Druckangabe bezieht sich auf die Erhöhung des Gesamtdruckes im Rezipienten durch die Sauerstoffzugabe.

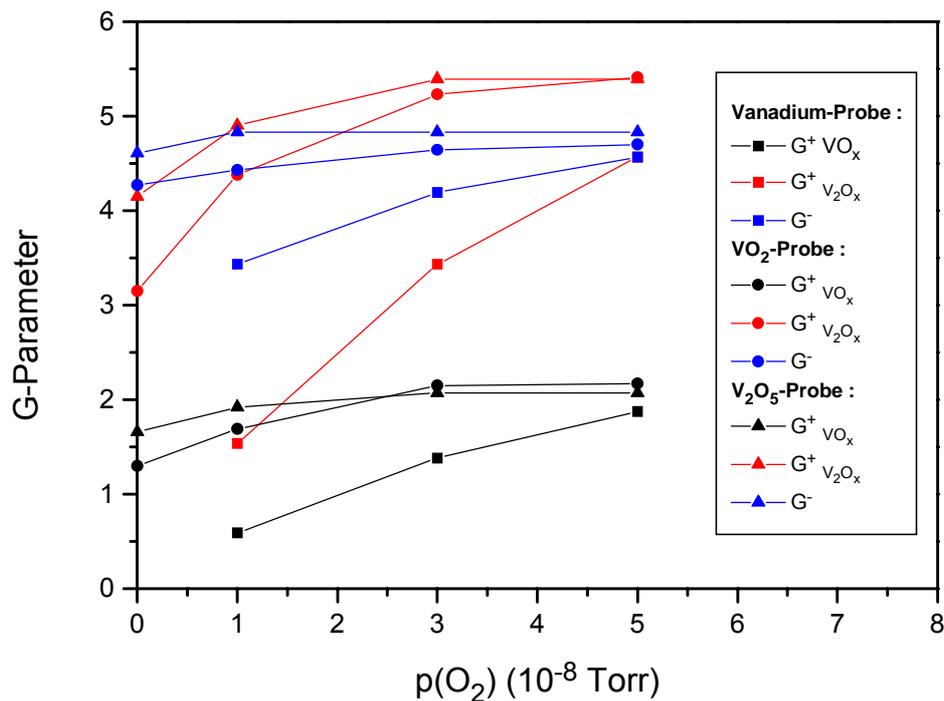


Abb. 4.10 Verschiebung der G^\pm -Werte durch Sauerstoffeinlaß in den Rezipienten während der SIMS-Messung bei verschiedenen Proben.

Man kann die drei Kurven aus Abb. 4.10, die zur selben Komplexart gehören, zu einer einzigen Kurve zusammenfassen, indem man sie gegeneinander entlang der Sauerstoff-Achse verschiebt. Dem zugrunde liegt die Annahme, daß die Quelle des Sauerstoffs für die Bildung der V_nO_m -Komplexe keine Rolle spielt. Wenn diese Annahme stimmt, dann muß für alle drei Kurven die Verschiebung um den gleichen Wert erfolgen, was sie in der Tat bestätigt (Abb. 4.11) Es

ergeben sich drei Kurven der G -Parameter, eine für jede Komplex-Serie. Statt des Sauerstoffdrucks ist nun eine willkürliche Sauerstoff-Dosis angegeben, da nicht durch die Wahl einer konkreten Einheit eine Quelle des Sauerstoffs impliziert werden soll.

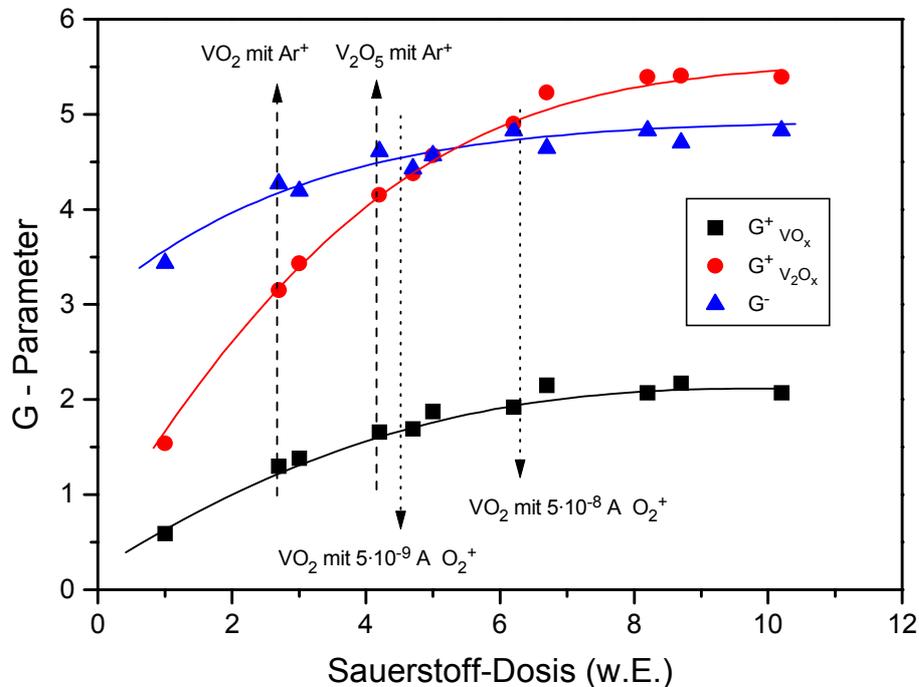


Abb. 4.11 G^\pm -Werte als Funktion der Sauerstoff-Dosis. Es zeigt sich die Möglichkeit zur Stöchiometrie-Kontrolle.

Diese Kurven, insbesondere die für die G^+ -Werte der $V_2O_n^+$ -Komplexe, können nun zur Kontrolle der Stöchiometrie herangezogen werden, da – wie sich gezeigt hat – die Quelle des Sauerstoffs nicht maßgeblich ist.

In Abb. 4.11 sind die Positionen von dem für diese Arbeit wichtigen VO_2 markiert. Gerade bei der Benutzung von Argon als Primärionenart erhält man starke Variationen der G^\pm -Parameter bei abweichender Stöchiometrie – wie z.B. anhand des ebenfalls eingezeichnete V_2O_5 erkennbar ist.

Mit folgender Überlegung soll abgeschätzt werden, welche Stöchiometrieabweichungen bei VO_2 erkannt werden können. Für die G^+ -Parameter der $V_2O_n^+$ -Parabeln erhält man bei einem $V:O$ Verhältnis von 1:2 (VO_2 mit Ar^+) einen Wert von 3,15, bei einem Verhältnis von 1: 2,5 (V_2O_5 mit Ar^+) erhält man 4,18. Denkt man sich den Kurvenverlauf in diesem Bereich durch eine Gerade genähert, so kann bei einer noch sicher feststellbaren G^+ -Variation von 0,2 ein $V:O$ Verhältnis von 1:2,1 (bzw. 1:1,9) bestimmt werden. V_6O_{13} , das stabile Vanadiumoxid mit dem nächsthöheren $V:O$ -Verhältnis (1:2,16) nach VO_2 kann so ohne Probleme identifiziert werden.

Die Genauigkeit dieser Methode ist gegenüber der Überprüfung einzelner Intensitätsverhältnisse deutlich erhöht. Zunächst gehen in eine Parabel bereits mehrere Einzelwerte ein. Der Einfluß der Schwankungen dieser einzelnen Werte wird durch das Anpassen der Parabel reduziert. Und schließlich stehen, da sich parabelförmige Intensitätsverteilungen für drei Komplexarten ergeben, auch drei Parameter zur Kontrolle zur Verfügung, wenngleich die V_2O_n -Werte die empfindlichste Kontrolle erlauben.

Wegen der Existenz so vieler Vanadiumoxide, die neben VO_2 entstehen können, ist die Bestimmung des $V:O$ Verhältnisses ein wichtiger Parameter zur Kontrolle der Schichtqualität. Mit ESCA erhält man aber nur Angaben über die Zusammensetzung der Oberfläche, Aussagen über tieferliegende Bereiche der Schicht sind – im Gegensatz zu SIMS – nur mit großem Aufwand zu gewinnen. Bei XRD¹ reichen bei dünnen Schichten die Intensitäten oft nicht für eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung aus und tiefenaufgelöste Messungen sind nicht möglich. Für die Herstellung von VO_2 -Schichten ist die hier beschriebene Methode zur Stöchiometrie-Kontrolle deshalb äußerst hilfreich und wichtig.

4.2.2. SIMS an VO_2 -Schichten

Neben der Überprüfung der Stöchiometrie kann die Sekundärionenmassenspektrometrie auch zur Kontrolle der Dotierung eingesetzt werden. Wie erwähnt wurden die VO_2 -Schichten des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen mit Fluor und Wolfram dotiert, um die Sprungtemperatur abzusenken und die optischen Eigenschaften zu verbessern. Der Einbau von Fluor gelingt nur bei Substrattemperaturen bis maximal 300°C [Chr98], was den Einsatz von TiO_2 -Zwischenschichten notwendig machte.

Das Ziel der SIMS-Untersuchungen ist es, Kalibrierkurven für die Dotierstoffe in VO_2 zu ermitteln, um quantitative Analysen zu ermöglichen. Desweiteren ist die Homogenität der Dotierung und der Einfluß der TiO_2 -Schicht zu überprüfen. Auch zur Analyse bei fehlgeschlagenen Herstellungs- und Behandlungsversuchen kann SIMS eingesetzt werden.

4.2.2.1. Undotiertes VO_2 mit TiO_2 -Zwischenschicht

In diesem Abschnitt wird zunächst gezeigt, was für SIMS-Ergebnisse man an undotierten VO_2 -Schichten, die auf TiO_2 -Zwischenschichten gewachsen wurden, erhält, um die Messungen an dotierten Proben damit vergleichen zu können. An undotierten Proben auf SiO_2 wurden bereits früher SIMS-Untersuchungen vorgenommen [Lep95], so daß nicht näher auf Messungen solcher Proben und die grundlegenden SIMS-Ergebnisse an VO_2 eingegangen wird.

Im Übersichtsmassenspektrum der positiven Sekundärionen in Abb. 4.12 erkennt man neben den verschiedenen V_mO_n -Komplexen mit ihrer typischen Verteilung (vgl. Kap. 4.2.1) in erster Linie Titan, Aluminium und die Alkalimetalle Natrium und Kalium. Daneben treten mit

¹ XRD : X-Ray Diffraction, Röntgenbeugungsspektroskopie

geringer Intensität Silizium und Eisen auf. Die Isotopenverteilungen werden, wie in Abb. 4.13 gezeigt, richtig wiedergegeben.

Das Vorkommen von Silizium ist bei einem Glassubstrat nicht ungewöhnlich und konsistent mit den früheren SIMS-Untersuchungen [Lep95]. Al wurde bereits früher in VO_2 -Schichten gefunden und auf das Vorhandensein von Aluminiumbauteilen nahe der Targets in der Sputteranlage zurückgeführt [Lep95]. Alkalimetalle treten typischerweise immer als Verunreinigung von Targets und Substraten auf. Ihr Gehalt darf nicht überbewertet werden, da diese Elemente sehr empfindlich nachgewiesen werden (vgl. Kap. 2.1). Zunächst unklar ist die Herkunft des Eisens. Auf Titan wird später noch näher eingegangen.

Bei den negativen Sekundärionen (Abb. 4.14) finden sich neben Sauerstoff- und VO_n -Komplexen lediglich etwas Fluor und C_2H_2 als Repräsentant organischer Verunreinigungen. Ob das Fluor allein dem erwähnten Memory-Effekt zuzuordnen ist, ist fraglich, da die Halogene das Gegenstück zu den Alkalimetallen bei negativen Sekundärionen darstellen: sie werden sehr empfindlich nachgewiesen und kommen fast überall als Verunreinigung vor. Gleiches gilt auch für organische Verunreinigungen. Zudem spielt auch eine Rolle, daß Resteinflüsse des Streustrahls von der Oberfläche nicht auszuschließen sind, wo Verunreinigungen stärker konzentriert sind.

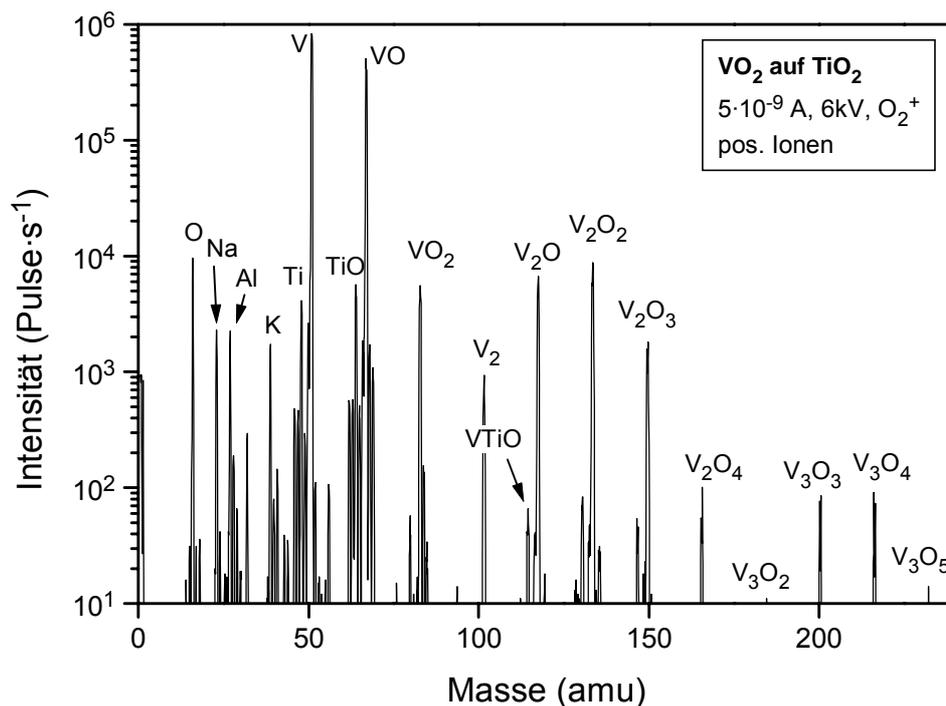


Abb. 4.12 Übersichtsmassenspektrum positiver Sekundärionen einer VO_2 -Schicht auf TiO_2 -Zwischenschicht gewachsen.

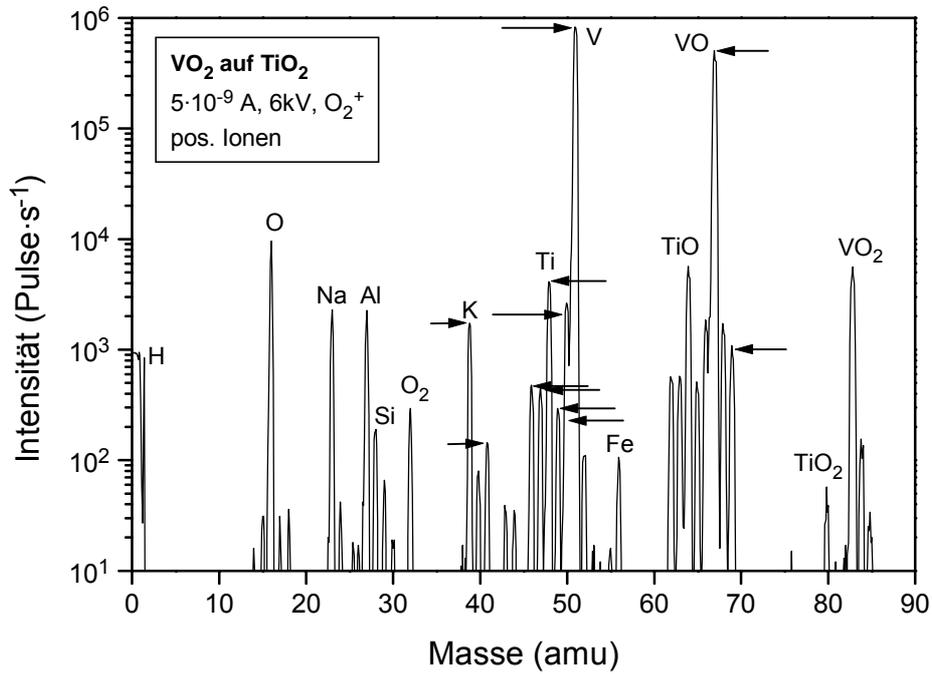


Abb. 4.13 Massenspektrum positiver Sekundärionen bis 90 amu einer VO₂-Schicht auf TiO₂. Waagerechte Pfeile markieren die natürliche Isotopenverteilung.

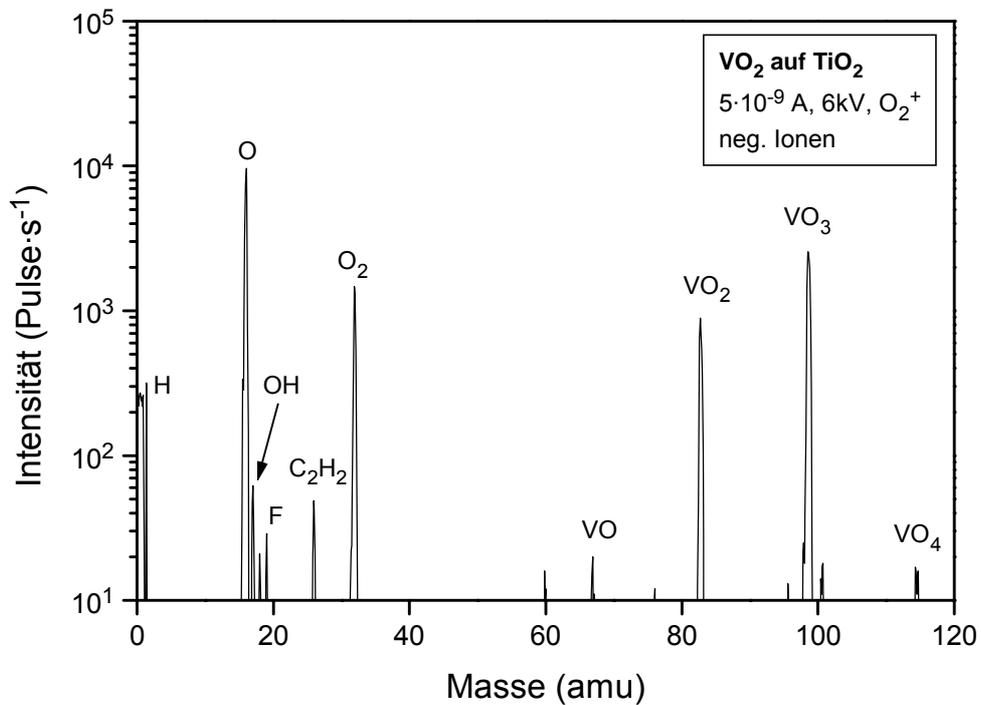


Abb. 4.14 Massenspektrum negativer Sekundärionen einer VO₂-Schicht auf TiO₂.

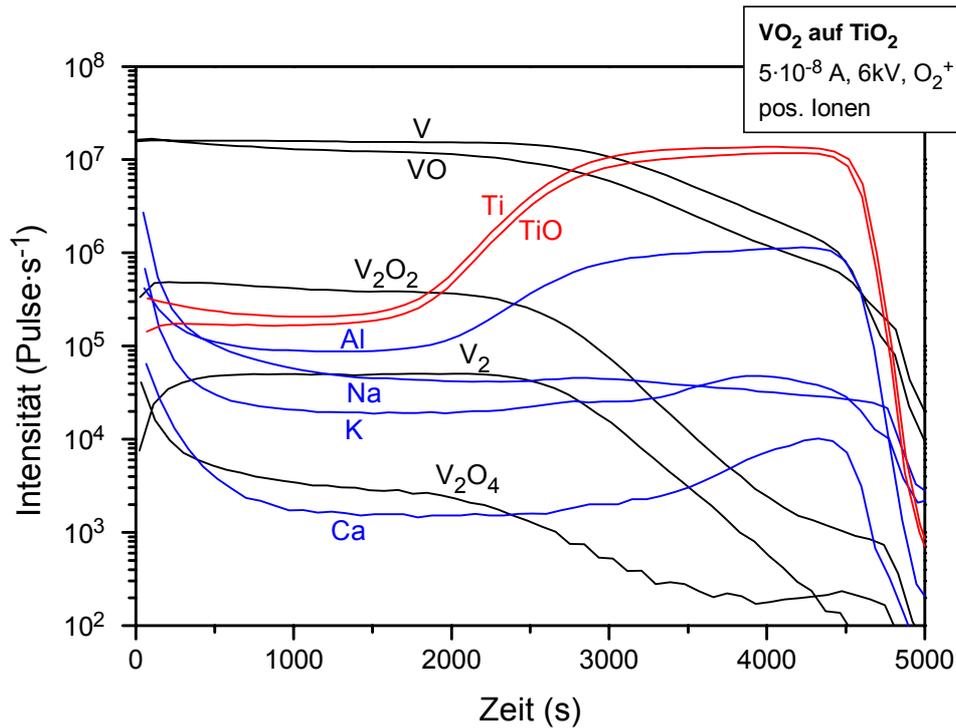


Abb. 4.15 SIMS-Tiefenprofil einer VO_2 -Schicht auf TiO_2 -Zwischenschicht.

Die Vanadiumdioxidschicht selbst besitzt keine exakt homogene Stöchiometrie. Der Sauerstoffgehalt nimmt zur Oberfläche hin leicht zu. Aus der oben beschriebenen Kontrollmethode für das Vanadium-Sauerstoff-Verhältnis ergibt sich bei linearer Näherung der Kurven in Abb. 4.11 eine Variation von rund 1:1,95 am Interface zu 1:2,09 an der Oberfläche. Das entspricht einer Änderung des Sauerstoffgehalts um ca. 5%. Eine ähnliche Inhomogenität wurde bei allen hier untersuchten Proben gefunden, ihre Ursache ist jedoch noch unklar. Plausibel scheint eine Eindiffusion von, oder sogar Nachoxidation durch Luftsauerstoff. Bei dem beobachteten Grad der Stöchiometrieabweichung tritt keine negative Auswirkung auf das Schaltverhalten auf, was der Erhalt der guten Schalteigenschaften, die sich im Zeitraum von mehreren Monaten bis Jahren nicht geändert haben, zeigt.

Die Konzentrationen der Verunreinigungen, außer Natrium, steigen in der Zwischenschicht an. Bei Calcium zeigt sich eine Konzentrationserhöhung an der dem Substrat zugewandten Seite des TiO_2 . Es stellt sich die Frage, ob die Verunreinigungen aus dem Glassubstrat stammen und von dort in die Zwischenschicht gelangen, oder ob das Titantarget unrein ist. Desweiteren ist interessant, ob neben den in VO_2 gefundenen eventuell weitere Elemente in der Titandioxidschicht vorkommen. In Abb. 4.16 ist ein Tiefenprofil einer auf SiO_2 gewachsenen Schicht gezeigt. Der Anstieg des Silizium-Signals zum Substrat hin ist nicht mit einer der Verunreinigungen gekoppelt. Insbesondere Calcium steigt beim Übergang ins Substrat nicht an. Daraus kann geschlossen werden, daß das Titantarget selbst die Quelle der erhöhten Verunreinigungskonzentration im TiO_2 ist. Das Massenspektrum des Titandioxids in Abb. 4.17 zeigt neben höheren Konzentrationen der oben erwähnten Verunreinigungen des VO_2 auch deutlichen mehr Eisen und Magnesium. Hier liegt wahrscheinlich die Quelle des Fe in Abb. 4.13. Die hohen Si -Signale können der Nähe zum Substrat zugeschrieben werden.

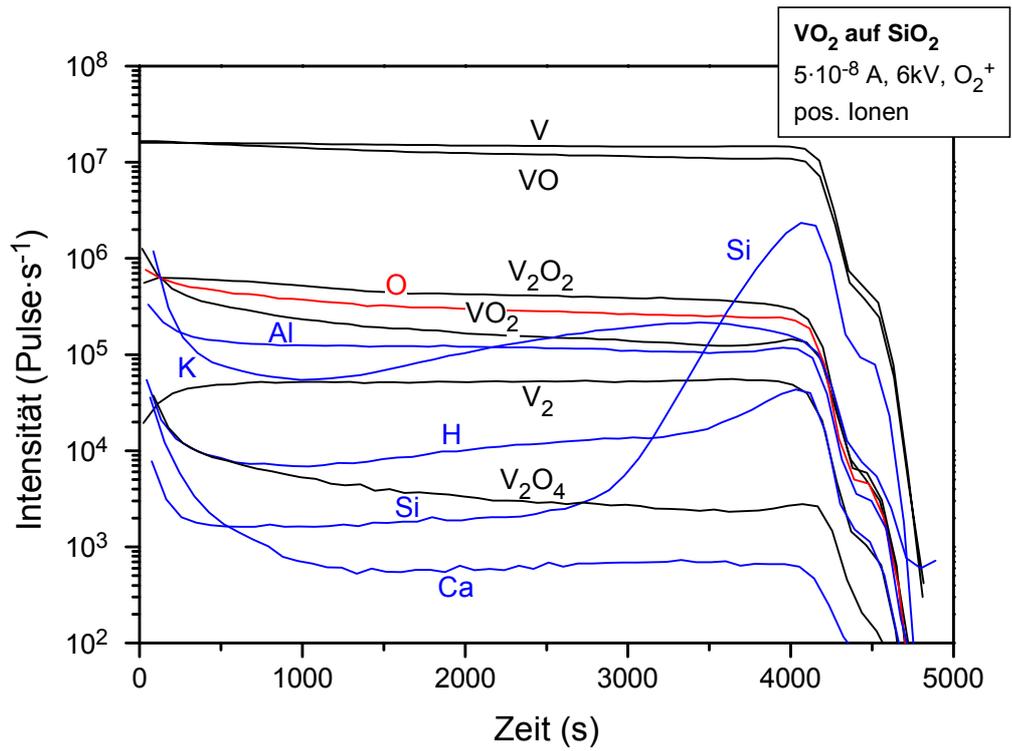


Abb. 4.16 Tiefenprofil positiver Sekundärionen einer VO₂-Schicht auf SiO₂.

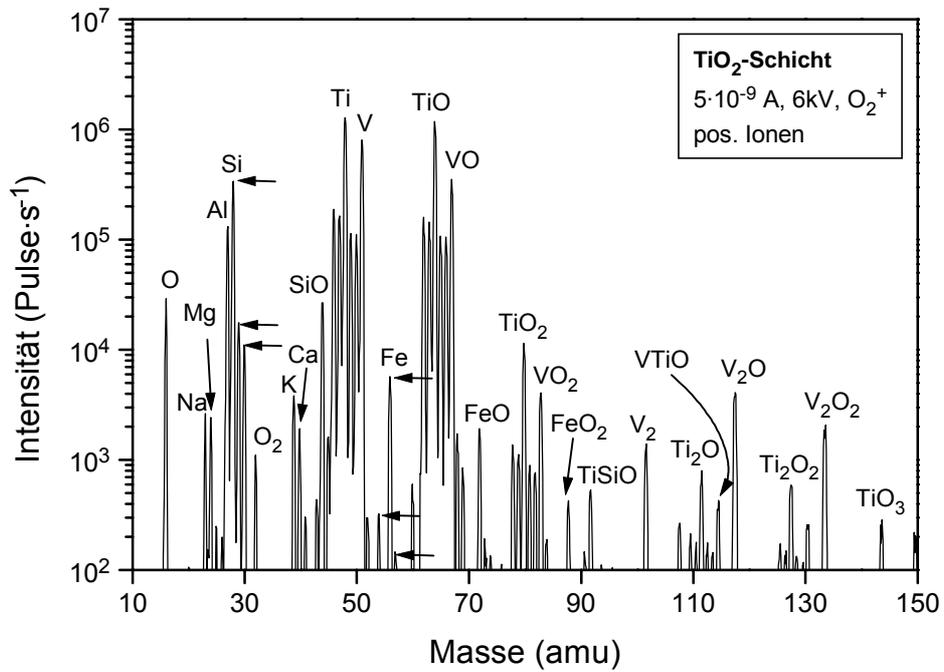


Abb. 4.17 SIMS-Massenspektrum der TiO₂-Zwischenschicht.

Da Titan als Dotant in VO_2 die Phasenübergangstemperatur anheben kann (vgl. Tab. 4.1), ist die Verteilung des Ti von besonderer Bedeutung. Zunächst wird die Schichtabfolge, die sich ergibt, in Abb. 4.18 veranschaulicht. Mit Ellipsometriemessungen an einer vergleichbaren Probe wurden die Schichtdicken von VO_2 und TiO_2 zu jeweils 50 nm bestimmt. Man kann von gleichen Sputterraten bei beiden Materialien ausgehen, so daß aus dem Tiefenprofil Dickenangaben ermittelt werden können. In einer Tiefe von etwa 50 nm knicken die Signalintensitäten der vanadiumhaltigen Sekundärionen ab, was somit die als Maß für die Schichtgrenze angesehen werden kann.

Angebracht ist aber ein Modell mit drei Teilbereichen, wie es in Abb. 4.18 unten dargestellt ist. Die oberste Lage bildet VO_2 , das einen Ti -Gehalt von unter 1% aufweist. Diese Konzentration ergibt sich, wenn man von gleichen Ionisationswahrscheinlichkeiten für V und Ti ausgeht (sehr ähnliche Ionisationspotentiale und Elektronegativitäten) und stimmt mit Beobachtungen in ESCA-Messungen überein [Chr98]. Es folgt eine Mischphase aus $V_{1-x}Ti_xO_2$ mit steigendem Titananteil von 1% bis 75%. Die Zusammensetzung wurde unter Berücksichtigung von Sättigungseffekten der Signalintensitäten und ihrer relativen Änderungen abgeschätzt. Als dritter Bereich kann eine TiO_2 -Schicht mit deutlichem Vanadiumgehalt angesehen werden. Am Übergang in das Glassubstrat beträgt die V -Konzentration noch ca. 5%.

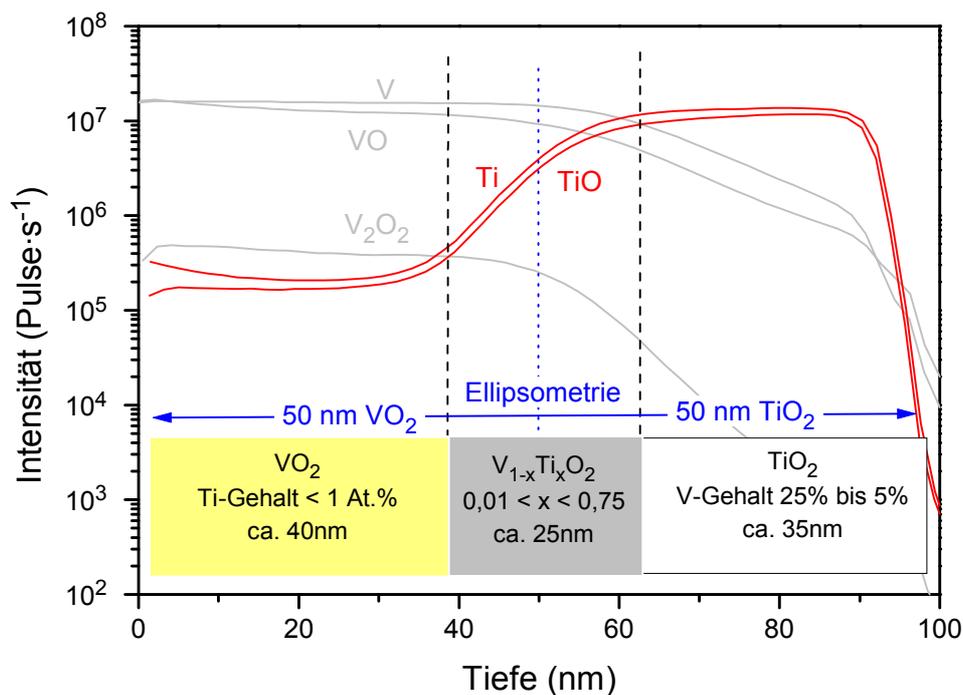


Abb. 4.18 Modelle für die VO_2 - TiO_2 Schichtstruktur, die aus Ellipsometriemessungen und dem SIMS-Tiefenprofil abgeleitet werden können.

Für die hohen Anteile von Titan in der VO_2 -Schicht und Vanadium in der TiO_2 -Schicht ist Diffusion verantwortlich. Meßfehler durch den Streustrahl sind auszuschließen, da alle Signale im Substrat aufladungsbedingt verschwinden, was bei einem Streustrahleinfluß nicht der Fall sein dürfte. Eine ioneninduzierte Signalverbreiterung liegt auch nicht vor, da erstens die ansteigende Flanke des Titans zu breit ist und zweitens die Signalveränderung nicht dem typischen Verlauf folgt (vgl. Kap.2.2.2). Auch die Targets oder Memory-Effekte, wie sie für z.B. Fluor beobachtet wurden [Chr98], können die Titan-Vanadium-Mischung nicht erklären. In

diesem Fall sollten nämlich die Konzentrationen tiefenhomogen sein. Der Titananteil von knapp 1% in der oberen VO_2 -Lage hat vermutlich seine Ursache in dem Memory-Effekt, denn die VO_2 -Schichten, die vor der ersten Abscheidung von TiO_2 -Zwischenschichten in der Sputteranlage hergestellt wurden, zeigen einen um eine Größenordnung kleineren Ti -Gehalt. Für Diffusion als Ursache der breiten Mischzonen spricht auch der exponentielle Abfall der Signalintensitäten (linearer Abfall bei logarithmischem Maßstab in den Abbildungen), der dem Fick'schen Diffusionsgesetz gemäß plausibel ist.

Eine Bestätigung erfahren die obigen Interpretationen durch neueste SIMS-Messungen an VO_2 auf Titandioxid-Schichten, die nicht in derselben Anlage hergestellt wurden, sondern als Beschichtung auf einem Glassubstrat schon vorlagen. Die TiO_2 -Schicht selbst enthält kein Vanadium, im Tiefenprofil der Gesamtstruktur, in Abb. 4.19 dargestellt, findet man aber wiederum Signalverläufe, die dem Drei-Zonen-Modell aus Abb. 4.18 entsprechen. Da das TiO_2 als „Substrat“ extern hergestellt wurde, ist dies ein Beleg dafür, daß das Auftreten der Mischzone material- bzw. herstellungstypisch ist und nicht anlagenspezifisch.

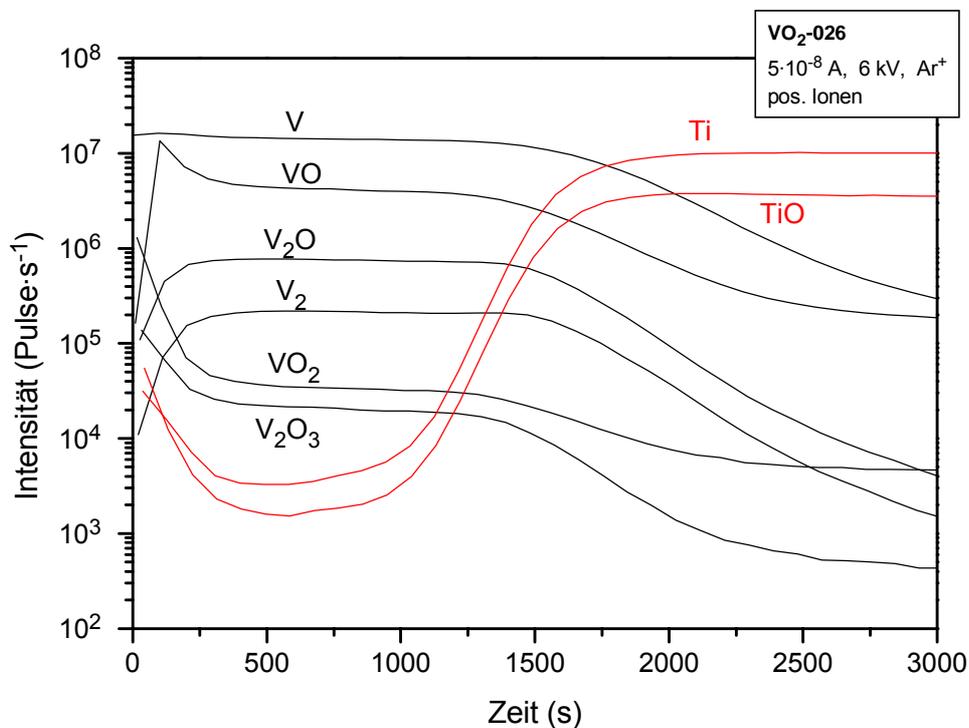


Abb. 4.19 SIMS-Tiefenprofil einer VO_2 -Schicht auf TiO_2 , das extern hergestellt wurde. Die Diffusionsverbreiterung des Übergangs entspricht den anderen Proben (Erläuterungen im Text).

In der $V_{1-x}Ti_xO_2$ -Zone deuten je die Signalverhältnisse eine Abweichung der Stöchiometrie an. Wegen möglicher Matrixeffekte können keine quantitative Aussagen getroffen werden, erste Experimente zur Herstellung Ti -dotierten VO_2 -Schichten unterstützen jedoch diese Vermutung. Wiederum ist eine leichte Inhomogenität der Stöchiometrie im VO_2 zu erkennen, aber nicht so stark ausgeprägt wie bei den übrigen Messungen. Das ist konsistent mit der Vermutung, daß eine Nachoxidation durch Luftsauerstoff zu der Inhomogenität führt, da die Probe aus Abb. 4.19 zwischen Herstellung und SIMS-Untersuchung nur sehr viel kürzer gelagert wurde (einige Stunden im Vergleich zu üblicherweise mehreren Tagen).

Wie erwähnt, ist Titan von besonderem Interesse, da es ein Dotant zur Erhöhung der Phasenübergangstemperatur ist. Der Titangehalt und seine Verteilung beeinflussen also T_C und auch die Breite des Temperaturintervalls des Phasenwechsels. In der Mischzone treten lokal unterschiedliche Werte für T_C auf, was zu einer Verbreiterung der Temperaturbereichs für den Übergang führen könnte. Auf die Auswirkungen von Titan auf die optischen Eigenschaften der VO_2 -Schichten wird in Kap.4.3.1 näher eingegangen.

4.2.2.2. Fluor-Dotierung von VO_2

Als Halogen tritt Fluor überwiegend als negatives Sekundärion auf. Bei den hier benutzten Fluorkonzentrationen kommt es aber auch schon in den Massenspektren positiver Sekundärionen vor. Während in negativen Massenspektren überwiegend einatomare F^- -Ionen zu finden sind (Abb. 4.20), erkennt man Fluor bei den positiv geladenen Teilchen auch in Komplexen mit Vanadium (Abb. 4.21).

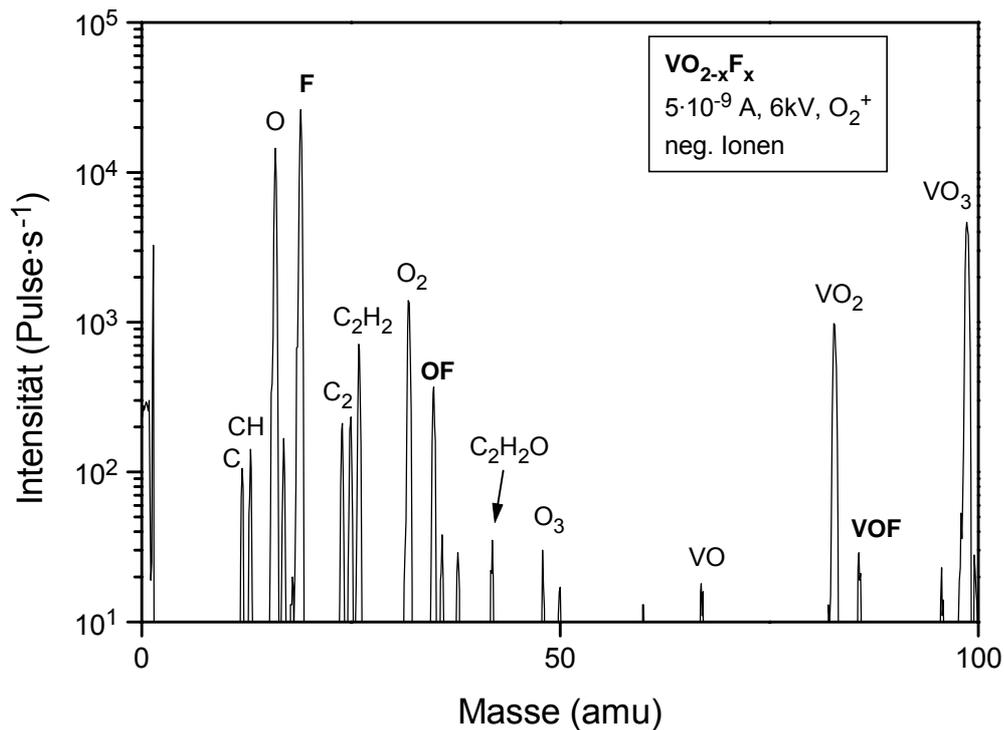


Abb. 4.20 Massenspektrum negativer Sekundärionen einer mit 1,5 At.% Fluor dotierten VO_2 -Schicht.

Durch den Vergleich der Massenspektren von undotiertem und F -dotiertem VO_2 (Abb. 4.14 und Abb. 4.20) ist offensichtlich, daß mit dem Fluor auch Kohlenstoff eingebracht wird. Das ist bei der Verwendung von CHF_3 als reaktives Sputtergas zur Dotierung auch zu erwarten, wurde aber bisher nicht experimentell bestätigt.

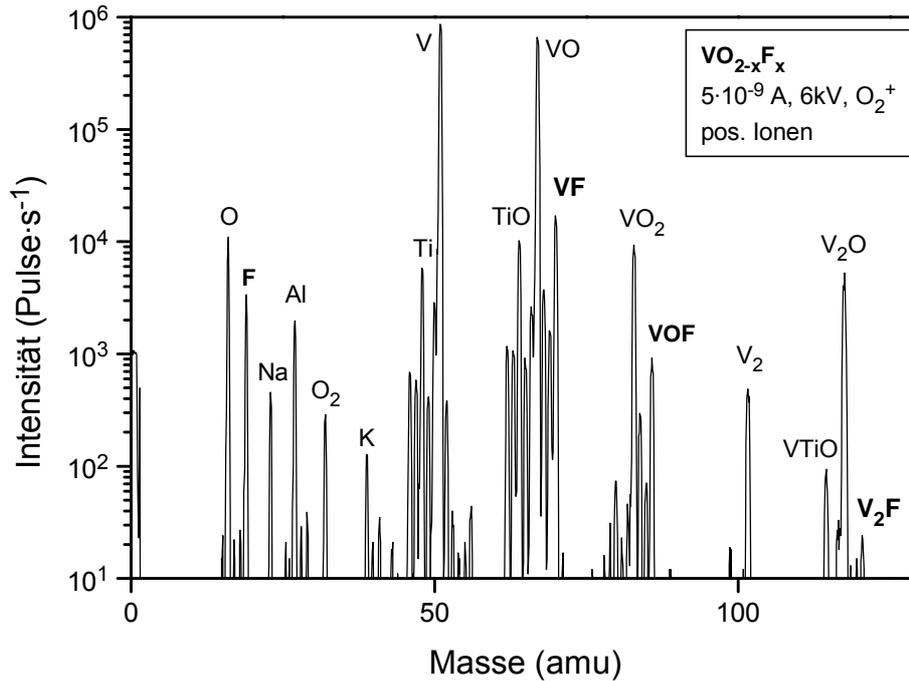


Abb. 4.21 Massenspektrum positiver Sekundärionen einer mit 1,5 At.% Fluor dotierten VO_2 -Schicht.

Ein interessantes Ergebnis liefert die Überprüfung der Tiefenhomogenität der Dotierung im Tiefenprofil (Abb. 4.22). Die Signale von VF und VOF folgen im Bereich der VO_2 -Schicht dem Verlauf von VO bzw. VO_2 . Einen anderen Verlauf nimmt das Signal von einatomarem Fluor, das ein Maximum am Übergang zur TiO_2 -Schicht zeigt. Dieses Verhalten ist typisch für die untersuchten fluordotierten Proben. Auch wenn bei SIMS eine Identifizierung der chemischen Bindungsverhältnisse sehr problematisch ist, kann dieser Unterschied im Signalverlauf von F und VF als Indiz dafür genommen werden, daß der Einbau von Fluor nicht nur auf Sauerstoffplätzen erfolgt. Eine Anlagerung von Fluor an strukturellen Defekten am Interface und an Korngrenzen ist wahrscheinlich. Zu welchen Anteilen das Fluor auf Sauerstoffplätzen oder anders vorliegt, kann nicht beurteilt werden.

Zum Abschluß dieses Kapitel wird noch die Kalibrierkurve für den quantitativen Fluornachweis in VO_2 gezeigt (Abb. 4.23). Es wurden dazu verschieden hoch dotierte Schichten mit SIMS gemessen, der Fluor-Gehalt konnte mit ESCA bestimmt werden [Chr98]. Zur quantitativen Bestimmung können verschiedene Signalverhältnisse, wie in Abb. 4.23 gezeigt, herangezogen werden. Der Geltungsbereich ist wegen der starken Nichtlinearität auf die dargestellten Fluorkonzentrationen beschränkt. Bei positiven Sekundärionen ergibt sich eine Nachweisgrenze von ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, für die Dotierung von VO_2 völlig ausreichend, auch wenn mit negativen Sekundärionen ein noch empfindlicherer Nachweis möglich wäre.

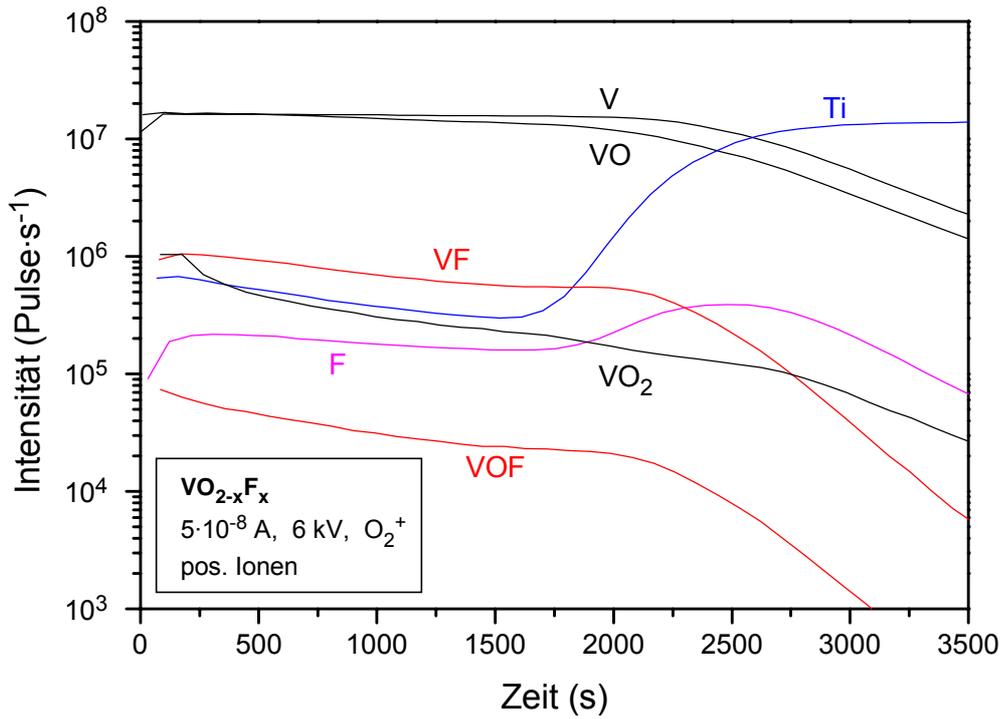


Abb. 4.22 Tiefenprofil positiver Sekundärionen einer mit 1,5 At.% Fluor dotierten VO_2 -Probe auf TiO_2 -Zwischenschicht.

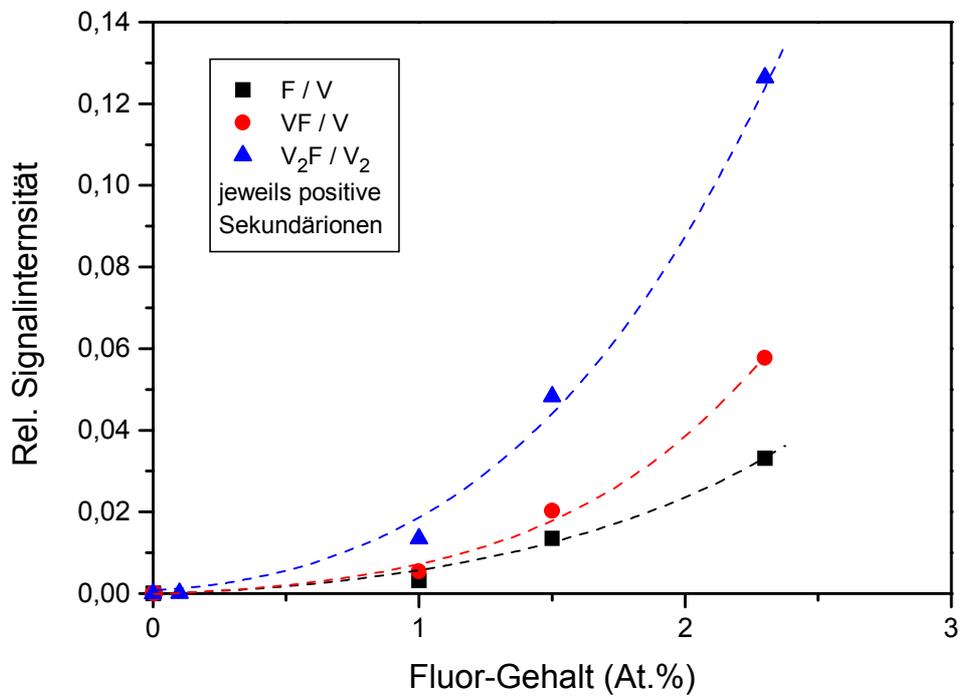


Abb. 4.23 Kalibrierkurven für den quantitativen Nachweis von Fluor bis zu 2,5 At.% in VO_2 bei $5 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, 6 kV, O_2^+ -Primärionen.

Interessant ist, daß die Kurven stärker als linear ansteigen, was in diesem Konzentrationsbereich nur durch einen Fluor-Matrixeffekt erklärbar ist. Ein Rückgang des Sauerstoff-Matrixeffektes durch die Substitution mit Fluor findet nicht statt, wie die Analyse der Stöchiometrie ergibt. Folgendes Modell kann den Effekt erklären: Ähnlich wie für Sauerstoff führt ein zunehmender Fluor-Gehalt zu einem starken Anstieg der V , VF , V_2F etc. Signale (analog Abb. 4.6). Das ist durchaus möglich, da F und O verglichen mit Metallen noch als chemisch ähnlich angesehen werden können. Der Anstieg der Signale der reinen Metall-Ionen kann aber wegen des in VO_2 schon deutlich ausgeprägten Sauerstoff-Matrixeffektes nicht mehr beobachtet werden. Damit ergibt sich für die in Abb. 4.23 dargestellten Verhältnisse der überlineare Anstieg.

4.2.2.3. Wolfram-Dotierung von VO_2

Wolfram wird in den Massenspektren am besten über WO -Komplexe nachgewiesen. In Abb. 4.24 erkennt man, daß bei Masse 184, bei der die Hauptintensität von W^+ zu erwarten wäre, kein Signal auftritt. Erst die WO^+ -Ionen rund um 200 amu zeigen das Vorhandensein von Wolfram mit seiner Isotopenverteilung (Inset Abb. 4.24). Das Tiefenprofil Abb. 4.25 zeigt den homogenen Einbau, was bei der Verwendung von Wolfram-Vanadiumtargets zur Dotierung zu erwarten ist.

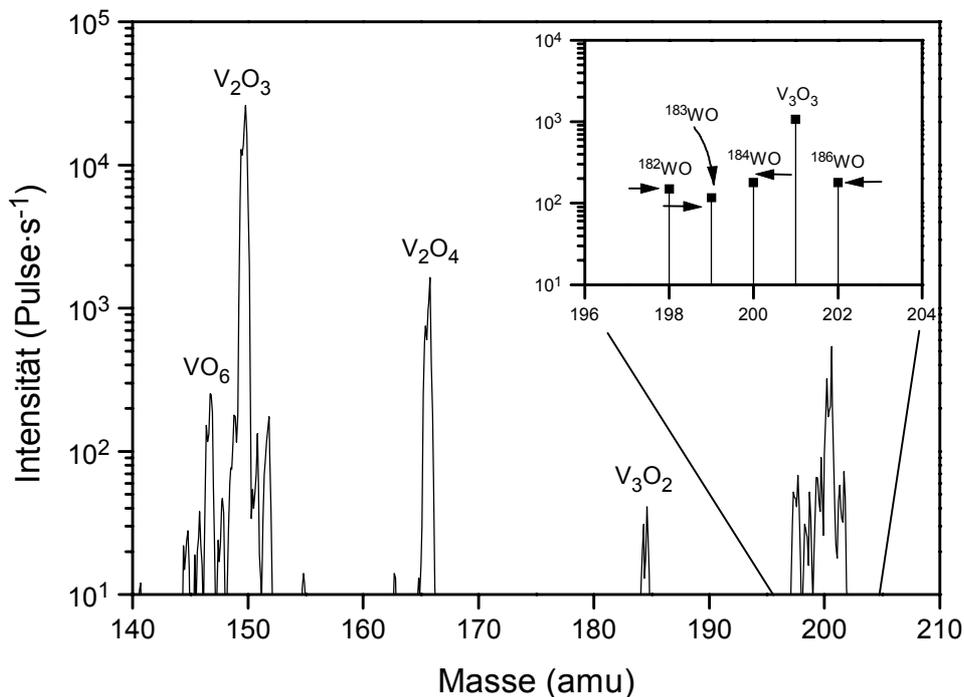


Abb. 4.24 Massenspektrum positiver Sekundärionen für hohe Massen bei einer mit 0,7 At.% W-dotierten VO_2 -Schicht. Die waagerechten Pfeile im Inset markieren die Isotopenverteilung.

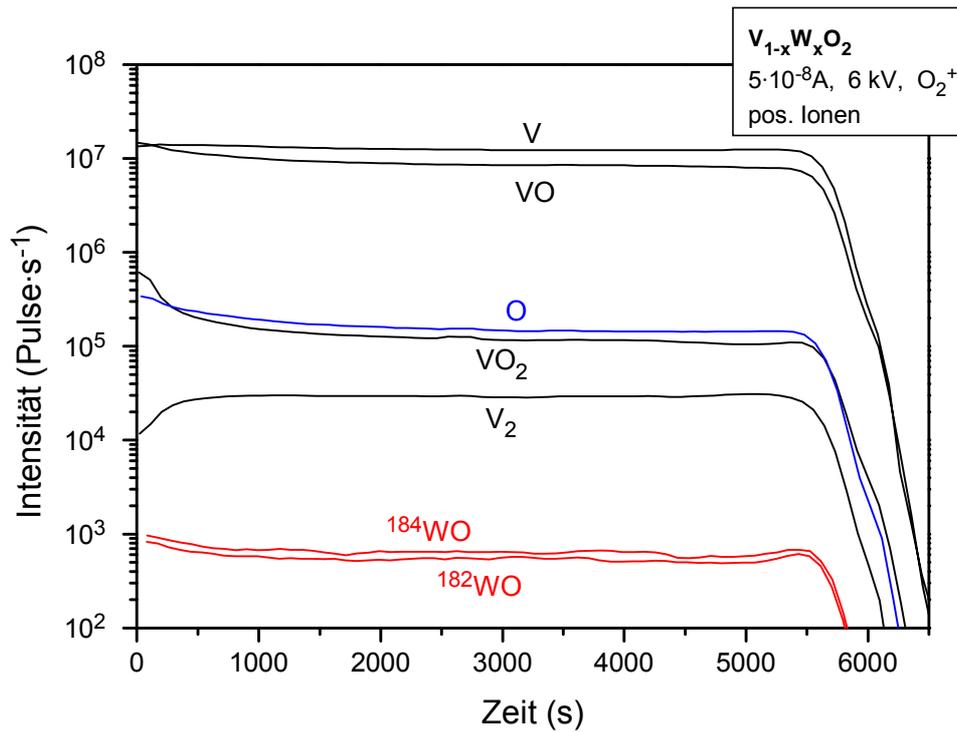


Abb. 4.25 Tiefenprofil einer mit 2,6 At.% Wolfram dotierten VO_2 -Probe.

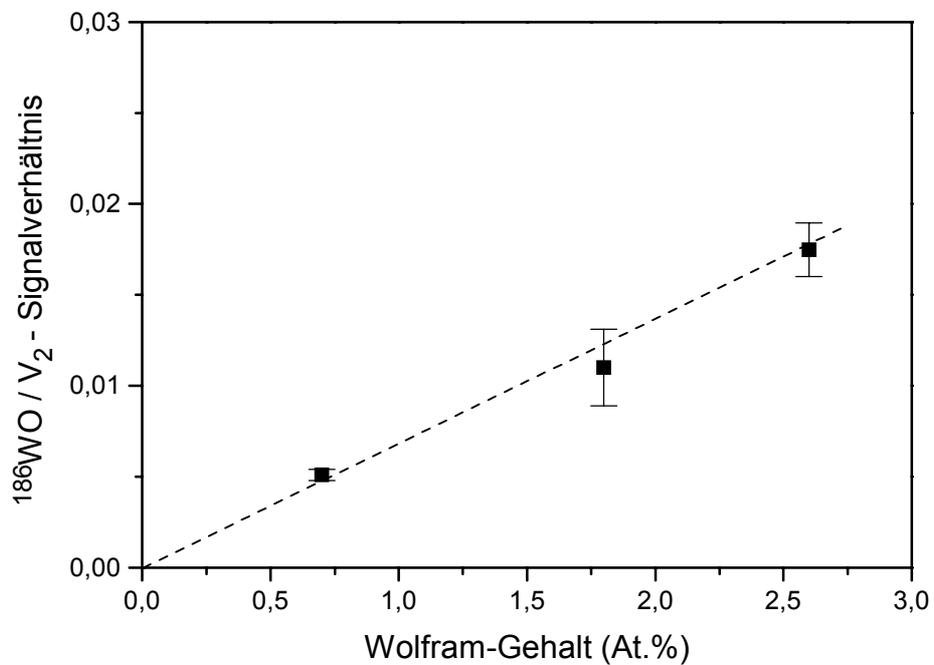


Abb. 4.26 Kalibrierkurve für den quantitativen Nachweis von Wolfram bis 2,6 At.% in VO_2 bei $5 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, 6 kV, O_2^+ -Primärionen.

Anhand von drei unterschiedlich hoch dotierten Proben, deren *W*-Gehalt mit ESCA ermittelt wurde, kann eine Kalibrierkurve für den quantitativen Nachweis von Wolfram in VO_2 bestimmt werden (Abb. 4.26). Die Nachweisgrenze liegt hier bei ca. 0,1 At.%.

4.2.3. SIMS an speziellen VO_2 Proben

Dieses Kapitel stellt SIMS-Messungen an speziellen Proben vor. In beiden Fällen ist kein Schaltvermögen vorhanden. Mit SIMS sollten die Ursachen geklärt werden.

4.2.3.1. Niedrige Herstellungstemperatur

Für die großtechnologische Produktion, die letztlich das Ziel der VO_2 -Forschung ist, sollte die Herstellungstemperatur möglichst niedrig gehalten werden. Durch die Verwendung von TiO_2 -Zwischenschichten ist bereits eine Absenkung der Substrattemperatur bei der Herstellung von 500°C auf 300°C gelungen [Chr98]. Schichten, die bei noch niedrigeren Temperaturen gewachsen wurden, zeigen kaum noch Schaltverhalten, bei 120°C gar keines mehr.

Abb. 4.27 und Abb. 4.28 zeigen die SIMS-Messungen einer bei 200°C gewachsenen Probe. Aus dem Massenspektrum läßt sich mit Hilfe von Abb. 4.11 ableiten, daß das *V:O* Verhältnis deutlich nach unten von VO_2 abweicht, d.h. die Schicht enthält zu viel Sauerstoff.

Im Tiefenprofil erkennt man zunächst, daß die Dicke der Schicht nur Dreiviertel der Dicke von schaltenden VO_2 -Schichten (bei gleicher Herstellungsdauer) beträgt. Bei 200°C Herstellungstemperatur ist also die Wachstumsrate gegenüber den Standard-Bedingungen verringert. Desweiteren zeigt sich eine stärker als übliche Inhomogenität der Schicht mit einem Anstieg des Sauerstoffgehaltes zur Oberfläche hin. Nahe am Interface zum TiO_2 zeigen die Intensitäten der *VO*-Komplexe ähnliche Verhältnisse wie bei schaltenden Schichten. Das deutet an, daß zwar die „Nukleation“ als VO_2 auf dem TiO_2 gelingt, aber das Wachstum an sich bei 200°C für die gewählten Herstellungsparameter nicht zu stöchiometrischem VO_2 führt. Dieser TiO_2 -nahe Schichtbereich ist vermutlich auch für die schwache noch beobachtbare Transmissionsänderungen verantwortlich, die Schicht besteht aber überwiegend nicht aus VO_2 . Ein solcher Wachstumsbeginn läßt aber hoffen, daß durch geeignete Anpassung der übrigen Herstellungsbedingungen – etwa dem *Ar* : *O*₂ Verhältnis im Sputtergas – die Abscheidung von VO_2 auch bei niedrigen Substrattemperaturen möglich ist.

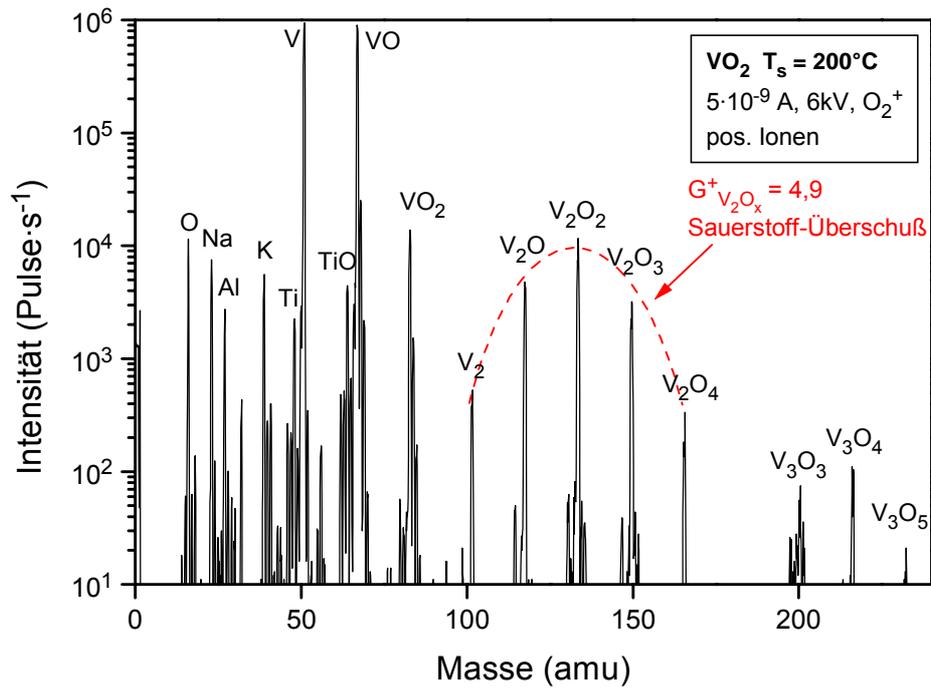


Abb. 4.27 SIMS-Massenspektrum einer VO_{2+x} -Schicht, die bei einer Substrattemperatur von $T_s = 200^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Erläuterung des G^+ -Wertes in Kap. 4.2.1.

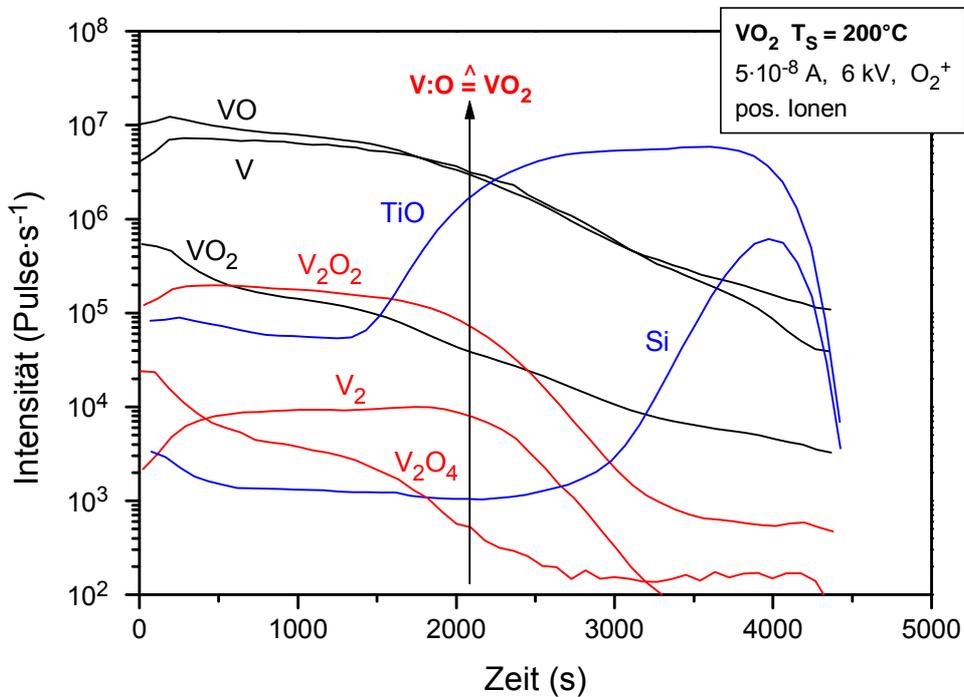


Abb. 4.28 Tiefenprofil der bei 200°C Substrattemperatur hergestellten Schicht. V:O-Verhältnisse zeigen eine „Nukleation“ von VO_2 auf der Zwischenschicht, die Inhomogenität deutet auf unangepasste Herstellungsparameter hin.

4.2.3.2. Nachträgliche Temperung

Eine Verbesserung der Schichtkristallinität kann durch Temperaturbehandlungen erreicht werden, siehe z.B. [Lee96]. Allerdings fanden diese unmittelbar nach der Abscheidung als Herstellungsschritt statt. Für die hier untersuchten Schichten fanden keine solchen Temperschritte statt, jedoch wurde testweise eine Probe (mit 1,5 At.% Fluor dotiert, TiO_2 -Zwischenschicht, 300°C Herstellungstemperatur) nachträglich bei ca. 10^{-5} Torr für 15 min auf 300°C erhitzt. Dadurch ging das Schaltverhalten völlig verloren, wie Abb. 4.29 zeigt, obwohl VO_2 bei dieser Temperatur eigentlich stabil sein sollte.

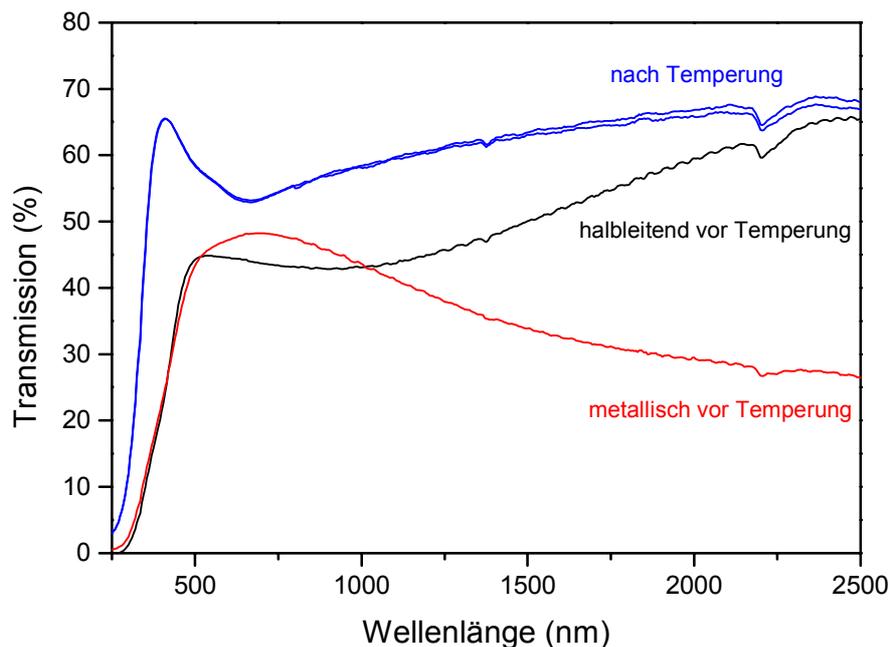


Abb. 4.29 Transmissionsspektren einer F-dotierten VO_2 -Probe vor und nach der Temperung.

Der Vergleich der Tiefenprofile vor (Abb. 4.30) und nach (Abb. 4.31) der Temperung zeigt eine ganze Reihe von Veränderungen. Die typischen Verunreinigungen durch Alkali- und Erdalkalimetalle steigen durch die Temperaturbehandlung ebenso wie der Titan- und der Aluminiumgehalt an. Das zeigt eine Diffusion dieser Elemente aus der Unterlage in das VO_2 . In Abschnitt 4.2.2.1 wurde bereits gezeigt, daß das TiO_2 unreiner ist als das Vanadiumdioxid und als Quelle der Verunreinigung in Frage kommt. Die Fluor-Konzentration nimmt dagegen von 1,5 At.% auf etwa 1,0 At.% ab. Das deutet wieder darauf hin, daß Fluor nicht nur auf Sauerstoffplätzen eingebaut in den Schichten vorliegt, sondern auch leichter flüchtig an Korngrenzen oder im Zwischengitter (vgl. Abschnitt 4.2.2.2). Die Auswertung der G^+ -Werte (s. Abschnitt 4.2.1.2) zeigt einen höheren Sauerstoffgehalt in der getemperten Probe. Es hat eine Nachoxidation stattgefunden. Da Sauerstoff aus der TiO_2 -Zwischenschicht auch bei 500°C Herstellungstemperatur keine VO_2 -Zusatzoxidation verursacht, scheint Sauerstoff im Restgas bei der Temperung die Ursache zu sein.

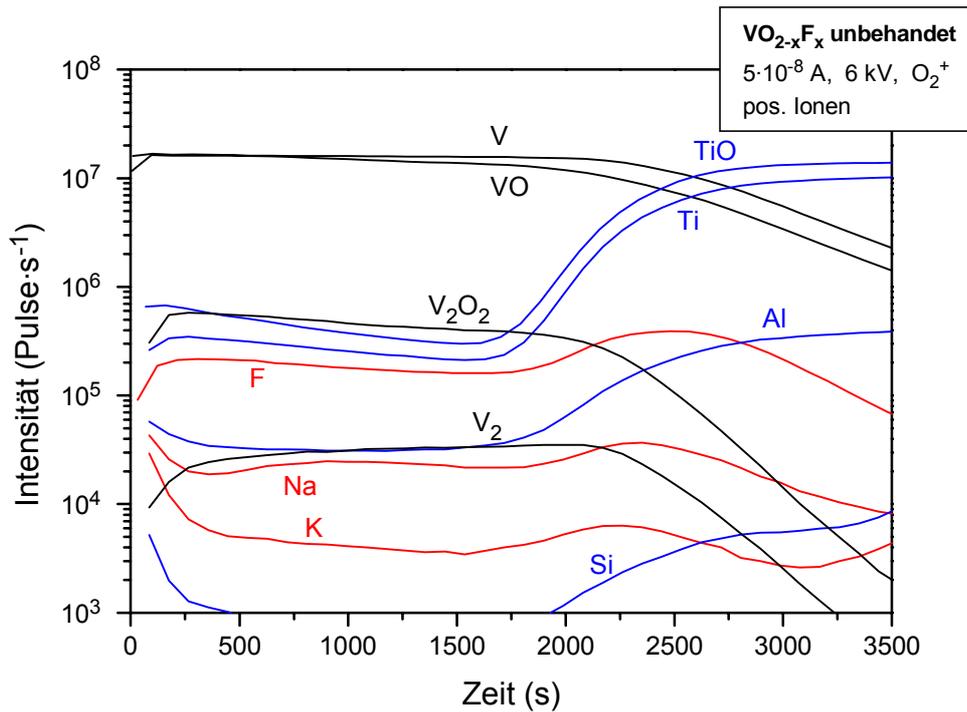


Abb. 4.30 Tiefenprofil der mit 1,5 At.% Fluor dotierten VO₂-Probe vor der Temperaturbehandlung.

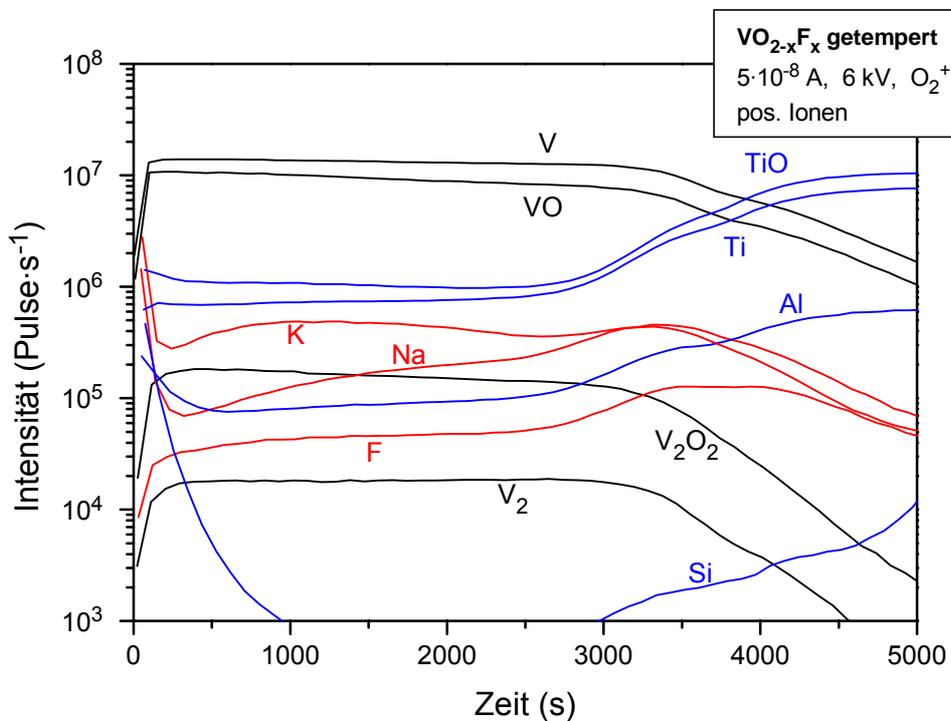


Abb. 4.31 Tiefenprofil der mit 1,5 At.% Fluor dotierten VO₂-Probe nach der Temperung. (Der Primärstrom war unbeabsichtigt etwas niedriger bei der Messung aus Abb. 4.28, daraus resultiert die etwas längere Meßdauer.)

Es fällt auf, daß die Oxidation die gesamte Schicht betrifft. Es bildet sich keine passivierende Oberflächenoxidschicht. Die geringfügige Inhomogenität, die immer beobachtet wird, nimmt sogar ab.

In Anbetracht der geringen Sauerstoffmenge, die bei der Temperung zur Oxidation zur Verfügung stand (10^{-5} Torr Umgebungsdruck), erscheinen die VO_2 -Schichten recht anfällig für eine Nachoxidation. Das könnte auch erklären, warum die Schichten stets einen zur Oberfläche hin leicht ansteigenden Sauerstoffgehalt aufweisen. Eventuell findet eine Reaktion mit Sauerstoff bei der Lagerung an Luft statt. Da über einen Zeitraum von mehreren Monaten keine Verschlechterung der Schalteigenschaften zu beobachten war, scheint der Grad der Nachoxidation bei Raumtemperatur noch nicht relevant zu sein. Umfassende Langzeit-Stabilitätsstudien stehen aber bisher noch aus.

Die Frage nach der Stabilität ergibt sich auch noch aus einem anderen Umstand. Der Titangehalt steigt bei der Temperung deutlich an. Das wird auch bei einer Temperung in besserem Vakuum beobachtet [Nie99], stellt also einen reinen Temperatur-Effekt dar. Eine Dotierung mit Titan hebt die Phasenübergangstemperatur des VO_2 an (vgl. Tab. 4.1). Der Titananstieg ist also in bezug auf eine Anwendung zu beachten, wenn TiO_2 -Zwischenschichten eingesetzt werden. Die Fragen die sich stellen sind, ab welchen Temperaturen Titan in die VO_2 -Schicht eindiffundiert und ob es weitere Einflüsse auf die Schichten hat.

4.2.4. SIMS an VO_2 : Zusammenfassung

Es folgt eine stichpunktartige Zusammenstellung der Ergebnisse der SIMS-Untersuchungen an Vanadiumdioxid :

- Das Valenzmodell für die Sekundärionenausbeute von oxidierten Metalloberflächen konnte bestätigt und erweitert werden. Die typische parabelförmige Intensitätsverteilung zeigt sich sowohl für die VO_n^\pm -Komplexe als auch für $V_2O_n^+$ -Ionen. Darüber hinaus zeigt sich, daß die Quelle des Sauerstoffs nicht von Bedeutung für die Anwendbarkeit des Modells ist.
- Auf der Basis der typischen Intensitätsverhältnisse der V_mO_n -Ionen wurde eine Kontrollmöglichkeit der Stöchiometrie von VO_2 entwickelt. Damit können Abweichungen vom idealen $V:O$ -Verhältnis von 1:2 um wenige Prozent nachgewiesen werden. Die Sicherheit ist dabei gegenüber der Betrachtung von einzelnen Signalverhältnissen erhöht.
- Bei der Schichtabscheidung auf TiO_2 -Zwischenschichten bildet sich eine breite Übergangszone. Titan kommt mit Konzentrationen bis ca. 1% im VO_2 vor und Vanadium gelangt in die Zwischenschicht. Die TiO_2 -Schicht ist stärker verunreinigt als das VO_2 selbst und ist eine Quelle der Verunreinigungen des Vanadiumdioxids.
- Die Wolfram-Dotierung gelingt tiefenhomogen. Eine Kalibrierkurve für den quantitativen Nachweis bis ca. 3 At.% W wurde bestimmt, die untere Nachweisgrenze liegt bei ca. 0,1 At.%.
- Die Fluor-Dotierung gelingt ebenfalls tiefenhomogen. Die SIMS-Messungen zeigen in mehreren Punkten, daß der Fluor-Einbau nicht problemlos gelingt, sondern Störungen der Schicht verursacht: Es gelangt auch deutlich Kohlenstoff aus dem Trifluormethan in die Schichten und Fluor wird nicht nur auf Sauerstoffplätzen eingebaut. Kalibrierkurven für den quantitativen Nachweis bis ca. 2,5 At.% wurden ermittelt, die Nachweisgrenze liegt bei ca. $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Nichtlinearität der Kalibrierkurven zeigt einen ausgeprägten Fluor-Matrixeffekt.
- Auch bei niedrigen Herstellungstemperaturen von 200°C bildet sich auf der TiO_2 -Unterlage zunächst VO_2 , erst mit zunehmender Schichtdicke steigt der Sauerstoffgehalt so stark an, daß sich andere Vanadiumoxide bilden und das Schaltverhalten nur schwach ausgebildet ist. Das Vorhandensein von VO_2 beim Wachstumsbeginn läßt aber hoffen, daß mit geeigneten Parametern auch bei 200°C schaltende Schichten hergestellt werden können.
- Die Schichten können bei hohen Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) nachoxidieren. Es findet keine Passivierung durch Oberflächenoxidation statt, sondern die gesamte Schicht ist betroffen.

4.3. VO₂ für Architekturglasbeschichtungen

In diesem abschließenden Kapitel werden nun Fensterverglasungen mit Beschichtungen auf VO₂-Basis betrachtet. Die grundlegende Eignung von VO₂ für energiesparende Architekturglasbeschichtungen ist ob der Fähigkeit, die Transmission im infraroten Spektralbereich temperaturabhängig zu verändern, evident und wurde bereits erläutert.

Zunächst werden nun die Transmissionseigenschaften sowohl von dotierten als auch von undotierten VO₂-Schichten diskutiert (Kap. 4.3.1). Aus den Transmissionsmessungen ergeben sich viele der für die Anwendung relevanten Eigenschaften: die Übergangstemperaturen, die Farbneutralität und die Effizienz. Und es zeigt sich, inwieweit sich die Optimierung einer Größe die anderen beeinflusst. Es wird dann kurz auf Reflexionsmessungen und die optischen Konstanten und deren Bedeutung eingegangen. Es folgt die Betrachtung von Architekturverglasungen, wobei erstmals bautechnische Größen betrachtet und Vergleiche zu alternativen Materialsystemen angestellt werden (Kap. 4.3.2).

4.3.1. Transmission von VO₂-Schichten

Die Transmission ist die essentielle Größe in bezug auf eine Anwendung als Fensterglasbeschichtung. Das Erscheinungsbild und die Effektivität werden im wesentlichen von der Lichtdurchlässigkeit und deren Variation bestimmt. Die typische Änderung der Transmission im IR bietet zudem eine der einfachsten Identifikationsmöglichkeiten von VO₂.

4.3.1.1. Kenngrößen für VO₂-Schichten

An den VO₂-Proben wurden jeweils zwei Arten von Transmissionsmessungen vorgenommen: Transmissionspektren im Wellenlängenbereich von 300 bis 2500 nm und Transmissionshysteresen bei 2000 nm. Oberhalb von 2500 nm werden die Spektren von Absorptionen aus dem Glassubstrat dominiert, unterhalb von 300 nm erhält man keine nennenswerte Transmission. Alle optischen Messung erfolgten an einem Spektralphotometer Varian 2300 (nähere Beschreibung in [Nie95]). Die Dotierung der VO₂-Schichten machte es notwendig, die Widerstandsheizung des Probenhalters (Beschreibung in [Nie95]) für die Messungen der vorliegenden Arbeit durch Peltierelemente zu ersetzen, die Heizen und Kühlen zulassen.

Um nicht alle Messungen einzeln vergleichen zu müssen, empfiehlt es sich, Kenngrößen zu definieren, die die relevanten Schichteigenschaften beschreiben. Die hier gewählten Größen sind (vergleichbare Proben vorausgesetzt) :

- Phasenübergangstemperatur T_c
- Temperaturintervall des Übergangs ΔT
- Lage der Absorptionskante λ_K
- Transmission bei 2000 nm in beiden Phasen

Die Bestimmung dieser Parameter erfolgt gemäß Abb. 4.32 und Abb. 4.33.

Als Maß für die Position der Absorptionskante dient die Wellenlänge λ_K der maximalen Steigung des Transmissionsspektrums. Die genaue Lage von λ_K ist abhängig von der Schichtdicke, so daß nur Proben gleicher Dicke verglichen werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Absorptionskante sich durch das Einsetzen der Übergänge aus dem $O2p$ -Band (Vgl. Kap. 4.1.1) ergibt. In Abb. 4.3 erkennt man, daß sich beim Phasenübergang auch diese Bandkante (bei ca. 2,5 eV) leicht verschiebt, was sich auch in den Transmissionsspektren bemerkbar macht (z.B. Abb. 4.1). Hier wurde immer die Hochtemperaturphase zur Bestimmung von λ_K gewählt. Die Lage der Absorptionskante bestimmt die Farbe der Schicht. Sie liegt zwischen 400 und 500 nm, also noch im sichtbaren Spektralbereich. Je kürzer die Wellenlänge der Kante, desto mehr blaues Licht wird durchgelassen, die Schichten erscheinen dann zunehmend farbneutral. Desweiteren erhöht sich bei einer Verschiebung der Kante zu kürzeren Wellenlängen die insgesamt transmittierte Energie.

Die Transmission bei 2000 nm ist ebenfalls von der Schichtdicke abhängig. Der Vergleich beider Phasen ermöglicht eine Abschätzung der Qualität der Schichten. Eine große Aufspaltung bedeutet effektives Schalten. Hohe Transmission in beiden Phasen deutet auf einen halbleitenden Charakter der Schicht hin und umgekehrt.

T_C ergibt sich als Mittelwert der Temperaturen T_{up} und T_{down} , bei denen in der Hysterese die mittlere Transmission beim Heizen bzw. Kühlen erreicht wird. Die Breite des Temperaturintervalls ergibt sich bei polykristallinen Schichten dadurch, daß nicht alle Kristallite bei der gleichen Temperatur schalten [Beg78]. Eine breite Verteilung der einzelnen Sprungtemperaturen bewirkt ein großes Temperaturintervall, in dem sich die Schichteigenschaften ändern. Die erste Ableitung der Transmissionshysterese nach der Temperatur zeigt direkt die Verteilung der Sprungtemperaturen und entspricht einer Normalverteilung. Als Maß für das Temperaturintervall des Phasenübergangs der gesamten Schicht wurde die halbe Standardabweichung dieser Normalverteilung des Hystereseastes der Aufheizung gewählt. Sie wird mit ΔT bezeichnet. Die Phasenübergangstemperatur muß für eine Anwendung als Architekturglas etwas über Raumtemperatur liegen. Zwar soll sich das „Schalten“ bei rund 23°C Außentemperatur vollziehen, jedoch liegt die Scheibentemperatur dann etwas höher (s.u.). Der Übergang muß innerhalb einiger Grad Celsius vollzogen werden, damit die volle Transmissionsänderung wirksam wird.

Die hier gewählten Kenngrößen repräsentieren nach allen bisherigen Erfahrungen die Transmissionseigenschaften genau genug, um alle relevanten Unterschiede und Einflüsse aufzuzeigen. Zur Verifizierung eines sich abzeichnenden Effekts wurden aber immer auch die Messungen direkt verglichen.

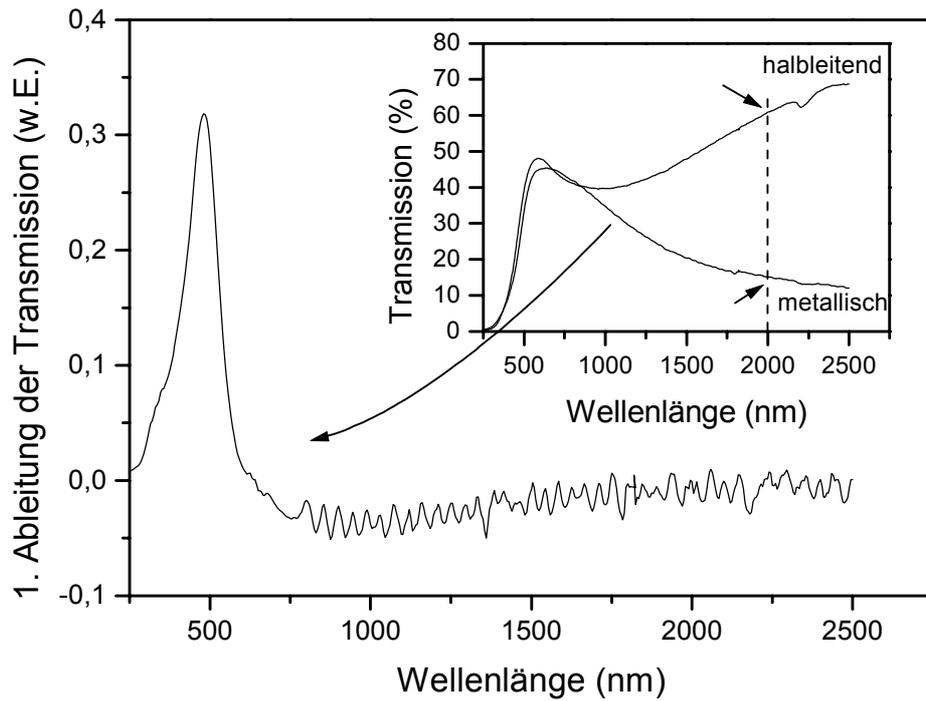


Abb. 4.32 Bestimmung von λ_k als Maß für die Lage der Absorptionskante und der Transmissionsaufspaltung bei 2000 nm als Kenngröße für die Effizienz.

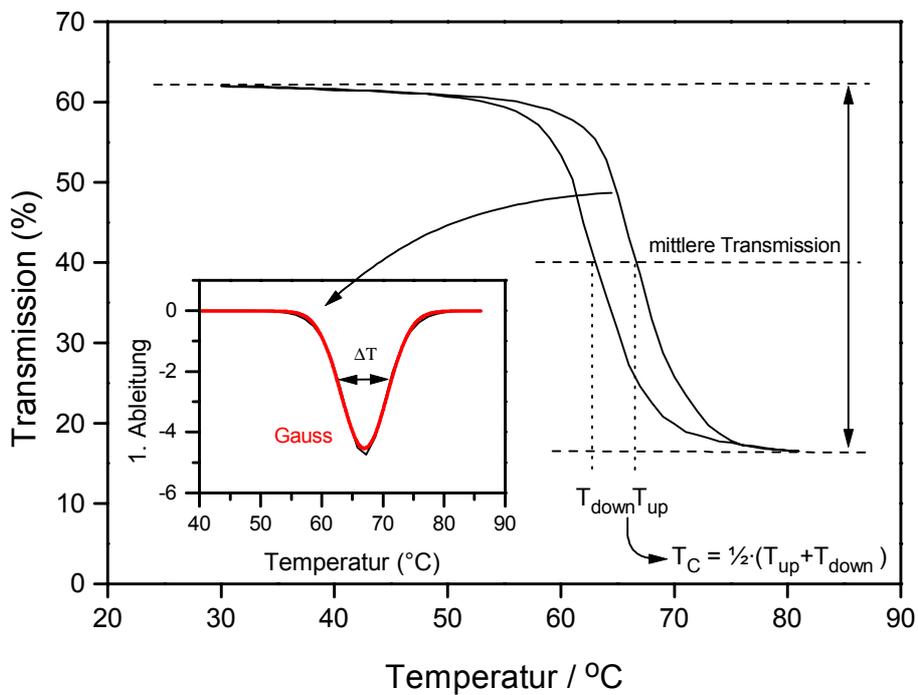


Abb. 4.33 Bestimmung von T_C und ΔT aus der Transmissionshysterese.

4.3.1.2. Einfluß von Zwischenschicht und Herstellungstemperatur

Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen von VO_2 , das auf verschiedenen Zwischenschichten und bei unterschiedlichen Herstellungstemperaturen gewachsen wurde, sind bereits in [Chr98] vorgestellt worden. Hier werden deshalb nur die im folgenden relevanten Systeme in Abb. 4.34 verglichen.

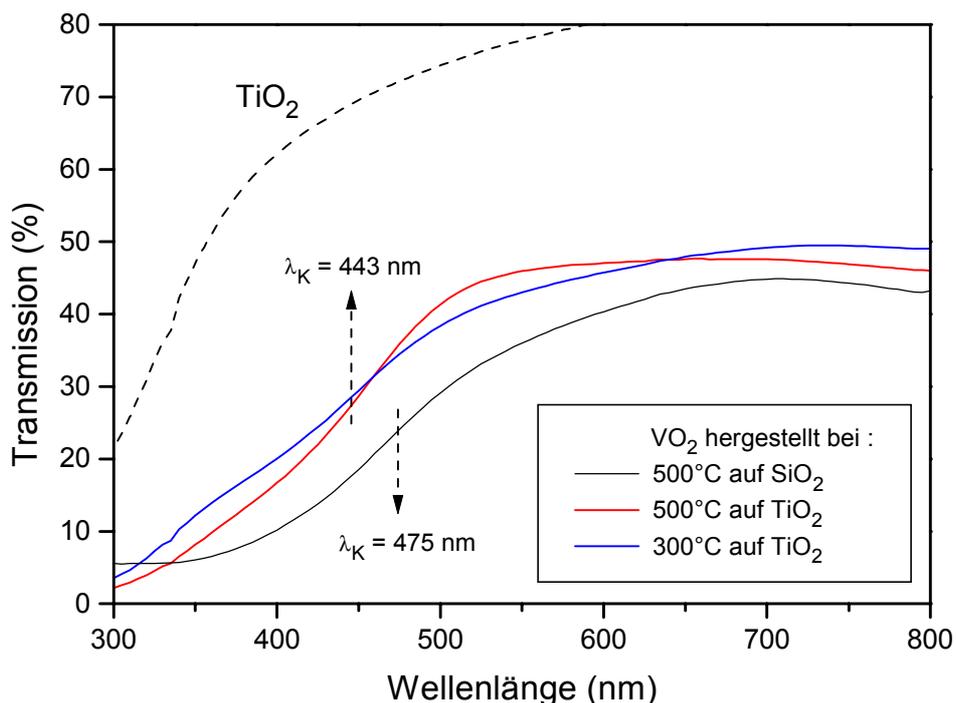


Abb. 4.34 Transmissionsspektren bis 800 nm von undotiertem VO_2 bei unterschiedlichen Zwischenschichten und Herstellungstemperaturen.

Trotz der bereits durch die TiO_2 Schicht reduzierte Transmission zeigen die mit TiO_2 -Unterlage gewachsenen VO_2 -Schichten im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm eine höhere Transmission als die auf SiO_2 abgeschiedenen. Bei 500°C Herstellungstemperatur verläuft die Kante etwas steiler als bei 300°C. Bei den beiden Hochtemperaturproben zeigt das VO_2 - TiO_2 -System eine insgesamt etwas höhere Transmission und mit 50% im Vergleich zu 45% bei SiO_2 -Unterlage auch einen etwas höheren Transmissionsunterschied bei 2000 nm. Bei 300°C Herstellungstemperatur (auf TiO_2) geht die Aufspaltung auf etwa 40% zurück.

Die Verschiebung von λ_K und die damit verbundene Erhöhung der Transmission im blauen Spektralbereich ist nicht durch eine geringere Schichtdicke erklärbar. Bei einer Schicht mit 500°C Herstellungstemperatur auf SiO_2 mit halber Herstellungsdauer liegt die Kante sogar bei 490 nm. Nachdem sich in den VO_2 -Schichten auf TiO_2 ein erheblicher Titangehalt gezeigt hat, bewirkt vermutlich diese Dotierung die Verschiebung der Absorptionskante (Absorptionskante

der TiO_2 -Schicht bei 340 nm). Gemäß der Drei-Zonen Schichtstruktur (Abb. 4.18) können zwei Effekte zur Transmissionserhöhung beitragen: die Verringerung der Dicke der stärker absorbierenden VO_2 -Schicht und die Verschiebung der Absorptionskante durch die Mischung von Titan- und Vanadiumdioxid. Eine gezielt mit Titan dotierte Probe auf SiO_2 gewachsen kann diesbezüglich weitere Aufschlüsse geben. Solch eine Probe ist für die nächste Herstellungsserie geplant, stand aber für diese Arbeit noch nicht zur Verfügung.

Die Möglichkeit, λ_K zu kleineren Wellenlängen zu verschieben ist aus anwendungstechnischer Sicht von entscheidender Bedeutung. Mit einer Absorptionskante zwischen 460 und 500 nm erscheinen die undotierten Schichten auf SiO_2 gelb, da der Blauanteil im transmittierten Licht zu gering ist. Im folgenden Abschnitt wird im Zusammenhang mit Fluordotierungen erneut auf diesen Aspekt eingegangen.

Die Unterschiede in der Transmissionsaufspaltung sind auf die verschiedene Kristallinität der Proben zurückzuführen. Diese zeigt sich durch das größere ΔT und die damit verbundene geringere Übergangstemperatur T_C bei der Probe ohne TiO_2 -Zwischenschicht. Eine verminderte mittlere Größe der Kristallite geht immer mit Effizienzverlusten einher, da sich auch sehr kleine Körner bilden, die nicht mehr schalten können. Die halbleitende Phase wird destabilisiert, weil sich die $V-V$ -Paare nicht mehr ausbilden können. Das zeigt sich bei der bei geringerer Temperatur auf TiO_2 abgeschiedenen Probe im Vergleich zur Hochtemperaturprobe.

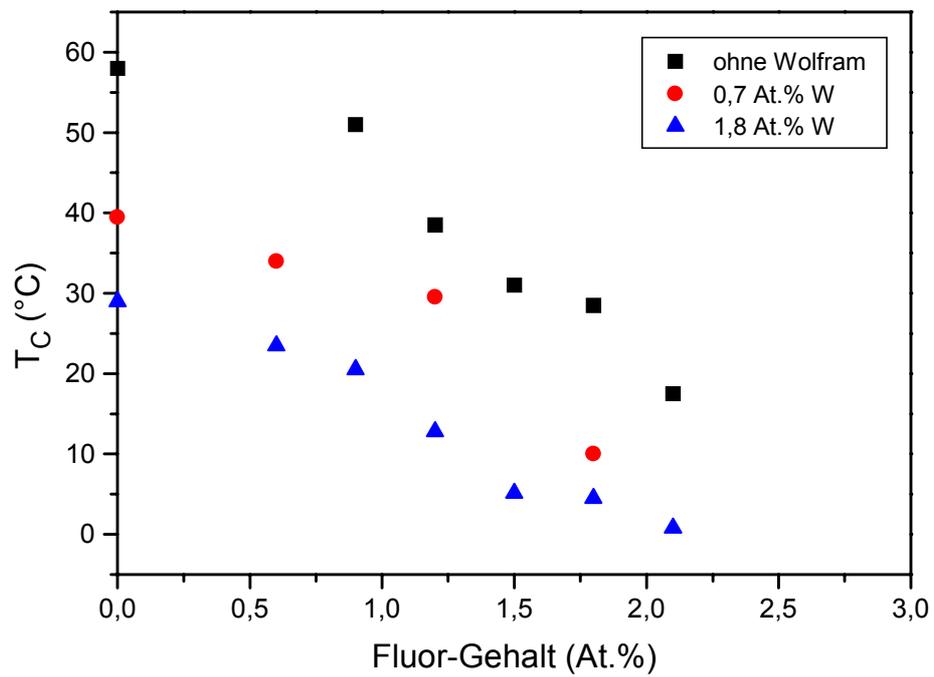
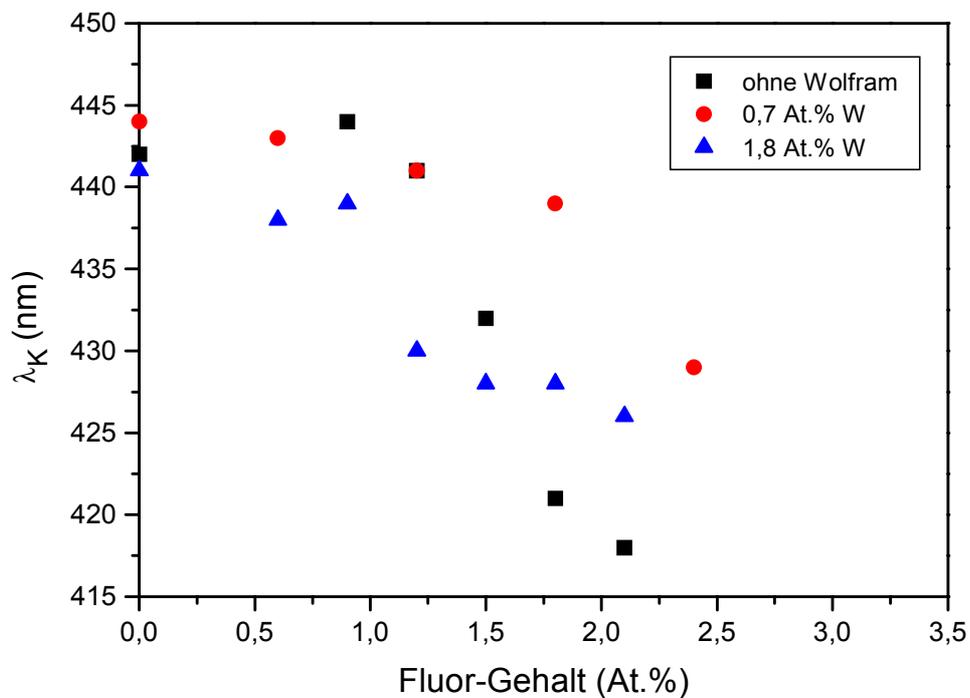
4.3.1.3. Einfluß von Dotierungen

In diesem Abschnitt werden die Transmissionseigenschaften von VO_2 -Proben betrachtet, die dotiert wurden mit Wolfram, Fluor oder diesen beiden Elementen zusammen (Kodotierung). Es handelt sich ausschließlich um Schichten auf TiO_2 , die bei 300°C hergestellt wurden (gleiche Dicke). In den folgenden Darstellungen sind jeweils die Kenngrößen gegen den Fluor-Gehalt aufgetragen. Den Einfluß der Wolframdotierung erkennt man an den Meßwerten bei 0 At.% Fluor auf der Ordinate.

Die Übergangstemperaturen (Abb. 4.35) werden durch reine Dotierung mit Wolfram oder Fluor abgesenkt. Für die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur ergibt sich: $-20^\circ\text{C} / \text{At.}\%$ mit W und $-19^\circ\text{C} / \text{At.}\%$ mit F (vgl. Tab. 4.1). Bei der Kodotierung summieren sich die Wirkungen und man erhält Übergangstemperaturen bis 0°C . Die Absenkung von T_C hängt überwiegend mit der Bildung von V^{3+} -Ionen zusammen (vgl. Abschnitt 4.1.1.3), so daß die additive Wirkung der beiden Dotanten leicht einzusehen ist.

Abb. 4.36 zeigt die Werte für λ_K bei denselben Proben. Im Gegensatz zu [Chr98] konnte keine signifikante Verschiebung der Absorptionskante zu größeren Wellenlängen bei reiner Wolframdotierung festgestellt werden. Im Gegenteil, für eine Serie von W -dotierten Schichten auf SiO_2 zeigte sich eine konzentrationsunabhängige Verschiebung um ca. 20 nm zu kürzeren Wellenlängen.

Bei der Dotierung von VO_2 mit Fluor ist erkennbar, daß sich λ_K zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Für Kodotierungen bleibt der Effekt erhalten. Das bedeutet eine erhöhte Farbneutralität bei fluordotierten VO_2 -Schichten.

Abb. 4.35 Phasenübergangstemperaturen T_C für dotierte VO_2 -Schichten.Abb. 4.36 Lage der Absorptionskante λ_K bei dotierten VO_2 -Schichten.

In Übereinstimmung mit den optischen Messungen wurde in UPS-Spektren die Verlagerung des $O2p$ -Bandes zu höheren Bindungsenergien beobachtet [Bur99]. Aus beiden Meßmethoden erhält man eine Verschiebung von ca. 0,7 eV / At.% F. Ursache ist die stärkere Bindung der $2p$ Elektronen von Fluor im Vergleich zu Sauerstoff. In diesem Sinn verstärkt Fluor also den Halbleitercharakter von VO_2 . Dieses Verhalten konkurriert mit der Stärkung der metallischen Phase durch den Donatorcharakter des Fluors.

Eine Auswirkung dieser konkurrierenden Effekte zeigt sich bei der Betrachtung der Transmission im IR in Abb. 4.37.

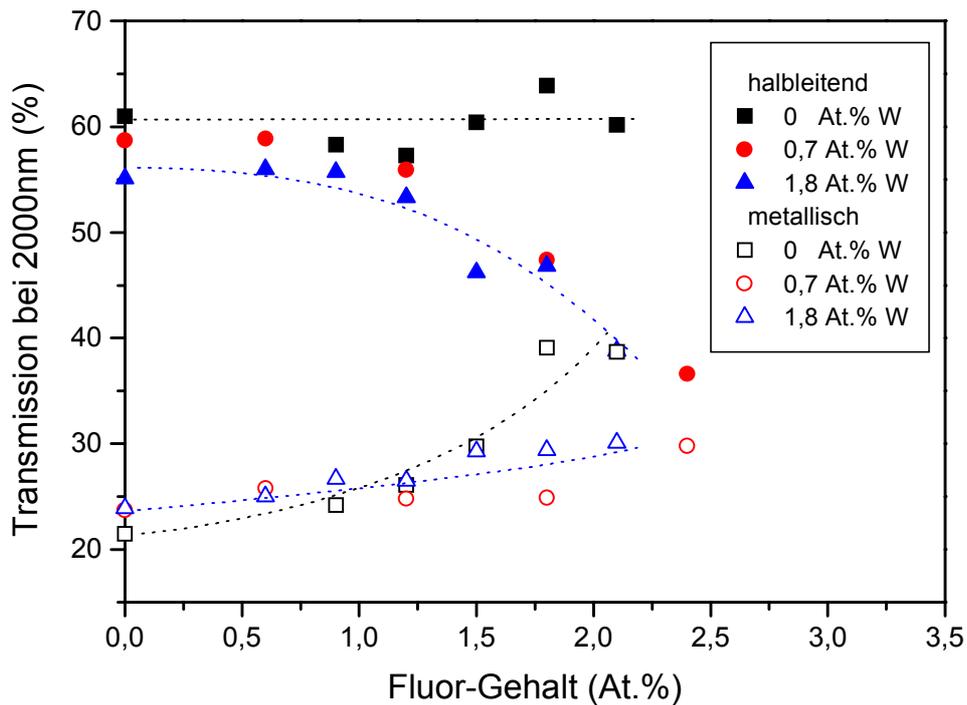


Abb. 4.37 Transmissionswerte bei 2000 nm in beiden Phasen für dotierte VO_2 -Schichten. Die gestrichelten Linien sollen die Tendenz verdeutlichen.

Zunächst erkennt man, daß reine W -Dotierung zu einer geringfügigen Abnahme der Transmission in der halbleitenden Phase führt, während in der metallischen Phase keine nennenswerte Transmissionsänderung auftritt. Hier zeigt sich, wie durch Donatoren die metallische Phase gestärkt bzw. die halbleitende Phase destabilisiert wird.

Bei reiner Fluor-Dotierung bleibt die Transmission der halbleitende Phase konstant, während mit zunehmendem Fluor-Gehalt die Transmission der metallischen Phase zunimmt. Bei kodotierten VO_2 -Schichten zeigt sich ein ganz anderes Verhalten. Nun ist die Transmission der metallischen Phase nahezu konstant, die der halbleitenden nimmt mit der Fluorkonzentration ab. Hier zeigt sich erstmals ein Effekt der Kodotierung, der sich nicht allein additiv aus den Einflüssen der Dotierung mit je nur einem Material ergibt.

Zunächst kann man vermuten, daß sich die Abnahme der Transmission in der halbleitenden Phase bei kodotierten Proben einfach daraus ergibt, daß einige Kristallite nicht mehr in der monoklinen Phase mit den $V-V$ -Paaren vorliegen können. Dafür kann man zunächst zwei Ursachen vermuten: a) es treten zunehmend Kristallite auf, die zu klein zum Schalten sind, und b) es treten einzelne so hoch dotierte Kristallite auf, daß deren Sprungtemperatur in den Messungen nicht erreicht wurde. Im Fall a) erwartet man also mit zunehmender Dotierung eine verschlechterte Kristallinität. Anhand von RKM¹-Messungen läßt sich jedoch schließen, daß das nicht der Fall ist (s.u.). Im Fall b) sollte die Transmissionsaufspaltung mit der Übergangstemperatur und der Hysteresebreite gekoppelt sein. Ein solcher Zusammenhang zeigt sich aber nicht. Zudem bliebe die Transmissionsänderung der metallischen Phase ungeklärt.

Zur Interpretation der Werte aus Abb. 4.37 können die konkurrierenden Auswirkungen von Fluor herangezogen werden. Ohne weitere Dotanten überwiegt die Stabilisierung der halbleitenden Phase durch die Bandverlagerung gegenüber der Stabilisierung der metallischen Phase durch die Donatorelektronen. Mit zunehmender Fluorkonzentration wird die metallische Phase immer schwächer ausgeprägt und eine erhöhte Transmission im IR beobachtet.

Kommt nun mit dem Wolfram ein weiterer Donator dazu, überwiegt die Stabilisierung der metallischen Phase. Die Transmissionsänderung betrifft nun die zunehmend destabilisierte halbleitende Phase, die durch die Dotierung immer geringer wird. Der Fluoreinbau beeinflusst aber auch in kodotierten Proben noch die Lage der Energiebänder. Ansonsten sollte – im Gegensatz zur Beobachtung – auch keine Verschiebung von λ_K zu beobachten sein. Es zeigt sich außerdem in Abb. 4.37 noch ein Ansteigen der Transmission für die metallische Phase mit der Fluorkonzentration.

Für die kodotierten Proben wird der hier gemachte Erklärungsversuch von UPS-Messungen gestützt (Abb. 4.38). In der halbleitenden Phase steigt mit zunehmendem Fluor-Gehalt die Zustandsdichte² im Bereich des $V3d$ -Bandes insgesamt an, das Maximum verlagert sich zu größeren Bindungsenergien (= Stärkung des halbleitenden Charakters). Dennoch bildet sich eine endliche Zustandsdichte am Fermi-Niveau, was zumindest für die kodotierten Proben zur Dominanz des metallischen Charakters führt. Leider liegt eine entsprechende Serie von UPS-Messungen an nur fluordotierten Proben nicht vor. In [Bay71] wird berichtet, daß sich für Fluorkonzentrationen ab ca. 9 At.% auch für ausschließlich mit Fluor dotiertes Material ein metallischer Charakter zeigt. Ein Vergleich von geringer dotierten Proben mit undotierten wird dort nicht gezeigt.

¹ RKM : Rasterkraftmikroskopie

² Wie in [Chr98] wird die Signalintensität als Zustandsdichte interpretiert und Einflüsse der Zustandsdichten oberhalb der Fermi-Energie vernachlässigt.

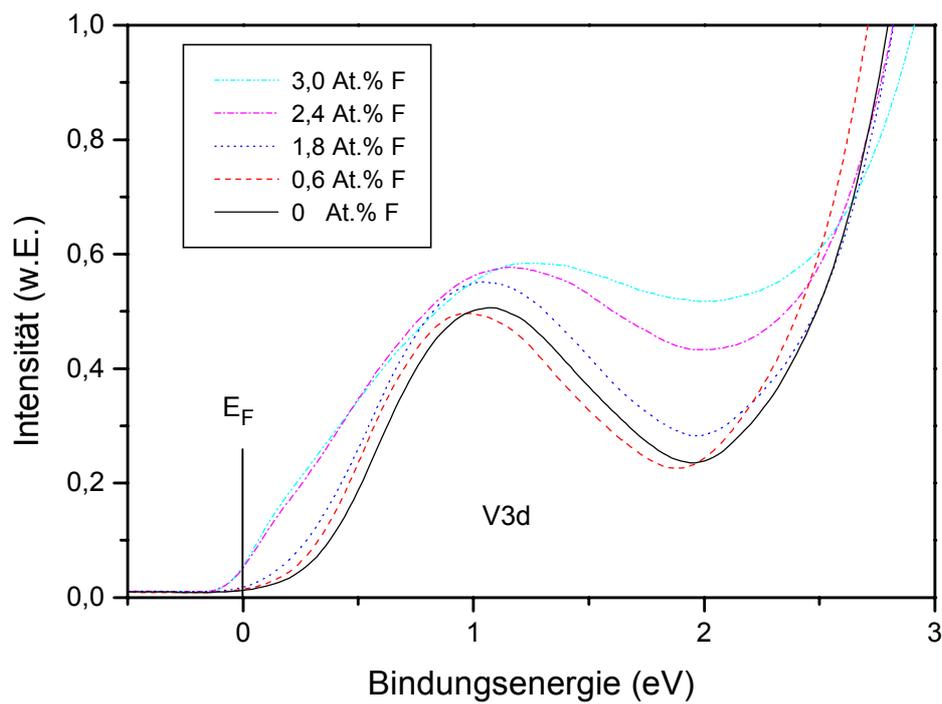


Abb. 4.38 UPS-Spektren des Valenzbandbereiches von kodotierten VO_2 -Schichten in der halbleitenden Phase. Die Wolfram-Konzentration beträgt 0,7 At.%.

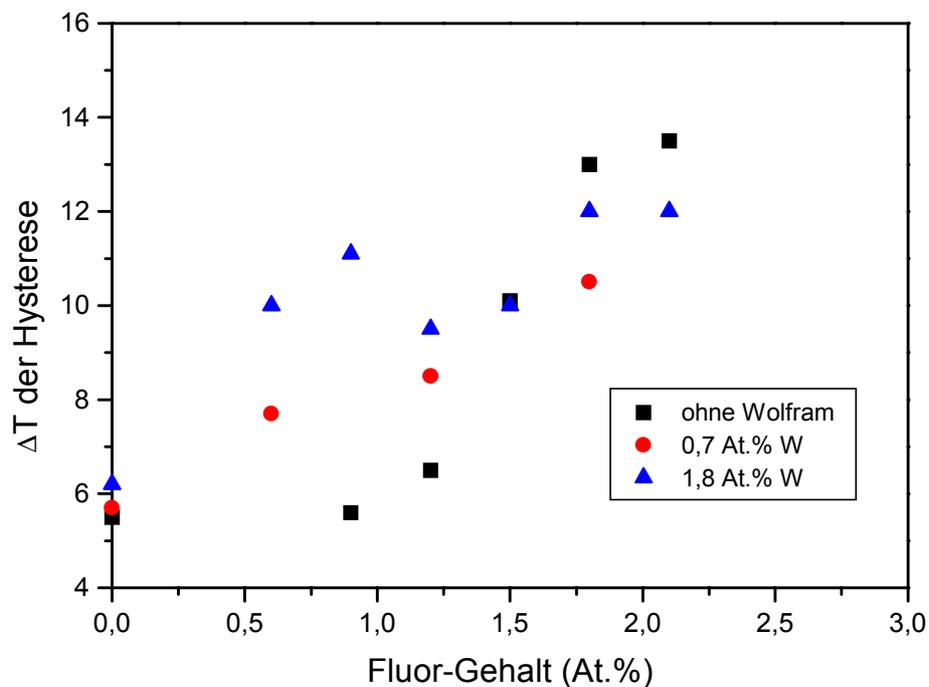


Abb. 4.39 Breite des Temperaturintervalls des Phasenübergangs ΔT für dotierte VO_2 -Schichten.

Nun soll auf die Breite des Temperaturintervalls für den Phasenübergang ΔT , dargestellt in Abb. 4.39, eingegangen werden. Die Hysteresebreite nimmt mit zunehmender Dotierung zu. Das gilt auf alle Fälle für die Fluor- und die Kodotierung, für die Wolframdotierung ist anhand der untersuchten Proben kein Trend erkennbar. Für *W*-dotierte Schichten, die bei 500°C auf SiO_2 abgeschieden wurden, ist die Verbreiterung des Übergangstemperaturintervalls jedoch eindeutig. Die Breite der Hysterese wird, wie schon erwähnt, mit der Verteilung der Sprungtemperaturen der einzelnen Kristallite erklärt [Beg78]. Es können zwei Ursachen dafür verantwortlich sein: die Kristallinität und/oder die ungleiche Verteilung der Dotanten. Es stellt sich sofort die Frage, inwieweit die Kristallinität in unserem Fall mit ΔT korreliert ist.

Um die Kristallinität beurteilen zu können, wurde auf RKM-Untersuchungen [Fra99] zurückgegriffen. XRD-Messungen, die üblicherweise dafür herangezogen werden, lieferten vermutlich wegen der geringen Dicke der Schichten keine verwertbaren Signalintensitäten. Aus den RKM-Bildern der Oberflächentopologie (Abb. 4.41) kann als Kenngröße für die Oberflächenunebenheit die sog. RMS-Rauhigkeit¹ gewonnen werden. Auch wenn sie sich aus einer reinen Oberflächenabbildung ableitet, kann davon ausgegangen werden, daß sie auch ein Maß für die Volumenkristallinität darstellt [Fra99]. Große RMS-Rauhigkeit bedeutet große Kristallite, d.h. gute Kristallinität.

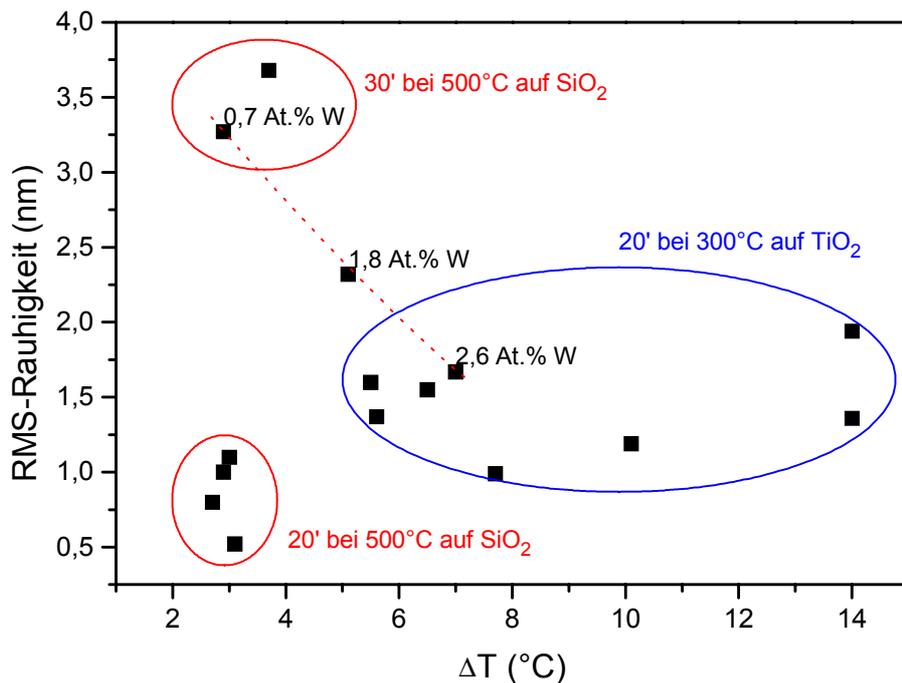


Abb. 4.40 RMS-Rauhigkeit als Funktion der Hysteresebreite ΔT für verschiedene VO_2 -Schichten.

¹ RMS : Root Mean Square, Standardabweichung der gemessenen Höhe vom Mittelwert.

Trägt man wie in Abb. 4.40 die RMS-Werte gegen ΔT auf, so erkennt man im wesentlichen drei Bereiche, in denen sich die Punkte häufen. Diese Bereiche entsprechen drei charakteristischen Herstellungsbedingungen: 20 Minuten bei 500°C auf SiO_2 , 30 Minuten bei 500°C auf SiO_2 und 20 Minuten bei 300°C auf TiO_2 . Bei der letzten Gruppe handelt es sich um die Proben, deren Transmissionseigenschaften in diesem Kapitel betrachtet werden.

Der Anstieg der RMS-Werte bei den dickeren Schichten (30min Sputterdauer) liegt an der Ausbildung einzelner großer Kristallite, die aus der Oberfläche herausragen (Abb. 4.41). Bei einer noch dickeren Schicht (120 Minuten Herstellungsdauer) wurde ein RMS-Wert von über 10 nm bestimmt. Auf der TiO_2 Unterlage erzielt man eine bessere Kristallisation und somit auch schon bei 20 Minuten Herstellungsdauer größere RMS-Rauhigkeiten im Vergleich zum Wachstum auf SiO_2 .

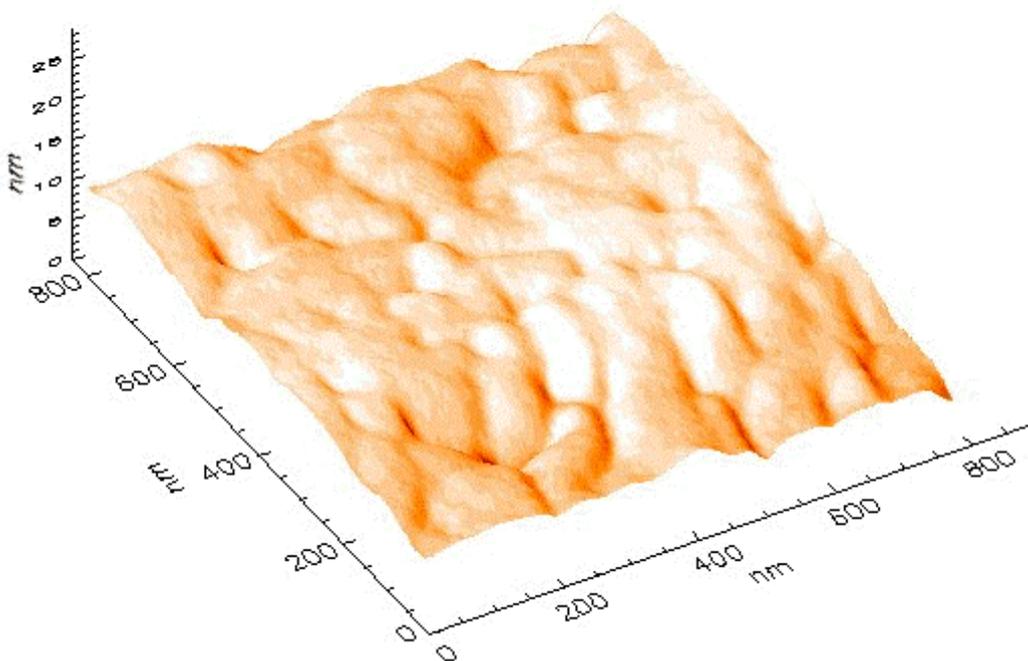


Abb. 4.41 RKM-Bild der Oberflächentopologie einer VO_2 -Schicht auf SiO_2 , bei 500°C hergestellt, 30 min Wachstumsdauer.

Durch hohe Wolframdotierung wird die Kristallinität verschlechtert, die RMS-Werte sinken deutlich (rote gestrichelte Linie in Abb. 4.40). Bei den Proben, die bei 300°C auf TiO_2 hergestellt wurden, zeigt sich im Gegensatz dazu kein Zusammenhang zwischen der Stärke der Dotierung und der RMS-Rauhigkeit, obwohl meßtechnisch eine Verringerung der Kristallitgröße noch nachzuweisen wäre. Mit TiO_2 -Zwischenschichten wird eine gleichbleibend gute Kristallinität der VO_2 -Schichten erreicht.

Die bei 500°C hergestellten, nicht oder nur gering dotierten Proben zeigen durchweg einen Phasenübergang in einem recht engen Temperaturbereich (kleine ΔT -Werte). Das führt zu den beiden rot umrandeten Bereichen in Abb. 4.40. Durch Wolfram-Dotierung steigt ΔT an, was die breitere statistische Verteilung der Sprungtemperaturen der Körner widerspiegelt. Bei den 300°C-Proben erkennt man durchweg größere Werte von ΔT als bei den Hochtemperaturproben, ihr Zusammenhang mit der Dotierung ist bereits in Abb. 4.39 dargestellt.

Was kann man nun über den Zusammenhang von Kristallinität und Temperaturintervall des Übergangs aussagen? Eine Verschlechterung der Kristallinität durch Dotierung kann im Falle des Wolfram-Einbaus ohne TiO_2 -Zwischenschicht beobachtet werden. Das verbreiterte Temperaturintervall ergibt sich zumindest teilweise aus der Reduzierung der mittleren Korngröße. Bei der Verwendung von TiO_2 -Zwischenschichten und 300°C Herstellungstemperatur bleibt trotz Dotierung die Kristallinität gleich. Die Ursache ist das verbesserte Wachstum auf dem sehr gut gitterangepaßten TiO_2 . Für die Verbreiterung des Temperaturintervalls für den Phasenübergang ist in diesem Fall lediglich die ungleichmäßige Verteilung der Dotierung verantwortlich.

Es folgt, daß der Einbau von Wolfram homogen gelingt (keine Änderung von ΔT bei W -Dotierung in Abb. 4.39; größere ΔT -Werte an Kristallinität gekoppelt, Abb. 4.40). Die Fluordotierung dagegen geschieht ungleichmäßig, was zur deutlichen Verbreiterung der Verteilung der Sprungtemperaturen führt. Es gibt keinen physikalischen Grund für die verschiedene Homogenität der Dotierung, so daß die Herstellungsbedingungen als Ursache dafür anzusehen sind. Der Wolframeinbau aus dem Sputtertarget gelingt demnach sehr viel besser als der Fluoreinbau aus dem Trifluormethan im Sputtergas. SIMS-Untersuchungen (Abschnitt 0) und diese Interpretation zeigen übereinstimmend, daß der Fluoreinbau aus CHF_3 problematisch ist. Die Inhomogenitäten liegen im Bereich der Korngröße und sind mit SIMS nicht auszulösen.

4.3.1.4. Reflexionsmessungen

Neben den Transmissionsmessungen spiegeln auch Reflexionsmessungen den Phasenübergang in VO_2 wider. Gemessen wurden die Reflexionsspektren ebenfalls am Varian 2300 Spektrometer. Der neu konstruierte Probenhalter und der Strahlengang sind in Abb. 4.42 dargestellt. Die Meßfehler, die wegen des nicht senkrechten Einfalls auftreten, sind bei einem Einfallswinkel von ca. 10° noch vernachlässigbar. Die ermittelte Intensität entspricht dem Produkt aus Reflexion des Spiegels R_S und der Probe R . Durch Messung eines identischen Spiegels wurde R_S^2 bestimmt und das daraus gewonnene R_S bei der Bestimmung der Probenreflexion R rechnerisch berücksichtigt.

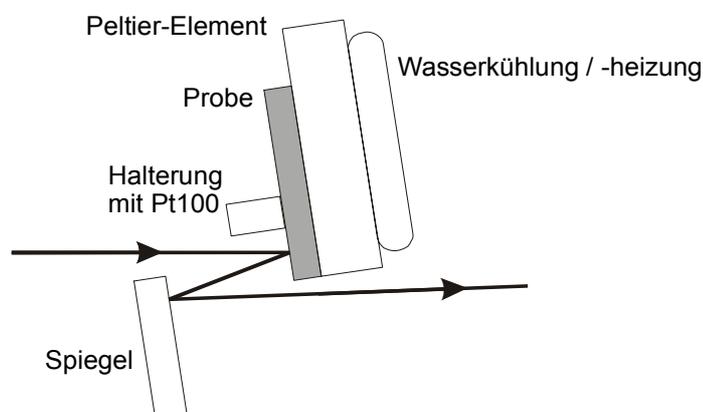


Abb. 4.42 Strahlengang und Probenhalter für Reflexionsmessungen am Varian 2300 Spektrometer. (Pt100 dient zur Temperaturmessung der VO_2 -Schicht).

Abb. 4.43 zeigt als Beispiel die Transmission, die Reflexion und die sich daraus ergebende Absorption¹ einer ca. 55 nm dicken VO_2 -Schicht auf Quarzglassubstrat. Aus den Absorptionskoeffizienten für VO_2 [Opp83] kann die Absorption von Schichten errechnet werden (Abb. 4.44). Der Vergleich zeigt gute Übereinstimmung der gemessenen Absorption mit der errechneten bei 30 nm Schichtdicke. Die Abweichungen in der Dicke ergeben sich, da Dünnschichtspektren nicht exakt mit den Werten für Volumenmaterial berechnet werden können. Die gute qualitative Übereinstimmung zeigt aber, daß Fehler durch den schrägen Einfall nicht ins Gewicht fallen.

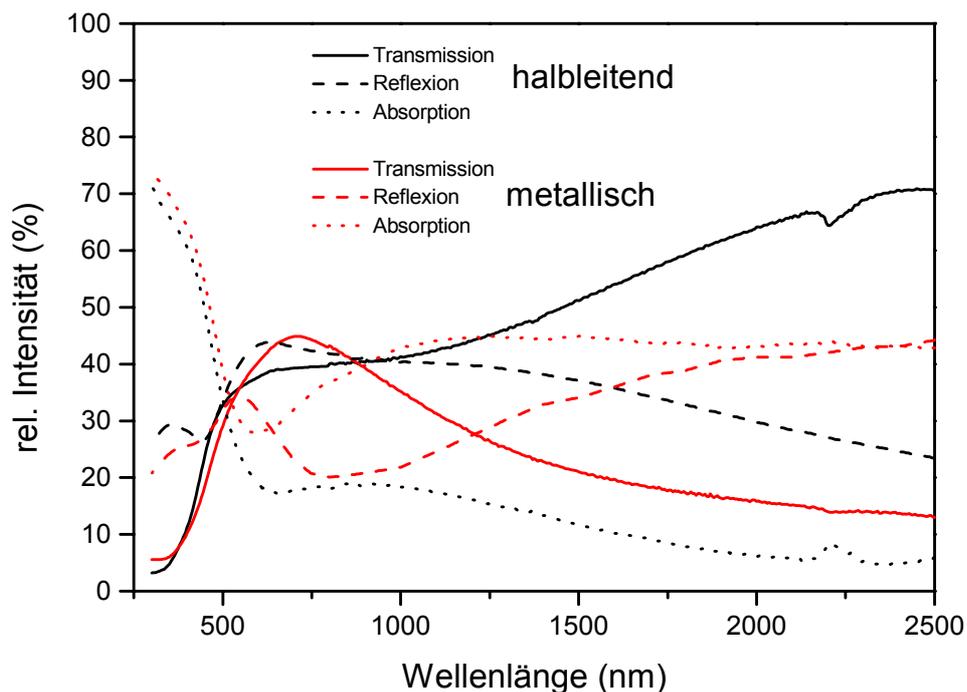


Abb. 4.43 Gemessene Transmission, Reflexion und Absorption einer undotierten VO_2 -Schicht in beiden Phasen.

Beim Übergang zur metallischen Phase erwartet man einen Anstieg der Reflexion im IR-Spektralbereich aufgrund der „freien“ Leitungselektronen. Das ist auch durchaus zu beobachten, allerdings ist nicht die gesamte Transmissionsreduktion auf die Erhöhung der Reflexion zurückzuführen. Beim Übergang in die metallische Phase erhöht sich im IR sowohl die Reflexion als auch die Absorption. Das deckt sich wiederum mit den Absorptionskoeffizienten aus [Opp83].

In beiden Abbildungen ist zu erkennen, wie die Übergänge aus dem $O2p$ -Band die Absorption ab ca. 2,5 eV (≈ 500 nm) drastisch erhöhen.

¹ Streuung kann vernachlässigt werden.

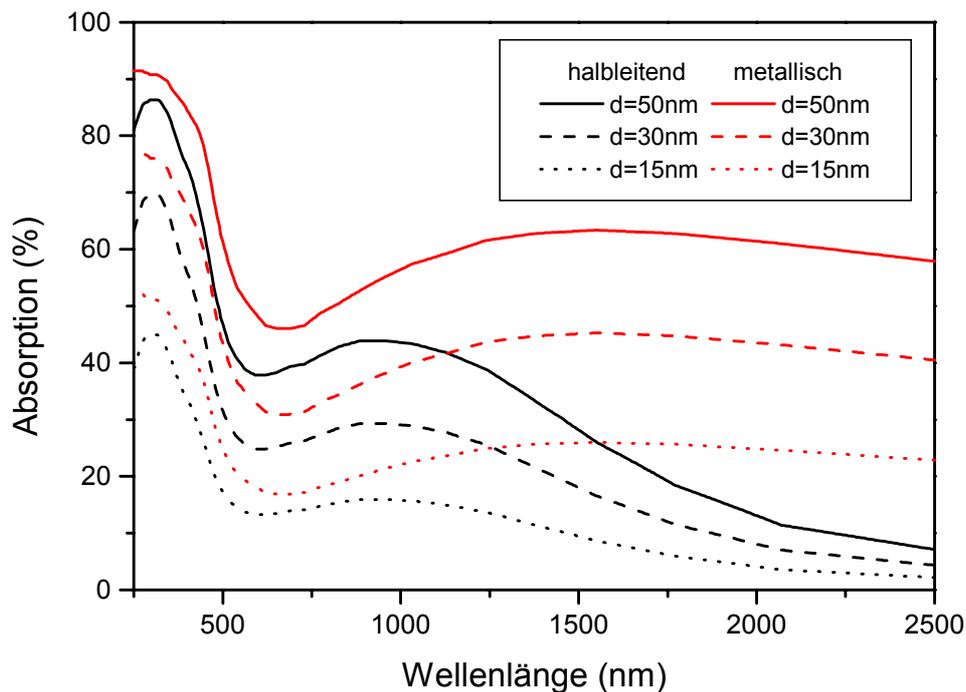


Abb. 4.44 Aus den Absorptionskoeffizienten berechnete Absorption von VO_2 -Schichten verschiedener Dicke d .

Die Bestimmung der Reflexion ermöglicht zweierlei weiterführende Berechnungen. Zum einen können mit Transmission und Reflexion zusammen die optischen Konstanten (nächster Abschnitt) bestimmt werden, zum anderen werden die Reflexionswerte bei der Berechnung der Kenngrößen für Architekturglas (Kap. 4.3.2) benötigt.

4.3.1.5. Optische Konstanten

Die bisher hauptsächlich behandelten Transmissionseigenschaften von VO_2 -Schichten ergeben, wie gezeigt, eine ganze Reihe von Informationen. Die vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften gelingt aber nur mit dem Brechungsindex $n(\lambda)$ und dem Extinktionsindex¹ $k(\lambda)$. Zur Bestimmung dieser Werte können mehrere Verfahren angewendet werden. Bei der Ellipsometrie wird die Änderung der Polarisation von Licht bei der Reflexion an der Schichtoberfläche analysiert und die Ergebnisse von Modellrechnungen angepaßt, die n und k als Parameter enthalten. Auf ähnliche Weise können Anpassungen an Reflexions- und Transmissionsspektren vorgenommen werden, wobei hier die Kenntnis des gesamten Systems (Schichtdicken, n und k aller Einzelschichten und des Substrats) notwendig ist. Für genauere Ausführungen über die optischen Konstanten und deren Bestimmung sei hier auf die Literatur verwiesen [Ste96,Hea91].

¹ Der Extinktionsindex k ist mit dem Absorptionskoeffizienten α verknüpft über $\alpha = 2\omega kc^{-1}$.

Neben der Vervollständigung der Charakterisierung hat die Kenntnis der optischen Konstanten auch anwendungstechnisch relevante Aspekte. Im nächsten Kapitel werden Architekturgläser mit Beschichtungen auf VO_2 -Basis betrachtet. Eine solche Verglasung besteht aus einer ganzen Reihe von Einzelschichten: zwei oder drei Glasscheiben, die VO_2 -Schicht, Zwischen- und Antireflexschichten und möglicherweise Reflexionsschichten zur Wärmedämmung. Um die Transmission und Reflexion eines solch komplexen Systems zu optimieren, sind Simulationsrechnungen unverzichtbar. Die Abstimmung der einzelnen Schichtdicken aufeinander gelingt einfach durch Computerrechnungen, würde aber immensen Aufwand an Probenherstellung und Analytik bedeuten, wollte man experimentell das Optimum finden.

In den folgenden Abbildungen sind die wellenlängenabhängigen n und k Werte dargestellt, die sich aus verschiedenen Bestimmungsmethoden bei VO_2 ergeben. Ellipsometriemessungen wurden an einem J. A. Woolham Ellipsometer mit rotierendem Analysator (Beschreibung siehe [Rot99]) durchgeführt. Sie waren leider nur bis ca. 1500 nm Wellenlänge und bei Raumtemperatur möglich, so daß bei undotierten Proben nur die halbleitende Phase meßbar war. Die Werte für die „metallische“ Phase stammen von einer W -dotierten Schicht, die bei Raumtemperatur bereits den Phasenwechsel vollzogen hat.

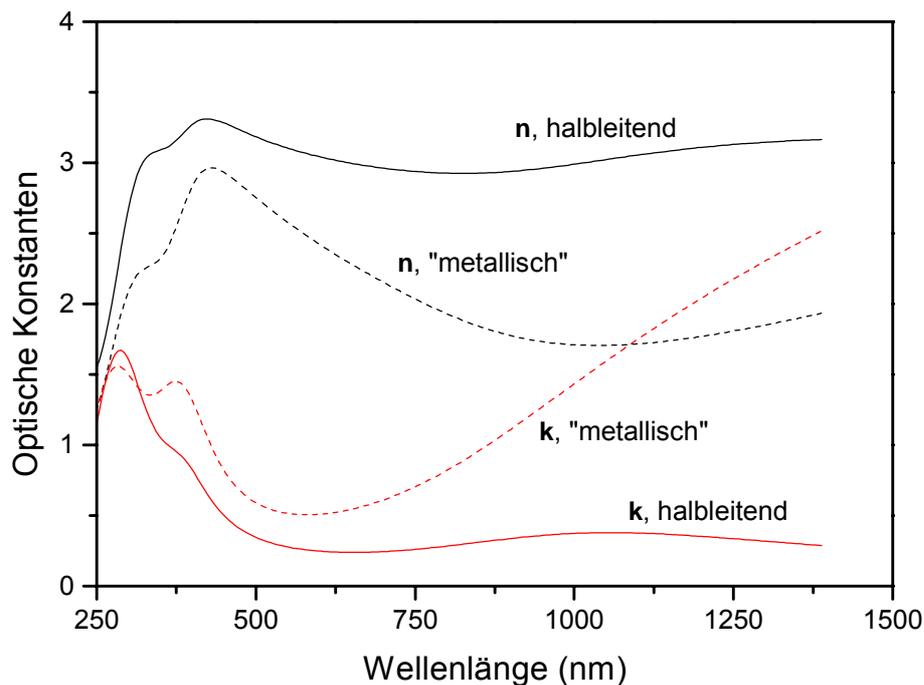


Abb. 4.45 Optischen Konstanten n und k von VO_2 mit Ellipsometrie bestimmt. Die Werte für den „metallischen“ Zustand stammen von einer hoch W -dotierten Probe, die bei Raumtemperatur bereits geschaltet hat.

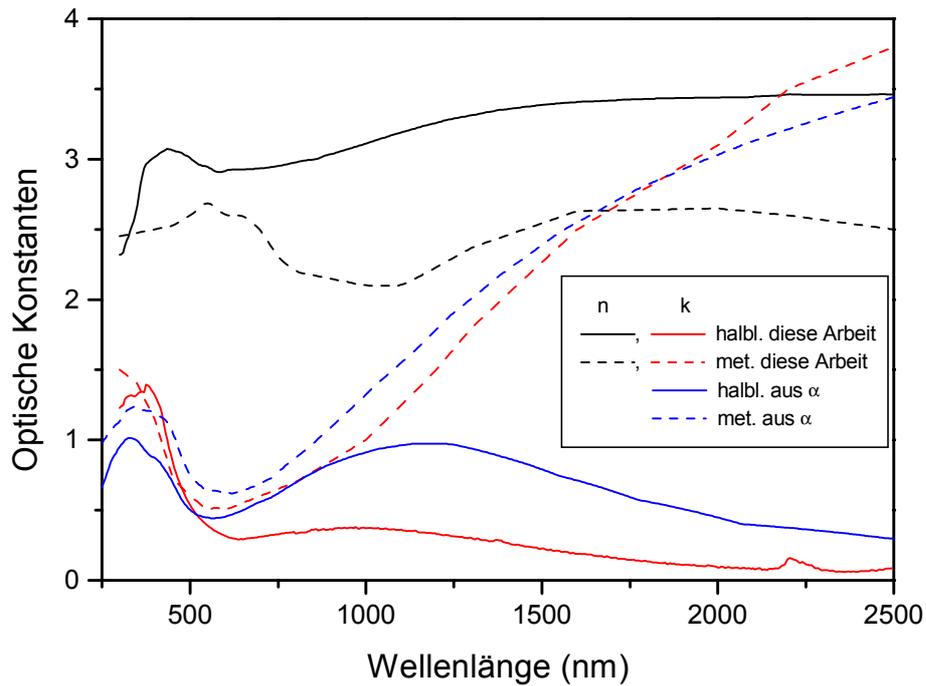


Abb. 4.46 Optische Konstanten von VO_2 in beiden Phasen aus Transmission und Reflexion bestimmt und Vergleichswerte für k aus den Absorptionskoeffizienten α [Opp83] bestimmt.

Zum Vergleich sind in Abb. 4.46 die aus den Absorptionskoeffizienten [Opp83] bestimmten Werte für den Extinktionsindex k eingezeichnet. Sie zeigen zumindest qualitativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. In der Literatur finden sich für n und k nur für einzelne Wellenlängen für Proben aus anderen Herstellungsverfahren Vergleichswerte [Gav72, Lu93], ebenfalls mit guter qualitativer Übereinstimmung.

Es sei hier noch erwähnt, daß sich aus den optischen Konstanten bzw. der damit direkt verknüpften komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon(\lambda)$ die sog. Energieverlustfunktion $\text{Im}(1/\epsilon)$ bestimmen läßt [Rae80]. Diese ergibt sich auch aus EELS¹-Messungen, was eine Verknüpfung dieser verschiedener Analytikmethoden ermöglicht, wie in [Nie99] für die hier untersuchten Schichten gezeigt wird.

¹ EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy, Elektronen-Energieverlustspektroskopie.

4.3.2. Architekturglasbeschichtungen auf VO₂-Basis

Energieeinsparungen durch geeignete Fensterverglasung zu realisieren ist eine alte Idee. Streng genommen ist das Einsetzen einer Glasscheibe in Wandöffnungen an sich schon eine Energiesparmaßnahme, da der Wärmeaustausch durch Konvektion behindert wird. Die Bemühungen zielten zuerst immer darauf, die Wärmeverluste aus dem Gebäudeinneren zu minimieren, um so die angebotene Sonnenenergie und aufgewendete Heizenergie effektiv zu nutzen. So wurden Fenster mit zwei oder drei Glasscheiben eingeführt und die Zwischenräume evakuiert oder mit schlecht wärmeleitenden Gasen gefüllt. Zusätzlich wird bei sog. Low-E¹ Gläsern eine Beschichtung (z.B. aufgedampft Silber) verwendet, die die Wärmeabstrahlung aus den Räumen (Infrarotes Licht um 10 µm Wellenlänge) durch Reflexion verhindert. Die Bemühungen resultieren oft in einer zumindest zeitweise notwendig werdenden Kühlung der Innenräume bei intensiver Sonneneinstrahlung, was wieder mit dem Verbrauch von Energie verbunden ist. Hier liefert die Sonne zuviel Energie. Abhilfe schaffen in diesem Fall neben mechanischen Verschattungssystemen Glasbeschichtungen, die die Wärmestrahlung der Sonne (nahes IR um 1500 nm Wellenlänge) reflektieren und so aus dem Gebäudeinneren fernhalten.

Beide Arten der Energieeinsparung durch Glasbeschichtung sind aber statisch, d.h. sie passen sich nicht den tatsächlichen Umgebungsbedingungen an. Das ist zwar ausreichend für Gegenden mit gleichbleibendem Klima, aber bei jahreszeitlichem Wechsel von warmen und kalten Monaten immer mit erheblichen Einbußen verbunden. Als Weiterentwicklung wünscht man sich deshalb „intelligente“ Fensterglasbeschichtungen, die sich der aktuellen Aufgabe anpassen, also ihre Eigenschaften bezüglich der Energietransmission gezielt verändern.

Welche Ideen für solche „Smart-Windows“ zur Zeit diskutiert werden und welche Potentiale VO₂ in dieser Hinsicht bietet, wird in diesem Kapitel erörtert.

4.3.2.1. „Smart Windows“

Es folgt eine Vorstellung verschiedener Systeme für intelligente Fensterglasbeschichtungen. Die ersten drei davon werden bereits testweise oder in Kleinserien eingesetzt und haben ihre Effektivität demonstriert. Die bestehenden (s.u.) Probleme dürfen allerdings nicht übersehen werden, so daß die thermochromen Beschichtungen durchaus eine Konkurrenz darstellen können. Literatur zu den einzelnen chromogenen Systemen findet sich in [Mil98, Sta98, Arc98].

Elektrochrome Schichten

In elektrochromen Schichten wird die unterschiedliche Transmission einer aktiven Schicht bei Änderung des Oxidationszustandes ausgenutzt. Z.B. färbt sich transparentes Wolframoxid durch das Einbringen von positiven Ionen dunkelblau. Um damit ein funktionierendes Beschichtungssystem zu konstruieren, sind allerdings insgesamt fünf Einzelschichten notwendig: transparente Elektroden, ein „Ionen-Spender“, eine selektiv ionenleitfähige Schicht und die aktive Schicht selbst. Durch Anlegen einer Spannung (ca. 5 V) über die Elektroden werden Ionen aus der

¹ Low-E : Low Emissivity, Wärmedämmglas

Spenderschicht in das aktive Material gebracht. Der Zustand ist nach Abschalten der Spannung stabil, wenn ein Ladungsausgleich nicht möglich ist. Das wird durch die zwischengeschaltete, ausschließlich ionenleitfähige Schicht erreicht. Der Vorgang kann durch Anlegen einer entgegengesetzt gepolten Spannung wieder umgekehrt werden.

Wegen der intensiven Farbänderung kommen elektrochrome Gläser überwiegend zum Einsatz, wenn die Transmission von sichtbarem Licht verändert werden soll, beispielsweise als Sichtschutz oder in selbst abblendenden Autospiegeln. Für die Anwendung im Architekturbereich stellt vor allem der komplizierte Schichtaufbau ein Problem dar. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit einer externen Regelung und Spannungsversorgung.

Gasochrome Schichten

Das Einbringen von positiven Ionen (hier Protonen) in eine Wolframoxidschicht kann auch über eine katalytische Reaktion mit Wasserstoff erfolgen, der als Atmosphärgas angeboten wird. Als Katalysator dient eine dünne Platindeckschicht. Dieser Vorgang ist ebenfalls reversibel, wenn statt Wasserstoff dann Sauerstoff als Umgebungsgas angeboten wird. Dies ist ein Beispiel für ein gasochromes System. In der Anwendung muß bei Fenstern mit mehreren Glasscheiben die Gasfüllung eines Zwischenraumes verändert werden. Darin besteht gleichzeitig der größte Nachteil dieser „Smart Windows“, denn es wird eine aufwendige Gasversorgung (Einlassen und Abpumpen verschiedener Gasarten) und Regelung benötigt.

Thermotrope Schichten

Thermotrope Schichten basieren auf der temperaturabhängigen Mischung / Entmischung von Polymeren unterschiedlicher Brechungsindizes. Bei niedrigen Temperaturen vermischen sich die verwendeten Kunststoffe und die Schicht ist transparent. Bei höheren Temperaturen findet eine Entmischung statt und es bilden sich submikroskopische Inseln, die als Streuzentren fungieren. Das einfallende Licht wird dann überwiegend diffus reflektiert. Die Energietransmission wird drastisch gesenkt, jedoch werden die Scheiben milchig trüb, was einen Einsatz in Fenstern, durch die hindurchgeblickt werden soll, ausschließt. Das Anwendungsgebiet umfaßt beispielsweise Überdachungen oder den Überhitzungsschutz von Sonnenkollektoren. Der Vorteil dieses Konzeptes liegt darin, daß die Temperatur selbst den Schalteffekt auslöst und keine zusätzliche Regelung gebraucht wird. Man bezeichnet solche Schichten als schaltend, im Gegensatz zu den schaltbaren elektro- und gasochromen Schichten.

Thermochrome Schichten

Ebenfalls auf die Temperatur, die für intelligente Fenster relevante Umgebungsgröße, reagieren thermochrome Schichten. Das Funktionsprinzip wurde bereits anhand von Abb. 4.1 und Abb. 4.2 erläutert. Vanadiumdioxid ist der aussichtsreichste Kandidat für eine Anwendung, da mit 68°C seine Sprungtemperatur im Vergleich zu anderen thermochromen Stoffen am dichtesten bei Raumtemperatur liegt und durch Dotierungen einfach auf die gewünschten Werte eingestellt werden kann.

Die thermochromen $V\text{O}_2$ -beschichteten Gläser bieten die Möglichkeit, die Nachteile der oben aufgeführten Systeme zu vermeiden: keine externe Regelung, Transparenz bleibt beim Schalten erhalten, einfacher Schichtaufbau. Die Nachteile bestehen hier derzeit in der gelblichen Färbung und der etwas geringeren energetischen Effizienz, da überwiegend in IR geschaltet wird. Für eine großtechnische Fertigung wäre zudem die weitere Herabsetzung der bisher erreichten Herstellungstemperatur wünschenswert.

Der Einsatz von neuen Beschichtungen muß sich notgedrungen immer an den schon vorhandenen Möglichkeiten orientieren. Nur ein Gesamtsystem (Herstellung, Einsatz Entsorgung) mit gesteigerter Rentabilität (energetisch und finanziell) kann gegen sich die bestehenden Fensterverglasungen durchsetzen. In der Herstellung und Entsorgung sind Beschichtungssysteme auf VO₂-Basis mit handelsüblichen Produkten vergleichbar. Es muß sich also im Einsatz eine Verbesserung zeigen.

4.3.2.2. Kenngrößen für Architekturverglasung

Um VO₂-beschichtete Fensterverglasungen mit den bisherigen statischen Produkten vergleichen zu können und die Wirksamkeit von Optimierungsvorschlägen zu testen, müssen die relevanten Kenngrößen für Verglasungen betrachtet werden, die hier zunächst erklärt werden :

g : Gesamtenergiedurchlaßgrad, auch als g-Wert bezeichnet

$b_{<2500nm}$: Abschattungskoeffizient („Shading Koeffizient“) unterhalb 2500 nm Wellenlänge

τ_v : Lichttransmissionsgrad

Ihre Definition und die der Größen, die zur Bestimmung der Werte notwendig sind, ist vom europäischen Komitee für Normung in [CEN92] gegeben worden. Alle Größen beziehen sich dabei auf in dieser Norm festgelegte Spektren der Sonnenstrahlung S_λ und des sichtbaren Lichts D_{65} (Abb. 4.47). Der Lichteinfall wird als senkrecht angenommen und es wird von bautechnischen Standardbedingungen¹.

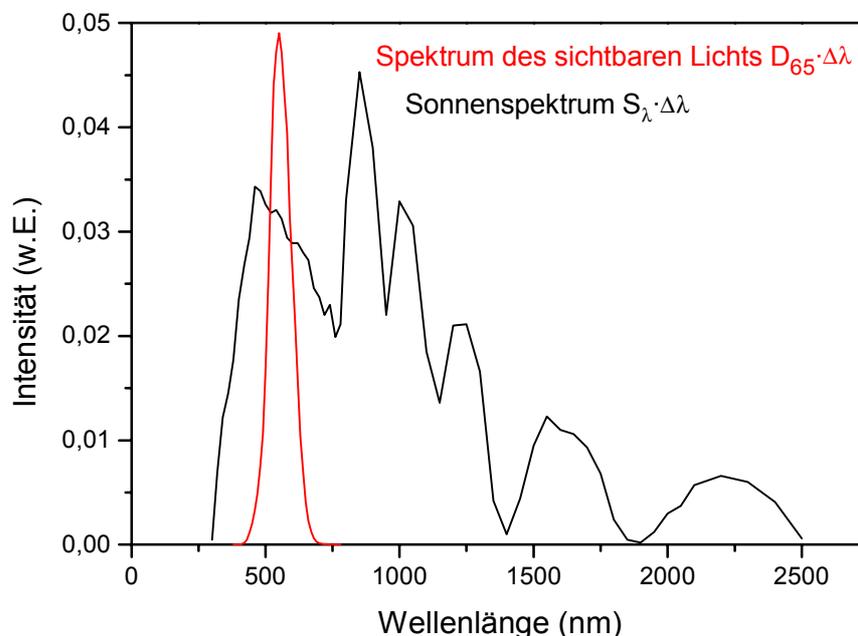


Abb. 4.47 Strahlungsspektren der Sonne und des sichtbaren Lichts gemäß Euronorm [CEN92].

¹ Bei der endgültigen Berechnung von Heiz- und Kühllasten von Gebäuden werden dann die wirklichen baulichen Gegebenheiten (Orientierung und Neigung der Fenster, Verschattung durch Nebengebäude etc.) berücksichtigt. Siehe z.B. [Arb89,Use96].

Die spektrale Transmission und Reflexion der einzelnen Scheiben der Verglasung ist meßtechnisch zu ermitteln. Bei beschichteten Scheiben muß der Einfall von beiden Seiten eingeschlossen werden. Daraus ergibt sich zunächst auch die Absorption und dann unter Berücksichtigung der Reflexion und Absorption bei mehreren Scheiben (Berechnungsvorschriften dafür z.B. in [Hea91,CEN92,Ste96]) die entsprechenden Größen für die gesamte Verglasung: spektraler Transmissionsgrad $\tau(\lambda)$, spektraler Reflexionsgrad $\rho(\lambda)$ und spektraler Absorptionsgrad $\alpha(\lambda)$ ¹.

Summiert man das Produkt dieser Größen mit dem Strahlungsangebot der Sonne S_λ bzw. des sichtbaren Lichts D_{65} über die Wellenlänge und bezieht das Ergebnis auf das gesamte Strahlungsangebot, dann erhält man den direkten Strahlungstransmissionsgrad τ_E , den direkten Strahlungsreflexionsgrad ρ_E , den direkten Strahlungsabsorptionsgrad α_E bzw. den Lichttransmissionsgrad τ_V .

$$\tau_E = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \tau(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \Delta\lambda}, \quad \rho_E = \frac{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \rho(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300nm}^{2500nm} S_\lambda \Delta\lambda}, \quad \alpha_E = 1 - \tau_E - \rho_E, \quad \tau_V = \frac{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D_{65} \tau(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D_{65} \Delta\lambda}$$

Die absorbierte Energie wird in Wärme umgewandelt und wieder an die Umgebung abgegeben und zwar sowohl ins Rauminnere (q_i) als auch nach außen (q_o) (vgl. auch Abb. 4.48). Die Energie, die zur Erwärmung der Scheibe notwendig ist, wird nicht betrachtet, sondern nur der „laufende Betrieb“ im Gleichgewicht :

$$\alpha_E = q_i + q_o$$

q_i wird als „sekundärer Wärmeabgabegrad nach innen“ bezeichnet und hängt neben α_E von den Wärmedurchlaßkoeffizienten der Scheiben und deren Zwischenräumen ab. Hierfür können in guter Näherung Standardwerte verwendet werden.

Der Gesamtenergiedurchlaßgrad g ergibt sich aus der Summe der direkten solaren Transmission und dem sekundären Wärmetransfer.

$$g = \tau_E + q_i$$

Der Abschattungskoeffizient b ist definiert als das Verhältnis des g -Werts der Verglasung und des Gesamtenergiedurchlaßgrads eines Normalglasfensters, der mit 0,87 angesetzt wird². Der Wert $b_{<2500nm}$ läßt dabei die sekundäre Wärmeabgabe nach innen außer acht.

$$b = \frac{g_{Verglasung}}{0,87} \quad b_{<2500nm} = \frac{\tau_E}{0,87}$$

Die Definition des g -Werts ist in Abb. 4.48 nochmals veranschaulicht.

¹ Die Nomenklatur richtet sich nach [CEN92].

² In der Literatur wird teilweise $g = 0,8$ als Bezugsgröße genommen, um die kleineren g -Faktoren bei Mehrfachverglasung zu berücksichtigen.

4.3.2.3. Ergebnisse für VO₂-beschichtete Fenster

Der Aufbau eines Fenster mit einer VO₂-beschichteten Scheibe ist in Abb. 4.48 dargestellt, in der auch die Energieflüsse veranschaulicht werden. Damit die Schicht auf die Außentemperatur reagiert, muß sie auf der äußeren Scheibe aufgebracht sein. Nach [Jah98] liegt die Temperatur der Außenscheibe bei Sonneneinstrahlung sowohl im Winter als auch im Sommer um 10 bis 15°C höher als die Außenlufttemperatur. Das führt zu benötigten Phasenübergangstemperaturen von 30 bis 35°C, die mit VO₂ leicht zu erreichen sind (vgl. Abb. 4.35).

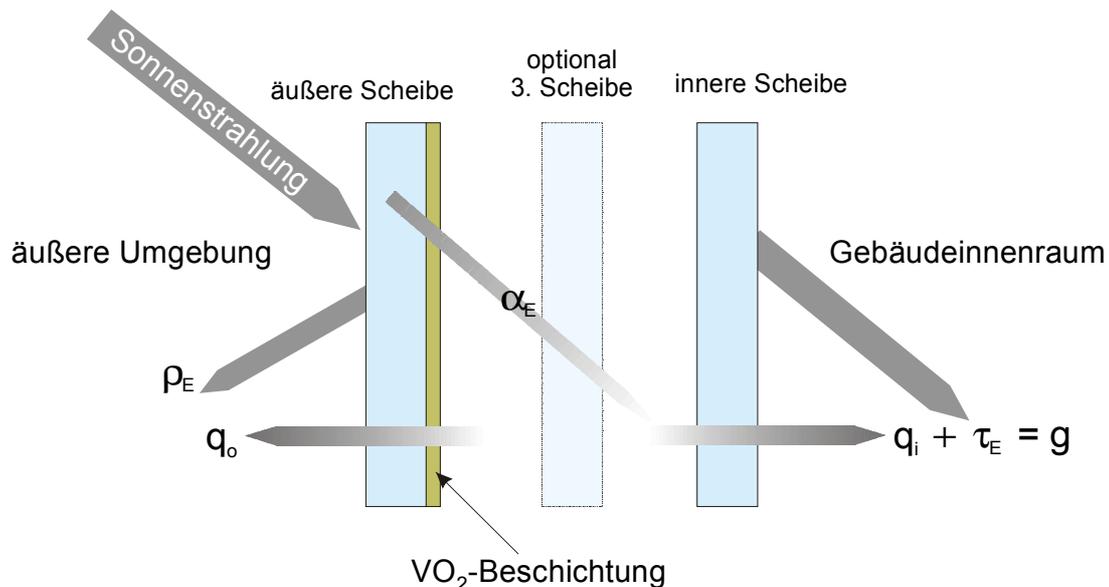


Abb. 4.48 Aufbauschema eines Fensters mit VO₂-beschichteter Scheibe.

In Abb. 4.49 sind die Ergebnisse der Berechnung der g -Werte und Abschattungskoeffizienten $b_{<2500nm}$ für Verglasungen mit VO₂-Schicht dargestellt. Beide Größen sind gegeneinander aufgetragen und mit typischen Werten für statische Systeme verglichen. Die zugrundeliegenden spektralen Transmissions- und Reflexionsgrade der VO₂-beschichteten Scheibe beruhen auf Messungen, ansonsten wurden Standardwerte zur Berechnung eingesetzt.

Alle Werte müssen unterhalb der theoretischen Grenze für $q_i = 0$ liegen. Für die „intelligenten“ Fenster erhält man jeweils zwei Punkte, einen für jede Phase des VO₂. Der Wertebereich, der beim Phasenübergang abgedeckt wird, ist durch eine Verbindungslinie gekennzeichnet.

Die relative Lage der Vergleichswerte der herkömmlichen Verglasungen ist leicht zu verstehen. Beim Sonnenschutzglas wird ein geringer Energiedurchlaß angestrebt, g und $b_{<2500nm}$ sind klein. Das Normalglas dagegen hat deutlich höhere Werte der Kenngrößen, da keine speziellen Beschichtungen zur Transmissionsminderung eingesetzt werden. Nicht dargestellt ist, daß bei Wärmeschutzverglasungen g -Werte von bis zu 60% erreicht werden, die Sonnenenergie also effektiv genutzt wird. Als Kompromiß für Gegenden mit jahreszeitlichem Klimawechsel ist ein System vorhanden, dessen g -Wert in der Mitte der Sonnenschutz- und der Normalverglasung liegt.

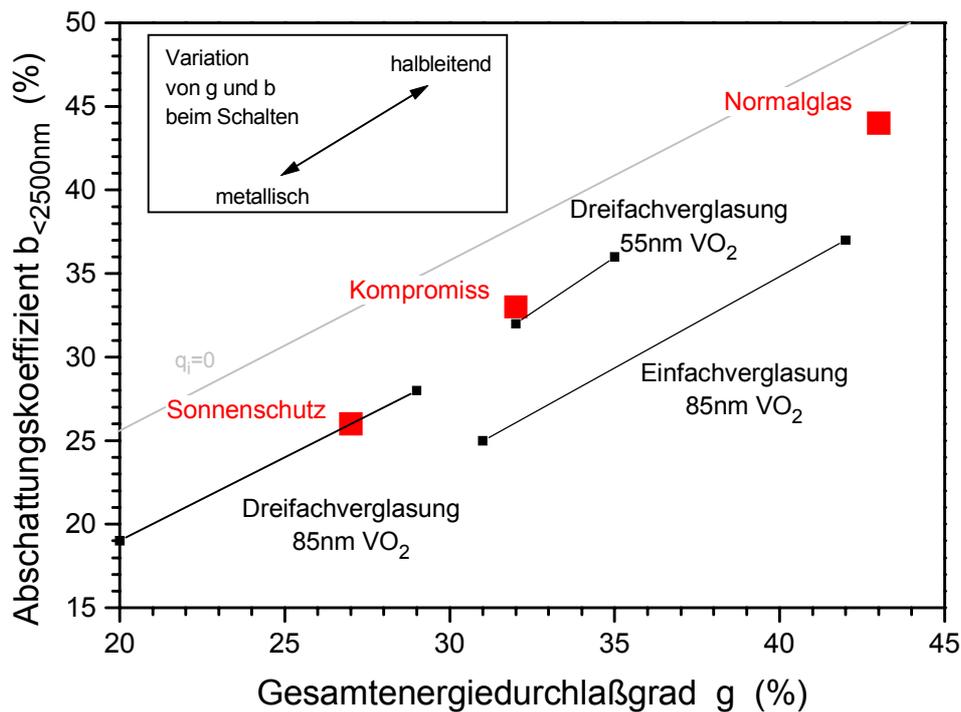


Abb. 4.49 g-Werte und $b_{<2500\text{nm}}$ für statische Systeme und „Smart-Windows“ mit VO₂-Beschichtung.

Der Abstand der Punkte von der Geraden für $q_i = 0$ ist ein Maß für den sekundären Wärmetransfer. Trotz insgesamt geringerer Absorption liegen die Werte bei Einfachverglasung wegen der schlechteren Isolation weiter weg von der Geraden. Ansonsten ist q_i bei allen Systemen vergleichbar. Das ist nicht weiter verwunderlich, da die Wärmedurchgangskoeffizienten durch die dünnen Beschichtungen nicht nennenswert verändert werden. Dementsprechend liegen die Verbindungslinien der Punkte bei Mehrfachverglasungen mit VO₂-Beschichtung etwa parallel zu $q_i = 0$.

Das erreichbare Intervall von g-Werte liegt bei Verwendung einer 85 nm dicken VO₂-Schicht bei 10%. Es verringert sich mit der Dicke deutlich, bei 55nm beträgt die g-Änderung nur 3%. Hier macht sich ein Interferenzeffekt negativ bemerkbar, der bei dünnen Schichten dazu führt, daß im Bereich 500 bis 800 nm die Transmission der metallischen Phase größer ist als die der halbleitenden (siehe z.B. Abb. 4.29), es also für die Sonnenstrahlung in diesem Wellenlängenbereich zu einem Schalten „in die falsche Richtung“ kommt. Daß das eine Folge der Schichtdicke ist, zeigen sowohl die Messungen als auch Simulationsrechnungen von Transmissionsspektren, bei denen lediglich die Schichtdicke verändert wurde.

Die Variation der Gesamtenergiedurchlaßgrade beim Einsatz von VO₂-Beschichtungen zeigt deutlich die Verbesserung gegenüber den herkömmlichen Fenstern. Allerdings sind die absoluten g-Werte und die Aufspaltung Δg bei dünnen Schichten zu klein. Das ist eine Folge der geringen Transmission und geringen Aufspaltung im sichtbaren Wellenlängenbereich, in dem der Hauptanteil der Sonnenstrahlungsenergie liegt.

4.3.3. VO₂-Fenster : Zusammenfassung und Ausblick

Mit seinen thermochromen Eigenschaften ist Vanadiumdioxid ein aussichtsreicher Kandidat für intelligente Architekturglasbeschichtungen. Es reagiert direkt, ohne externe Regelung, auf die Umgebungstemperatur, bleibt in beiden Phasen klar und ist mit einem einfachen Schichtaufbau zu realisieren. Damit weist es Vorteile gegenüber den alternativen Systemen für Fenster mit variabler Transmission auf.

Die Nachteile liegen – zur Zeit – in der gelblichen Färbung und der vergleichsweise geringeren Effektivität und den geringen Gesamtenergiedurchlaßgrad, da im sichtbaren Spektralbereich die Transmission kaum beeinflusst wird. Daraus ergeben sich auch die Punkte, an denen in Zukunft die Optimierung der VO₂-Schichten aus anwendungstechnischer Sicht ansetzen muß:

- 1) Verschieben der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen
- 2) Steigerung der Transmission im sichtbaren Spektralbereich
- 3) Die Aufspaltung der Transmission muß bei möglichst kurzen Wellenlängen beginnen

zu 1)

Das Verschieben der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen hat zwei positive Auswirkungen. Zuerst einmal verlieren die Schichten ihr gelbliches Aussehen, da mehr blaues Licht transmittiert wird. Zum anderen erhöht sich damit der Gesamtenergiedurchlaßgrad *g*. Anhand der Ergebnisse aus Kap. 4.3.1 ergeben sich zwei Ansätze: Dotierung mit Fluor und/oder mit Titan. Fluordotierung verschiebt die Lage des O_{2p}-Bandes um ca. 0,7 eV / At.% F zu größeren Bindungsenergien. In der Tat sehen die Schichten ab 2,5 At.% Fluorgehalt farbneutral hellgrau aus.

zu 2)

Die einfachste Möglichkeit, die Transmission im Sichtbaren zu steigern, nämlich die Verringerung der Schichtdicke, führt zu drastischen Einbußen in der Effizienz der Beschichtung und ist daher ungeeignet. Eine alternative Möglichkeit bietet der Einsatz von Antireflexschichten (AR-Schichten). Mit AR-Schichten läßt sich der Lichttransmissionsgrad einer 70 nm dicken VO₂-Schicht von ca. 39% auf 53% erhöhen, ohne daß die *g*-Variation beeinträchtigt wird. In einem Einzelexperiment, bei dem nachträglich eine AR-Schicht (Siliziumoxinitrid mit R.F.Sputtern) aufgebracht wurde, konnte die Transmissionserhöhung im Sichtbaren auch demonstriert werden (s. Abb. 4.50). Der Verlust des Schaltverhaltens ist auf die Wachstumsbedingungen der AR-Schicht zurückzuführen und kann mit geeigneten Einstellungen vermieden werden.

zu 3)

Hier bieten wiederum AR-Schichten einen – wenn auch ungewöhnlichen – Ansatzpunkt. Üblicherweise werden Antireflexbeschichtungen zur Entspiegelung bzw. Transmissionserhöhung im sichtbaren Wellenlängenbereich eingesetzt. Eine bewußte Fehlanpassung von Schichtdicke und Brechungsindex der AR-Schicht kann ausgenutzt werden, um die Transmissionsaufspaltung im nahen infraroten Spektralbereich zu vergrößern (Abb. 4.51). Wegen der unterschiedlichen optischen Konstanten des VO₂ in beiden Phasen ergibt sich eine unterschiedliche Wirkung auf die Transmission. Das führt sowohl zu einem verbesserten Lichtdurchlaßgrad als auch zu einer größeren Variation der *g*-Werte. Eine solche Schicht wird in den Abbildungen als AR_{NIR}-Schicht bezeichnet.

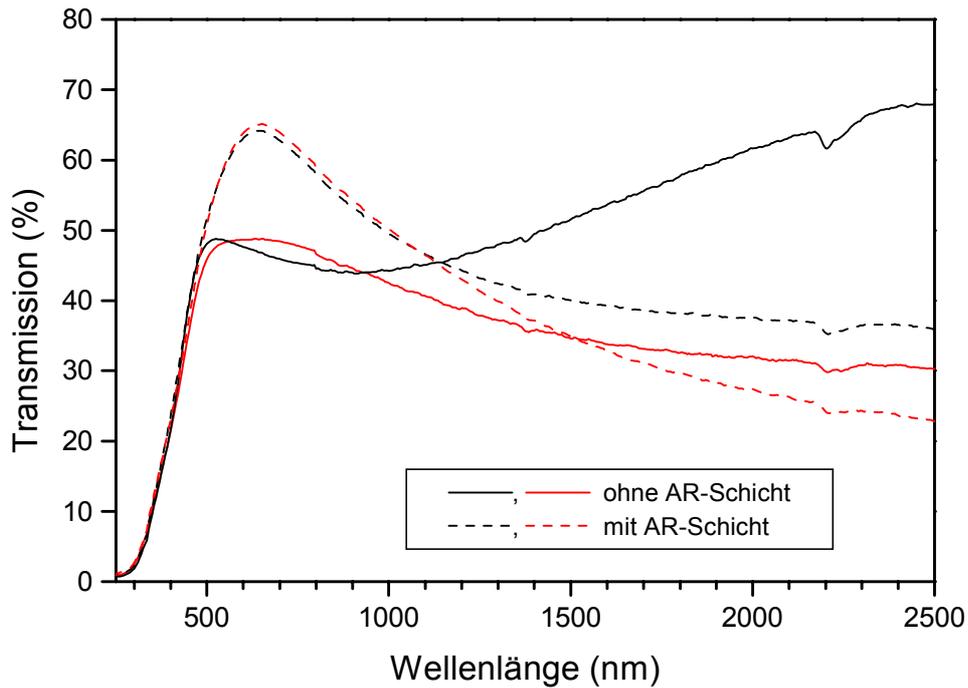


Abb. 4.50 Transmissionsspektren einer VO₂-Schicht ohne und mit zusätzlicher Antireflex(AR)-Schicht. Die verminderte Aufspaltung kommt durch die Art der Aufbringung der AR-Schicht zustande.

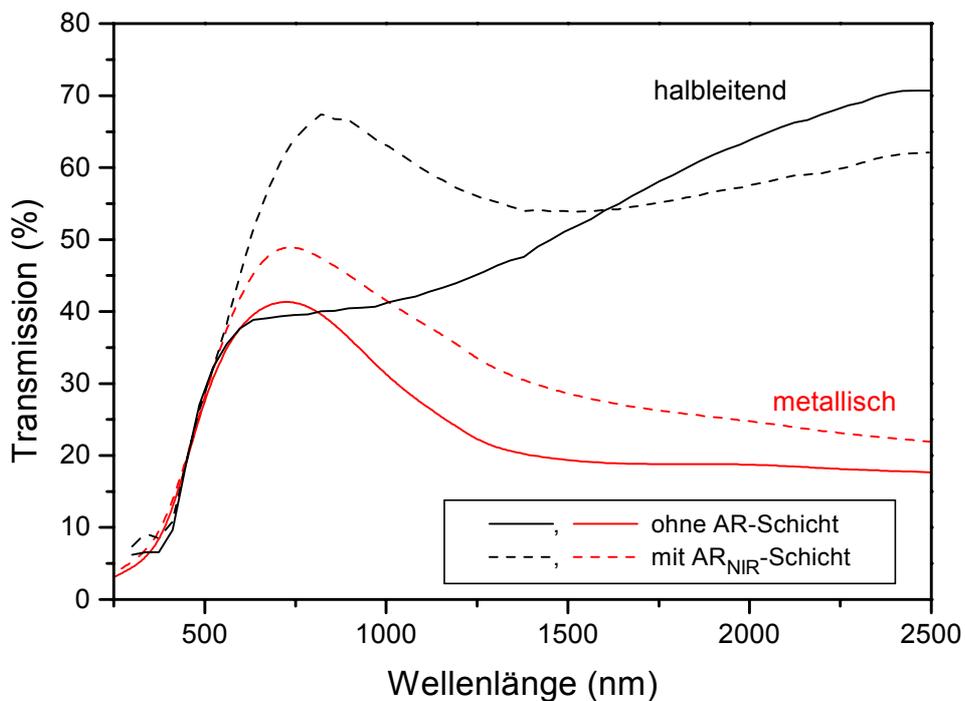


Abb. 4.51 Berechnete Transmissionsspektren für eine VO₂-Schicht mit zusätzlicher Antireflexschicht zur Effizienzsteigerung : AR_{NIR}-Schicht.

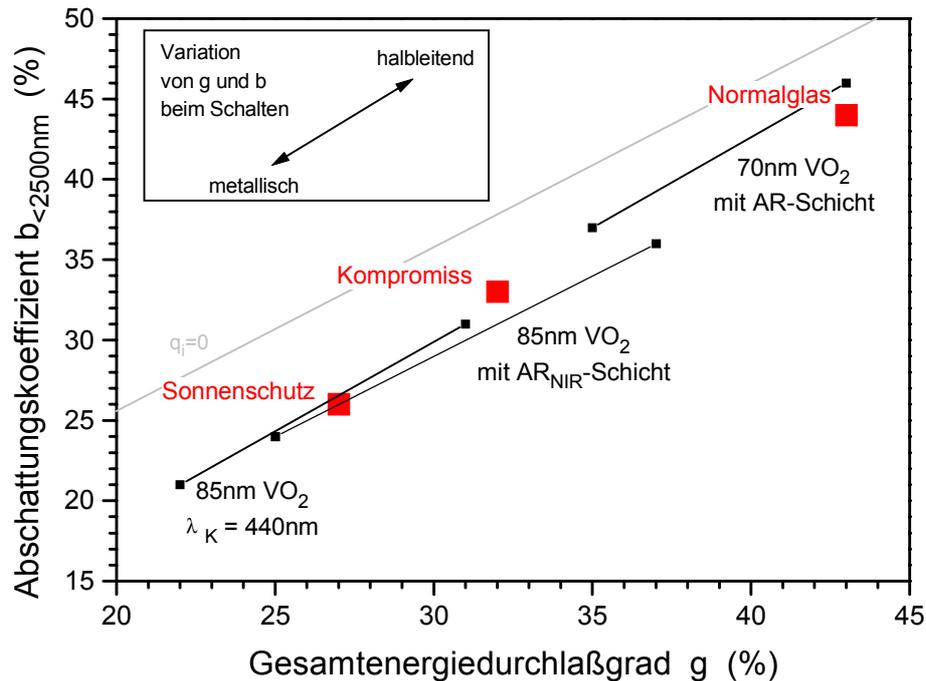


Abb. 4.52 Gesamtenergiedurchlaßgrad g und Abschattungskoeffizient $b_{<2500\text{nm}}$ aus berechneten optischen Daten für optimierte VO₂-Schichtsysteme.

Abb. 4.52 zeigt die Verbesserungen, die zumindest in Simulationsrechnungen mit Hilfe der zu den Punkten 1) bis 3) erläuterten Optimierungsmöglichkeiten erzielt werden, anhand der Gesamtenergiedurchlaßgrade und Abschattungskoeffizienten.

Mit solchen Schichtsysteme kann man die für den Einsatz erforderlichen optischen und energetischen Anforderungen erfüllen. Es muß allerdings noch gezeigt werden, daß die Dotierung und das Aufbringen von AR-Schichten ohne nennenswerte Qualitätseinbußen zu realisieren sind. Das kann anhand der Transmissionsmessungen von wolframdotierten VO₂-Schichten für die Lage der Absorptionskante, die Transmissionsvariation im IR und das Temperaturintervall des Übergangs bestätigt werden. Fluor-Dotierung führt zu der erwünschten Verschiebung von λ_K zu kürzeren Wellenlängen, jedoch auch zu Einbußen der Effizienz und zur Verbreiterung der Hysterese. Die Ersetzung von Fluor durch Titan stellt hier einen aussichtsreichen Ansatzpunkt zur Verbesserung dar. Die Erhöhung von T_C durch das Titan ist vergleichsweise gering und kann durch Wolfram kompensiert werden. Eine weitere Alternative wäre das Einbringen des Fluors über das Sputtertarget, etwa über Vanadiumfluorid-Verbindungen.

Die Betrachtung von Architekturglasbeschichtungen auf der Basis von Vanadiumdioxid zeigt ein System, das in grundlegenden Aspekten den Alternativen überlegen ist. Für die Optimierung der schon erreichten Leistungsmerkmale zeigt sich eine Reihe erfolgversprechender Ansätze.

5. Zusammenfassung

Für einen industriellen Einsatz der technologisch hochinteressanten Halbleiter Galliumnitrid (GaN) und Vanadiumdioxid (VO_2) ist die Beherrschung der Herstellung und das Verständnis der Materialeigenschaften unerlässlich. Das erfordert zwangsläufig eine intensive Analytik an den Materialien und deren Bauelementen. In der vorliegenden Arbeit wird demonstriert, daß die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) eine dafür hervorragend geeignete Methode ist. Dabei wird das gesamte Spektrum der Meßmöglichkeiten von SIMS eingesetzt.

Die Verbesserung und Abgrenzung der Analysemöglichkeiten mit der SIMS-Anlage des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen stellt eines der generellen Ziele der Arbeit dar. Das größte technische Problem besteht in der Existenz eines Streustrahls, der zu unerwünschten Untergrundsignalen führt. Dieser ist ohne den technisch aufwendigen Einbau einer magnetischen Umlenkung und Filterung im Strahlengang der Primärionen unvermeidbar. Es wurde eine Reihe von meßtechnischen Möglichkeiten aufgezeigt und getestet, um die durch den Streustrahl entstehenden Fehler möglichst klein zu halten. Zudem konnte die Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit der Messungen durch die Einführung eines einfachen aber effektiven Korrekturverfahrens für die Meßposition deutlich verbessert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Empfindlichkeitsfaktoren für die Elemente Magnesium, Silizium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in GaN bestimmt, und es wurden Kalibrierkurven für verschiedene Konzentrationsbereiche für den Nachweis von Indium in $InGaN$ und Fluor und Wolfram in VO_2 erstellt. Darüber hinaus wurde eine Methode entwickelt, die die Kontrolle der Stöchiometrie von VO_2 erlaubt. Es sind somit in weiten Bereichen quantitative Analysen der Materialzusammensetzung möglich.

Es wurde an diversen Mehrschichtsystemen demonstriert, wie die Potentiale von SIMS-Tiefenprofilanalysen genutzt werden können: Ermittlung der Homogenität von Probenzusammensetzung und Dotierprofilen, Konzentrationsbestimmung in tiefliegenden Schichten, Identifikation von Zwischenschichten als Verunreinigungsquelle, Aufdecken von Unterschieden in der Herstellung von Mehrschichtsystemen. Das Tiefenaufklärungsvermögen liegt bei ca. 2 nm, was, wie an $InGaN/GaN$ Kompositionsübergittern gezeigt wurde, sogar die Analyse von Multiquantenwell-Strukturen erlaubt.

Mit einer lateralen Auflösung von ca. 5 μm sind SIMS-Images mit Sauerstoff- oder Argon-Primärionen möglich. Anhand eines Beispiels – der inhomogenen Verteilung von Magnesium in einer Mg -dotierten GaN -Schicht – wird auf die Möglichkeit hingewiesen, wie dieser Meßmodus mit anderen Methoden kombiniert werden kann, um das Verständnis der Materialeigenschaften zu verbessern.

Neben den oben aufgeführten Vorarbeiten für zukünftige SIMS-Untersuchungen und den wertvollen Informationen für die Schichthersteller wurden SIMS-Analysen erfolgreich eingesetzt, um wissenschaftliche Fragen der aktuellen Forschung zu klären.

Für die Magnesiumdotierung von *c-GaN* bei der MBE-Herstellungsmethode konnte gezeigt werden, daß der *Mg*-Einbau weitgehend unabhängig vom *Mg*-Angebot ist und für die vorliegende Probenserie in der Schichtmitte auf $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ limitiert ist. Am Interface und im Oberflächenbereich zeigt sich eine höhere *Mg*-Konzentration, was auf Segregation hinweist. Es resultiert eine Selbstkompensation durch tiefe *Mg*-Donatoren, wie sich aus den Hall-Effekt- und PL-Messungen an den Proben ergibt.

Auch bei der *Mg*-Dotierung von *GaN*, das mit MOVPE auf Saphirsubstraten hergestellt wurde, zeigen sich Selbstkompensationseffekte. Mit zunehmendem *Mg*-Gehalt steigt die Löcherkonzentration bis zu $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an, ab einer *Mg*-Grenzkonzentration von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ führt der weitere Einbau von Magnesium zu einem Rückgang der Ladungsträgerkonzentration aufgrund von Selbstkompensation. Der starke Anstieg der Löcherkonzentration vor Erreichen dieser Grenzkonzentration deutet auf eine zusätzliche Kompensation durch residuär eingebauten Sauerstoff hin, der in SIMS-Messungen gefunden wurde.

Anhand der quantitativen Konzentrationsbestimmungen mit SIMS konnte eine Verkleinerung der *c*-Gitterkonstanten durch den Einbau von Magnesium im Konzentrationsbereich bis ca. $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in MOVPE-*GaN* aufgezeigt werden. Die Ursache dafür ist die Reduktion der biaxialen Verspannung des *GaN*'s auf dem Saphirsubstrat durch den Einbau der größeren *Mg*-Atome auf *Ga*-Gitterplätzen. Die Veränderung der Verzerrung durch *Mg*-induzierte Spannungen führt auch zu einer konzentrationsabhängigen Anisotropie der *g*-Faktoren des *Mg*-Akzeptors in *GaN*, wie mit ODMR und SIMS an MOVPE-*GaN* nachgewiesen wurde.

Die SIMS-Untersuchungen dieser Arbeit an *VO₂* umfassen die Stöchiometrieontrolle, für die eine neuartige Methode auf der Basis des Valenzmodells der Sekundärionenemission entwickelt wurde, und die Dotierung der Proben.

Mit Hilfe der Stöchiometrieontrolle konnte gezeigt werden, daß bei der Herabsetzung der Substrattemperatur auf unter 200°C zwar eine Nukleation von *VO₂* auf einer *TiO₂*-Zwischenschicht stattfindet, es bei den Standard-Wachstumsbedingungen dann aber zur Bildung von stöchiometrisch abweichenden Vanadiumoxiden kommt, so daß das Schaltvermögen weitgehend verlorenght. Ebenso hat eine nachträgliche Temperung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre den Verlust der Schaltfähigkeit zur Folge, da das Vanadiumdioxid nachoxidiert. Mit SIMS konnten hier die Ursachen der Qualitätseinbußen aufgedeckt werden, so daß in Zukunft auf angepaßte Herstellungs- und Behandlungsbedingungen geachtet werden kann.

Die Dotierung von *VO₂* gelingt sowohl mit Wolfram als auch mit Fluor tiefenhomogen. Allerdings zeigt sich in den SIMS-Messungen und übereinstimmend in Transmissionsuntersuchungen, daß die *F*-Dotierung mit diversen Problemen behaftet ist. Beim Einbau von Fluor aus *CHF₃* als Reaktivgas wird bei der Herstellung der Dotant nicht nur auf Sauerstoff-Gitterplätzen eingebaut und unbeabsichtigt gelangt auch Kohlenstoff in die Proben. In den Untersuchungen der optischen Transmission von dotierten *VO₂*-Schichten finden sich Hinweise, daß Fluor nicht gleichmäßig eingebaut wird, allerdings im Bereich der Korngröße, der mit SIMS nicht aufzulösen ist. Überdies wird die Schalteffektivität durch die *F*-Dotierung reduziert. Als Konsequenz müssen entweder alternative Möglichkeiten zur Fluordotierung gefunden werden, z.B. über das Target, oder die erwünschten Effekte des Fluor müssen durch andere Zusätze erreicht werden. Dafür ergeben sich aus den Untersuchungen dieser Arbeit zwei Ansätze: Einbau von Titan zur Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen

und Wolfram zur Absenkung der Phasenübergangstemperatur. Der Einbau von Wolfram gelingt einwandfrei und führt zu nur geringfügigen Qualitätseinbußen.

Bei der Kodotierung von VO_2 mit Fluor und Wolfram addieren sich bis auf eine Ausnahme die Effekte der einzelnen Dotanten. Allerdings verhält sich die Aufspaltung der Transmission im infraroten Spektralbereich bei kodotierten Proben anders als bei nur mit Fluor dotierten. Das kann mit der zweifach gearteten Wirkung des Fluor auf den Charakter des VO_2 erklärt werden. Die im Vergleich zu Sauerstoff stärkeren chemischen Bindungen mit Fluor stabilisieren die halbleitende Phase, die Eigenschaft des Fluors, als Donator zu wirken, stärkt dagegen die metallische Phase. Bei reiner Fluordotierung dominiert der erste Effekt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolfram der zweite.

Für Vanadiumdioxid wurde gezeigt, welches Potential es als Beschichtungsmaterial für intelligente Fensterverglasungen hat. Es zeichnet sich durch den einfachen Aufbau, das Fehlen von externen Regelungen und Versorgungen und den Erhalt der klaren Durchsicht gegenüber alternativen schaltenden und schaltbaren Architekturgläsern aus. Durch die Kombination der in dieser Arbeit aufgezeigten Optimierungsansätze wie Titandotierung und Antireflexschichten können VO_2 -beschichtete Fenster auch hinsichtlich der bautechnischen Kenngrößen zu einem marktfähigen Produkt entwickelt werden.

Anhang

Symbole und Akronyme

ΔT	Maß für das Temperaturintervall des Phasenübergangs, s. Abb. 4.33
Φ	Elektronenaustrittsarbeit
λ_K	Wellenlänge der Absorptionskante, s. Abb. 4.32
A	Elektronenaffinität eines Teilchens
$b_{<2500\text{nm}}$	Abschattungskoeffizient unterhalb 2500nm Wellenlängen, s. Abschnitt 4.3.2.2
c, c(M)	Konzentration, Konzentration von Element M
E_F	Fermis-Energie eines Festkörpers
g	Gesamtenergiedurchlaßgrad, s. Abschnitt 4.3.2.2
g_{\parallel}, g_{\perp}	g-Faktoren, Richtung auf c-Achse im Kristall bezogen, s. Abschnitt 3.3.1.3
I	Ionisierungsenergie eines Teilchens
k	Extinktionsindex
m	Masse
n	je nach Zusammenhang: Ladungsträgerkonzentration oder Brechungsindex
p	Symbol für Defektelektronen als Ladungsträger: p-Leitung, p-Dotierung...
P^{\pm}	Ionisationswahrscheinlichkeit für gesputterte Teilchen, s. Kap. 2.1.3
Q, q	Ladung, $Q = q \cdot e$, e: Elementarladung
R, R(λ)	Reflexionsgrad
S	Sputterausbeute
S^{\pm}	Sekundärionenausbeute
T, T(λ)	Transmissionsgrad
T_C	Phasenübergangstemperatur bei $V\text{O}_2$, Mittelpunkt der Hysterese, s. Abb. 4.33
amu	Atomare Masseinheit
AR	Antireflex-, in AR-Schicht
At.%	Atomprozent, Einheit für Konzentrationsangaben
c-GaN	kubisches GaN, im Gegensatz zu hexagonalem GaN
G^{\pm}	Parameter zur Charakterisierung von SIMS-Intensitätsverteilungen, s. Kap. 4.2.1
M, Me	Symbol für ein nicht näher bestimmtes Element bzw. Metallatom
NIR	nahes Infrarot, Wellenlängenbereich um 1500 nm
VIS	Symbol den für sichtbaren Wellenlängenbereich
BEP	Beam equivalent pressure; Maß für der Elementfluß aus Effusionszellen bei MBE
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
IR	Infrarot, infraroter Spektralbereich
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MCD	Magnetischer Zirkulardichroismus
MOVPE	Gasphasenepitaxie mit Metallorganischen Vorstufen
MQW	Multiquantenwell
ODMR	Optisch detektierte magnetische Resonanzspektroskopie
PL	Photolumineszenz
RKM	Rasterkraftmikroskopie
RSF	Relativer Sensitivitätsfaktor; s. Abschnitt 2.2.1.2
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgerbeugungsspektrometrie

Publikationen

Topf, M., Koynov, S., Fischer, S., Dirnstorfer, I., Kriegseis, W., Burkhardt, W., Meyer, B.K., „Low Pressure CVD of GaN from GaCl₃ and NH₃“, in III-V Nitrides, eds. Moustakas, T.D., Akasaki, I., Monemar, B., Ponce, F.A., Mat. Res. Soc. Proc. **449** (1997) 307.

Topf, M.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Dirnstorfer, I.; Meister, D.; Meyer, B.K., „Residual Donors in GaN Epitaxial Films – a Correlation of Hall-, SIMS-, and Photoluminescence Data“, Proceedings of the ICSC '97, 1. –5. September 1997, Stockholm, Sweden.

As, D.J.; Simonsmeier, T.; Schöttker, B.; Frey, T.; Schikora, D.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Meyer, B.K., „Incorporation and Optical Properties of Magnesium in Cubic GaN Epilayers Grown by Molecular Beam Epitaxy“, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 1835.

As, D.J.; Simonsmeier, T.; Busch, J.; Schöttker, B.; Lübbers, M.; Mimkes, J.; Schikora, D.; Lischka, K.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Meyer, B.K., „P- and N-type Doping of MBE Grown Cubic GaN/GaAs Epilayers“, MRS Internet J Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.24 (1999).

Dirnstorfer, I.; Burkhardt, W.; Kriegseis, W.; Österreicher, I.; Alves, H.; Hofmann, D.M.; Ka, O.; Polity, A.; Meyer, B.K.; Braunger, D., „Annealing Studies on CuIn(Ga)Se₂: The Influence of Gallium“, presented at EMRS, Strasbourg, France, 1.-4.6. 1999.

Hofmann, D.M., Burkhardt, W., Leiter, F., von Förster, W., Alves, H., Hofstaetter, A., Meyer, B.K., Romanov, N.G., Amano, H., Akasaki, I., „Mg Acceptors in GaN: Dependence of the g-anisotropy on the Doping Concentration“, 1999.

Meyer, B.K.; Meister, D.; Topf, M.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Dirnstorfer, I.; Rösel, S.; Farangis, B.; Hoffmann, A.; Kaschner, A.; Christen, J.; Bertram, F., „A comparison of Hall effect and secondary ion mass spectroscopy on the shallow oxygen donor in unintentionally doped GaN films“, Appl. Phys. Lett., in Vorbereitung

Burkhardt, W., Kriegseis, W., Meyer, B.K., Schalch, D., Scharmann, A., „Eigenschaften dotierter, thermochromer Vanadiumdioxid-Schichten“, Frühjahrstagung der DPG Münster 1997.

Burkhardt, W., Christmann, T., Meyer, B.K., Niessner, W., Schalch, D., Scharmann, A., „W- and F-doped VO₂-films studied by photoelectron spectroscopy“, Thin Solid Films **345** (1999) 229.

Meister, D., Burkhardt, W., Christmann, T., Meyer, B.K., „Thermisch induzierter Halbleiter-Metall-Übergang in VO₂“, Frühjahrstagung der DPG Münster 1999.

Burkhardt, W., Christmann, T., Kriegseis, W., Meyer, B.K., Niessner, W., Schalch, D., Scharmann, A., „Thermochromes Vanadiumdioxid für die Beschichtung von Architekturglas“, Spiegel der Forschung **15** Nr.1 (1998) 97.

Meyer, B.K., Burkhardt, W., Schalch, D., Präsentation des VO₂-Projektes im Fernsehen: „Denkende Fenster“, Bericht in Guten Abend RTL vom 12.6.1998, RTL Hessen.

Literaturverzeichnis

Literatur zu Kapitel 2

- [And81] Anderson, H.H., in *Sputtering by Particle Bombardment I*, Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 47, Behrisch, R. (ed.), Springer Verlag 1981, p. 145.
- [Beh81] Behrisch, R. (ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 47, Springer Verlag 1981.
- [Beh83] Behrisch, R. (ed.), *Sputtering by Particle Bombardment II*, Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 52, Springer Verlag 1983.
- [Ben87] Benninghoven, A.; Rüdener, F.G.; Werner, H.W., *Secondary Ion Mass Spectrometry. Basic Concepts, Instrumentational Aspects and Trends*, John Wiley and Sons 1987.
- [Bra75] Bradley, J.G.; Jerome, D.Y.; Evans, C.A., Jr., *Natl. Bur. Std. (U.S.) Spec. Publ. 427* (1975) 69.
- [Cas62] Castaing, R.; Slodzian, G., *J. de Microscopie* 1 (1962) 395.
- [Cla78] Clampitt, R.; Jeffries, D.K., *Nucl. Instr. Meth.* 149 (1978) 739.
- [Dir99] Dirnstorfer, I.; Burkhardt, W.; Kriegseis, W.; Österreicher, I.; Alves, H.; Hofmann, D.M.; Ka, O.; Polity, A.; Meyer, B.K.; Braunger, D., presented at EMRS, Strasbourg, France, 1.-4.6. 1999.
- [Düs99] Düsterhöft, H.; Riedel, M.; Düsterhöft, B.-K., *Einführung in die Sekundärionen-massenspektrometrie „SIMS“*, Teubner 1977
- [Els91] Elst, K.; Meuris, M.; DeBisschop, P.; Vandervorst, W., in *SIMS VIII*. Benninghoven, A.; Janssen, K.T.F.; Tümpner, J.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1991, p. 119.
- [Ger83a] Gerhard, W.; Plog, C., *Z. Phys.* B54 (1983) 59.
- [Ger83b] Gerhard, W.; Plog, C., *Z. Phys.* B54 (1983) 71.
- [Her49] Herzog, R.F.K.; Vieböck, F.P., *Phys. Rev.* 76 (1949) 855.
- [Huc78] Hucks, P.; Stocklin, G.; Vietzke, E.; Vogelbruch, K., *J. Nucl. Mat.* 76/77 (1978) 136.
- [Hut97] Hutter, H.; Brunner, C.; Pipilits, K.; Wilhartitz, P.; Grasserbauer, M., in *SIMS X*. Benninghoven, A.; Hagenhoff, B.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1997, p. 141.
- [Ish97] Ishitani, A.; Karen, A.; Tomita, S.; Okuno, K., in *SIMS X*. Benninghoven, A.; Hagenhoff, B.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1997, p. 99.
- [Joy68] Joyes, P., *J. Phys.* 29 (1968) 774.
- [Kel84] Kelly, R.; Auciello, O. (eds), *Ion Bombardment Modification of Surfaces : Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [Ker72] Kerkow, H., *phys. stat. sol. (a)* 10 (1972) 501.
- [Lan32] Landau, L., *Phys. Z. Sowjetunion* 2 (1932) 46.
- [Lew65] Lewin, G., *“Fundamentals of Vacuum Science and Technology“*, McGraw-Hill Book Company, 1965.
- [Moy82] Moyer, C.A.; Orvek, K., *Surf. Sci.* 121 (1982) 138.
- [Nie97] Niehuis, E., in *SIMS X*. Benninghoven, A.; Hagenhoff, B.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1997, p. 47.

- [Oec73] Oechsner, H., *Z. Physik* 261 (1973) 37.
- [Plo77] Plog, C.; Wiedmann, L., *Benninghoven, A, Surf. Sci.* 67 (1977) 565.
- [Plo79] Plog, C.; Gerhard, W., in *Secondary Ion Mass Spectrometry II*, Benninghoven, A.; Evans, C.A.; Powell, R.A.; Shimizu, R.; Storms, H.A. (eds.), *Springer Series in Chemical Physics, Vol. 9*, Springer-Verlag 1979.
- [Rob81] Robinson, M.T., in *Sputtering by Particle Bombardment I*, *Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 47*, Behrisch, R. (ed.), Springer Verlag 1981, p. 73.
- [Rüd95] Rüdener, F.G., in *Advances in Mass Spectrometry, Vol 13*. Cornides, I.; Horváth, G.; Vekey, K. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1995, p. 493.
- [Sch73] Schroeder, J.M., *Surf. Sci.* 34 (1973) 571.
- [Sch94] Schroeder, J.M.; Gnaser, H.; Oechsner, H., in *SIMS IX*. Benninghoven, A.; Nihei, Y.; Shimizu, R.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1994, p.387.
- [Sep67] Septier, A., in *Focusing of Charged Particles, Vol. 2*, A. Septier (ed.), Academic Press, New York, 1967, p. 123.
- [Sig69] Sigmund, P., *Phys. Rev.* 184 (1969) 383.
- [Sig81] Sigmund, P., in *Sputtering by Particle Bombardment I*, *Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 47*, Behrisch, R. (ed.), Springer Verlag 1981, p. 9.
- [Sim89] Simons, D.S.; Chi, P.H.; Kahora, P.M.; Lux, G.E.; et al., in *SIMS VII*. Benninghoven, A.; Evans, C.A.; McKeegan, K.D.; Storms, H.A.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1989, p.111.
- [Slo75] Slodzian, G., *Surf. Sci.* 48 (1975) 161.
- [Smi94] Smith, S.P., in *SIMS IX*. Benninghoven, A.; Nihei, Y.; Shimizu, R.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1994, p.227.
- [Ste89] Stevie, F.A.M.; Wilson, R.G., in *SIMS VII*. Benninghoven, A.; Evans, C.A.; McKeegan, K.D.; Storms, H.A.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1989, p.159.
- [Sto77] Storms, H.A.; Brown, K.F.; Stein, J.D., *Anal. Chem.*, 49 (1977) 2023.
- [Tho10] Thomson, J.J., *Philos. Mag.* 20 (1910) 752.
- [Top97] M. Topf, S. Koynov, S. Fischer, I. Dirnstorfer, W. Kriegseis, W. Burkhardt, B.K. Meyer, "Low pressure CVD of GaN from GaCl₃ and NH₃" in *III-V Nitrides*, eds. T.D. Moustakas, I. Akasaki, B. Monemar, F.A. Ponce, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 449, (1997).
- [Vic89] Vickerman, J.C.; Brown, A.; Reed, N.M., *Secondary Ion Mass Spectrometry : Principles and Applications*, Oxford University Press, New York, 1989
- [Wil73] Wilson, R.G.; Brewer, G.R., in *Ion Beams with Applications to Ion Implantation*, Wiley, New York, 1973.
- [Wil83] Williams, P., *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* 53 (1983) 101.
- [Wil89] Wilson, R.G.; Stevie, F.A.; Magee, C.W., *Secondary Ion Mass Spectrometry : A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*, John Wiley and Sons 1989.
- [Yam94] Yamamura, Y., in *SIMS IX*. Benninghoven, A.; Nihei, Y.; Shimizu, R.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1994, p. 3.
- [Yu82] Yu, M.L., *Appl. Surf. Sci.* 11/12 (1982) 196.
- [Yu83] Yu, M.L.; Lang, N.D., *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 127.
- [Yu86] Yu, M.L.; Lang, N.D., *Nucl. Instr. Meth.* B14 (1986) 403.
- [Yu87] Yu, M.L., *Nucl. Instr. Meth.* B18 (1987) 542.

- [Yum97] Yumoto, S.; Maekawa, C.; Homma, Y., in SIMS X. Benninghoven, A.; Hagenhoff, B.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1997, p. 819.

Literatur zu Kapitel 3

- [Ama89] Amano, H.; Kito, M.; Hiramatsu, K.; Akasaki, I., Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2112.
- [Amb96] Ambacher, O; Bergmair, A.; Brasndt, M.S.; Dimitrov, R.; Dollinger, G.; Fischer, R.A.; Miehr, A.; Metzger, T.; Stutzmann, M., J. Vac. Sci. Technol. **B14** (1996) 3532.
- [As98] As, D.J.; Simonsmeier, T.; Schöttker, B.; Frey, T.; Schikora, D.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Meyer, B.K., Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 1835.
- [As99] As, D.J.; Simonsmeier, T.; Busch, J.; Schöttker, B.; Lübbers, M.; Mimkes, J.; Schikora, D.; Lischka, K.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Meyer, B.K., MRS Internet J Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.24 (1999).
- [Bau86] Bauer, G.; Kuchar, F.; Heinrich, H., „Two-dimensional Systems: Physics and New Devices“, Springer Series in Solid State Sciences 67, Springer Verlag 1986.
- [Ber98] Ber, B.Y.; Kudriavtsev, Y. A.; Merkulov, A.V.; Nivikov, S.V.; Lacklison, D.E.; Orton, J.W.; Cheng, T.S.; Foxon, C.T., Semicond. Sci. Technol. **13** (1998) 71.
- [Eck97] Eckey, L. Von Gfug, U.; Holst, J.; Hoffmann, A.; Schineller, B.; Heime, K.; Heuken, M.; Schön, O.; Beccard, R., in Proceedings of ICNS '97, Tokushima, Japan (1997), p.58.
- [Edg94] EMIS, Datareview Series No. 11, Properties of Group III Nitrides, ed. Edgar, J.H., INSPEC, London (1974)
- [Fis95] Fischer, S.; Wetzel, C.; Haller, E.E.; Meyer, B.K., Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1298.
- [Gel93] Gelmont, B.; Kim, K.; Shur, M., J. Appl. Phys. **74** (1993) 1818.
- [Guh97] Guha, S.; Bojarczuk, A.; Cardone, F., Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1685.
- [Hir93] Hiramatsu, K.; Detchprom, T.; Akasaki, I., Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1528.
- [Hof99] Hofmann, D.M.; Burkhardt, W.; Leiter, F.; von Förster, W.; Alves, H.; Hofstaetter, A.; Meyer, B.K.; Romanov, N.G.; Amano, H., Akasaki, I., (1999).
- [Ile72] Ilegems, M.; Dingle, R.; Logan, R.A., J. Appl. Phys. **43** (1997) 3797.
- [Jon97] Jones, A.C.; O'Brien, P., „CVD of Compound Semiconductors“ VCH, 1997.
- [Jul99] Julier, M.; Vinattieri, A.; Colocci, M.; Lefebvre, P.; Gil, B.; Scalbert, D.; Tran, C.A.; Karlicek Jr, C.R.; Lascaray, J.-P., Physica Status Solidi, to be published.
- [Kau98] Kaufmann, U.; Kunzer, M.; Maier, M.; Obloh, H.; Ramakrishnan, A.; Santic, B.; Schlotter, P., Appl. Phys. Lett. **69** (4) (1998) 559.
- [Kis96] Kisielowski, C.; Krüger, J.; Ruvimov, S.; Suski, T.; Ager III; J.W.; Jones, E.; Liliental-Weber, Z.; Rubin, M.; Weber, E.R.; Bremser, M.D.; Davis, R.F., Phys. Rev. **B54** (1996) 17745.
- [Lag79] Lagerstedt, O.; Monemar, B., Phys. Rev. **B19** (1979) 3064.
- [Les95] Leszcynski, M.; Suski, T.; Perlin, P.; Teisseyre, H.; Grzegory, I., J. Phys. **D28** (1995) 149.
- [Mad82] Madelung, O.E.; Hellwege, K.-H.; Schulz, M.; Weiß, H. (Editoren), Landolt-Börnstein 17-IIIa : Physik der Elemente der Gruppe IV und der III-V-Verbindungen, Springer-Verlag Berlin, 1982.
- [Mar69] Maruska, H.P.; Trietjen, J.J., Appl. Phys. Lett. **15** (1969) 327.

- [Mey99] Meyer, B.K., in: Semiconductors and Semimetals vol. 57, eds.: Willardson, K.A.; Beer, R.C., Academic Press London, 1999, p. 371.
- [MeyIV] Meyer, B.K.; Meister, D.; Topf, M.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Dirnstorfer, I.; Rösel, S.; Farangis, B.; Hoffmann, A.; Kaschner, A.; Christen, J.; Bertram, F., Appl. Phys. Lett., in Vorbereitung
- [Mon74] Monemar, B., Phys. Rev. **B10** (1974) 676.
- [Nak92] Nakamura, S.; Iwasa, N.; Senoh, M.; Mukai, T., Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L139.
- [Nak97] Nakamura, S.; Fasol, G., The Blue Laser Diode, Springer Verlag (1997).
- [Neu94] Neugebauer, J; Van de Walle, C.G., Phys. Rev. **B50** (1994) 8067.
- [Neu95] Neugebauer, J; Van de Walle, C.G., Proc. ICPS-22, World Scientific, Singapore (1995) 2327.
- [Ob199] Obloh, H.; Bachem, K.-H.; Behr, D.; Kaufmann, U.; Kunzer, M.; Ramakrishnan, A.; Schlotter, P.; Seelmann-Eggebert, M.; Wagner, J., in: Advances in Solid State Physics **38**, ed. Kramer, B., Vieweg, Braunschweig 1999, p.5.
- [Pet95] Petalas, J.; Logothetidis, S.; Boultaidakis, S.; Alouani, M.; Wills, J.M., Phys. Rev. **B52** (1995) 8082.
- [Por94] Porowski, S.; Jun, J.; Perlin, P.; Grzegory, I; Teisseyre, H.; Suski, T., Proc. 5th SiC and Related Materials Conf. 1993, Inst. Phys. Conf. Ser. **137** (1994) 369.
- [Pup91] Pupp, W.; Hartmann, H.K., Vakuumtechnik Grundlagen und Anwendungen, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1991.
- [Rai92] Raith, W. (Herausgeber), „Bergmann Schäfer – Lehrbuch der experimentellen Physik, Band 6 Festkörper“, Verlag de Gruyter, 1992.
- [Sch96] Schikora, D.; Hankeln, M.; As, D.J.; Lischka, K.; Litz, T.; Waag, A.; Buhrow, T.; Henneberger, F., Phys. Rev. **B 54** (12) (1996) R8381.
- [Spa92] Spaeth, J.-M.; Niklas, J.R.; Bartram, R.H., „Structural Analysis of Point Defects in Solids“ Springer Series in Solid State Sciences 43, Springer Verlag, 1992.
- [Str91] Stradling, R.A.; Klipstein, P.C., „Growth and Characterisation of Semiconductors“, IOP Publishing Ltd, 1996.
- [Sud98] Sudhir, G.S.; Peyrot, Y.; Krüger, J.; Kim, Y.; Klockenbrink, R.; Kisielowski, C.; Rubin, M.D.; Weber, E.R.; Kriegseis, W.; Meyer, B.K., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. **482** (1998) 525.
- [Tan92] Tansley, T.L.; Egan, R.J., Phys. Rev. **B45** 19 (1992) 10942.
- [Top98] Topf, M.; Kriegseis, W.; Burkhardt, W.; Dirnstorfer, I.; Meister, D.; Meyer, B.K., Proceedings of the ICSC '97, 1. –5. September 1997, Stockholm, Sweden.
- [Top99] Topf, M, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [Tra97] Trampert, A.; Brandt, O.; Yang, H.; Ploog, K.H., Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2067.
- [Wan96] Wang, Y.J.; Ng, H.K.; Doverspike, K.; Gaskill, D.K.; Ikedo, T.; Akasaki, I.; Amano, H., J. Appl. Phys. **79** (1996) 8007.
- [Wet97] Wetzell, C.; Suski, T.; Ager III, J.W.; Weber, E.R.; Haller, E.E.; Fischer, S.; Meyer, B.K.; Molnar, R.J.; Perlin, P., Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3923.
- [Wuc97] Wucher, A.; Wahl, M., in SIMS X. Benninghoven, A.; Hagenhoff, B.; Werner, H.W. (eds.), Chichester, John Wiley and Sons 1997, p. 141.

Literatur zu Kapitel 4

- [Arb89] Arbeitskreis der Dozenten für Klimatechnik, Handbuch für Klimatechnik Band 2 : Berechnung und Regelung, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe (1989).
- [Arc98] ARCH+, Zeitschrift für Architektur und Städtebau **144/145** (1998) 120.
- [Bab87] Babulanam, S.M.; Estrada, W.; Hakim, M.O.; Yatsuya, S.; et al., Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, **823** (1987) 64
- [Bay71] Bayard, M.L.F.; Reynolds, T.G.; Vlasse, M; McKinzie, H.L.; Arnott, R.J.; Wold, A., Journal of Solid State Chemistry **3** (1971) 484.
- [Beg78] Begishev, A.R.; Galiev, G.B.; Ignat'ev A.S., Mokerov, V.G.; Poshin, V.G., Sov. Phys. Solid State **20** (6) (1978) 951.
- [Ben72] Benninghoven, A; Müller, A., Thin Solid Films **12** (1972) 439
- [Ben73] Benninghoven, A., Müller, A., Surface Sci. **39** (1973) 416.
- [Ben78] Benninghoven, A., Wiedmann, L., Quantitative Bestimmung der Sekundärionenausbeuten sauerstoffbedeckter Metalle, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag 1978.
- [Bla74] Blaise, G.; Slodzian, G., Rev. Phys. Appl. **8** (1973) 247.
- [Bla76] Blaise, G, in Summer School on Material Characterisation Usin Ion Beams, Aleria, Corsica, Plenum Publishing Corp. (1976) p.174.
- [Bur99] Burkhardt, W.; Christmann, T.; Meyer, B.K.; Niessner, W.; Schalch, D.; Scharmann, A., Thin Solid Films **345** (1999) 229.
- [CEN92] Europäisches Komitee für Normung, „Glass in Buildings – Determination of Light Transmittance, Solar Direct Transmittance, Total Solar Energy Transmittance And Ultraviolet Transmittance , and related Galzing Characteristics“, TC129/WG9/N.4E Rev. 7 (1992).
- [Chr95] Christmann, T., Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1995.
- [Chr98] Christmann, T., Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1998.
- [Chu92] Chudnovskii, F.A.; Stefanovich, G.B., J. Of Solid State Chemistry **98** (1992) 137.
- [Ede81] Eden, D.D., Optical Engineering **20** (3) (1981) 377.
- [Ego91] Egorov, F.A.; Temirov, Yu.Sh.; Sokolovskii, A.A.; Dvoryankin, V.F., Soviet Technical Physics Letters, **17** (5) (1991) 345.
- [Fel97] Felde, B.; Niessner, W.; Schalch, D.; Scharmann, A.; Werling, M., Thin Solid Films **305** (1997) 61.
- [Fra99] Franke, S., Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1999.
- [Fut69] Futaki, H.; Aoki, M., Japanese Journal of Applied Physics **8** (no.8) (1969) 1008.
- [Gal96] Gal'perin, V.L.; Khakhaev, I.A.; Chudnovskii, F.A.; Shadrin, E.B., Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering **2969** (1996) 270.
- [Gau71] Gaukler, K.H., Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. **4** (1971) 9.
- [Gav72] Gavini, A.; Kwan, C.C.Y., Phys. Rev. **B5** (8) (1972) 3138.
- [Goo71] Goodenough, J.B., Journal of Solid State Chemistry **3** (1971) 490.
- [Goo72] Goodenough, J.B., Prog. Solid State Chem. **5** (1972) 145.
- [Gra85] Granqvist, C.G., Phys. Scripta **32** (1985) 401.
- [Gri74] Griffiths, C.H.; Eastwood, H.K., J. Appl. Phys. **45** (5) (1974) 2201.
- [Hea91] Heavens, O.S., Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications, New York (1991).

- [Hen94] Henzler, M., Goepel, W., Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Verlag Stuttgart, 1994
- [Hör76] Hörlin, T.; Niklewski, T.; Nygren, M., Journal de Physique **C4 10** (1976) C4-69.
- [Jah98] Jahns, E.; Gerst, M.; Kühn, I., in [Sta98].
- [Jer96] Jerominek, H.; Renaud, M.; Swart, N.R.; Picard, F.; et al., Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, **2882** (1996) 111.
- [Jin95] Jin, P.; Tanemura, S., Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 2459.
- [Jin96] Jin, P.; Tanemura, S., Thin Solid Films **281-282** (1996) 239.
- [Joy73] Joyes, P., Radiation Eff. **19** (1973) 235.
- [Kha96] Khan, M.S.R., Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, vol. **2780** (1996) 56. Conference: Metal/Nonmetal Microsystems: Physics, Technology, and Applications, Polanica Zdroj, Poland, 11-14 Sept. 1995. Sponsored by: SPIE.
- [Kon95] Konovalova, O.P.; Sidorov, A.I.; Shaganov, I.I., Journal of Optical Technology, **62** (1) (1995) 41.
- [Lee96] Lee, M.-H.; Kim, M.-G.; Song, H.-K., Thin Solid Films, **290-291** (1996) 30. Conference: 23rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, CA, USA, 22-26 April 1996. Sponsored by: American Vacuum Soc.
- [Lep95] Lepper, R., Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1995.
- [Lu93] Lu, S.; Hou, L.; Gan, F., Journal of Materials Science **28** (1993) 2169.
- [Mad84] Madelung, O.E.; Hellwege, K.-H., (Editoren), Goodenough, J.B. et al., Landolt-Börnstein III-17g : Physics of non-tetraherally bonded binary compounds III, Springer-Verlag Berlin, 1984.
- [Mei99] Meister, D., Burkhardt, W., Christmann, T., Meyer, B.K., Frühjahrstagung der DPG Münster 1999.
- [Mil98] Miller, F., Der Frauenhofer **3-4** (1998) 5.
- [Mor59] Morin, F.J., Phys.Rev.Lett. **3** (1959) 34.
- [Mot90] Mott, N.F., Metal-Insulator-Transitions, Taylor & Francis Ltd., London, 1990.
- [Mül74] Müller, A.; Benninghoven, A., Surface Sci. **41** (1974) 493.
- [Nak97] Nakatsugawa, H.; Iguchi, E., Phys. Rev. **B55** (4) (1997) 2157.
- [Nie95] Niessner, A., Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1995
- [Nie99] Niessner, W., Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1999
- [Opp83] Oppermann, H., Vanadiumoxide, Akademie-Verlag Berlin, 1983.
- [Phi87] Phillips, T.E.; Murphy, R.A.; Poehler, T.O., Materials Research Bulletin **22** (no.8) (1987) 1113.
- [Plo77] Plog, C.; Wiedmann, L., Benninghoven, A., Surface Sci. **67** (1977) 565.
- [Rae80] Raether, H., Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons, Springer-Verlag, 1980.
- [Rit77] Ritschel, M.; Mattern, N.; Bruckner, W.; Oppermann, H.; and others., Kristall und Technik **12** (no.12) (1977) 1221.
- [Rot99] Klaus v. Rottkay, Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen 1999.
- [Sav77] Savborg, O.; Nygren, M., Phys. Stat. Sol (a) **43** (no.2) (1977) 645.
- [Sch73] Schroeder, J.M.; Rhodin, T.N.; Bradley, R.C., Surface Sci. **34** (1973) 571.
- [Shi90] Shin, S.; Suga, S.; Taniguchi, M.; Fujisawa, H.; Fujimori, A.; Daimon, H.; Ueda, Y.; Kosuge, K.; Kachi, S., Phys. Rev. **B41** (8) (1990) 4993.
- [Sro74] Sroubek, Z., Surface Sci. **44** (1974) 47.

- [Sta98] Statusbericht des Förderkonzepts des BMB+F „Solar optimiertes Bauen, 27.-28. August 1998 in Freiburg i.Br.
- [Ste96] Stenzel, O., Das Dünnschichtspektrum, Akademie-Verlag GmbH Berlin, 1996.
- [Stu74] Stumpe, E.; Benninghoven, A., Phys. Stat. Sol. (a) **21** (1974) 479
- [Tak96] Takahashi, I; Hibino, M.; Kudo, T., Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L438.
- [Tho91] Thomas, M.; Chain, E.E., Thin Solid Films **104** (1991) L1.
- [Ufe77] Ufert, K.-D., Physica Status Solidi **42** (no.1) (1977) 187.
- [Use96] Usemann, K.W., Die neue Wärmeschutzverordnung (WSVO) für Gebäude, Verlag Oldenbourg (1996).
- [Wer74] Werner, H.W.; de Grefte, H.A.M., van den Berg, J.; Adv. Mass Spectrom. **6** (1974) 673.
- [Yof79] Yoffa, E.J.; Adler, D., Physical Review **B20** (10) (1979) 4044.

Danksagung

Ich möchte mich hier bei allen bedanken, die mich, sei es privat oder dienstlich, während der Anfertigung dieser Dissertation begleitet haben und so - jeder auf seine Weise - ein Stück zu ihr beigetragen haben.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. D. Sc. Dr. h.c. mult. A. Scharmann. Seine Anregungen, sein stetes Interesse und seine großzügige Unterstützung haben das Gelingen dieser Arbeit erst ermöglicht.

Genauso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. B. K. Meyer, der die Thematik interessiert aufgenommen hat, neue Impulse gegeben hat und die Durchführung der Arbeit engagiert unterstützt hat.

Beiden danke ich zudem für die bei Ihnen genossene Ausbildung in Ihrem Institut.

Mein ganz persönlicher Dank geht an Willi Kriegseis, Dirk Schalch, Thomas Christmann, Wolfgang Niessner, Ingo Köhler, Simon Franke, Angelika Polity, Antje Schwarz, Dirk Meister, Ingo Dirnstorfer, Mike Topf, Maren Hochstrate und allen anderen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des I. Physikalischen Instituts, in deren Mitte eine produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit gelingt und doch ein so freundschaftliches Arbeitsklima herrscht.

Desweiteren bedanke ich mich bei allen Firmen, Instituten und Personen, die mir von außerhalb des I. Physikalischen Instituts Proben oder sonstige Hilfsmittel für die Erstellung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt haben: Fa. Aixtron AG, Emcore Corporation und der Fachbereich Physik der Universität Paderborn für die Bereitstellung von GaN-Proben und die Kooperation bei der Auswertung durch die Ergebnisse der Untersuchungen mit anderen Methoden; Fa. Guardian Europe S.A. für die wertvollen Hinweise zur Berechnung der bautechnischen Kenngrößen für Fensterverglasung; Niki von Rottkay für die Durchführung der Ellipsometriemessungen.