

# **Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid-Dünnschichten**



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

Fakultät für Naturwissenschaften  
Professur Röntgen- und Neutronendiffraktometrie

## **Diplomarbeit**

vorgelegt von

**Gunar Kaune**

geboren am 3.1.1979 in Karl-Marx-Stadt

fachliche Betreuung:

Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Hoyer

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Hoyer

Prof. Dr. rer. nat. habil. F. Richter

Tag der Einreichung:

26.9.2005

---

## Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Hoyer für die Bereitstellung des interessanten und vielschichtigen Diplomthemas und die kompetente fachliche Betreuung.

Herrn Dipl.-Phys. M. Kehr danke ich für die vielen Hinweise sowie die Unterstützung im Umgang mit den experimentellen Anlagen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. A. Pohlers für die fachliche Betreuung in der ersten Phase der Diplomarbeit.

Allen weiteren Mitarbeitern der Professur danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft, sei es in technischen oder fachlichen Fragen.

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern der Professur "Physik fester Körper", die durch die Präparation der Proben sowie ergänzende Messungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ebenso gilt mein Dank Herrn M. Dopita für die Durchführung ergänzender Messungen sowie viele Anregungen zur Spannungsbestimmung.

Besonderen Dank möchte Herrn Dipl.-Phys. R. Kleinhempel aussprechen, dessen zahlreiche Hinweise und Anregungen, Unterstützung bei den Spannungsmessungen am HASYLAB sowie Hilfe in vielen weiteren Belangen eine wesentliche Stütze bei der Anfertigung dieser Arbeit war.

Nicht zuletzt danke ich auch meinen Eltern und allen weiteren Personen, die mit ihrer ideellen und finanziellen Unterstützung mein Studium bis zu diesem Zeitpunkt ermöglicht haben.

---

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	5
2. Theoretische Grundlagen.....	7
2.1. Röntgenstrahlung.....	7
2.2. Beugung am Kristallgitter.....	8
2.2.1. Streutheorie und Lauesche Gleichungen.....	8
2.2.2. Die Braggsche Gleichung.....	9
2.2.3. Der Strukturfaktor.....	11
2.2.4. Weitere Einflüsse auf die Intensität der Beugungsreflexe.....	12
2.2.5. Experimentelle Realisierung der Braggschen Beugungsbedingung.....	13
2.3. Röntgenografische Spannungsermittlung.....	14
2.3.1. Mechanische Spannungen.....	14
2.3.2. Elastizitätstheoretische Grundlagen.....	15
2.3.3. Röntgenografischer Aspekt.....	17
2.4. Textur.....	19
2.5. Size-Strain-Analyse.....	20
2.5.1. Langford-Verfahren.....	21
2.5.2. Scherrer-Formel und Dehnungen.....	23
2.6. Röntgenreflektometrie.....	23
2.7. Indium-Zinn-Oxid.....	26
2.7.1. Gitterstruktur.....	27
2.7.2. Zinndotierung von Indiumoxid.....	28
3. Experimentelle Details.....	30
3.1. Probenpräparation.....	30
3.1.1. Charakteristik des Herstellungsprozesses.....	30
3.1.2. Probenherstellung.....	32
3.1.3. Probenparameter.....	33
3.2. Untersuchungsmethoden.....	36
3.2.1. Diffraktometer.....	36
3.2.2. Spannungsmessungen.....	37

---

3.2.3. Profilanalyse.....	38
3.2.4. Reflektometriemessungen.....	40
4. Ergebnisse der Messungen.....	42
4.1. Abscheidung im Transitionbereich.....	42
4.1.1. Grundlegende Untersuchungen.....	42
4.1.2. Textur.....	44
4.1.3. Size-Strain-Analyse.....	46
4.1.4. Spannungsmessungen.....	49
4.1.5. Reflektometriemessungen.....	53
4.2. Abscheidung im oxidischen Bereich.....	56
4.2.1. Textur und Gitterkonstante.....	56
4.2.2. Schichtspannungen.....	58
4.3. Abscheidung auf Siliziumsubstraten.....	60
4.4. Schichthomogenität über die Gesamtsubstratfläche.....	62
4.4.1. Textur und Gitterkonstante.....	62
4.4.2. Schichtspannungen.....	65
5. Diskussion der Ergebnisse.....	67
5.1. Textur und Struktur der ITO-Schichten.....	67
5.1.1. Texturentwicklung.....	67
5.1.2. Mikrostrukturelle Eigenschaften.....	69
5.2. Mechanische Spannungen.....	73
5.2.1. Kornwechselwirkung.....	73
5.2.2. Intrinsische Spannungen.....	75
5.3. Abscheidungshomogenität.....	79
6. Zusammenfassung.....	81

---

# 1. Einleitung

Mit der zunehmenden Verwendung elektronischer und optoelektronischer Bauelemente in Industrie und Technik haben elektrisch leitende Materialien ein stetig breiter werdendes Anwendungsfeld gefunden. Besondere Beachtung kommt dabei vor allem Materialien zugute, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit anderen herausragenden Eigenschaften verbinden. In diesem Zusammenhang spielen die transparenten leitfähigen Oxide eine wichtige Rolle, da diese elektrisch leitfähig und im optischen Spektralbereich in gewissem Grad transparent sind. Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide* - ITO) ist der wichtigste Vertreter dieser Materialgruppe. Dünne ITO-Schichten haben nicht nur einen geringen, fast metallischen Widerstand, sondern auch eine Transparenz von bis zu 90% im sichtbaren Licht. Diese Vorzüge sind mit einer Reihe weiterer positiver Eigenschaften verbunden, wie z.B. eine gute Haftung auf vielen Substraten, vergleichsweise große Härte und chemische Stabilität. Daraus haben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Optoelektronik ergeben, ITO wird heute für die Konstruktion von Solarzellen, Flachbildschirmen und optischen Speichermedien verwendet, aber auch die Anwendung als Kontaktmaterial in Lasern wird bereits erfolgreich praktiziert.

Aufgrund ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten kommt der Herstellung und Charakterisierung von dünnen ITO-Schichten eine besondere Bedeutung zu. Besonders im Blickpunkt des Forschungsinteresses steht die Anwendung von Verfahren der Ionenzerstäubung (engl. *sputtering*) zur Schichtabscheidung, weit verbreitet für die Herstellung von ITO-Beschichtungen sind sowohl DC-Sputtern als auch HF-Sputtern, wobei meist keramische Oxidtargets verwendet werden. Eine Alternative stellt das reaktive Magnetron-Sputtern dar, welches eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Verfahren besitzt. So ist z.B. eine Beschichtung im niedrigen Druckbereich (bis unter 0,1 Pa) mit hohen Beschichtungsraten möglich. Durch die Verwendung eines metallischen Targets und die Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas ergeben sich deutliche Kostenvorteile gegenüber einem herkömmlichen keramischen Target, daneben erlaubt ein metallisches Target höhere Beschichtungsraten.

Struktur und Eigenschaften dünner Schichten werden wesentlich durch deren Herstellungsprozess beeinflusst. Bei ITO-Schichten werden z.B. unterschiedliche Werte für Widerstand und Transparenz erreicht, aber auch weitere Eigenschaften wie die Schichtspannung hängen vom konkreten Herstellungsprozess ab. Beim reaktiven Magnetron-Sputtern ist es vor allem der Reaktivgaszufluss, der die Schichtcharakteristik beeinflusst und über den sich einige Eigenschaften in gewissem Maße regulieren lassen. Daneben haben auch weitere Parameter wie Gesamtdruck,

Substrattemperatur und angelegte Biasspannungen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Qualität einer Schicht. Viele grundlegende Zusammenhänge zwischen Herstellung einer Schicht und deren Struktur bzw. Eigenschaften sind mittlerweile aufgeklärt, dennoch lassen sich für konkrete Prozesse nur schwerlich exakte Vorhersagen treffen, so dass eine effektive Schichtherstellung stets auch mit einer umfangreichen Schichtcharakterisierung verbunden ist.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts werden in der Professur Physik fester Körper an der Technischen Universität Chemnitz dünne ITO-Schichten mittels reaktivem Magnetron-Sputtern hergestellt. Die Charakterisierung der Schichten mit den Methoden der Röntgenbeugung ist das Ziel dieser Arbeit. Am konkreten Beispiel sollen die Beziehungen zwischen Schichtherstellung und Schichtstruktur analysiert werden, wobei das Hauptaugenmerk in einem Vergleich der Schichtcharakteristiken bei der Abscheidung in verschiedenen Bereichen des Sauerstofffluss-Sauerstoffpartialdruck-Diagramms (so genannte Targetmodi) liegt. Zusätzlich soll der Einfluss des Parameters Sauerstofffluss innerhalb der jeweiligen Targetmodi näher untersucht werden.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung sind nicht nur Aussagen zu den in einer Schicht auftretenden Phasen möglich, sie ist auch ein wichtiges Hilfsmittel bei der Bestimmung von Vorzugsorientierungen der schichtbildenden Kristallite – der Textur. Daneben lassen sich durch Analyse des Profils der Beugungsreflexe auch Aussagen zu Korngröße und Mikrospannungen treffen. Eine wichtige Ergänzung zur Röntgendiffraktometrie stellt die Röntgenreflektometrie dar, aus deren Messungen sich Aussagen zum Aufbau von Schichtsystemen sowie Dichte und Morphologie der einzelnen Schichten ableiten lassen.

Ein besonderes Augenmerk gilt in dieser Arbeit den in den Schichten auftretenden mechanischen Spannungen, da diese für die Substrathaftung von Bedeutung sind. Mittels spezieller röntgenographischer Verfahren kann der makroskopische Spannungszustand einer dünnen Schicht durch Messung von Gitterkonstanten bestimmt werden.

Im folgenden Kapitel 2 sollen zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen der verwendeten Untersuchungsmethoden dargelegt werden. Daran schließt sich in Kapitel 3 die Beschreibung des Schichtherstellungsprozesses und der experimentellen Aspekte an. In Kapitel 4 folgen die Messergebnisse und deren Auswertung, welche in Kapitel 5 diskutiert werden. Zum Abschluss findet sich in Kapitel 6 eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Röntgenstrahlung

Beugungsexperimente an Kristallen erfordern eine Strahlung, deren Wellenlänge von der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante des Kristalls ist. Im Spektrum der elektromagnetischen Strahlung erfüllt Röntgenstrahlung diese Bedingung. Die Photonenenergie der Röntgenstrahlung umfasst den Spektralbereich von einigen hundert eV bis zu einem MeV, für Röntgenbeugungsuntersuchungen ist jedoch nur Strahlung mit einigen keV Photonenenergie von Interesse, da nur diese die Beugungsbedingung optimal erfüllen kann.

Röntgenstrahlung kann auf zweierlei Weise erzeugt werden: Einerseits durch Abbremsung bzw. Ablenkung hochenergetischer geladener Teilchen, wobei Bremsstrahlung über einen weiten Spektralbereich emittiert wird, andererseits durch Elektronenanregung in den inneren Schalen schwerer Atome. Dabei wird ein Elektron aus einer kernnahen Schale in einen höheren Energiezustand angeregt und der freigewordene Platz durch ein weiteres Elektron aus einer höheren Schale eingenommen, die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen wird dabei in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. In Röntgenröhren macht man sich zur Erzeugung von Röntgenstrahlung vornehmlich das letztere Prinzip zu Nutze, während in Synchrotron-Strahlungsquellen Röntgenstrahlung ausschließlich durch die Ablenkung hochbeschleunigter Elektronen erzeugt wird.

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so tritt sie mit dieser in Wechselwirkung. Dies kann sowohl durch elastische als auch durch inelastische Prozesse geschehen. Für röntgenografische Strukturuntersuchungen von besonderer Bedeutung ist die elastische Wechselwirkung mit Materie, bei der durch die eingestrahnten Röntgenquanten die Hüllenelektronen der Atome angeregt werden. Diese senden dann wiederum Röntgenstrahlung entsprechend ihrer Anregungsenergie aus, was die Grundlage für die Röntgenbeugung bildet. Näheres dazu findet sich im folgenden Kapitel. Als inelastische Prozesse seien nur beispielhaft Compton-Effekt, Photoeffekt und Fluoreszenzanregung genannt. Alle diese Wechselwirkungsprozesse führen in der Summe zu einer Schwächung der Intensität  $I$  eines Röntgenstrahls mit zunehmender Durchdringung der Materie. Diese lässt sich durch ein Exponentialgesetz beschreiben:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad . \quad (1)$$

Die Größe  $\mu$  heißt Schwächungskoeffizient und charakterisiert die Absorptionseigenschaften eines Stoffes bei einer bestimmten Photonenenergie. Über den Schwächungskoeffizient lässt sich eine

Eindringtiefe  $\tau$  definieren, bei der die Intensität auf den e-ten Teil der Anfangsintensität abgefallen ist:

$$\tau = \mu^{-1} \quad .$$

## 2.2. Beugung am Kristallgitter

### 2.2.1. Streutheorie und LAUESche Gleichungen

In einem Beugungsexperiment an einem Kristall wird die von den Elektronen der Gitteratome gestreute Intensität der Röntgenstrahlung beobachtet. Trifft ein Röntgenstrahl auf ein Atom, so werden nach den Gesetzen der Elektrodynamik die Hüllenelektronen zu erzwungenen Schwingungen angeregt und sie emittieren eine Sekundärwelle gleicher Phase wie die einfallende Primärwelle. Diese interferieren miteinander und ergeben die typischen Beugungserscheinungen.

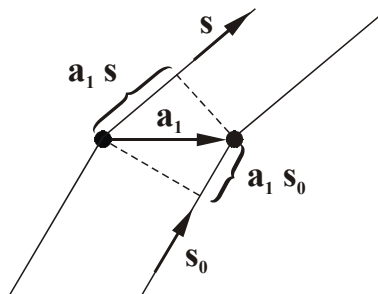


Abb. 2.1: Zur Herleitung der LAUESchen Gleichungen

Um die an einem Kristall auftretenden Beugungsbilder zu beschreiben, ist es zunächst zweckmäßig, nur die Verteilung der Gitterpunkte zu betrachten und deren konkrete Besetzung mit Atomen bzw. Elektronen außer acht zu lassen. Als Primärstrahl nimmt man ein monochromatisches Parallelbündel von Röntgenstrahlen an. Die gebeugte Intensität am Beobachtungsort wird dann maximal, wenn die Differenz zwischen zwei an benachbarten Streuzentren (Gitterpunkten) gebeugten Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung entspricht. Dies lässt sich nach Abb. 2.1 schreiben als

$$\mathbf{a}_1(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_1 \lambda \quad , \quad (2)$$

wenn  $\mathbf{a}_1$  der Translationsvektor zwischen den Gitterpunkten ist und  $\mathbf{s}$  bzw.  $\mathbf{s}_0$  die Richtung des



Primär- bzw. des gebeugten Strahles angeben. Analoge Beziehungen lassen sich auch für Translationen  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  in die weiteren Raumrichtungen aufstellen. Diese als LAUESche Gleichungen bekannten drei Beziehungen sind notwendige als auch hinreichende Bedingung dafür, dass am Beobachtungsort ein Intensitätsmaximum auftritt.

Da sich bei einem Kristall die gegenseitige Lage zweier Gitterpunkte stets durch eine Translation  $n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$  beschreiben lässt, ist der Gangunterschied zwischen zwei an unterschiedlichen Gitterpunkten eines Kristalls gebeugten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge. Benützt man die Beziehungen

$$\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s}_0 \quad \text{und} \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \quad (3)$$

und führt den reziproken Gittervektor

$$\mathbf{G} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 \quad (4)$$

ein, lassen sich die LAUESchen Gleichungen in der Form von Gl. (2) zu der Beziehung

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (5)$$

zusammenfassen. Die Interpretation der Beugung am Gitter ist damit im Impulsbild möglich: Eine Streuung eines Röntgenphotons mit dem Impuls  $\hbar\mathbf{k}$  ist nur dann möglich, wenn die Impulsdifferenz  $\hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}_0$  vom Kristallgitter aufgenommen werden kann, d.h. einem reziproken Gittervektor entspricht.

### 2.2.2. Die BRAGGSche Gleichung

Der reziproke Gittervektor stellt dem Betrage nach den mit  $2\pi$  multiplizierten n-ten Teil des Abstandes zweier Netzebenen dar, die durch die MILLERSchen Indizes  $(hkl)$  charakterisiert sind:

$$|\mathbf{G}| = 2\pi \frac{n}{d_{hkl}} \quad (6)$$

Gleichzeitig folgt aus geometrischen Überlegungen

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (7)$$

$\Theta$  ist der Winkel zwischen Primärstrahl und den beugenden Netzebenen.

## 2. Theoretische Grundlagen

---

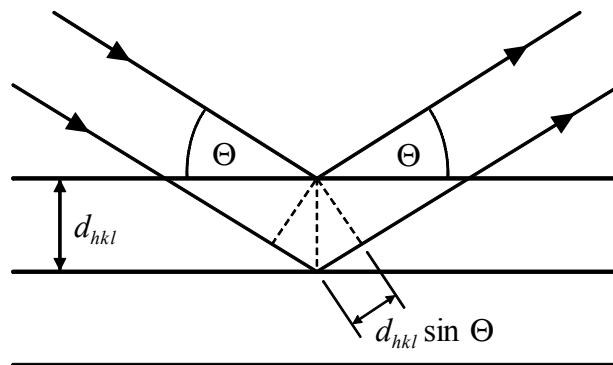
Beide Beziehungen in (5) eingesetzt liefern die in der Praxis besonders wichtige BRAGGSche Gleichung:

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \quad . \quad (8)$$

Anschaulich lässt sich mit der BRAGGSchen Gleichung die Beugung am Kristall als Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristalls deuten (Abb. 2.2): wenn der Gangunterschied zwischen zwei an benachbarten Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, entsteht konstruktive Interferenz und somit ein beobachtbarer Reflex.

Mit Hilfe der BRAGGSchen Gleichung lassen sich aus den Winkelpositionen der Beugungsreflexe leicht die Abmessungen der Elementarzelle des beugenden Kristalls bestimmen. Für die verschiedenen kristallografischen Systeme ist der Abstand zweier durch MILLERSche Indizes ( $hkl$ ) bestimmte Netzebenen aus den Abmessungen der Elementarzelle berechenbar. Für das kubische System mit der Gitterkonstante  $a$  gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad . \quad (9)$$



*Abb. 2.2: Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls*

### 2.2.3. Der Strukturfaktor

Die Lage und Intensität der Reflexe eines Beugungsdiagramms ist durch die Struktur des Kristalls eindeutig bestimmt. Die Intensität am Beobachtungsort ist proportional zum Betragsquadrat der Größe

$$F_{hkl} = \int_V n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} dV, \quad (10)$$

$n(\mathbf{r})$  ist die Elektronendichte, die Integration erstreckt sich über das Volumen einer Elementarzelle.  $F_{hkl}$  heißt Strukturfaktor. Zerlegt man den Ortsvektor in die Anteile vom Bezugspunkt zum Zentrum eines Basisatoms  $\mathbf{r}_i$  und von diesem zu einem Volumenelement in der Elektronenhülle  $\tilde{\mathbf{r}}$ ,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_i + \tilde{\mathbf{r}}, \quad (11)$$

und führt die Größe

$$f_i = \int n_i(\tilde{\mathbf{r}}) e^{i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} dV \quad (12)$$

ein, so ergibt sich aus Gl. (10):

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (13)$$

Summiert wird über alle Atome der Basis. Den Vektor  $\mathbf{r}_i$  gibt man günstigerweise in Komponenten  $x_i, y_i, z_i$  entlang der Achsen  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  der Elementarzelle an. Durch Verwenden von Gl. (4) lässt sich Gl. (13) somit in eine besonders einfach zu handhabende Form bringen:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}. \quad (14)$$

Der Strukturfaktor beschreibt die Interferenz zwischen den Streuwellen der Atome in der Basis. Im Falle einer mehratomigen Basis kann der Strukturfaktor bei bestimmten Zahletripeln  $(hkl)$  den Wert Null annehmen, dies entspricht einer destruktiven Interferenz und ist gleichbedeutend mit der Auslöschung eines Reflexes. Die Kenntnis der Auslöschungsregeln ist eine wichtige Hilfe bei der Bestimmung unbekannter Substanzen sowie deren Struktur.

Der Faktor  $f_i$  in Gl. (12) heißt Atomformfaktor und bestimmt die Streuamplitude eines Atoms. Er gibt an, um wieviel Mal ein Atom stärker streut als ein freies Elektron und ist vom Streuwinkel  $\Theta$  abhängig. Für  $\Theta = 0^\circ$  wird er gleich der Elektronenanzahl im Atom bzw. dessen Ordnungszahl, für größere Streuwinkel nimmt er wegen der Interferenzerscheinungen im Atom ab.

### 2.2.4. Weitere Einflüsse auf die Intensität der Beugungsreflexe

Der Einfluss der Temperatur auf die Intensität eines Röntgenreflexes wird durch den DEBYE-WALLER- oder Temperaturfaktor ausgedrückt. Er berücksichtigt die Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage, welche zu einem "Aufrauen" der Netzebenenabstände und damit zu einer Verringerung der gebeugten Intensität, aber nicht deren Schärfe, führt. Es gilt:

$$W = e^{-2B(T)\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2} . \quad (15)$$

B ist eine atomspezifische und temperaturabhängige Größe.

Die konkreten experimentellen Bedingungen werden durch winkelabhängige Korrekturfaktoren zur Intensität berücksichtigt. Röntgenröhren erzeugen nur unpolarisierte Strahlung, diese wird erst während des Streuvorgangs polarisiert. Dies führt zu einer Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität, die im Polarisationsfaktor

$$P(\Theta) = 1 + \cos^2 2\Theta \quad (16)$$

ausgedrückt wird.

Der LORENTZ-Faktor trägt der Tatsache Rechnung, dass Kristalle nicht nur bei einem bestimmten Winkel  $\Theta$  streuen, sondern in einem Winkelintervall von mehreren Bogensekunden um diesen Winkel. Daneben wird im LORENTZ-Faktor berücksichtigt, dass stets nur ein kleiner Teil des Beugungskonus vermessen werden kann. Für den verwendeten Messaufbau gilt

$$L(\Theta) = \frac{1}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} . \quad (17)$$

Eine weitere Korrektur wird durch die Schwächung der einfallenden und gebeugten Strahlen auf dem Weg durch die Probe nötig. In der verwendeten Messgeometrie wird der Absorptionsfaktor zu einer winkelunabhängigen Größe

$$A = \frac{1}{2\mu} . \quad (18)$$

Schließlich wird im Flächenhäufigkeitsfaktor berücksichtigt, dass verschiedene kristallografische Flächen denselben Netzebenenabstand haben und damit zur Intensität eines Reflexes beitragen. Der Flächenhäufigkeitsfaktor entspricht der Zahl dieser Flächen und nimmt in Abhängigkeit von Kristallsystem und betrachtetem Beugungsreflex Werte zwischen 2 und 48 an.

### 2.2.5. Experimentelle Realisierung der BRAGGSchen Beugungsbedingung

Zur experimentellen Realisierung der Beugungsbedingung wurden verschiedene Methoden entwickelt, wobei die Anordnung nach BRAGG-BRENTANO heute die weiteste Verbreitung gefunden hat. Den Aufbau eines entsprechenden Goniometers zeigt Abb. 2.3. Brennfleck der Röntgenröhre und Detektorblende befinden sich auf dem Goniometerkreis, die Oberfläche der zu untersuchenden Probe in dessen Mittelpunkt. Mit dieser Anordnung wird sichergestellt, dass ein in der Röntgenröhre erzeugter divergenter Strahl nach der "Reflexion" durch die Probe wieder im Detektor fokussiert wird.

Das am meisten mit dieser Anordnung genutzte Messprinzip ist die symmetrische 2:1-Messung. Dabei wird die Probe auf einer Achse im Goniometermittelpunkt um einen Winkel  $\Theta$  gedreht. Gleichzeitig wird der Röntgendetektor um den doppelten Winkel  $2\Theta$  weiterbewegt, so dass Primärstrahl und vom Detektor registrierter Strahl mit den beugenden Netzebenen der Probe stets den gleichen Winkel bilden. Zur Aufnahme eines Beugungsdiagramms wird der Winkel  $\Theta$  schrittweise variiert und die Intensität des vom Detektor registrierten Röntgenstrahls aufgezeichnet.

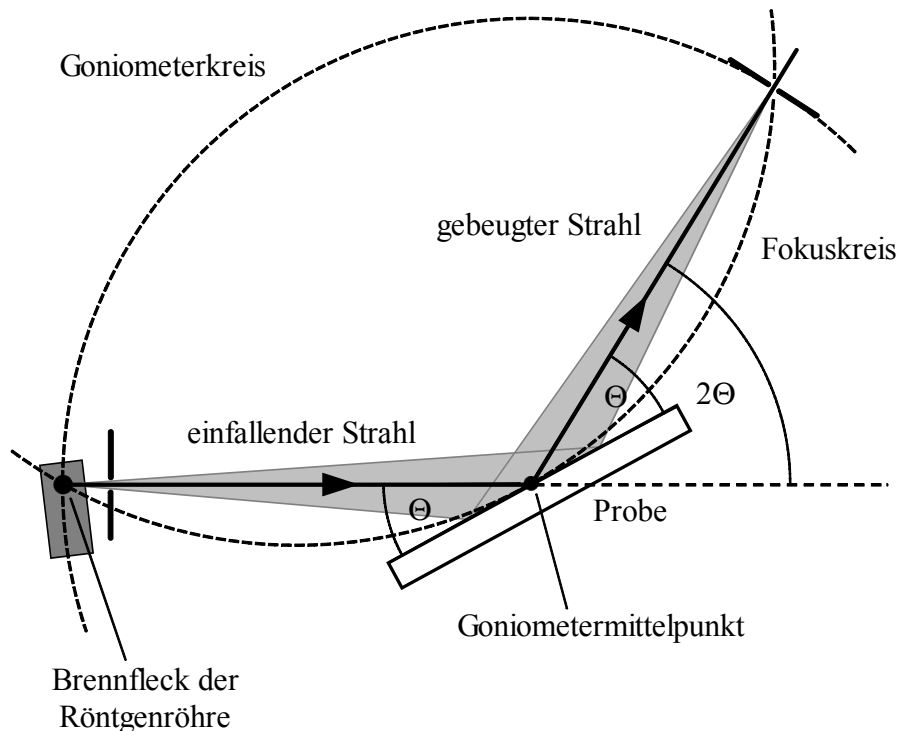


Abb. 2.3: Goniometer mit BRAGG-BRENTANO-Fokussierung

Das zu erwartende Messsignal ist dann ein Verlauf der Intensität über den Detektorwinkel  $2\Theta$ . Wenn für einen Winkel  $\Theta$  die BRAGGSche Beugungsbedingung erfüllt ist, zeigt sich dies im Beugungsdiagramm als ein Intensitätsmaximum.

Als Röntgenquelle dient eine Feinfokusröhre, zur Monochromatisierung des Röntgenstrahls kommen Absorberfilter und Monochromatorkristalle zum Einsatz. Zur Beschränkung der horizontalen und vertikalen Divergenz des Strahls werden sowohl primärseitig (einfallender Röntgenstrahl) als auch sekundärseitig (gebeugter Röntgenstrahl) Schlitz- und Sollerblenden verwendet. Der Nachweis der Röntgenquanten kann mit einem Proportionalzählrohr oder einem Szintillationsdetektor erfolgen, welchen eine elektronische Verstärkung des Messsignals nachgeschaltet ist.

### **2.3. Röntgenografische Spannungsermittlung**

#### **2.3.1. Mechanische Spannungen**

Mechanische Spannungen treten in einem Material auf, wenn es in bestimmten Bereichen oder über sein ganzes Volumen elastisch oder plastisch verformt wird. Man unterteilt mechanische Spannungen in Lastspannungen, welche von außen angelegt werden, und Eigenspannungen, welche unabhängig vom Anlegen einer äußeren Kraft auftreten. Eigenspannungen haben ihre Ursache in inhomogenen Verformungen innerhalb eines Körpers. Da der Zustand des Körpers bei Abwesenheit von Lastspannungen nach außen spannungsfrei sein muss, ist die Summe aller Eigenspannungen über einen beliebigen Querschnitt des Körpers stets Null. Eigenspannungen werden wesentlich durch den konkreten Herstellungsprozess des Körpers beeinflusst, sie können sowohl als Druck- als auch als Zugspannungen wirken.

In Abhängigkeit von der Größe des Homogenitätsbereichs lassen sich Eigenspannungen in drei Arten unterteilen. Spannungen I. Art oder Makrospannungen sind homogen über weite Probenbereiche, sie sind der Mittelwert aller Eigenspannungen in einem makroskopischen Volumen. Dieses kann z.B. das vom Röntgenstrahl in einer Probe detektierte Volumen sein. Spannungen I. Art sind z.B. thermische Spannungen, die als Folge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung zweier starr miteinander verbundener Körper in diesen entstehen.

Spannungen II. Art sind definiert als die Abweichungen von der Makrospannung innerhalb eines Kornes. Ihre Summe ist, gemittelt über einen genügend großen Kristallbereich, der Kristallite aller auftretenden Phasen erhält, Null. Spannungen II. Art können z.B. als Folge von Temperatur-

änderungen entstehen, wenn in einem Körper Phasen mit unterschiedlicher thermischer Ausdehnung vorhanden sind. Spannungen I. und II. Art führen zu einer Verschiebung der Beugungsreflexe gegenüber dem spannungsfreien Zustand, dies ist die Grundlage für die röntgenografische Spannungsermittlung.

Spannungen III. Art – Mikrospannungen – treten nur innerhalb kleiner Kristallitbereiche auf, sie entstehen durch lokale Abweichungen von der Kristallstruktur. Punktdefekte, z.B. Leerstellen oder Zwischengitteratome, bewirken in ihrer näheren Umgebung eine Verformung des Gitters, die als lokale Spannung in Erscheinung tritt. Je nach Art des Defekts werden die Netzebenenabstände um den Defekt herum vergrößert oder verkleinert, dies bewirkt einen diffusen Anteil an der gestreuten Intensität und eine Verbreiterung der Beugungsreflexe. Die Bestimmung der Mikrospannungen aus dem gemessenen Reflexprofil ist Bestandteil der Size-Strain-Analyse (siehe Abschnitt 2.5).

### 2.3.2. Elastizitätstheoretische Grundlagen

Der Spannungszustand eines Körpers lässt sich durch den Spannungstensor  $\sigma$  charakterisieren.  $\sigma$  besitzt im allgemeinen Fall 9 Komponenten, 6 Komponenten sind dabei voneinander unabhängig. Die Elemente entlang der Hauptdiagonalen  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  und  $\sigma_{33}$  heißen Hauptspannungen. Die Verformung des Körpers wird durch den Dehnungstensor  $\epsilon$  beschrieben, dieser ist über das verallgemeinerte HOOKESCHE Gesetz mit dem Spannungstensor verknüpft:

$$\sigma = c \epsilon \quad . \quad (19)$$

Gleichindizierte Richtungen der Hauptspannungen und Hauptdehnungen fallen zusammen.  $c$  in Gl. (19) ist der Tensor der elastischen Konstanten. Die Anzahl der unabhängigen Komponenten in  $c$  ist von den im Material vorhandenen Symmetrien abhängig, im Fall eines elastisch isotropen Mediums mit kubischer Kristallsymmetrie lässt sich das elastische Verhalten mittels zweier unabhängiger Konstanten, Elastizitätsmodul  $E$  und Querkontraktionszahl  $\nu$ , vollständig beschreiben.

Röntgenografisch kann der Spannungstensor über die Messung des Dehnungstensors bestimmt werden. Dazu ist es nötig, die im Laborkoordinatensystem L gemessenen Dehnungen in die Komponenten des Dehnungstensors im Probenkoordinatensystems P zu transformieren. Dies geschieht mittels zweier Winkel  $\varphi$  und  $\Psi$ , welche die Drehung bzw. Kippung der Koordinatensysteme zueinander beschreiben (Abb. 2.4). Eine Dehnung in eine Richtung, die im Laborsystem durch  $\varphi$  und  $\Psi$  gegeben ist, lässt sich damit auf die Komponenten des Dehnungstensors  $\epsilon_{ij}$  im

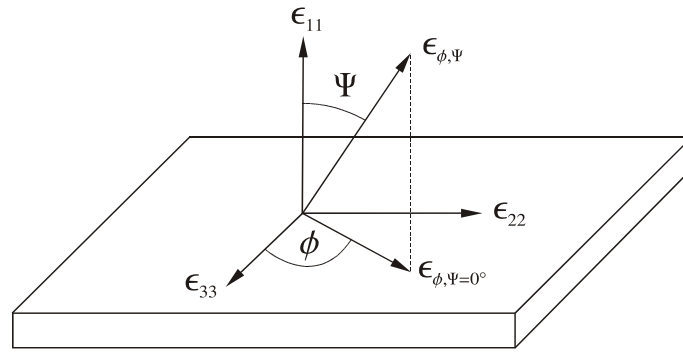


Abb. 2.4: Dehnungen im Labor- und Probenkoordinatensystem

Probensystem zurückführen:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\phi, \Psi} = & \epsilon_{11} \sin^2 \Psi \cos^2 \phi + \epsilon_{12} \sin^2 \Psi \sin 2\phi + \epsilon_{22} \sin^2 \Psi \sin^2 \phi \\ & + \epsilon_{33} \cos^2 \Psi + \epsilon_{13} \sin 2\Psi \cos \phi + \epsilon_{23} \sin 2\Psi \sin \phi \end{aligned} \quad (20)$$

Mit Hilfe des HOOKESchen Gesetz für homogene und isotrope Medien

$$\epsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \delta_{ij} \quad (21)$$

kann ein direkter Zusammenhang zwischen der Dehnung  $\epsilon_{\phi, \Psi}$  und dem Spannungstensor angegeben werden:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\phi, \Psi} = & \frac{1}{2} s_2 (\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi - \sigma_{33}) \sin^2 \Psi \\ & + \frac{1}{2} s_2 (\sigma_{13} \cos \phi + \sigma_{23} \sin \phi) \sin 2\Psi + \frac{1}{2} s_2 \sigma_{33} + s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned} \quad (22)$$

Gleichung (22) ist die Grundgleichung der röntgenografischen Spannungsanalyse.

Die beiden Größen  $s_1$  und  $\frac{1}{2} s_2$  heißen röntgenografische Elastizitätskonstanten (REK) und sind mit Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl verknüpft:

$$s_1 = -\frac{\nu}{E}, \quad \frac{1}{2} s_2 = \frac{1+\nu}{E} \quad (23)$$

Die Bestimmung exakter Werte für  $s_1$  und  $\frac{1}{2} s_2$  ist in der Praxis oft problematisch. Im Falle eines elastisch isotropen Körpers können für die Berechnung der REK die makroskopischen Werte für  $E$  und  $\nu$  verwendet werden, im allgemeinen Fall der elastischen Anisotropie sind  $E$  und  $\nu$  und damit



auch  $s_1$  und  $\frac{1}{2}s_2$  jedoch von der kristallografischen Orientierung der jeweiligen Kristallite abhängig. Daher ist es nötig, die REK aus den elastischen Konstanten des Einkristalls zu berechnen. Aus mechanischen Betrachtungen folgen zwei Grenzfälle. Das VOIGT-Modell [voi10] geht von einem gleichen mittleren Dehnungszustand in allen Kristalliten unabhängig von deren Orientierung aus, die REK sind in diesem Fall konstant und von der Orientierung der Kristallite unabhängig. Der entgegengesetzte Fall ist das REUSS-Modell [reu32], in dem von einem gleichen mittleren Spannungszustand in allen Kristalliten ausgegangen wird. Im REUSS-Modell zeigen die REK eine Orientierungsabhängigkeit, sie sind linear vom Orientierungsfaktor  $3\Gamma$  abhängig.  $3\Gamma$  kann aus den MILLERSchen Indizes der beugenden Netzebenen berechnet werden:

$$3\Gamma = 3 \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} . \quad (24)$$

Für Netzebenen der  $\langle 100 \rangle$ -Schar nimmt der Orientierungsfaktor den Wert 0 an, für Netzebenen der  $\langle 111 \rangle$ -Schar wird er mit 1 maximal. Alle anderen kristallographischen Orientierungen weisen Werte zwischen diesen beiden Grenzfällen auf. Für viele Materialien liegen experimentell bestimmte REK ungefähr mittig zwischen den nach VOIGT- und REUSS-Modell berechneten Werten. NEERFELD und HILL schlugen daher vor, die REK als Mittelwert aus VOIGT- und REUSS-Konstanten zu berechnen [nee42, hil52]. Die Genauigkeit dieser Näherung genügt vielen praktischen Anwendungen..

### 2.3.3. Röntgenografischer Aspekt

Die Standardmethode der röntgenografischen Spannungsanalyse ist das von MACHERAUCH und MÜLLER [mac61] entwickelte  $\sin^2\Psi$ -Verfahren. Dieses macht sich zunutze, dass mittels Röntgenbeugung eine präzise Bestimmung von Netzebenenabständen möglich ist und damit kleinste Dehnungen nachgewiesen werden können. In einer unter Spannung stehenden Probe sind die Netzebenenabstände gegenüber dem unverspannten Zustand gedehnt bzw. gestaucht, einem gemessenen Netzebenenabstand  $d$  entspricht daher eine Dehnung

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} . \quad (25)$$

Die aus dem gemessenen Netzebenenabstand berechnete Dehnung entspricht der Dehnung  $\epsilon_{\varphi,\psi}$  im Laborkoordinatensystem in den Gl. (20) bzw. (22). Misst man daher die Dehnung für eine

hinreichende Anzahl von Transformationswinkeln  $\phi$  und  $\Psi$ , so lassen sich über Gl. (22) alle Komponenten des Spannungstensors berechnen.

Aufgrund von Gleichgewichtsbedingungen müssen alle Spannungskomponenten senkrecht zur Oberfläche in der Oberfläche selbst verschwinden. Setzt man diese Näherung in das Volumen fort, kann man alle Komponenten  $\sigma_{i3}$  in Gl. (22) vernachlässigen. Setzt man weiterhin voraus, dass in der Probe keine Scherkomponenten vorhanden sind, so vereinfacht sich Gl. 2.21 zu

$$\epsilon_{\phi, \Psi} = \frac{d_{\phi, \Psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{2} s_2 (\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi + s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad . \quad (26)$$

Für einen frei wählbaren Azimutwinkel  $\phi = 0^\circ$  und die dazu senkrechte Richtung  $\phi = 90^\circ$  folgt

$$\begin{aligned} \epsilon_{\phi=0^\circ, \Psi} &= \frac{1}{2} s_2 \sigma_{11} \sin^2 \Psi + s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\ \epsilon_{\phi=90^\circ, \Psi} &= \frac{1}{2} s_2 \sigma_{22} \sin^2 \Psi + s_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad . \end{aligned} \quad (27)$$

Die gemessene Dehung über  $\sin^2 \Psi$  aufgetragen ergibt einen linearen Verlauf, d.h. mittels zweier Messungen des Netzebenenabstandes bei verschiedenen Kippwinkeln lassen sich  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  mit Hilfe linearer Regressionen bestimmen.

Ein besonderer Vorteil der Spannungsbestimmung aus dem Anstieg der Auftragung liegt darin, dass die exakte Kenntnis des unverspannten Netzebenenabstands  $d_0$  nicht unbedingt nötig ist, da der aus dem Fehler von  $d_0$  resultierende Fehler der Spannungskomponenten von der gleichen Größenordnung wie der Fehler von  $d_0$  selbst ist.  $d_0$  kann mit hinreichender Genauigkeit aus dem  $\sin^2 \Psi$ -Verlauf abgeschätzt werden. Ist die Probe bei  $\Psi = 0^\circ$  gestaucht, so ist sie infolge der Querkontraktion in der dazu senkrechten Messrichtung bei  $\Psi = 90^\circ$  gestreckt. Für einen dazwischenliegenden Winkel  $\Psi^*$  entspricht der gemessene Netzebenenabstand dem unverspannten Wert  $d_0$ . Der Wert für  $\sin^2 \Psi^*$  berechnet sich nach [hau97], wiederum unter Vernachlässigung von Spannungskomponenten senkrecht zur Probenoberfläche, zu

$$\sin^2 \Psi^* = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{\sigma_{11}} \frac{s_1}{\frac{1}{2} s_2} \quad . \quad (28)$$

In der Praxis treten oft nichtlineare  $\sin^2 \Psi$ -Verläufe auf. Ursache für Abweichungen von der Linearität können nichtverschwindende Scherkomponenten in der Probe sein, welche ein ellipsenförmiges Aufspalten des Verlaufs für positive und negative Kippwinkel  $\Psi$  zur Folge haben. Ebenfalls zu einer Abweichung von der Linearität führen Spannungsgradienten oder Gradienten in

der Zusammensetzung in der Probe. Durch Gradienten in der Tiefe bedingte Abweichungen treten bevorzugt bei größeren Kippwinkeln auf, wenn die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen und damit die Informationstiefe mit steigendem Einfallswinkel schnell abnimmt bzw. wenn bei dünnen Schichten nicht mehr die gesamte Schicht durchstrahlt wird. Daher sollte der messtechnisch mögliche  $\Psi$ -Bereich stets ausgenutzt werden, sofern Spannungs- oder Kompositionsgradienten nicht ausgeschlossen werden können.

### 2.4. Textur

Die physikalischen Eigenschaften eines Materials werden durch die Art des kristallinen Zustands wesentlich beeinflusst. Erstreckt sich der Homogenitätsbereich eines Kristalls über dessen ganzes Volumen, spricht man von einem Einkristall. Sind die Homogenitätsbereiche im Vergleich zur Größe des Kristalls jedoch klein, so ist der Kristall polykristallin aus einer Vielzahl von Kristalliten zusammengesetzt. Da viele physikalische Eigenschaften anisotrop sind, d.h. von der betrachteten Richtung im Kristall abhängen, spielt im Fall einer polykristallinen Probe die Orientierung der Kristallite – die Textur – für die Probeneigenschaften eine entscheidende Rolle. Für die Textur lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Weisen alle Kristallite eine einheitliche Orientierung bezüglich der Oberfläche auf, so ist die Probe in eine bestimmte kristallografische Richtung texturiert. Man gibt diese Textur mittels der MILLERSchen Indizes der Ebenenschar an, deren Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen. Sind die nicht senkrecht zur Oberfläche liegenden Richtungen gleichmäßig verteilt, spricht man von einer Fasertextur. Der entgegengesetzte Grenzfall ist eine statistische Verteilung aller Kristallitorientierungen. In diesem Fall ergibt sich für den makroskopischen Körper ein isotropes Verhalten, obwohl jedes Kristallit für sich ein anisotropes Verhalten zeigt. Dünne Schichten zeigen oft ein Verhalten zwischen diesen beiden Grenzfällen, in bestimmte kristallografische Richtungen sind die Kristallite bevorzugt orientiert, obwohl sich Kristallite zahlreicher Orientierungen in der Schicht nachweisen lassen.

Mittels Röntgenbeugung bietet sich die Möglichkeit, eine Textur zu quantifizieren. Dabei macht man sich zu Nutze, dass die Intensität eines Beugungsreflexes proportional zum Volumen ist, das die beugenden Kristallite einnehmen. Hält man bei einer Messung das detektierte Volumen konstant, was bei unendlich ausgedehnten Proben der Fall ist, und vergleicht das Messspektrum mit dem Spektrum einer Probe mit regelloser Orientierung der Kristallite, so lassen sich durch Vergleich der Intensitätswerte erste qualitative Aussagen zur Textur treffen.

Eine genauere Analyse der Textur ist mit der Methode der HARRIS-Texturkoeffizienten [kuz94] möglich. Bei diesem Verfahren wird für jeden Reflex ( $hkl$ ) ein Koeffizient  $H_{hkl}$  berechnet:

$$H_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{S_{hkl}} \cdot \frac{1}{n} \sum_n \frac{I_{hkl}^n}{S_{hkl}^n} \quad (29)$$

$I_{hkl}$  ist die gemessene Reflexintensität und  $S_{hkl}$  der tabellierte Intensitätswert, summiert wird über alle  $n$  untersuchten Reflexe. Werte von  $H_{hkl}$  größer als 1 deuten auf eine Vorzugsorientierung in die entsprechende Richtung hin. Eine modifizierte Variante des HARRIS-Verfahrens benutzt statt der Reflexintensität die Fläche des Reflexes. Dazu ist es jedoch nötig, die Referenzwerte vorher an einer entsprechenden Pulverprobe zu bestimmen, da diese nicht tabelliert sind.

### 2.5. Size-Strain-Analyse

Nach der Theorie der BRAGGSchen Gleichung ergibt sich bei einem unendlich ausgedehnten Kristall eine konstruktive Interferenz der einzelnen Streuwellen nur in einem unendlich kleinen Intervall um einen Glanzwinkel  $\Theta$ , die Beugungsreflexe sind dementsprechend unendlich scharf. In der Praxis werden derartige Reflexe jedoch nicht beobachtet, gemessene Röntgenreflexe weisen stets eine endliche Breite auf. Es gibt zahlreiche apparative Effekte, die Einfluss auf Form und Breite eines Reflexes haben. Hier sei vor allem die Verbreiterung des Reflexes durch die endliche Divergenz des Röntgenstrahls erwähnt, eine ausführliche Beschreibung dieses und weiterer apparativ bedingter Einflüsse findet sich bei WILSON [wil65].

Neben den durch die experimentellen Bedingungen gegebenen Verbreiterungsmechanismen gibt es auch probenspezifische Einflüsse auf die Reflexbreite, die ihre Ursache in der Kristallstruktur der Probe haben. Die Breite eines Reflexes ist mit der Größe der kohärent streuenden Bereiche im Kristall (Kohärenzlänge) verknüpft. Unterschreitet die Kohärenzlänge den Wert von ca. 1  $\mu\text{m}$ , so zeigen die Reflexe zusätzlich zur apparativ bedingten Breite eine weitere merkliche Verbreiterung. Meist wird die Kohärenzlänge eines Kristalls mit der Größe der Kristallite (Korngröße) gleichgesetzt, sie kann sich jedoch stark von mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren bestimmten Werten unterscheiden. Ebenfalls zu einer Reflexverbreiterung führen in der Probe vorhandene Mikrospannungen (siehe Abschnitt 2.3.1.). Bei kleinen Schwankungen der Netzebenenabstände  $\Delta d$  ist die BRAGGSche Gleichung auch für kleine Abweichungen des

Beugungswinkels  $\Delta\Theta$  erfüllt, dies zeigt sich in einer Verbreiterung des Beugungsreflexes. Die kombinierte Bestimmung von Kohärenzlänge (*Size*) und Dehnungen (*Strain*) bzw. Mikrospannungen aus dem Profil von Beugungsreflexen wird Size-Strain-Analyse genannt.

### 2.5.1. LANGFORD-Verfahren

Es existieren verschiedene Verfahren zur Extraktion von Kohärenzlänge und Dehnung aus dem Reflexprofil. Die Verfahren nach WARREN und AVERBACH [war50] sowie WILLIAMSON und HALL [wih53] beruhen auf der Auswertung mehrerer Ordnungen eines Reflexes. Da diese messtechnisch oft nicht zur Verfügung stehen, wurde von LANGFORD [lan80] ein Einzellinienverfahren entwickelt, welches die Bestimmung von Kohärenzlänge und Dehnung aus dem Profil eines einzelnen gemessenen Reflex gestattet.

Das Verfahren verwendet neben der Halbwertsbreite die von M. VON LAUE eingeführte integrale Breite eines Reflexes. Diese entspricht der Breite eines Rechtecks mit der gleichen Höhe  $I_{max}$  und dem gleichen Flächeninhalt  $A$  wie das Reflexprofil:

$$\beta = \frac{\int I(2\Theta) d2\Theta}{I_{max}} \quad (30)$$

LANGFORD geht davon aus, dass das Profil eines Reflexes sich durch eine VOIGT-Funktion beschreiben lässt. Diese ist eine Faltung – im folgenden durch “\*” gekennzeichnet – einer GAUSS-Kurve mit einer LORENTZ-Kurve:

$$I_V(2\Theta) = I_G(2\Theta) * I_L(2\Theta)$$

$$I_G(2\Theta) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} w_G} e^{-\frac{4 \cdot \ln 2}{w_G^2} (2\Theta - 2\Theta_c)^2} \quad (31)$$

$$I_L(2\Theta) = \frac{2}{\pi w_L} \left[ 1 + \frac{4}{w_L^2} (2\Theta - 2\Theta_c)^2 \right]^{-1}$$

Hiebei ist  $w$  die jeweilige Halbwertsbreite und  $2\Theta_c$  die Lage des Reflexmaximums. Da für das Faltungsintegral keine analytische Lösung existiert, nähert man das VOIGT-Profil durch ein Pseudo-VOIGT-Profil, eine gewichtete Summe aus GAUSS-Kurve und LORENTZ-Kurve, an:

$$I_{PV}(2\Theta) = A \left( \eta I_L(2\Theta) + (1 - \eta) I_G(2\Theta) \right) \quad (32)$$

$\eta$  ist der Wichtungparameter, er nimmt Werte zwischen 0 (reines GAUSS-Profil) und 1 (reines LORENTZ-Profil) an.

Nach HALDER und WAGNER [hal66] ist eine VOIGT-Funktion durch das Verhältnis aus Halbwertsbreite und integraler Breite

$$\alpha = \frac{w}{\beta} \quad (33)$$

vollständig charakterisiert. Es wird durch die Grenzwerte  $2/\pi$  (reines LORENTZ-Profil) und  $2(\ln 2)^{1/2}\pi^{1/2}$  (reines GAUSS-Profil) limitiert. Liegt  $\alpha$  ausserhalb dieser Grenzwerte, kann das Reflexprofil nicht mehr durch eine VOIGT-Funktion beschrieben werden. Mit Hilfe von empirischen Formeln, die von DE KEIJSER entwickelt wurden [dek82], lassen sich aus dem Profilparameter  $\alpha$  der GAUSS-Anteil  $\beta_G$  und der LORENTZ-Anteil  $\beta_L$  zur integralen Breite des Reflexes bestimmen:

$$\frac{\beta_G}{\beta} = 0,6420 + 1,4187 \left( \alpha - \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} - 2,2043 \alpha - 1,8706 \alpha^2 \quad (34)$$

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 2,0207 - 0,4803 \alpha - 1,7756 \alpha^2 \quad (35)$$

Die Kenntnis von GAUSS- und LORENTZ-Anteil zur Verbreiterung ist insofern von Bedeutung, da Mikrospannungen ein GAUSSförmiges Profil bewirken, während eine endliche Kohärenzlänge eine LORENTZförmige Verbreiterung zur Folge hat.

Die gemessenen integralen Breiten enthalten neben dem probenspezifischen auch einen apparativen Anteil, um diesen müssen die Größen  $\beta_G$  und  $\beta_L$  in Gl. (34) bzw. (35) korrigiert werden. Das gemessene Reflexprofil  $h$  lässt sich als Faltung aus einem strukturell verbreiterten Profil  $f$  und einem Profil  $g$ , welches die apparativen Anteile zur Verbreiterung enthält, darstellen

$$h = g * f \quad (36)$$

Das Reflexprofil  $g$  erhält man durch Messung einer Standardprobe, bei der strukturell bedingte Reflexverbreiterungen gegenüber apparativen Effekten vernachlässigbar sind. Mit den daraus bestimmten Werten  $\beta_G^g$  und  $\beta_L^g$  lässt sich das gemessene Profil  $h$  „entfalten“:

$$\beta_L^f = \beta_L^h - \beta_L^g \quad (37)$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad (38)$$

und die für die Bestimmung von Kohärenzlänge und Dehnung wichtigen Größen  $\beta_G^f$  und  $\beta_L^f$  gewinnen.

---

### 2.5.2. SCHERRER-Formel und Dehnungen

Aus dem gemessenen Wert  $\beta_L^f$  lässt sich mittels einer modifizierten SCHERRER-Formel eine mittlere Kohärenzlänge bzw. Korngröße  $D$  der Probe berechnen

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_L^f \cos \Theta_C} \quad (39)$$

Für eine Herleitung sei an dieser Stelle auf KLUG und ALEXANDER verwiesen [klu74].  $K$  ist ein numerischer Faktor in der Größenordnung von 1, der die Form der Kristallite berücksichtigt. Konkrete Zahlenwerte für eine Vielzahl von Kristallitformen wurden von WILSON [wil65] berechnet, für viele praktische Fälle ist ein Wert von 0,9 eine hinreichende genaue Abschätzung.

WILSON und STOKES [wil44] berechneten die mittlere quadratische Schwankung des Netzebenenabstands aus der integralen Breite des GAUSS-Anteils:

$$\langle e^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{5} \beta_G^f \cot \Theta_C \quad (40)$$

Gl. (34) und Gl. (35) erlauben unter Annahme eines VOIGT-Profiles Rückschlüsse auf Korngröße und Mikrospannungen selbst bei nur einem messbaren Reflex. Damit ist die Size-Strain-Analyse nach dem LANGFORD-Verfahren eine einfach zu handhabende und auf viele Proben anwendbare Methode der strukturellen Charakterisierung. Grenzen hat dieses Verfahren bei stark asymmetrischen Reflexen, die sich nicht mehr mittels einer VOIGT-Funktion beschreiben lassen. In diesem Fall bieten Verfahren auf Basis der Fourieranalyse eine adäquate Lösung.

## 2.6. Röntgenreflektometrie

Bedingt durch die Größe der Netzebenenabstände von einigen Å existiert eine untere Grenze für das Auftreten von Beugungsreflexen. Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD) sind daher nicht bis zu beliebig kleinen Winkeln anwendbar. Eine Ausdehnung des Messbereichs bis an den Nullpunkt der  $2\Theta$ -Skala heran ist mit der Röntgenreflektometrie (XRR) möglich. Bei der Röntgenreflektometrie wird nicht mehr die gebeugte Intensität im Sinne der LAUESchen bzw. BRAGGSchen Gleichung gemessen, sondern die von der Probe reflektierte Intensität. Daher lassen sich mittels Reflektometriemessungen vornehmlich optische Eigenschaften bestimmen, aus denen dann Aussagen zu Dichte, Morphologie und Schichtaufbau abgeleitet werden können.

## 2. Theoretische Grundlagen

---

Die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Medium lässt sich durch den komplexen Brechungsindex

$$n = 1 - \delta(\mathbf{r}) + i\beta(\mathbf{r}) \quad (41)$$

beschreiben. Dabei ist  $\delta(\mathbf{r})$  der Dispersionsterm,  $\beta(\mathbf{r})$  beschreibt die Absorption. Nach dem Oszillatormodell der Elektrodynamik ergeben sich unter Verwendung des klassischen Elektronenradius  $r_e$ , der Elektronendichte  $\rho$  und des linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$  Dispersions- und Absorptionsterm zu

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad \text{bzw.} \quad (42)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (43)$$

Für Röntgenstrahlung hat  $\delta$  typischerweise eine Größe von  $10^{-6}$ ,  $\mu$  ist noch zwei Größenordnungen kleiner. Trifft aus dem Vakuum kommende Röntgenstrahlung auf die Grenzfläche eines Mediums, so kann sie aufgrund des Wertes des Brechungsindex kleiner als 1 erst ab einem bestimmten Einfallswinkel  $\alpha_c$  in dieses eindringen, bei kleineren Winkeln tritt Totalreflexion auf. Nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz ergibt sich der Grenzwinkel  $\alpha_c$  zu

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} \quad (44)$$

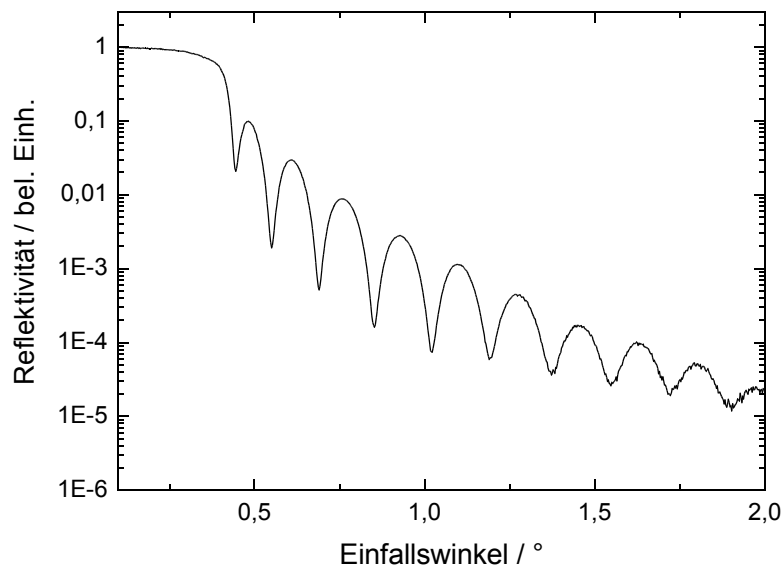


Abb. 2.5: Gemessene Reflektivität einer 24 nm dicken Nickelschicht



Aus der Messung des Grenzwinkels lässt sich somit die Elektronendichte eines Stoffes bestimmen. Ein Beispiel einer Reflektometriekurve zeigt Abb. 2.5. Für Einfallswinkel  $0 < \alpha < \alpha_G$  wird die eingestrahlte Intensität total reflektiert, jedoch erreicht der gemessene Reflektivitätswert nur für gegen Null gehenden Einfallswinkel den Maximalwert 1. Ein Teil der einfallenden Strahlung wird selbst unterhalb des Grenzwinkels in der Probenoberfläche absorbiert, dies zeigt sich als ein leichter Reflektivitätsabfall. Bei Erreichen des Grenzwinkels  $\alpha_c$  kann die Strahlung in das Volumen der Probe eindringen, die reflektierte Intensität fällt mit weiter steigendem Einfallswinkel sehr schnell ab. Für eine einfache Grenzfläche Medium – Vakuum lässt sich der Intensitätsabfall mittels einer Exponentialkurve beschreiben, komplizierter ist der Sachverhalt jedoch beim Vorliegen eines Schichtsystems mit zwei oder mehr Grenzflächen. In diesem Fall wird Strahlung nicht nur an der obersten, sondern auch an allen anderen Grenzflächen reflektiert. Zwischen den reflektierten Strahlen aller Schichten treten Interferenzen auf, was in periodischer Abhängigkeit vom Einfallswinkel zu einer Erniedrigung der gemessenen Reflektivität führt. Diese Oszillationen werden nach ihrem Entdecker KIESSIG-Oszillationen genannt und ihre Periodenlänge  $\Delta q_z$  ist direkt mit der Schichtdicke  $d$  verknüpft:

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} = \frac{\lambda}{2 \sin \Delta \alpha} \quad (45)$$

Die KIESSIG-Oszillationen mehrerer Schichten überlagern sich in der Messkurve, dies kann mitunter zu Problemen bei der Bestimmung von Periodenlängen führen.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden jeweils ideal glatte Grenzflächen angenommen, in der Realität ist dies jedoch nicht der Fall. Aufgrund von Rauigkeiten in den Oberflächen ist der Übergang zwischen zwei Schichten über einen größeren Bereich betrachtet nicht abrupt, sondern kontinuierlich. Dies entspricht einer Änderung des Brechungsindex über eine bestimmte Länge, die proportional zur Rauigkeit der Oberflächen ist. Mathematisch wird dieser Sachverhalt mittels einer Verteilungsfunktion beschrieben, z.B. einer GAUSS-Funktion. Als Maß für die Rauigkeit der jeweiligen Oberfläche benutzt man deren mittlere Standardabweichung  $\sigma$ . Die entsprechenden mathematischen Zusammenhänge sowie den Einfluss der Rauigkeiten auf die Reflektometriekurve beschreibt z.B. TOLAN [tol99].

Gemessene Reflektometriekurven bedürfen vor der weiteren Verarbeitung im Allgemeinen einer Intensitätskorrektur. Mit der Variation des Einfallswinkels ändert sich die bestrahlte Fläche der Probe, bei sehr geringen Einfallswinkeln kann die Strahlbreite auf der Probenoberfläche größer werden als deren Länge. In diesem Fall kann nicht mehr die gesamte eingestrahlte Intensität reflektiert werden, was sich in der Messkurve unterhalb eines kritischen Winkels  $\alpha_b$  als

Intensitätsabfall bemerkbar macht. Für  $\alpha_b$  gilt

$$\sin \alpha_b = \frac{b}{L} \quad (46)$$

mit der Strahlbreite  $b$  und der Probenlänge  $L$ . Unterhalb von  $\alpha_b$  müssen die gemessenen Intensitätswerte nach TOLAN [tol99] korrigiert werden:

$$I_{korr} = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha_b} \cdot I_{mess} \quad (47)$$

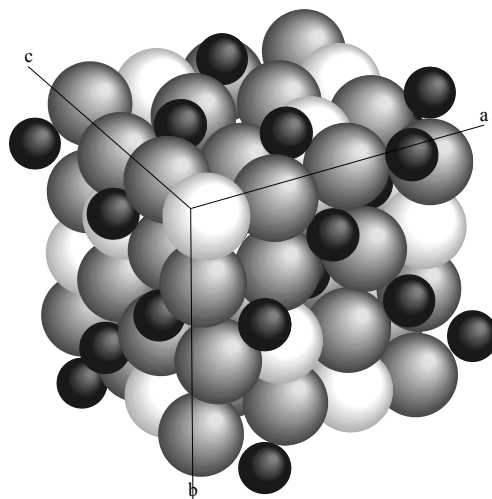
Die strukturellen Daten gewinnt man aus einer Messkurve durch Anpassung eines Modellsystems mit Hilfe eines Least-Square-Verfahrens. Dazu stehen heute leistungsfähige Softwarepakete zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde für die Modellanpassung das Programm Parratt32 benutzt, welches auf einem von PARRATT [par54] entwickelten Algorithmus beruht. Ausgehend von einem Modellsystem aus  $N$  übereinander gestapelten Einzelschichten auf einem Substrat unendlicher Dicke werden beim PARRATT-Verfahren Reflexions- und Transmissionsgrad einer jeden Schicht mittels Rekursionsformeln aus den Werten der darunterliegenden Schicht bestimmt. Als Randbedingungen nimmt man Werte  $T=1$  für die oberste Grenzfläche sowie  $R=0$  für die Tiefe des Substrats an. In die Berechnung fließen Dispersions- und Absorptionsterm des Brechungsindex, Dicke sowie Rauigkeit des Substrats und jeder Schicht ein.

### 2.7. Indium-Zinn-Oxid

Indium-Zinn-Oxid gehört zur Gruppe der transparenten und leitfähigen Oxide (*transparent conducting oxides* – TCO). TCO-Materialien zeichnen sich durch eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich verbunden mit einer elektronischen Eignung für Dotierung aus. ITO ist ein stark entarteter n-Halbleiter mit einer großen Bandlücke zwischen 3,5 eV und 4 eV. Die Entartung führt dazu, dass das Donatorniveau mit dem Leitungsband verschmilzt und so teilweise metallische Eigenschaften entstehen. ITO besitzt von allen TCO-Materialien mit bis zu  $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  den geringsten spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerdichte erreicht mit ungefähr  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  nahezu Werte von Metallen. Im sichtbaren Bereich beträgt die Transparenz 80 – 90%, verbunden mit einer hohen Reflektivität für infrarote Strahlung. Die Dichte von ITO schwankt nur wenig um den Wert für  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 7,12 \text{ gcm}^{-3}$ ), der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt im Bereich von  $8,5 - 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [kim99, bha96].

### 2.7.1. Gitterstruktur

Indium-Zinn-Oxid besitzt wie reines  $\text{In}_2\text{O}_3$  eine kubische Bixbyite-Struktur (Raumgruppe Ia3), die Gitterkonstante von undotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist 10,118 Å. Die Bixbyite-Struktur lässt sich aus der Calciumfluorid-Struktur ableiten, indem man jedes vierte Anion entfernt und kleine Verschiebungen der verbliebenen Atome zulässt. Eine  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einheitszelle enthält 80 Atome (Abb. 2.6), 32 Indiumatome auf Kationenplätzen und 48 Sauerstoffatome auf Anionenplätzen. In der Bixbyite-Struktur existieren zwei Sorten von Kationenplätzen mit nichtäquivalenter Umgebung [gon01]. Die nächsten Nachbarn der acht als “b” bezeichneten Kationenplätze sind sechs gleichentfernte Anionenplätze auf den Ecken eines Würfels, dazu zwei Anionenleerstellen entlang einer Raumdiagonalen. Die übrigen 24 Kationenplätze werden mit “d” bezeichnet, die nächste Umgebung besteht ebenfalls aus sechs Anionenplätzen, jedoch in drei unterschiedlichen Entfernungen. Die Anionenplätze befinden sich in diesem Fall auf den Ecken eines verzerrten Würfels mit zwei Anionenleerstellen entlang einer Flächendiagonalen. Die unterschiedlichen Bindungslängen resultieren aus einer ungleichen Verteilung der Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstoffatomen. Neben 48 Sauerstoffatomen enthält eine  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einheitszelle 16 strukturelle Sauerstoffleerstellen, welche für den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff in das Gitter zur Verfügung stehen.



*Abb. 2.6: Einheitszelle eines  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalls mit 80 besetzten Gitterplätzen und 16 Leerstellen; Schwarz ist Indium, Grau ist Sauerstoff und Weiß markiert strukturelle Sauerstoffleerstellen*

### 2.7.2. Zinndotierung von Indiumoxid

Bringt man Zinnatome in das Indiumoxidgitter ein, so werden  $\text{In}^{3+}$ -Kationen durch  $\text{Sn}^{4+}$ -Kationen ersetzt [kös75], dabei werden *b*-Plätze gegenüber *d*-Plätzen vom Zinn bevorzugt [nad98, gon01]. Der Substitutionsprozess ist möglich, weil der Ionenradius von Zinn ( $r=0,71 \text{ \AA}$ ) geringer ist als der Ionenradius von Indium ( $r=0,81 \text{ \AA}$ ). Das zusätzliche Elektron des Zinn wird nicht für die Bindung an den Sauerstoff benötigt und kann an das Leitungsband abgegeben werden, pro substituiertem Indiumatom wird somit ein Leitungselektron freigesetzt. Zusätzliche Leitungselektronen können durch Sauerstoffvakanzan bereitgestellt werden. Bei einer Unterstöchiometrie von Indiumoxid verbleiben unbesetzte Sauerstoffplätze im Gitter, pro fehlendem Sauerstoffatom können zwei Indiumelektronen zur elektrischen Leitung beitragen. Bei einer Zinnkonzentration von einigen Atom-% kann der Anteil der durch Sauerstoffleerstellen bereitgestellten Ladungsträger jedoch vernachlässigt werden. Zinndotiertes Indiumoxid lässt sich somit als  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-x}$  schreiben.

Der Vergleich von gemessener Ladungsträgerkonzentration und Zinngehalt zeigt, dass nicht alle Zinnatome elektrisch aktiviert sind [tah98]. Dieser Effekt wurde zuerst von SUBBARAO mit dem Vorhandensein von Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen erklärt [sub65]. Mit der Zinndotierung wird gleichzeitig weiterer Sauerstoff in das Gitter eingebaut, wobei ein Teil der strukturellen Sauerstoffleerstellen gefüllt wird. Jedes zusätzliche Sauerstoffatom kompensiert die Ladung zweier Zinndonatoren und reduziert die Zahl der Ladungsträger um zwei Leitungselektronen. Bei vollständiger Oxidierung wird die stöchiometrische Zusammensetzung zu  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+x/2}$ . FRANK und KÖSTLIN entwickelten dieses Modell weiter [fra82], indem sie die Bildung verschiedener Störstellen vorschlugen: Bei ausreichender Zinnkonzentration bilden sich Verbindungen aus einem Zinnatom und zwei Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen, daneben sind auch Komplexe aus zwei Zinnatomen, einem Sauerstoff-Zwischengitteratom und drei Sauerstoffatomen auf regulären Anionenplätzen möglich. Während die letztgenannten stabil sind, lassen sich die Komplexe aus einem Zinnatom und zwei Sauerstoff-Zwischengitteratomen bei sehr geringem Sauerstoffpartialdruck auflösen, wobei der Sauerstoff seine Zwischengitterposition verlässt. Die verbliebenen Zinnatome werden wieder elektrisch aktiviert, was eine erhöhte Leitfähigkeit in reduziertem ITO zur Folge hat.

In Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration ändert sich die Gitterkonstante des ITO-Gitters [qua98]. Bis zu einem Zinnanteil von ungefähr 5 At.-% wird eine verringerte Gitterkonstante beobachtet, infolge des gegenüber Indium verringerten Ionenradius von Zinn zieht sich das Gitter zusammen. Bei weiter steigendem Zinnanteil beginnt der Einbau von Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen, der eine Aufweitung des Gitters und eine vergrößerte Gitterkonstante zur

## 2. Theoretische Grundlagen

---

Folge hat. Ein weiterer Effekt, der zur Gitteraufweitung beiträgt, ist die größere Coulomb-Abstoßung von Zinn gegenüber Indium infolge der zusätzlichen Ladung.

## 3. Experimentelle Details

### 3.1. Probenpräparation

#### 3.1.1. Charakteristik des Herstellungsprozesses

Die untersuchten Indium-Zinn-Oxid-Schichten wurden mittels reaktivem Magnetron-Sputtern, einem PVD (*physical vapour deposition*)-Verfahren, hergestellt. Bei diesem Verfahren werden mittels einer Niederdruck-Gasentladung die Atome eines Arbeitsgases ionisiert und durch Anlegen eines elektrischen Feldes in Richtung einer Festkörperoberfläche (Target) beschleunigt. Ist die kinetische Energie der Ionen hinreichend groß, kommt es beim Auftreffen auf die Targetfläche zu Stoßkaskaden und zum Austritt einzelner Atome oder Moleküle, deren Impuls in Richtung der Oberfläche gerichtet ist. Die ausgetretenen Teilchen schlagen sich auf dem Substrat nieder und wachsen dort in einer amorphen oder kristallinen Schicht auf, Mischformen sind ebenfalls möglich. Durch das Anlegen eines zusätzlichen Magnetfeldes können die Elektronen in einem Ringstrom vor dem Target konzentriert und deren Weg künstlich verlängert werden, was eine erhöhte Ionisierung des Arbeitsgases und eine verbesserte Sputterausbeute bei einer kleineren Entladungsspannung zur Folge hat.

Zur Abscheidung von ITO-Schichten gibt es zwei alternative Möglichkeiten: einerseits die Verwendung eines keramischen Oxidtargets, das bereits die stöchiometrische Zusammensetzung der gewünschten Schicht besitzt, andererseits die Verwendung eines metallischen Targets unter Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas. Mittels Regelung der Sauerstoffzufuhr kann in diesem Fall die Schichtstöchiometrie verändert und damit in gewissem Maße Einfluss auf die Schichteigenschaften genommen werden.

Die reaktive Abscheidung ist ein komplexer Vorgang, bei dem neben Zerstäubungsprozess, Transportmechanismen der gesputterten Teilchen und Schichtwachstumskinetik auch die chemischen Wechselwirkungen zwischen Targetmaterial und Reaktivgas eine wichtige Rolle spielen. Das charakteristische Merkmal einer reaktiven Abscheidung ist eine Hysterese, in Abb. 3.1 schematisch dargestellt als Hysteresekurve des Reaktivgaspartialdrucks über dem Reaktivgasfluss bei konstanter Leistungseinkopplung.

Die Hysteresekurve lässt sich in drei Bereiche unterteilen: den metallischen Bereich, den reaktiven Bereich, im folgenden zur besseren Unterscheidung als oxidischer Bereich bezeichnet, und zwischen beiden der so genannte Transitionbereich. Im metallischen Bereich ist die Targetoberfläche weitgehend frei von Oxidbedeckungen, die Sputterrate ist hoch und einströmender

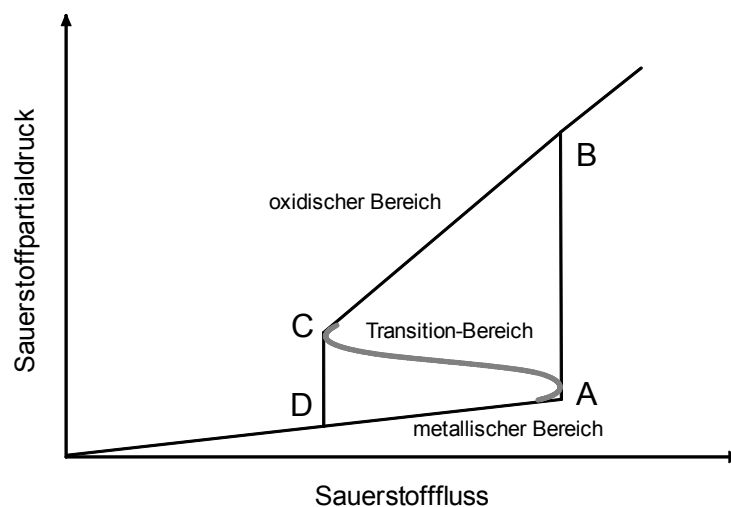


Abb. 3.1: Hysteresekurve des Sauerstoffpartialdrucks beim reaktiven Sputterprozess; grau eingezeichnet ist der Transitionbereich

Sauerstoff wird nahezu vollständig zur Schichtbildung verbraucht. Der Sauerstoffpartialdruck bleibt gering. Erhöht man den Sauerstofffluss, so kann das Target verstärkt mit Metalloxid bedeckt werden. Da die Sputterausbeute der oxidierten Bereiche geringer und damit das Schichtwachstum verlangsamt ist, wird weniger Sauerstoff bei der Schichtbildung benötigt, was wiederum zu einer verstärkten Oxidation der Targetoberfläche führt. Dieser sich selbst verstärkende Prozess führt bis zur vollständigen Oxidbedeckung des Targets (Punkt A) und einem sprunghaften Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks auf einen höheren Wert im oxidischen Bereich (Punkt B). Aufgrund der geringen Sputterausbeute ist der Verbrauch an Sauerstoff im oxidischen Bereich geringer als die Sauerstoffzugabe, und der Sauerstoffpartialdruck stellt sich entsprechend dem Saugvermögen der Vakuumpumpe ein. Wird der Sauerstofffluss bis zum Wert bei Punkt C reduziert, so kann die Bedeckung des Targets mit Oxid nicht mehr aufrecht erhalten werden und die Sputterausbeute nimmt wieder zu, was einen erhöhten Verbrauch an Reaktivgas zur Folge hat, der durch den Zufluss allein nicht gedeckt werden kann. Das Target wird freigesputtert und der Sauerstoffpartialdruck fällt auf einen Wert im metallischen Bereich (Punkt D) ab.

Unter Verwendung einer geeigneten Regelung der Sauerstoffzufuhr können auch Arbeitspunkte im Transitionbereich angesteuert werden. Bei einer Erhöhung des Sauerstoffflusses von Punkt C aus bleibt der Sauerstoffverbrauch aufgrund des teilweise freigesputterten Targets höher als der Sauerstoffzufluss, was zu einem weiteren Abfall des Sauerstoffpartialdrucks führt. Dieser Vorgang setzt sich bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffflusses bis zum Punkt A fort, wobei die Oxidbedeckung des Targets stetig abnimmt.

Da im Transitionbereich durch die Wahl des Arbeitspunkts die Schichtstöchiometrie in gewissen Grenzen eingestellt werden kann, bietet sich die Möglichkeit, Einfluss auf bestimmte Schichteigenschaften zu nehmen. So können z.B. ITO-Schichten hergestellt werden, die eine hohe Leitfähigkeit mit einer akzeptablen Transparenz verbinden.

Die geringe Sputterrate im oxidischen Bereich ist direkt mit einer geringen Schichtabscheidungsrate verknüpft. Die dynamische Abscheiderate, diese gibt die erreichte Schichtdicke multipliziert mit der beschichteten Länge pro Zeiteinheit an, lag im gesamten oxidischen Bereich unterhalb von 20 nm·m/min, wobei die höchsten Werte bei geringstem Sauerstofffluss erreicht wurden. Im Transitionbereich nimmt die Abscheiderate bedingt durch die zurückgehende Bedeckung des Targets mit Oxid mit steigendem Sauerstofffluss von 25 nm·m/min auf 100 nm·m/min zu. Noch höhere Abscheideraten können im metallischen Bereich erzielt werden. Die Abscheidung von ITO in diesem Bereich ist jedoch nicht sinnvoll, da aufgrund des hohen Metallgehalts die Schichten nur eine geringe Transparenz aufweisen.

#### **3.1.2. Probenherstellung**

Für die Herstellung der ITO-Schichten wurde ein metallisches Legierungstarget verwendet, das sich aus 90 Masse-% Indium und 10 Masse-% Zinn zusammensetzt. Als Arbeitsgas kam Argon zum Einsatz. Die Beschichtungsanlage der Firma FHR Anlagenbau GmbH ist mit einem bipolaren Dual Magnetron System (DMS) mit zwei identischen rechteckigen Magnetrons einer Größe von 130 mm x 400 mm ausgestattet. Diese werden im folgenden als Quellen 1 und 2 bezeichnet. Das DMS wird mit einem sinusförmigen Puls einer Frequenz von 72 kHz betrieben. Die Substrate werden auf einer isolierten Substratplatte angebracht, welche die gesamte für die Beschichtung zur Verfügung stehende Fläche repräsentiert. Die gegenüber der Sputterkammer isolierte Substratplatte ist auf einem Wagen befestigt und kann mit diesem in horizontaler Richtung bewegt werden. Während der Beschichtung fuhr der Substratwagen mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/s mehrmals an beiden Quellen vorbei. Gegenüber einer statischen Beschichtung wird mit dieser Methode eine deutlich größere Homogenität der Schichteigenschaften über die Substratfläche erreicht. Die Regelung der Sauerstoffzufuhr erfolgte über die optische Emissionslinie von Indium bei  $\lambda = 451$  nm. Deren Intensität korreliert mit der Zahl der Indiumteilchen, welche wiederum mit der Sputterrate direkt verknüpft ist.



Als Substratmaterialien wurden in (100)-Richtung geschnittene Silizium-Wafer einer Größe von 20 mm x 25 mm bzw. 30 mm x 30 mm sowie Floatglasplatten von 25 mm x 25 mm Größe benutzt. Die Substrate wurden vor der Beschichtung trockenpoliert und anschließend in einer Hochfrequenz-Argonentladung in der Beschichtungskammer 10 min ionengeätzt.

Alle Schichten wurden bei einem Gesamtdruck von 0,4 Pa abgeschieden, die Sputterleistung betrug 4 kW. Die Substrate wurden nicht geheizt, infolge Energieeintrags stieg die Substrattemperatur jedoch während der Abscheidung bis auf 120 °C an. Eine zusätzliche Biasspannung wurde nicht angelegt.

#### 3.1.3. Probenparameter

Für die Röntgendiffraktometrieuntersuchungen wurden im Transitionbereich zwei Probenserien hergestellt, je eine Serie auf Glassubstraten und eine Serie auf Siliziumsubstraten. Die Schichtabscheidung erfolgte parallel, d.h. es wurden bei jedem Beschichtungsvorgang jeweils Glas- und Siliziumsubstrate beschichtet. Der Sauerstofffluss wurde zwischen 35 sccm und 68 sccm variiert, womit nahezu der gesamte Transitionbereich überdeckt wird (Abb. 3.2). Durch entsprechende Voreinstellung der Beschichtungsdauer konnte für alle Proben eine annähernd einheitliche Schichtdicke von 500 nm erreicht werden. Die anschließend mit einem Profilometer gemessenen Werte sind zusammen mit den Sauerstoffflusswerten in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Probenbezeichnung	F(O <sub>2</sub> ) / sccm	Schichtdicke / nm
S5-1	35	600
S5-2	50	530
S5-3	60	510
S5-7	63	470
S5-4	65	520
S5-5	66	520
S5-6	68	470

Tab. 3.1: Sauerstoffflusswerte und Schichtdicken der im Transitionbereich hergestellten Proben

### 3. Experimentelle Details

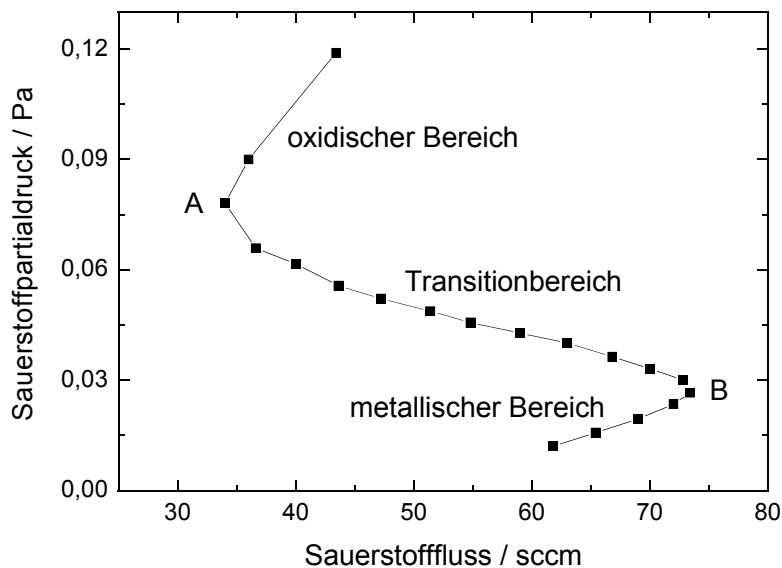


Abb. 3.2: Gemessener Zusammenhang zwischen Sauerstofffluss und Sauerstoffpartialdruck ( $W = 4$  kW,  $p = 0,4$  Pa,  $F(\text{Ar}) = 40$  sccm,  $f = 72$  kHz); Punkt A ist der oxidische Umschlagpunkt und Punkt B der metallische Umschlagpunkt

Für die Herstellung der Proben im oxidischen Bereich wurden Sauerstoffflusswerte zwischen 35 sccm und 55 sccm gewählt, wobei wiederum jeweils Glas- und Siliziumsubstrate parallel beschichtet wurden. Die Dicke der Proben beträgt ebenfalls ungefähr 500 nm, Tabelle 3.2 zeigt die detaillierten Werte.

Probenbezeichnung	$F(\text{O}_2)$ / sccm	Schichtdicke / nm
S8-3	35	490
S8-4	40	470
S8-6	45	440
S8-8	50	460
S8-7	55	590

Tab. 3.2: Sauerstoffflusswerte und Schichtdicken der im oxidischen Bereich hergestellten Proben

Röntgendiffraktometrie- und Röntgenreflektometrie-Messungen stellen unterschiedliche Anforderungen an eine Probe. Für Reflektometriemessungen sind nur Proben mit einer maximalen Schichtdicke von ungefähr 100 nm geeignet, deshalb wurden diese Messungen an einer speziellen

### 3. Experimentelle Details

---

Schichtserie mit reduzierter Schichtdicke durchgeführt. Deren Herstellung erfolgte mit Sauerstoffflusswerten zwischen 40 sccm und 62 sccm. Diese Reduzierung des Sauerstofffluss-Bereiches ist in einer Einschränkung des Transitionbereichs begründet, die infolge der Targetabnutzung eintritt. Als Substratmaterialien wurden wiederum Glas (Größe 25 mm x 25 mm) und Silizium (Größe 30 mm x 30 mm) gewählt.

Zusätzlich sollten auch Untersuchungen zur Homogenität der Schichteigenschaften über die gesamte zur Verfügung stehende Substratfläche durchgeführt werden. Dazu wurden vier einzelne Glassubstrate der Größe 25 mm x 25 mm in Form eines Rechtecks auf der Substratplatte angeordnet, ein fünftes Substrat befand sich ungefähr mittig innerhalb des Rechtecks (Abb. 3.3). Mit dieser Anordnung wurde je eine Schichtserie statisch vor Quelle 1 und Quelle 2 abgeschieden, bei einem dritten Versuch wurde der Substratwagen mehrfach in abwechselnder Richtung an beiden Quellen vorbeigefahren. Alle drei Versuche erfolgten im Transitionbereich bei einem Sauerstofffluss von 69 sccm.

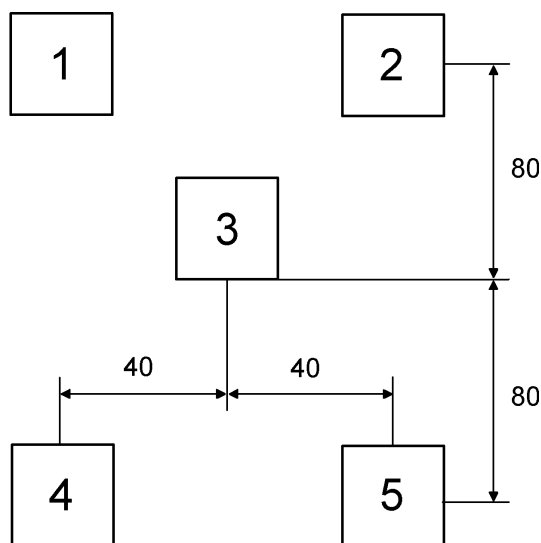


Abb. 3.3: Prinzipskizze der Anordnung der Einzelsubstrate auf der Substratplatte; Maße sind in mm angegeben

## 3.2. Untersuchungsmethoden

### 3.2.1. Diffraktometer

Für die röntgenografische Charakterisierung der Schichten wurden verschiedene Diffraktometer verwendet. Die Messungen zur Textur und zur Profilanalyse wurden an einem Vierkreis-Diffraktometer XRD 7 der Firma Seifert FPM GmbH & Co. durchgeführt. Das Goniometer des XRD 7 arbeitet in der BRAGG-BRENTANO-Geometrie mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung, die in einer Feinfokusröntgenröhre erzeugt wird. Der Primärstrahl wird mit einem Nickel-Filter monochromatisiert. Zur Begrenzung der Divergenz des Strahls besitzt das XRD 7 einen Eintrittsblendenwechsler, der aus 4 Blendenaufnahmen mit einem dazwischen befindlichen Vertikal-Soller-Kollimator besteht. Während der Messungen diente der Blendenwechsler zur Aufnahme der Divergenz- und Streublende. Das Austrittsblendensystem besteht aus einer Streublendenaufnahme und der Aufnahme für die Detektorblende sowie einem weiteren Vertikal-Soller-Kollimator. Als Detektor kommt ein Szintillationszähler zum Einsatz, dessen Messsignal durch den PC Compact Channel weiterverarbeitet und an einen externen Rechner ausgegeben wird. Zur Steuerung der gesamten Anlage dient das Programmpaket Rayflex.

Für die Reflektometrie-Untersuchungen stand ein Diffraktometer XRD 3000 PTS der Firma Richard Seifert & Co. zur Verfügung. Das XRD 3000 PTS erzeugt Cu-K $\alpha$ -Strahlung in einer Feinfokusröntgenröhre, deren Installation im Strichfokusbetrieb beibehalten wurde. Da für Reflektometriemessungen ein möglichst wenig divergenter und intensitätsreicher Strahl benötigt wird, wurde ein Messaufbau mit einem Multilayer-Spiegel gewählt. Der nach dem Prinzip eines Parabolspiegels arbeitende Multilayer-Spiegel bündelt den in der Röntgenröhre erzeugten divergenten Strahl zu einem intensitätsreichen Parallelstrahl, dessen Breite mittels einer Blende variiert werden kann. Sekundärseitig durchläuft der Strahl nach der Reflexion an der Probe einen Soller-Kollimator sowie ein Detektorblendensystem, als Detektor wird ein Szintillationszähler verwendet. Zur Steuerung der Anlage dient ebenfalls das Programmpaket Rayflex. Der Probenhalter des XRD 3000 PTS setzt sich aus zwei Flügeln zusammen, mit denen die Probe seitlich eingespannt wird. Diese Konstruktion erlaubt Messungen selbst bei kleinsten Einfallswinkeln.

Für röntgenografische Spannungsmessungen ist ein Strahl von kleinem Querschnitt bzw. idealerweise ein punktförmiger Strahl notwendig, um Reflexverbreiterungen bei Kippung der Probe zu vermeiden. Eine Beschränkung des Strahlquerschnitts ist jedoch auch mit einem Intensitätsverlust verbunden, so dass bei den Diffraktometern XRD 7 und XRD 3000 PTS bei der

Wahl eines hinreichend kleinen Strahlquerschnitts nicht mehr genug Intensität zur Verfügung stand, um auswertbare Reflexe zu erhalten. Deshalb wurden die Messungen zur Bestimmung der Schichtspannung am HASYLAB in Hamburg mit Synchrotronstrahlung durchgeführt (Beamline G3). Synchrotronstrahlung bietet neben dem Vorteil einer deutlich höheren Strahlintensität die Möglichkeit der Messung in Parallelstrahlgeometrie, welche nur sehr wenig sensitiv gegenüber apparativen Fehlern ist. An die Justage der Probe werden damit nur geringe Anforderungen gestellt. Die Beamline G3 ist mit einem Vierkreisgoniometer ausgestattet, welches das Kippen der Probe um einen Winkel  $\chi$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  erlaubt. Gleichzeitig kann die Probe um einen Winkel  $\varphi$  zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  gedreht werden. Der Primärstrahl wird mittels Germanium- und Silizium-Kristallen monochromatisiert, diese ermöglichen das Einstellen der Strahlenergie in einem weiten Energiebereich von 5,6 keV bis 62 keV. Für die Messungen wurde eine Energie von 10 keV eingestellt, dies entspricht einer Wellenlänge von 1,240 Å. Die Registrierung der gebeugten Strahlung erfolgte mit einem Szintillationszähler.

#### 3.2.2. Spannungsmessungen

Sowohl an den im Transitionbereich als auch an den im oxidischen Bereich abgeschiedenen Proben wurden röntgenografische Spannungsmessungen durchgeführt. Es wurden die Verläufe der Gitterkonstanten über  $\sin^2\Psi$  für die jeweiligen probenspezifischen Reflexe aufgenommen, die Werte für  $\Psi$  wurden so zwischen  $0^\circ$  und  $66^\circ$  gewählt, dass bei einer Auftragung über  $\sin^2\Psi$  äquidistante Messpunkte vorliegen. Gemessen wurde im  $\chi$ -Modus, d.h. mit zur Goniometerachse senkrechter Kippachse. Der Wert des Transformationswinkels  $\Psi$  entspricht in diesem Fall dem Probenkippwinkel  $\chi$ . Da die Messungen in Parallelstrahlgeometrie durchgeführt wurden, konnten Reflexverbreiterungen und Asymmetrien infolge der Probenkipfung bei der Bestimmung der Reflexpositionen vernachlässigt werden.

Das Goniometer an der Beamline G3 erlaubt konstruktionsbedingt das Kippen der Probe nur in positive  $\chi$ -Richtung. Ein ungenügende Justage der Probe kann jedoch zu einer Aufspaltung des Verlaufs über  $\sin^2\Psi$  für positive und negative Kippwinkel führen, so dass prinzipiell in beide Kipprichtungen gemessen werden sollte. Da dies nicht möglich war, musste ein justagebedingtes ellipsenförmiges Aufspalten des  $\sin^2\Psi$ -Verlaufs ausgeschlossen werden. Der Nachweis konnte durch Messungen an spannungsfreiem Lanthanhexaborid-Pulver ( $\text{LaB}_6$ ) erbracht werden, welches keine signifikante Variation der Gitterkonstante über den gesamten  $\sin^2\Psi$ -Bereich zeigte (Abb. 3.4).

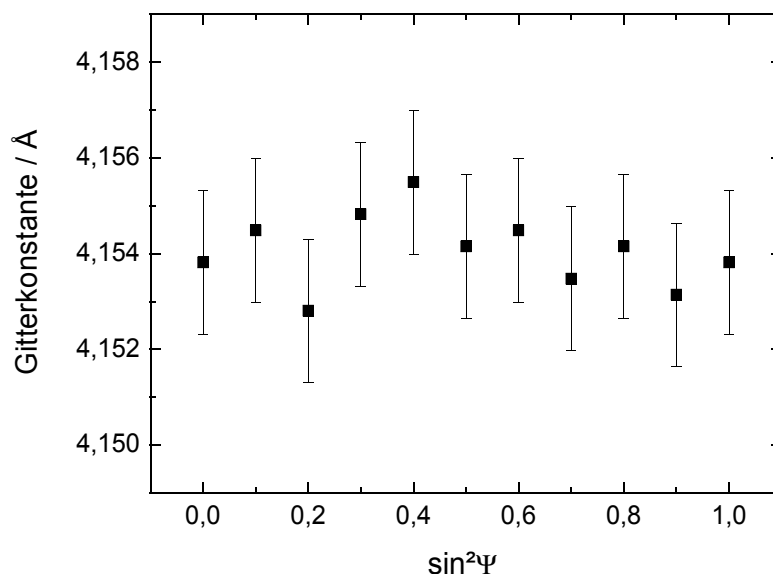


Abb. 3.4: Verlauf der Gitterkonstante von unverspanntem  $\text{LaB}_6$ -Pulver über  $\sin^2\Psi$  am Diffraktometer an der Beamline G3

#### 3.2.3. Profilanalyse

Eine Profilanalyse zur Extraktion von Korngröße und Mikrospannungen aus dem Reflexprofil wurde für die im Transitionsbereich abgeschiedenen Proben durchgeführt. Dazu wurden für jede Probe fünf Reflexe detailliert vermessen und im Anschluss daran nach dem LANGFORD-Verfahren GAUSS- und LORENTZ-Anteil der integralen Reflexbreite bestimmt.

Um die apparativen Verbreiterungen zu minimieren, sollten Divergenz des Primär- und insbesondere des detektierten Strahls so klein wie möglich gehalten werden. Da dies jedoch mit Intensitätsverlusten und einer damit einhergehenden verschlechterten Zählstatistik verbunden ist, war ein Kompromiss zwischen geringer apparativer Verbreiterung und hoher Messintensität notwendig. Für die Detektorblende wurde eine Breite von 0,15 mm gewählt, bei der Divergenzblende kam im Hinblick auf die Messintensität eine Breite von 0,5 mm zum Einsatz.

Die Anpassung der gemessenen Reflexe mit einer Pseudo-VOIGT-Funktion wurde mit der Software Analyze von Rayflex durchgeführt. Da  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Komponente der  $\text{Cu-K}_{\alpha}$ -Strahlung experimentell nicht trennbar sind, erfolgte die Anpassung der Reflexe mit einem Dublett aus zwei Komponenten mit festem,  $2\theta$ -abhängigem Abstand. Das Intensitätsverhältnis  $K_{\alpha 2}$  zu  $K_{\alpha 1}$  wurde auf 0,5 festgesetzt, was durch entsprechende Messungen an Pulverproben verifiziert wurde.

### 3. Experimentelle Details

---

Zur Trennung des probenspezifischen vom apparativen Anteil der Verbreiterung wurden die gemessenen Reflexprofile mittels Gl. (37) und (38) "entfaltet". Zur Bestimmung der apparativen Anteile fand Siliziumpulver Verwendung, welches keine Korngrößen- oder Spannungsverbreiterungen hervorruft. Auf Basis der drei im Winkelbereich  $20^\circ < 2\Theta < 60^\circ$  auftretenden Siliziumreflexe wurden Korrekturfunktionen für den GAUSS- und LORENTZ-Anteil der apparativen Verbreiterung abgeleitet (Abb. 3.5). Dabei wurden die jeweiligen Anteile der integralen Breite für jeden Reflex durch Mittelung über mehrere Messungen bestimmt. Da die Anpassung von drei Punkten mit einer nicht näher bestimmten Funktion spekulativ ist, wurde der einfachste Fall einer linearen Abhängigkeit der apparativen Verbreiterung vom Beugungswinkel  $2\Theta$  angenommen. Dementsprechend sind die gewonnenen Korrekturwerte nur als Abschätzung zu betrachten, was sich als systematischer Fehler unmittelbar auf die Genauigkeit der Ergebnisse der Profilanalyse auswirkt.

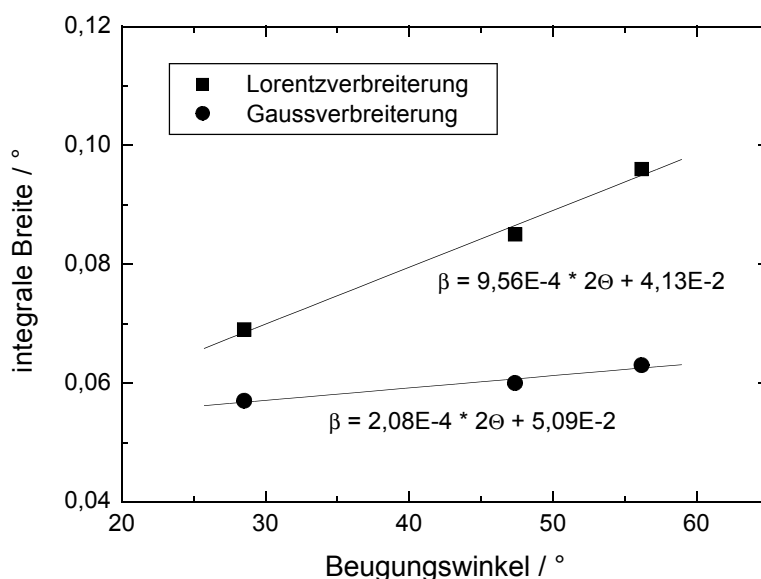


Abb. 3.5: Korrekturfunktionen für den GAUSS- und LORENTZ-Anteil der apparativen Verbreiterung

Eine weitere wesentliche Fehlerquelle bei der Profilanalyse liegt in der Anpassung der Reflexe mit Pseudo-VOIGT-Funktionen bzw. der Bestimmung der GAUSS- und LORENTZ-Anteile. Entscheidend für eine korrekte Anpassung sind die Ausläufer eines Reflexes, wo sich GAUSS- und LORENTZ-Profil am stärksten unterscheiden. Da in diesen Bereichen die gemessene Intensität naturgemäß am geringsten ist, kann eine Profilanalyse bei geringer Messintensität mitunter mit erheblichen Fehlern behaftet

sein. Um diese zu minimieren, bieten sich Mittelungen über mehrere Messungen eines oder verschiedener Reflexe an.

Um einen Vergleich zwischen Korngrößen und Mikrospannungen in beiden Targetmodi zu erhalten, wurden ebenfalls Messungen an den im oxidischen Bereich abgeschiedenen Proben durchgeführt. Jedoch zeigten sich für die Reflexe stark asymmetrische Formen, die sich nicht mittels einer Pseudo-VOIGT-Funktion beschreiben lassen. Da dies in der Theorie des LANGFORD-Verfahrens jedoch vorausgesetzt wird, ist eine Analyse von Mikrospannungen und Korngrößen der im oxidischen Bereich abgeschiedenen Schichten mit diesem Verfahren nicht möglich.

#### 3.2.4. Reflektometriemessungen

Die Reflektometriemessungen wurden mit einer Messerblende durchgeführt, deren Funktionsweise in Abb. 3.6 dargestellt ist. Die Messerblende bietet die Möglichkeit, den an der Reflexion beteiligten Bereich der Probe einzuschränken, was einer effektiven Verringerung der Strahlbreite entspricht. Damit kann einerseits die Auflösung verbessert, andererseits der kritische Winkel  $\alpha_b$ , bei dem die Probe gerade in ihrer gesamten Länge bestrahlt wird, variiert werden. Ein weiterer Vorteil der Messerblende liegt in der Abschattung von Streustrahlung und höheren Beugungsordnungen des Multilayer-Spiegels.

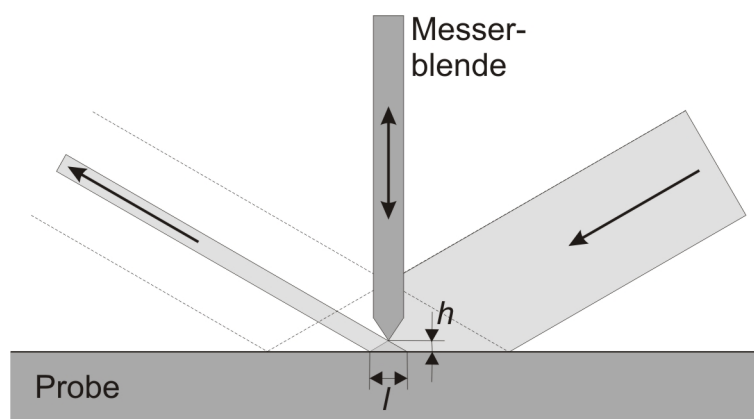


Abb. 3.6: Wirkungsweise der für die Reflektometriemessungen verwendeten Messerblende



### 3. Experimentelle Details

---

Aufgrund der Probengröße von 30 mm x 30 mm konnte durch entsprechendes Einstellen des Abstands der Messerblende  $h$  der kritische Winkel  $\alpha_b$  so gewählt werden, dass er deutlich unterhalb des Grenzwinkel von Indium-Zinn-Oxid ( $\alpha_G \approx 0,36^\circ$ ) liegt. Auf eine Intensitätskorrektur der Messwerte bei Einfallswinkeln kleiner als  $\alpha_b$  konnte im Bereich des Grenzwinkels somit verzichtet werden. Eine Korrektur im Winkelbereich oberhalb des kritischen Winkels wurde ebenfalls nicht durchgeführt.

Für die Anpassung der gemessenen Reflektometriekurven wurde das Programm Parratt32 verwendet. Das Programm gestattet die Anpassung der Parameter Dispersions- und Absorptionsterm des Brechungsindex, Schichtdicke und Rauigkeit für alle Schichten des jeweiligen Schichtmodells. Es ist jedoch für die physikalische Relevanz der Ergebnisse des Anpassungsprozesses von Vorteil, die Zahl der anzupassenden Parameter so weit wie möglich zu reduzieren. Aus diesem Grund wurden die Werte des Dispersions- und Absorptionsterms des Brechungsindex der Substratmaterialien über deren Massendichte und Zusammensetzung berechnet und während der Anpassung konstant gehalten. Für die Siliziumwafer ergaben sich die Werte  $\delta = 7,46 \cdot 10^{-6}$  und  $\beta = 0,17 \cdot 10^{-6}$ , die Werte für Floatglas wurden zu  $\delta = 7,98 \cdot 10^{-6}$  und  $\beta = 0,11 \cdot 10^{-6}$  bestimmt. Der Absorptionsterm des Brechungsindex der ITO-Schicht wurde ebenfalls auf einen konstanten Wert ( $\beta = 1,65 \cdot 10^{-6}$ ) gesetzt und nicht zur Anpassung freigegeben. Dies ist ohne Beschränkung der Genauigkeit der Ergebnisse möglich, da der Verlauf der Reflektometriekurve nur in vernachlässigbarem Maße vom Absorptionsterm abhängt.

Während der Anpassung der ITO-Schichtsysteme zeigte sich, dass der Fitprozess sehr stark schwankende Werte für die Rauigkeit der Siliziumsubstrate liefert, einzelne Schichten wurden als völlig glatt, d.h. mit einer Rauigkeit von 0 nm, angepasst. Deshalb wurde die Substratrauigkeit durch Messung an einem unbeschichteten Substrat ermittelt. Der entsprechende Wafer wurde zur Entfernung der Oberflächenoxidschicht mit Flusssäure geätzt und anschließend bis zur Messung unter Luftausschluss aufbewahrt, um die Bildung einer neuen Oxidschicht zu verhindern. Die Messung ergab eine Rauigkeit des Wafers von 0,3 nm, dieser Wert wurde für die Anpassung der ITO-Schichtsysteme übernommen. Der Dispersionsterm des Brechungsindex von Silizium konnte zu  $7,53 \cdot 10^{-6}$  bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert ist.

## 4. Ergebnisse der Messungen

### 4.1. Abscheidung im Transitionsbereich

#### 4.1.1. Grundlegende Untersuchungen

Von allen untersuchten ITO-Schichten wurden Beugungsdiagramme über einen Winkelbereich von  $20^\circ$  bis  $65^\circ$  aufgenommen. Einen Vergleich der Beugungsdiagramme der auf Glassubstraten abgeschiedenen Schichten zeigt Abb. 4.1. Bei allen Schichten tritt das gleiche Beugungsmuster auf, das sich der kubischen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bixbyitstruktur (PDF-Nr. 06-0416, [pdf97]) zuordnen lässt. Reflexe anderer Indiumoxidphasen oder Phasen anderer Verbindungen, insbesondere Zinnoxid, sind nicht nachweisbar.

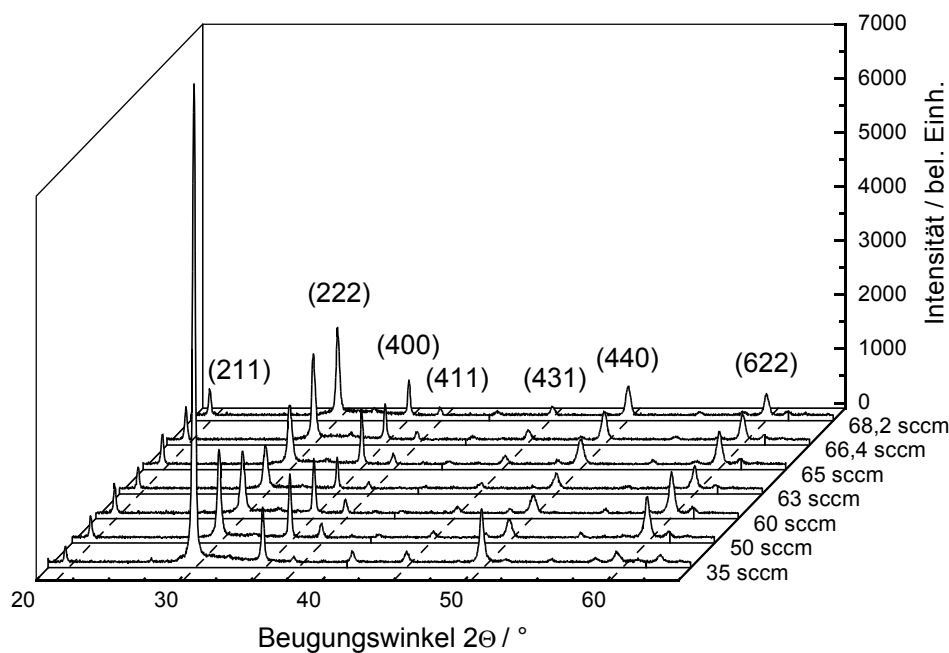


Abb. 4.1: Beugungsdiagramme der im Transitionsbereich mit variiertem Sauerstofffluss abgeschiedenen ITO-Schichten

Mit Ausnahme der beim geringsten Sauerstofffluss abgeschiedenen Probe ist in den Beugungsdiagrammen keine stark ausgeprägte Vorzugsorientierung erkennbar. Vielmehr entsprechen die Intensitätsverhältnisse aller nachweisbaren Reflexe in grober Näherung den Intensitätsverhältnissen einer Pulverprobe der kubischen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase. Dies lässt auf eine annähernd statistische Verteilung der Kristallorientierung bezüglich der Probenoberfläche schließen, bei der

keine Orientierung im Schichtwachstum signifikant bevorzugt ist. Die beim Sauerstofffluss von 35 sccm und damit nahe am oxidischen Bereich abgeschiedene Probe stellt hier eine Ausnahme dar. Der (222)-Reflex zeigt eine deutlich erhöhte Intensität gegenüber allen anderen Reflexen, was eine Vorzugsorientierung der Kristallite in diese Richtung nahelegt. Damit weist diese Schicht bereits Eigenschaften der im oxidischen Bereich hergestellten Schichten (Abschnitt 4.2.) auf.

Im Winkelbereich zwischen  $30^\circ$  und  $35^\circ$  zeigt sich bei allen Proben eine leichte Erhöhung des Untergrundes, die beim geringsten Sauerstofffluss besonders deutlich ausgeprägt ist. Eine mögliche Ursache dafür liegt in einer dünnen amorphen Schicht, die sich direkt am Beginn der Schichtabscheidung bildet und später nicht kristallisiert.

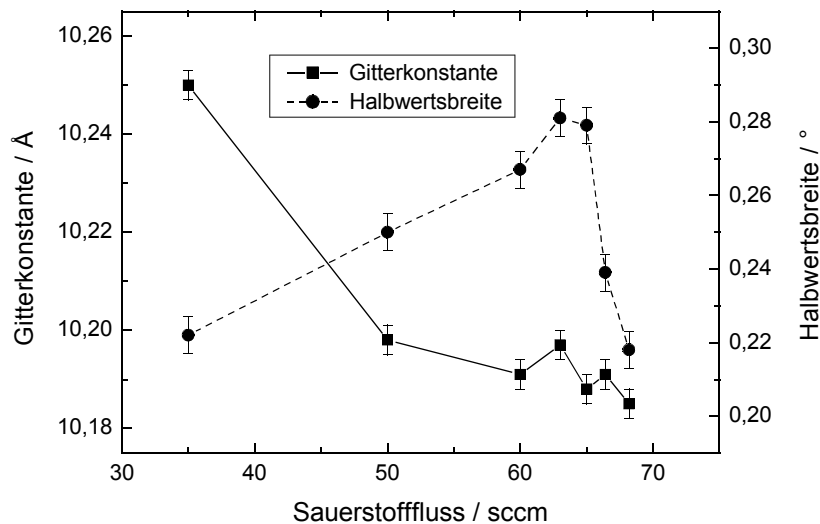


Abb. 4.2: Gitterkonstante und mittlere Halbwertsbreite als Funktion des Sauerstoffflusses

Durch präzise Messung verschiedener Reflexe wurden die Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene sowie die Reflexhalbwidthe bestimmt (Abb. 4.2). Bei beiden Größen wurde jeweils über die Messung der 7 intensivitätsstärksten Reflexe gemittelt. Sowohl Gitterkonstante als auch Halbwertsbreite zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstofffluss. Die Gitterkonstante hat ihren größten Wert mit  $10,250 \text{ \AA}$  bei  $F(\text{O}_2) = 35 \text{ sccm}$  und nimmt mit steigendem Sauerstofffluss bis zum Minimum von  $10,185 \text{ \AA}$  beim höchsten Flusswert ab. Ein leichtes Maximum wird bei einem Sauerstofffluss von  $63 \text{ sccm}$  durchlaufen. Verglichen mit undotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $a = 10,118 \text{ \AA}$ , [pdf97]) sind alle Gitter gedehnt, die Dehnung liegt zwischen  $1,0 \%$  bei  $F(\text{O}_2) = 35 \text{ sccm}$  und  $0,6 \%$  bei  $F(\text{O}_2) = 68,2 \text{ sccm}$ . Im Gegensatz zur Gitterkonstante hat die mittlere Halbwertsbreite ihren Maximalwert bei einem mittleren Sauerstoffflusswert von ungefähr  $63 \text{ sccm}$ . Bei Erhöhung oder

Erniedrigung des Sauerstoffflusses nimmt die Halbwertsbreite jeweils ab, an den Endpunkten des untersuchten Sauerstoffflussbereichs sind die Reflexe um ca. 25 % schmäler als im Maximum.

#### 4.1.2. Textur

Zur näheren Quantifizierung der Textur wurden aus den Reflexintensitäten der Beugungsdiagramme HARRIS-Texturindizes nach Gl. (29) berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 dargestellt. Im Falle einer rein statistischen Orientierung wären alle Werte gleich 1, dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr bestätigt sich beim geringsten Sauerstofffluss von 35 sccm die bereits aus den Übersichts-Diagrammen ersichtliche Bevorzugung der (222)-Orientierung, mit zunehmendem Sauerstofffluss nimmt der Anteil des (222)-orientierten Volumens jedoch ab. Stattdessen besitzen insbesondere die bei hohem Sauerstofffluss hergestellten Schichten eine (211)-Textur, die bei  $F(O_2) = 66,4$  sccm am deutlichsten ausgeprägt ist. Daneben ist bei allen Schichten auch eine leichte (400)-Texturkomponente ersichtlich, die bei  $F(O_2) = 50$  sccm die wesentliche Komponente darstellt.

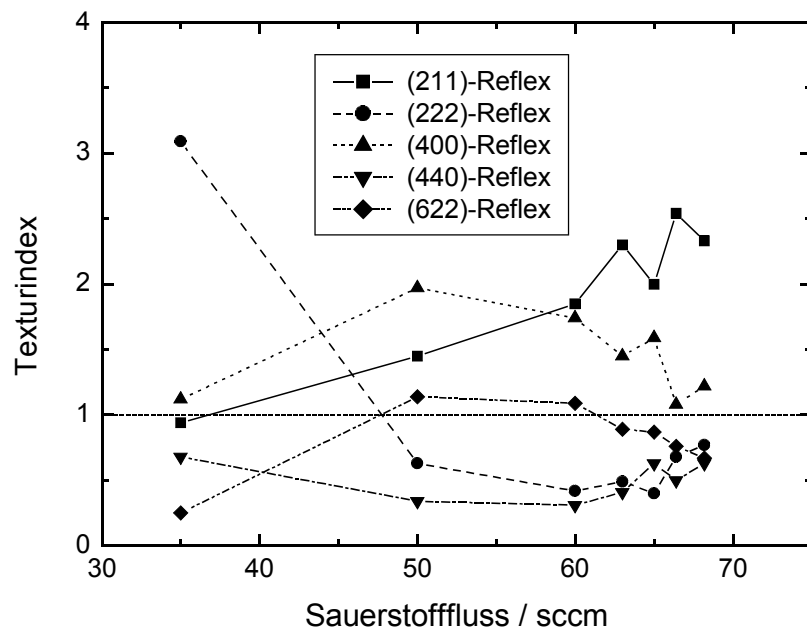


Abb. 4.3: HARRIS-Texturindizes verschiedener kristallografischer Orientierungen in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss; in der Darstellung nicht berücksichtigt sind (411)- und (431)-Orientierung, die in die Berechnung einbezogen wurden

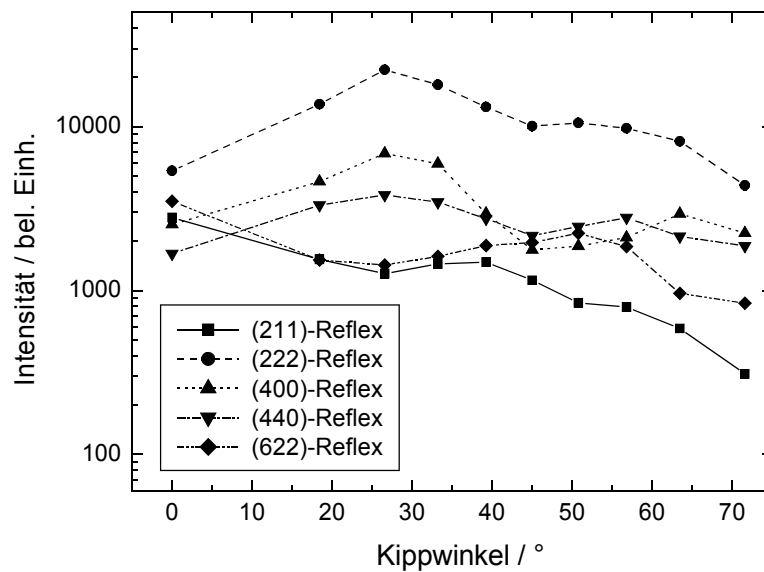


Abb. 4.4: Maximalintensität fünf ausgewählter Reflexe über dem Winkel der Verkippung der Probenormalen zur Messrichtung

Aussagen zur Verteilung der kristallografischen Richtungen, die nicht senkrecht zur Probenoberfläche verlaufen, sind durch Polfiguren möglich. Dabei wird die gebeugte Intensität in Abhängigkeit des Dreh- und des Kippwinkels der Probe bezüglich der Messrichtung angegeben. Für die bei  $F(O_2) = 68,2$  sccm abgeschiedene Schicht wurden von DOPITA in Prag Polfiguren für mehrere Reflexe angefertigt [dop05]. Es zeigte sich, dass die nicht senkrecht zur Probenoberfläche liegenden Richtungen nahezu gleichmäßig um die Probennormale verteilt sind. Es liegt folglich eine schwache Fasertextur in der untersuchten Schicht vor, wobei die (211)-Richtung die Faserachse bildet.

Bei der Aufnahme einer Polfigur wird die Intensität jeweils für einen festen Wert des Beugungswinkels  $2\Theta$  gemessen, wobei angenommen wird, dass dieser dem Punkt des Intensitätsmaximums eines Reflexes entspricht. Im Falle von Verschiebungen der Reflexlage bei Kippung der Probe infolge von Spannungen o.ä. muss diese Voraussetzung nicht zwingend erfüllt sein, was zu Fehlern in der Polfigur führen kann. Aus diesem Grund wurde in zusätzlichen Untersuchungen die Reflexintensität in Abhängigkeit vom Kippwinkel durch Messung des gesamten Reflexprofils bestimmt. Die bei einem Sauerstofffluss von 63 sccm abgeschiedene Probe wurde bis zu  $72^\circ$  verkippert und die Maximalintensitäten anschließend über dem Kippwinkel aufgetragen (Abb 4.4). Für den (211)-Reflex zeigt sich eine Abnahme der Intensität um etwa eine

Größenordnung, was ein Beleg für eine bevorzugte Orientierung der Kristallite mit den (211)-Netzebenen parallel zur Probenoberfläche ist. Ein vergleichbares Verhalten ist für den (622)-Reflex ersichtlich. Dagegen tritt für den (222)-Reflex ein Intensitätsmaximum bei  $\chi=27^\circ$  auf. Dieses korreliert mit der Vorzugsorientierung in (211)- und (622)-Richtung, da die (222)-Netzebenen der (211)- und (622)-orientierten Kristallite bei einem Kippwinkel von  $19,5^\circ$  bzw.  $29,5^\circ$  in Reflexionsstellung liegen. Das zur Beugung beitragende Probenvolumen durchläuft damit bei diesen Winkeln ein Maximum. Für (400)- und (440)-Reflex wird ein vergleichbares Verhalten beobachtet, welches sich ebenfalls auf die genannte nichtstatistische Kristallitorientierung in der Schicht zurückführen lässt.

### 4.1.3. Size-Strain-Analyse

In der Size-Strain-Analyse wurden nach dem LANGFORD-Verfahren die mittlere Korngröße und die relative Schwankung des Netzebenenabstandes bestimmt. Die Ergebnisse der Reflexanpassung der Proben auf Glassubstraten geben die Abb. 4.5 und 4.6 wieder. Der Profilparameter  $\alpha$  und damit das Verhältnis von GAUSS- und LORENTZ-Anteil zur Reflexform ändert sich mit steigendem Sauerstofffluss. Beim geringsten Sauerstofffluss beträgt der Wert des Profilparameters 0,74, was mit einem größeren LORENTZförmigen Anteil gleichbedeutend ist. Mit zunehmendem Sauerstofffluss steigt der Wert bis auf 0,78. Dies entspricht nahezu gleichen Anteilen von GAUSS- und LORENTZ-Form am gemessenen Reflex.

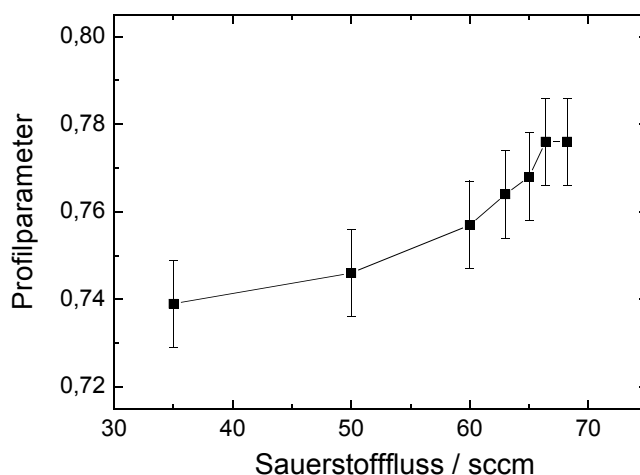


Abb. 4.5: Änderung des Verhältnisses von GAUSS- und LORENTZ-Anteil zur Reflexform als Profilparameter  $\alpha$  über dem Sauerstofffluss aufgetragen

---

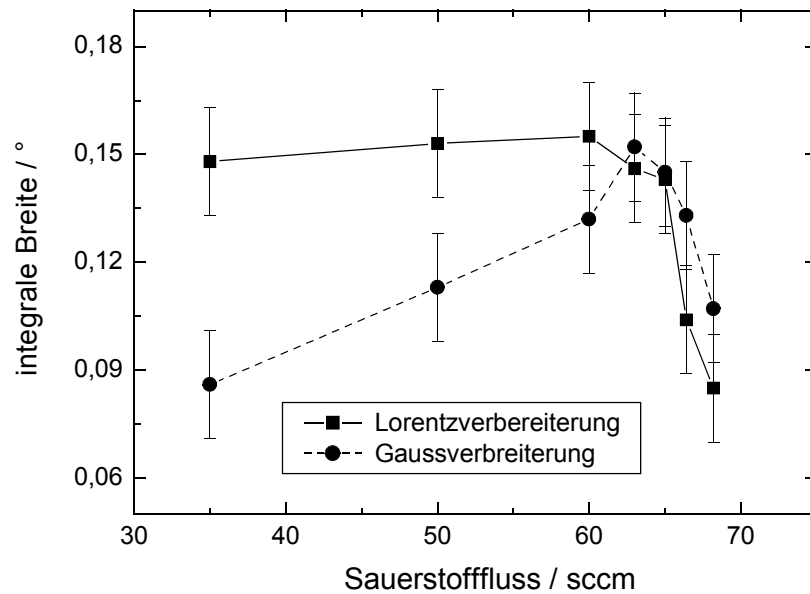


Abb. 4.6: Integrale Breite des GAUSS- und LORENTZ-Anteils am Reflexprofil als Funktion des Sauerstoffflusses

Die aus den Werten des Profilparameters nach Gl. (34) und (35) berechneten integralen Breiten des GAUSS- und LORENTZ-Anteils sind in Abb. 4.6 dargestellt. Beide Größen zeigen eine Variation mit dem Sauerstofffluss, die in der Summe betrachtet den Verlauf der Halbwertsbreite aus Abb. 4.2 widerspiegelt. Die integrale Breite des LORENTZ-Anteils zeigt bei Werten unterhalb von  $F(O_2) = 60$  sccm nur eine geringe Abhängigkeit vom Sauerstoffflusswert, nimmt bei einer Erhöhung des Sauerstoffflusses über 65 sccm jedoch stark ab. Dagegen zeigt der GAUSS-Anteil einen Verlauf mit einem Maximum bei mittlerem Sauerstofffluss und einer starken Abnahme zu kleineren Sauerstoffflusswerten hin. Analog zur LORENTZ-Verbreiterung nimmt auch die GAUSS-Verbreiterung bei hohem Sauerstofffluss ab. Während bei Werten des Sauerstoffflusses unterhalb von 60 sccm die integrale Breite des LORENTZ-Anteils die des GAUSS-Anteils deutlich überwiegt, sind oberhalb dieses Wertes beide Anteile zur Reflexbreite ungefähr gleich groß.

Als Ergebnis der Size-Strain-Analyse ergeben sich die in Abb. 4.7 dargestellten Zusammenhänge der Korngröße und der quadratischen Schwankung des Netzebenenabstands mit dem Sauerstofffluss. Die bei geringem und mittlerem Sauerstofffluss abgeschiedenen Schichten besitzen die kleinsten Körner, deren mittlere Größe senkrecht zur Schichtebene beträgt zwischen 80 nm und 100 nm. Eine Ausnahme bildet die Schicht bei  $F(O_2) = 60$  sccm mit einer mittleren Korngröße von 120 nm. Der größere Wert kann jedoch auch durch Messfehler begründet sein, da aufgrund des

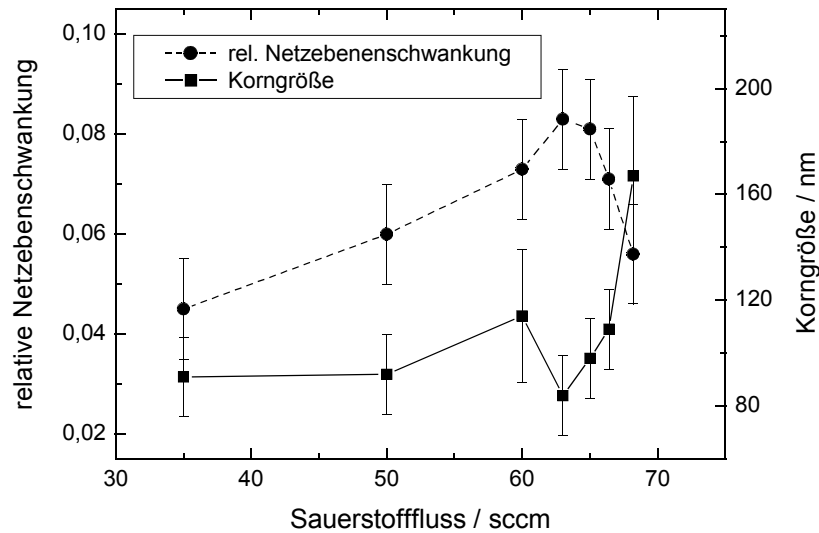


Abb. 4.7: Mittlere Korngröße und mittlere relative Netzebenenschwankung in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss

reziproken Zusammenhang zwischen integraler Breite des LORENTZ-Anteils und Korngröße Messfehler der integralen Breite bei kleinen Werten große Schwankungen in der Korngröße bedingen. In der bei höchstem Sauerstofffluss hergestellten Schicht liegen die größten Körner mit einer mittleren Ausdehnung von 160 nm vor. Gleichzeitig nehmen die durch Gitterdefekte verursachten Schwankungen des Netzebenenabstands ein Minimum an. Beides spricht für das Vorhandensein einer besonders homogenen Schicht, deren Aufwachsen durch hohen Sauerstofffluss offenbar begünstigt wird. Die Schichtabscheidung bei geringem Sauerstofffluss resultiert ebenfalls in geringen Mikrospannungen.

Mit Werten von 4% bis 8% nimmt die relative Netzebenenschwankung sehr große Werte an, welche durch eine große Zahl von Gitterdefekten infolge der Zinndotierung und eine damit einhergehende starke Gitterverformung bedingt sein können. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit liegt in einem systematischen Fehler der Reflexmessung oder -anpassung, der sich in einer deutlichen Überschätzung der integralen Breite des GAUSS-Anteils auswirkt. Zur Klärung dieses Sachverhalts könnten alternative Messungen des Reflexprofils unter veränderten experimentellen Bedingungen beitragen.



#### 4.1.4. Spannungsmessungen

Mittels der  $\sin^2\Psi$ -Methode wurden an allen Schichten röntgenografische Spannungsmessungen durchgeführt. Diese gestalteten sich aufgrund der Tatsache, dass einige Annahmen des Verfahrens im strengen Sinne nur für Volumenproben erfüllt sind, als schwierig. Die Berechnung der Spannung nach Gl. (27) setzt lineare Verläufe der gemessenen Dehnung über  $\sin^2\Psi$  voraus, für die untersuchten Schichten zeigten sich jedoch stark nichtlineare Verläufe (Abb. 4.8). Diese unterscheiden sich für verschiedene gemessene Reflexe, d.h. die Dehnung der Netzebenen ist von deren kristallografischer Richtung abhängig (elastische Anisotropie). Bei parallel zur Schichtebene liegenden Netzebenen ( $\Psi=0^\circ$ ) sind die Unterschiede für unterschiedliche kristallografische Richtungen am stärksten ausgeprägt. Dabei ist ein Zusammenhang zum Orientierungsparameter  $3\Gamma$  festzustellen: in (222)-Richtung ( $3\Gamma=1$ ) ist die Dehnung am größten, in (400)-Richtung ( $3\Gamma=0$ ) ist sie am geringsten. Alle weiteren kristallografischen Richtungen weisen in Abhängigkeit von  $3\Gamma$  einen Dehnungswert zwischen diesen beiden Extrema auf. Diese Abhängigkeit zeigt sich über weite Teile des gemessenen  $\sin^2\Psi$ -Bereich, erst bei  $\sin^2\Psi > 0,75$  treten Abweichungen auf. Diese können jedoch durch Messungenauigkeiten bedingt sein, da eine exakte Bestimmung von Gitterkonstanten mit zunehmendem Kippwinkel schwieriger wird. Bei Werten von  $\sin^2\Psi \approx 0,20$  und  $\sin^2\Psi \approx 0,61$  schneiden sich die Verläufe für die meisten Orientierungen, zwischen diesen beiden Schnittpunkten

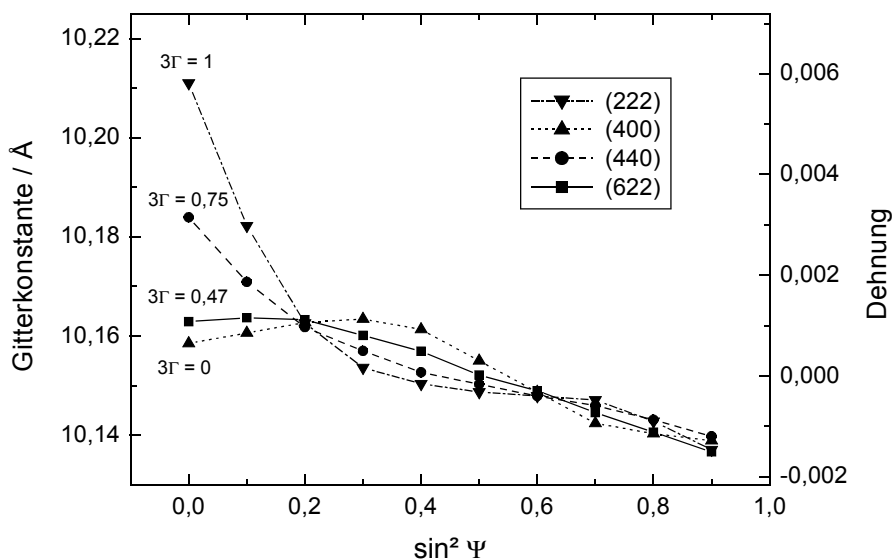


Abb. 4.8: Gemessener Verlauf der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  für einige ausgewählte kristallographische Richtungen (Probe bei  $F(O_2) = 63$  sccm auf Silizium abgeschieden); der Referenzwert für die Berechnung der Dehnung ist eine Gitterkonstante von  $10,152 \text{ \AA}$ .

liegt eine entgegengesetzte elastische Anisotropie vor. Für Netzebenen, die einen großen Winkel mit der Schichtebene einschließen, wird die Dehnung von der kristallografischen Orientierung weitgehend unabhängig. Die Abweichungen von der Linearität treten bei kleinen  $\sin^2\Psi$ -Werten am stärksten in Erscheinung, oberhalb von  $\sin^2\Psi = 0,3$  ist bei einigen Verläufen ein nahezu lineares Verhalten zu beobachten (z.B. (622)-Richtung). Eine weitere die Bestimmung der Schichtspannungen erschwerende Tatsache liegt in der ungenügenden Kenntnis der elastischen Konstanten von ITO. Die makroskopischen elastischen Konstanten  $E$  und  $\nu$  wurden von NEERINCK und VINK [nee96] zu  $E = 116$  GPa und  $\nu = 0,35$  bestimmt, für eine exakte Bestimmung der Spannung unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie sind jedoch die elastischen Konstanten des Einkristalls notwendig. Von WITKOWSKI [wit01] wurden entsprechende Werte veröffentlicht, Modellrechnungen mit diesen elastischen Konstante ergeben jedoch eine gegenüber der beobachteten entgegengesetzte elastische Anisotropie, d.h. bei  $\Psi = 0^\circ$  die größte Dehnung für die Netzebenen der (400)-Richtung und die geringste Dehnung für diejenigen der (222)-Richtung. Aus diesem Grund wurden für die Berechnung der Schichtspannungen die makroskopischen Werte nach NEERINCK und VINK verwendet. Aus diesen ergeben sich die röntgenografischen elastischen Konstanten zu

$$s_1 = -3,02 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} s_2 = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}.$$

Im Falle des Auftretens von nichtlinearen Verläufen der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  existiert keine allgemein gültige Methode zur Bestimmung der Spannung aus dem gemessenen Verlauf. Lassen sich die Nichtlinearitäten nicht auf Scherkomponenten im Spannungstensor zurückführen, ist meist nur eine Abschätzung der Spannung möglich, indem der gemessene Verlauf als linear angenommen und die Spannung nach Gl. (27) berechnet wird. Obwohl es mit erheblichen Fehlern verbunden sein kann musste dieses Verfahren im vorliegenden Fall gewählt werden. Da für eine Reihe von Richtungen für  $\sin^2\Psi > 0,3$  annähernd lineare Verläufe vorliegen, wurden diese zur Spannungsbestimmung benutzt. Linearisiert wurde jeweils der Bereich  $0,167 \leq \sin^2\Psi \leq 0,833$  und die Spannung aus dem Geradenanstieg berechnet. Dabei wurde von einem biaxialen Spannungszustand ausgegangen, eine Berücksichtigung einer Spannungskomponente senkrecht zur Schichtoberfläche in der Auswertung setzt die Kenntnis des Werts der unverspannten Gitterkonstanten voraus. Dieser Umstand ist jedoch nicht gegeben, da für ITO keine tabellierten Referenzwerte vorliegen. Ein Gesamtwert für die Schichtspannung wurde durch Mittelung über die Einzelwerte aller kristallografischen Richtungen erhalten, der Fehler des Spannungswerts ist dabei aus der Differenz zu maximalem bzw. minimalem Einzelwert abgeschätzt.

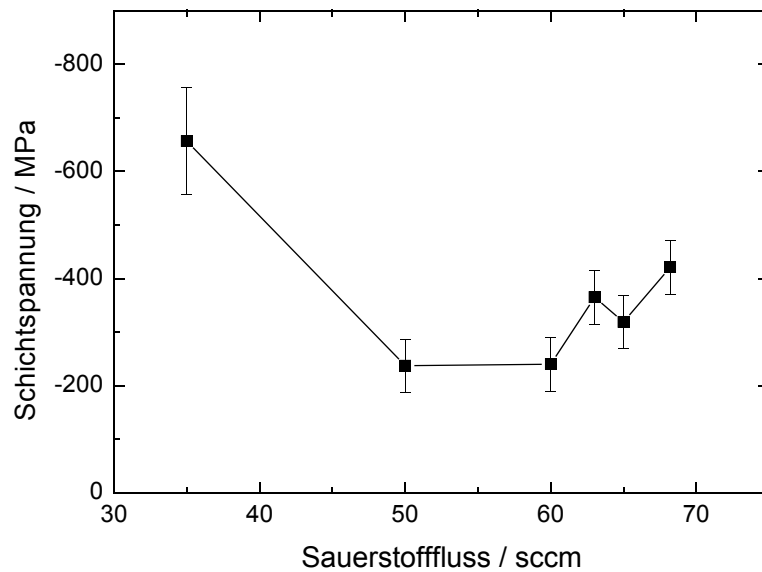


Abb. 4.9: Schichtspannung in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss

Abb. 4.6 zeigt die Schichtspannung der auf Glassubstraten abgeschiedenen ITO-Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss. Alle Schichten unterliegen einer Druckspannung, die beim geringsten Sauerstofffluss einen Maximalwert von -660 MPa annimmt. Ein höherer Sauerstofffluss resultiert in deutlich geringeren Schichtspannungen zwischen -200 MPa und -400 MPa, wobei die kleinsten Spannungswerte bei einem Sauerstofffluss von 50 sccm und 60 sccm erreicht werden. Eine Erhöhung des Sauerstoffflusses über 60 sccm bewirkt wiederum eine Zunahme der Schichtspannung.

Aufgrund der oben geschilderten Problematiken können die angegebenen Zahlenwerte nur die Größenordnung der Schichtspannungen wiedergeben. Die Relation der Zahlenwerte zueinander bleibt davon jedoch weitgehend unberührt, da sich sowohl der Fehler der elastischen Konstanten als auch der Fehler, der durch die Wahl der Methode der Linearisierung bedingt ist, als systematischer Fehler auf die Spannungswerte auswirkt.

Die Messung bei einem nach Gl. (28) berechneten Kippwinkel  $\Psi^*$  gestattet die Bestimmung des Werts der unverspannten Gitterkonstanten  $a_0$ . Bei der Herleitung von Gl. (28) wird jedoch ein linearer Verlauf der Gitterkonstanten bzw. Dehnung über  $\sin^2\Psi$  vorausgesetzt, so dass das Verfahren im vorliegenden Fall nichtlinearer Verläufe nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Trotzdem ist es möglich, einen Wert für die unverspannte Gitterkonstante abzuschätzen, indem man über die Messung mehrerer  $\sin^2\Psi$ -Verläufe mittelt und den Wert bei  $\Psi^*$  als  $a_0$  annimmt. Mit der

#### 4. Ergebnisse der Messungen

---

POISSON-Zahl von 0,35 ergibt sich die Richtung der unverspannten Gitterkonstanten für ITO bei  $\Psi \approx 45^\circ$ . Daher wurde von den bei  $\Psi = 45^\circ$  gemessenen Gitterkonstanten der Mittelwert gebildet und dieser als unverspannter Wert der Gitterkonstanten gesetzt.

Die Abhängigkeit der unverspannten Gitterkonstanten vom Sauerstofffluss (Abb. 4.10) entspricht qualitativ derjenigen des Werts senkrecht zur Schichtebene (vergleiche Abb. 4.2), wobei die Werte um ca.  $0,05 \text{ \AA}$  reduziert sind.  $a_0$  liegt für die Probe mit  $F(\text{O}_2) = 35 \text{ sccm}$  bei  $10,20 \text{ \AA}$  und nimmt mit steigendem Sauerstofffluss bis auf  $10,15 \text{ \AA}$  bei  $F(\text{O}_2) = 55 \text{ sccm}$  ab. Gegenüber  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist damit eine Dehnung des Gitters der ITO-Schicht zwischen 0,3% und 0,8% festzustellen. Die angegebenen Werte für  $a_0$  sind nur als Mittelwerte über die gesamte Schichtdicke zu betrachten, da eine Aussage über einen Gradienten von  $a_0$  senkrecht zur Schichtebene mit dem verwendeten Verfahren nicht möglich ist und dieser auf Basis der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden kann.

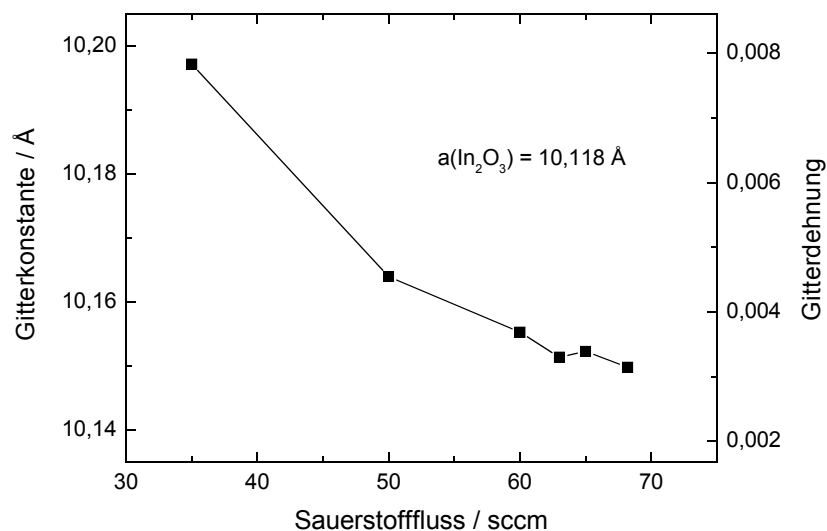


Abb. 4.10: Verlauf des Werts der unverspannten Gitterkonstanten über dem Sauerstofffluss; die Gitterdehnung bezieht sich auf undotiertes  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.5. Reflektometriemessungen

Ein exemplarischer Vergleich einer gemessenen Reflektometrieurve mit einer angepassten Modellkurve ist in Abb. 4.11 für die bei einem Sauerstofffluss von 55 sccm hergestellte Schicht dargestellt. Deutliche Abweichungen der Messwerte vom Modell zeigen sich vor allem in den gedämpften Amplituden der KIESSIG-Oszillationen im Bereich von  $\alpha = 1,4^\circ$ . Eine Ursache dafür liegt in der begrenzten Messauflösung, die ein exaktes Ausmessen der Spitzen der KIESSIG-Oszillationen nicht gestattet.

Für die Anpassung der gemessenen Kurven wurde ein Modell gewählt, dass zwischen ITO-Schicht und Substrat noch eine zusätzliche Schicht enthält. Für deren Dicke und Zusammensetzung wurden bei der Kurvenanpassung keinerlei Annahmen getroffen. Die Natur der Zwischenschicht kann sowohl in einer realen Schicht, z.B. Oberflächenkontamination des Substrats, als auch in einem allmählichen Übergang der Elektronendichte vom Substrat zur ITO-Schicht liegen. Mit dem Einfügen der Zwischenschicht konnten die Messkurven deutlich besser angepasst werden als dies mit einem einfachen Substrat-Schicht-Modell möglich war.

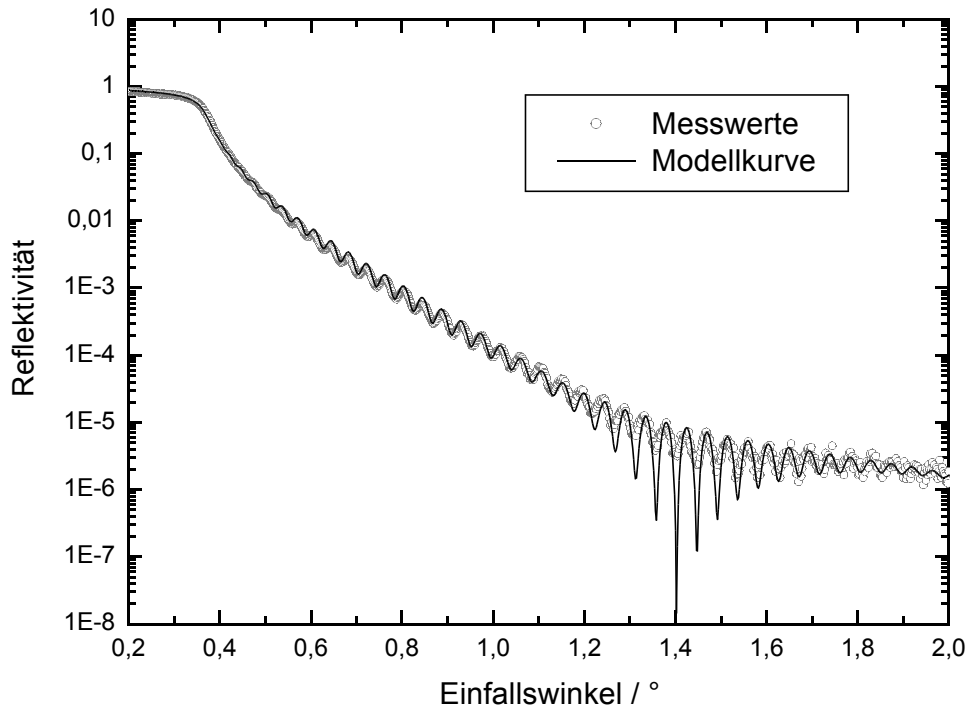


Abb. 4.11: Messwerte und Modellkurve der bei 55 sccm Sauerstofffluss hergestellten Probe; der kritische Winkel  $\alpha_b$  befindet sich unterhalb von  $\alpha = 0,2^\circ$

#### 4. Ergebnisse der Messungen

---

Aus der Periodenlänge der KIESSIG-Oszillationen lässt sich die Dicke sowohl der ITO- als auch der Zwischenschicht bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst, die auch die mittels eines Profilometers bestimmten Werte enthält. Im Vergleich der beiden Methoden liefert die Reflektometrie Werte der Schichtdicke, die ca. 10% unter denen des Profilometers liegen. Die Zwischenschicht weist nur eine geringe Dicke von weniger als 2 nm auf.

<b>F(O<sub>2</sub>) / sccm</b>	<b>Schichtdicke (Profilometer) / nm</b>	<b>ITO-Schichtdicke / nm</b>	<b>Zwischenschichtdicke / nm</b>
40	117	104	1,7
50	110	101	1,8
55	101	95	1,8
58	108	95	1,8
60	109	97	1,9
62	100	89	1,8

*Tabelle 4.1: Vergleich der mittels Profilometer bestimmten Schichtdicke mit den Werten der ITO- und der Zwischenschichtdicke aus den Reflektometriemessungen*

Ein wesentlicher Aspekt der Reflektometriemessungen lag in der Bestimmung der Dichte der gesputterten ITO-Schicht. Diese hängt direkt mit dem Dispersionsterm  $\delta$  des Brechungsindex zusammen:

$$\rho_m = \frac{2\pi M}{\lambda^2 N_A r_{el} n_{el}} \delta \quad (48)$$

Der Dispersionsterm des Brechungsindex ändert sich bei Variation des Sauerstofffluss nur wenig, liegt aber durchgehend über dem Wert von  $2,005 \cdot 10^{-5}$  für  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Abb. 4.12). Nimmt man eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{In}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$  für die ITO-Schicht an, so ergeben sich aus dem Brechungsindex Werte der Massendichte zwischen  $7,14 \text{ gcm}^{-3}$  und  $7,34 \text{ gcm}^{-3}$ . Die ITO-Schichten weisen damit gegenüber undotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$  eine leicht erhöhte Dichte auf.

Für den Dispersionsterm des Brechungsindex der eingefügten Zwischenschicht ergibt die Kurvenanpassung einen Wert im Bereich von  $1,3 \cdot 10^{-5}$ . Dieser Wert liegt ungefähr mittig zwischen den Werten von Glas ( $\delta = 8 \cdot 10^{-6}$ ) und ITO.

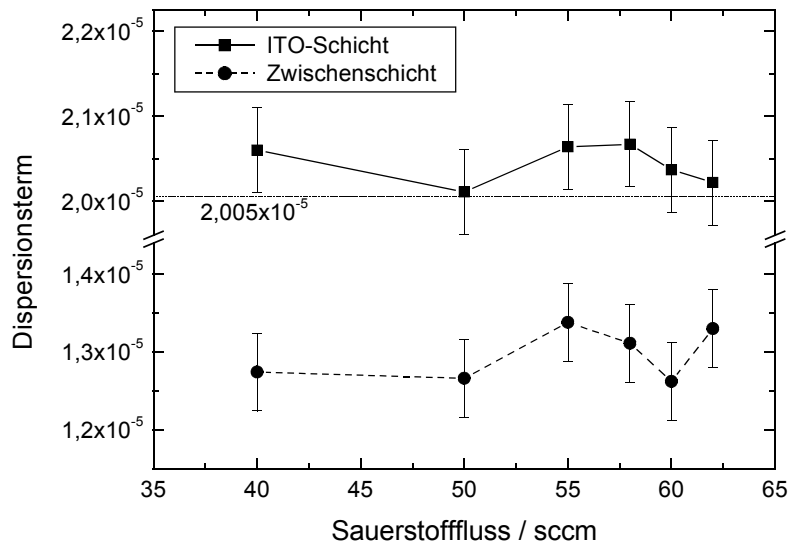


Abb. 4.12: Dispersionsterm des Brechungsindex der ITO-Schicht und der Zwischenschicht über dem Sauerstofffluss; zum Vergleich ist der Wert von  $In_2O_3$  eingetragen

Die Rauigkeit der ITO-Schicht ändert sich innerhalb der Probenserie nur geringfügig (Abb. 4.13). Die glatteste Schicht mit einer Rauigkeit von 0,9 nm wurde beim geringsten Sauerstofffluss abgeschieden, bei einer Erhöhung des Sauerstofffluss nimmt die Rauigkeit der Schichten bis auf Werte von 1,2 nm zu. Für die Rauigkeit der Zwischenschicht ist keine signifikante Variation mit dem Sauerstofffluss ersichtlich. Die Werte liegen im gesamten Sauerstoffflussbereich zwischen 0,5 nm und 0,6 nm, die Rauigkeit beträgt damit nahezu ein Drittel der Schichtdicke. Für die Rauigkeit der Glassubstrate wurde ein Mittelwert von 0,36 nm bestimmt, wobei die Einzelwerte zwischen 0,22 nm und 0,46 nm schwanken. Die Schwankung lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem physikalischen Sachverhalt in Einklang bringen, dass die Substrate aufgrund identischer Materialien und Behandlung eine ähnliche Rauigkeit aufweisen sollten.

Eine Abschätzung von Fehlern ist bei einer Kurvenanpassung schwierig. Auf den Fehler der angepassten Parameter haben neben der Genauigkeit der Kurvenanpassung selbst vor allem die Messgenauigkeit der Reflektometrieurve und die Wahl des Schichtmodells Einfluss. Die angegebenen Fehlerbalken basieren auf einer Analyse der Unterschiede zwischen mehreren Messungen an einer Probe und den Unterschieden verschiedener Kurvenanpassungen.

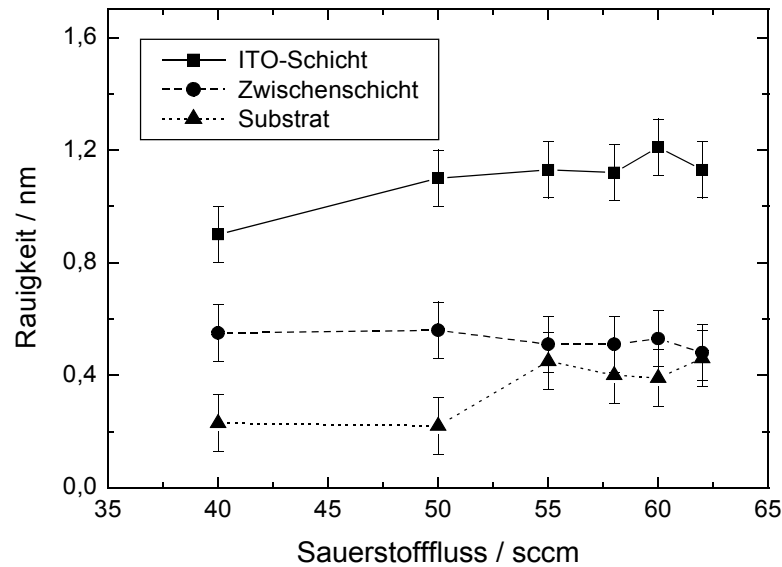


Abb. 4.13: Rauigkeiten von ITO-Schicht, Zwischenschicht und Glassubstrat

## 4.2. Abscheidung im oxidischen Bereich

### 4.2.1. Textur und Gitterkonstante

Zur Untersuchung der Schichtstruktur wurden von den im oxidischen Bereich hergestellten Schichten Beugungsdiagramme über einen weiten Winkelbereich von  $20^\circ$  bis  $65^\circ$  aufgenommen (Abb. 4.14). Alle Beugungsbilder weisen einen dominanten Reflex auf, der sich als (222)-Reflex der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bixbyitstruktur (PDF-Nr. 06-0416, [pdf97]) zuordnen lässt. Daneben treten mit geringer Intensität (211)-, (400)- und (332)-Reflex von  $\text{In}_2\text{O}_3$  sowie der (444)-Reflex als höhere Ordnung des (222)-Reflexes auf. Weitere Reflexe von  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder Reflexe anderer Phasen konnten in den Diagrammen nicht nachgewiesen werden.

In den Beugungsdiagrammen ist im Vergleich mit den Intensitätsverhältnissen einer  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pulverprobe eine (222)-Textur zu erkennen. Daneben weist auch der (332)-Reflex eine gegenüber einer Pulverprobe deutlich erhöhte Intensität auf, was auf eine weitere Texturkomponente in (332)-Richtung schließen lässt. Die Intensitäten des schwach ausgeprägten (400)- sowie des (211)-Reflexes nehmen bei Erhöhung des Sauerstoffflusses auf 55 sccm bis auf Werte nahe Null ab. Offensichtlich begünstigt die Abscheidung im oxidischen Bereich das Wachstum der Kristallite mit



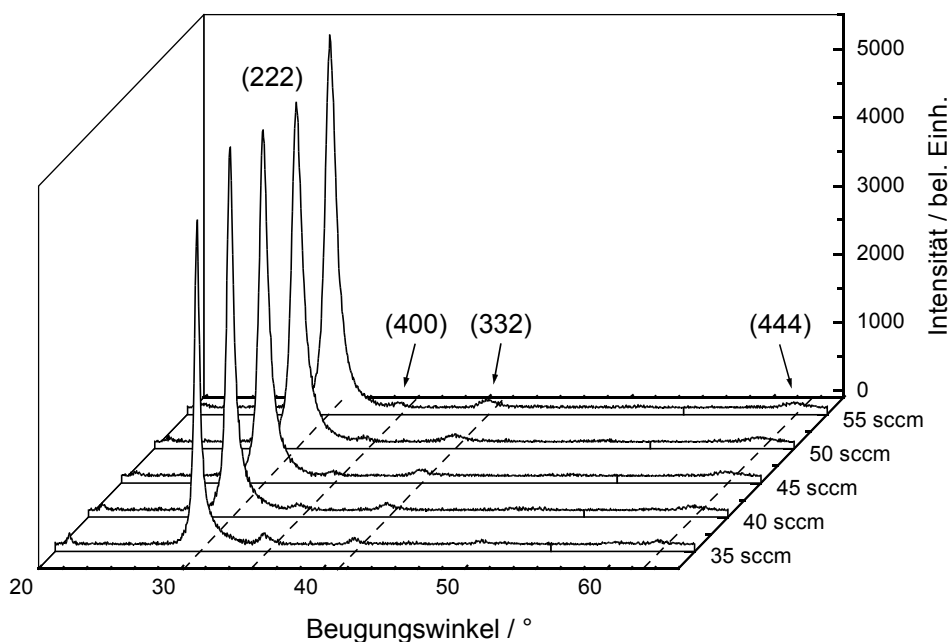


Abb. 4.14: Beugungsdiagramme der im oxidischen Bereich mit variiertem Sauerstofffluss abgeschiedenen ITO-Schichten

den (222)- und (332)-Netzebenen parallel zur Oberfläche, wobei diese Ausrichtung durch hohen Sauerstofffluss noch weiter gefördert wird. Auf eine Berechnung und Auswertung von HARRIS-Texturindizes wurde bei der Texturanalyse verzichtet, da deren Aussagekraft bei einer Einbeziehung von nur vier Reflexen gering ist.

Als zusätzliche Untersuchung wurde von der bei 35 sccm Sauerstofffluss hergestellten Probe eine Polfigur aufgenommen. Diese bestätigt die bevorzugte Orientierung der Kristallite mit der (222)-Richtung senkrecht zur Probenoberfläche, wobei die nicht senkrecht zur Oberfläche liegenden Richtungen gleichmäßig um die Probennormale verteilt sind. Die im oxidischen Bereich abgeschiedenen ITO-Schichten weisen folglich eine (222)-Fasertextur auf.

Aus der Auswertung der Lagen des (222)-Reflexes konnte die Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene bestimmt werden, die Ergebnisse zeigt Abb. 4.15. Die Gitterkonstante weist mit Werten von mehr als  $10,3 \text{ \AA}$  für ITO ungewöhnlich große Werte auf, gegenüber  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist eine Dehnung von fast 2% festzustellen. Während die Gitterkonstante unterhalb eines Sauerstoffflusses von 45 sccm annähernd konstant bleibt, nimmt sie bei höheren Sauerstoffflusswerten leicht bis auf  $10,306 \text{ \AA}$  ab.

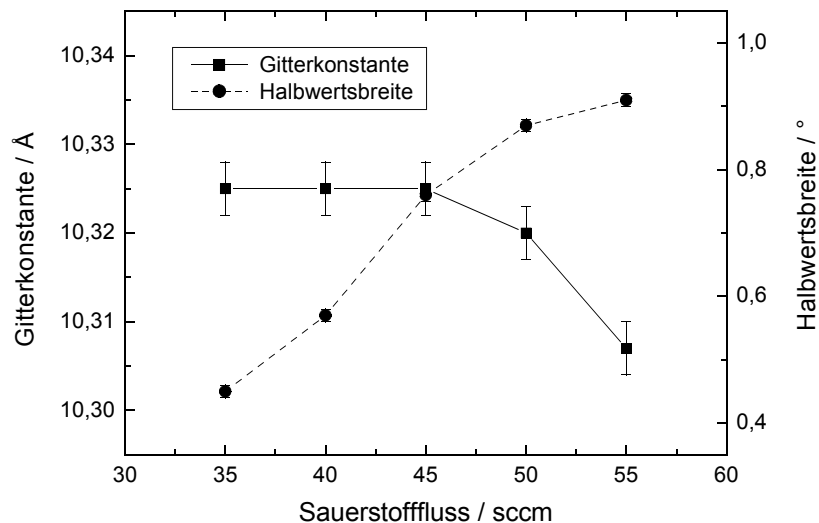


Abb. 4.15: Gitterkonstante und Halbwertsbreite des (222)-Reflexes als Funktion des Sauerstoffflusses

Ein entgegengesetztes Verhalten zur Gitterkonstanten zeigt die Halbwertsbreite des (222)-Reflexes: bei Erhöhung des Sauerstoffflusses nimmt die Reflexbreite stark zu, beim höchsten Sauerstofffluss wurde ein um etwa einen Faktor 2 breiterer Reflex als beim geringsten Sauerstofffluss gemessen. Unter der Annahme ungefähr gleicher Defektdichte im Kristall lassen diese Unterschiede auf die Bildung wesentlich kleinerer Körner bei hoher Sauerstoffzugabe schließen.

### 4.2.2. Schichtspannungen

In Analogie zu den im Transitionsbereich hergestellten Proben wurden auch an den im oxidischen Bereich abgeschiedenen Proben röntgenografische Spannungsmessungen mittels der  $\sin^2\Psi$ -Methode durchgeführt. Aus der veränderten Textur der Schichten ergeben sich jedoch einige wesentliche Unterschiede. Aufgrund der Vorzugsorientierung der Kristallite in (222)-Richtung konnte nur diese Richtung mit ausreichender Genauigkeit vermessen werden, die Bestimmung der Spannung musste also aus nur einem Verlauf erfolgen. Demzufolge können die Auswirkungen der elastischen Anisotropie auf den Spannungswert nicht durch Mittelung über mehrere kristallografische Richtungen eliminiert werden. Eine Einbeziehung in die Rechnung ist ebenfalls nicht möglich, da die richtungsabhängigen REK wie in Abschnitt 4.1.3 geschildert nicht bekannt

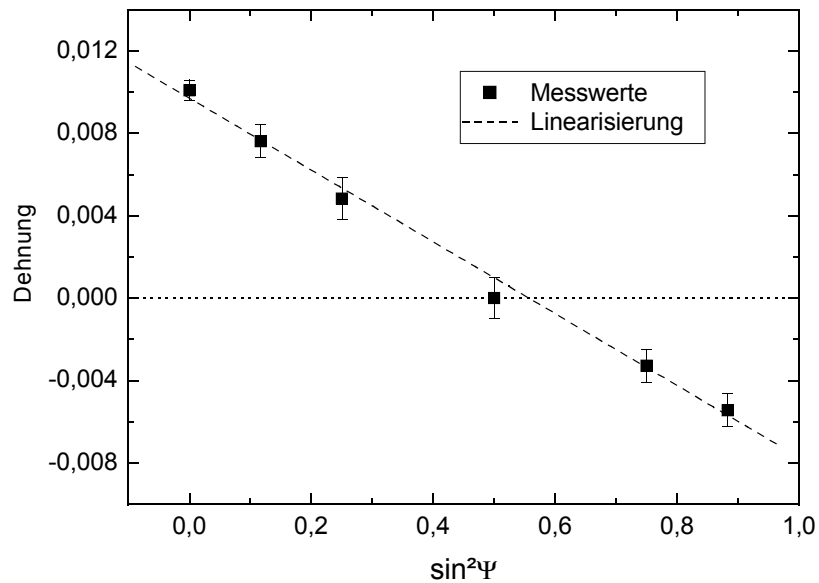


Abb. 4.16: Gemessener Verlauf der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  für die (222)-Richtung der bei  $F(O_2) = 40$  sccm hergestellten Probe; der Referenzwert für die Berechnung der Dehnung ist eine Gitterkonstante von  $10,206 \text{ \AA}$

sind. Für die Schichtspannung ist damit nur eine Abschätzung unter Verwendung der makroskopischen elastischen Konstanten möglich.

Für die im oxidischen Bereich hergestellten Proben zeigt sich ein Verlauf der Dehnung, der im Rahmen des Messfehlers linear ist bzw. nur geringe Abweichungen von der Linearität aufweist (Abb. 4.16). Die Abweichungen sind bei den bei hohem Sauerstofffluss abgeschiedenen Proben am größten. Ungeachtet des konkreten Verlaufs wurde die Schichtspannung nach Gl. (27) durch Linearisierung über den gesamten  $\sin^2\Psi$ -Bereich bestimmt, was insbesondere im Fall der gekrümmten Verläufe mit Fehlern des Spannungswerts verbunden sein kann.

Die für die Proben im oxidischen Bereich bestimmten Spannungen auf Glassubstraten sowie die Werte der zugrunde gelegten unverspannten Gitterkonstanten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Wert von  $a_0$  entspricht dem Wert der Gitterkonstanten bei  $\sin^2\Psi^* = 0,5$ , entsprechend der Richtung der Messung des Werts der unverspannten Gitterkonstanten. Alle Schichten unterliegen einer Druckspannung, die im Maximum ungefähr  $-1500 \text{ MPa}$  beträgt. Die Schichtspannungen sind damit bei der Abscheidung im oxidischen Bereich um etwa einen Faktor 4 größer als bei der Schichtabscheidung im Transitionsbereich.

Die beiden bei 50 sccm und 55 sccm Sauerstofffluss abgeschiedenen Proben weisen geringere

## 4. Ergebnisse der Messungen

---

Spannungswerte auf. Diese sind auf ein beginnendes Ablösen der Schichten von den Glassubstraten, das ein zumindest teilweises Relaxieren der Schichten und somit eine reduzierte Schichtspannung bewirkt, zurückzuführen.

Sauerstofffluss / sccm	Schichtspannung / MPa	$a_0$ / Å
35	-1470	10,226
40	-1510	10,206
45	-1520	10,200
50	-1350	10,199
55	-930	10,202

*Tabelle 4.2: Schichtspannungen und Werte der unverspannten Gitterkonstanten für die im oxidischen Bereich hergestellten Proben (Glassubstrate)*

### 4.3. Abscheidung auf Siliziumsubstraten

Einige Eigenschaften einer aufgedampften dünnen Schicht, wie z.B. Spannung und Substrathaftung, sind von der Wahl des Substratmaterials abhängig. Um zu überprüfen, ob im Fall der untersuchten ITO-Schichten Zusammenhänge zwischen Schichtstruktur und Substratmaterial existieren, wurden alle in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Messungen auch an auf Siliziumsubstraten abgeschiedenen Schichten durchgeführt. Da sich nur wenige Unterschiede zwischen beiden Schichtserien zeigten, sollen die Untersuchungsergebnisse der Schichtserie auf Silizium nur kurz zusammengefasst werden.

In der Kristallitorientierung treten keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Substratarten auf. Die Beugungsdiagramme der im Transitionbereich auf Siliziumsubstraten hergestellten Proben sind mit denen in Abb. 4.1 vergleichbar, die ITO-Schichten zeigen ebenfalls eine leichte (211)-Textur im Bereich von  $F(O_2)$  oberhalb 60 sccm sowie den Übergang zu einer (222)-Textur bei geringem Sauerstofffluss. Bei den im oxidischen Bereich hergestellten Schichten entspricht die Textur ebenfalls derjenigen der auf Glas abgeschiedenen Proben, in allen Schichten ist die (222)-Richtung für die Kristallitorientierung stark bevorzugt.

Unterschiede zeigen sich jedoch in der Gitterkonstanten senkrecht zur Schichtebene sowohl im Transition- als auch im oxidischen Bereich. Im Transitionbereich ist die gemessene Gitterkonstante ungefähr 0,01 Å bis 0,02 Å geringer, im oxidischen Bereich betragen die Unterschiede 0,03 Å bis

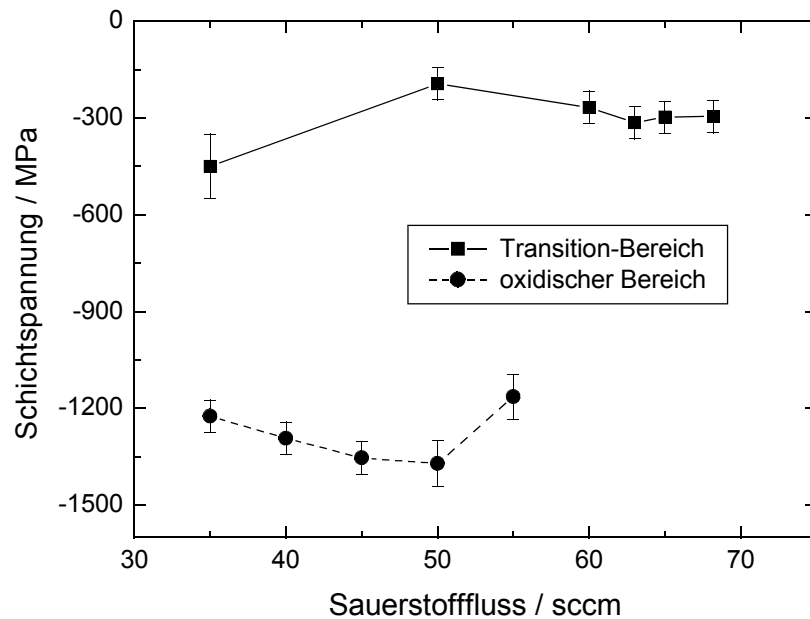


Abb. 4.17: Schichtspannungen bei der Abscheidung im Transition- und im oxidischen Bereich auf Siliziumsubstraten bei variiertem Sauerstofffluss

0,04 Å. Die Abhängigkeit vom Sauerstofffluss entspricht in beiden Fällen der bei Abscheidung auf Glassubstraten gefundenen Abhängigkeit.

Die verringerte Gitterkonstante korreliert mit geringeren Schichtspannungen in den auf Silizium abgeschiedenen Schichten (Abb. 4.17). Bei einem Sauerstofffluss von 50 sccm und höher im Transitionbereich sind Spannungen zwischen -200 MPa und -320 MPa zu verzeichnen, was einer Differenz gegenüber der Abscheidung auf Glassubstraten von ungefähr -50 MPa entspricht. Nahezu -200 MPa ist die Differenz beim geringsten Sauerstofffluss von 35 sccm (Spannung von -450 MPa auf Silizium). Dieser Unterschied setzt sich größenordnungsmäßig im oxidischen Bereich fort, wo Spannungen von -1200 MPa bis -1400 MPa erreicht werden. Zu beachten ist, dass aufgrund der Problematik des Ablösens der Schichten von den Glassubstraten nur die Werte zwischen  $F(O_2) = 35$  sccm und  $F(O_2) = 45$  sccm vergleichbar sind. Es zeigt sich eine leichte Zunahme der Spannung bis zu einem Maximum bei einem Sauerstofffluss von 50 sccm, die bei einem noch höheren Sauerstofffluss abgeschiedene Probe unterliegt dagegen einer deutlich reduzierten Spannung.

Keine über den Messfehler hinausgehenden Unterschiede zeigten sich in den Ergebnissen der Size-Strain-Analyse. Bei hohem Sauerstofffluss ist ebenfalls ein Trend zur Zunahme der Korngröße auszumachen, gleichzeitig nimmt die relative Netzebenenschwankung in diesem Sauerstoffflussbereich ab. Das Maximum der Netzebenenschwankung liegt bei  $F(O_2) = 65$  sccm.

Im Fall der Reflektometriemessungen ergaben sich leichte Unterschiede in der Dichte der ITO-Schichten. Die aus der Anpassung des Grenzwinkels bestimmten Werte liegen ungefähr  $0,1 \text{ gcm}^{-3}$  bis  $0,2 \text{ gcm}^{-3}$  unter den Dichtewerten der Schichten auf Glassubstraten, wobei mit steigendem Sauerstofffluss eine Abnahme der Dichte festzustellen ist. Mit Ausnahme der Schicht bei  $F(\text{O}_2) = 62 \text{ sccm}$  ist die ITO-Dichte jeweils größer als diejenige von  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Für die Zwischenschicht lieferte die Kurvenanpassung für den Dispersionsterm  $\delta$  Werte zwischen  $1,26 \cdot 10^{-5}$  beim geringsten Sauerstofffluss und  $0,94 \cdot 10^{-5}$  beim höchsten Sauerstofffluss, die Zwischenschicht zeigt damit einen Trend zu geringerer Dichte bei höherem Sauerstofffluss. Eine Entscheidung, ob diese Dichteabnahme physikalisch begründet oder ein Messeffekt ist, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig getroffen werden. Die Rauigkeiten sowohl der ITO- als auch der Zwischenschicht unterscheiden sich nur geringfügig von den Werten der Proben auf Glassubstraten. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Wahl des Substratmaterials keinen Einfluss auf die Struktur der aufgedampften ITO-Schichten hat, sich die Schichtspannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Beiträge für verschiedene Substratmaterialien aber unterscheiden. Näheres dazu ist in Abschnitt 5.2.2 erläutert.

## 4.4. Schichthomogenität über die Gesamtschichtfläche

### 4.4.1. Textur und Gitterkonstante

Die Untersuchungen zur Schichthomogenität über die Gesamtschichtfläche wurden an drei Schichtserien durchgeführt, deren einzelne Proben jeweils exponierte Punkte der gesamten für die Beschichtung zur Verfügung Substratfläche repräsentieren. Da die Versuche im Transitionsbereich erfolgten, ergaben sich für alle Proben Beugungsdiagramme (Abb. 4.18, 4.19 und 4.20), die mit denen der anderen Proben aus dem Transitionsbereich vergleichbar sind. Alle Beugungsdiagramme enthalten ausschließlich Reflexe der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Bixbyitstruktur, die Intensitätsverhältnisse entsprechen in erster Näherung denen einer Probe mit statistischer Verteilung der Kristallorientierungen, d.h. es ist keine signifikante Vorzugsorientierung erkennbar.

Bei den statisch abgeschiedenen Schichten sind deutliche Unterschiede in der Schichttextur für verschiedene Substratpositionen sowohl bei Quelle 1 als auch bei Quelle 2 in den Beugungsdiagrammen sichtbar, signifikante Unterschiede zwischen beiden Quellen lassen sich jedoch nicht feststellen. Die Intensitäten nahezu aller Reflexe variieren, besonders auffällige Schwankungen zeigt der (400)-Reflex. Die Intensitätsschwankungen gehen mit einer Änderung der

#### 4. Ergebnisse der Messungen

---

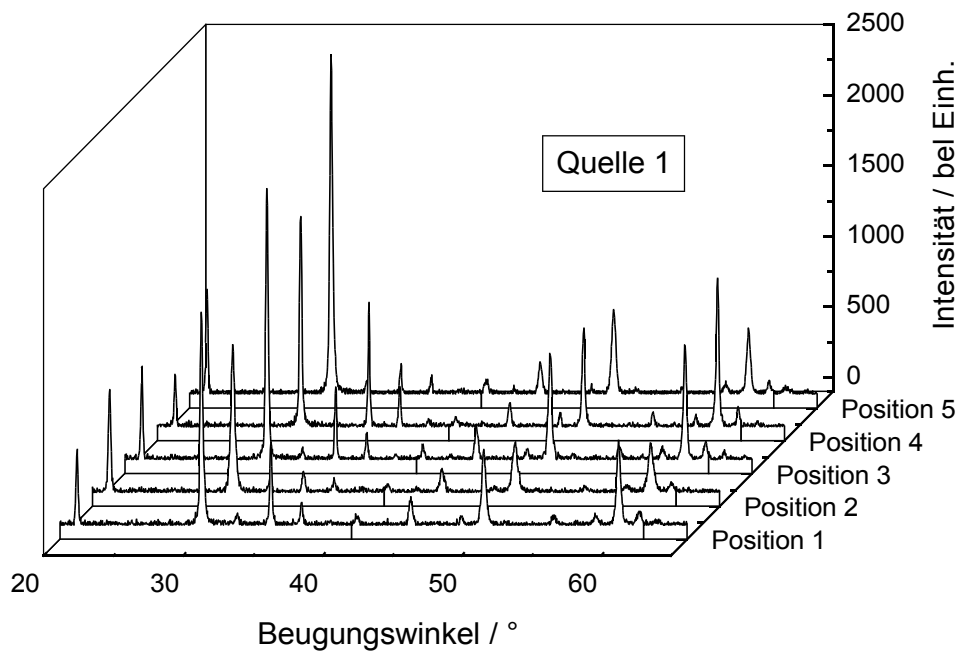


Abb. 4.18: Beugungsdiagramme der statisch vor Quelle 1 abgeschiedenen Schichten

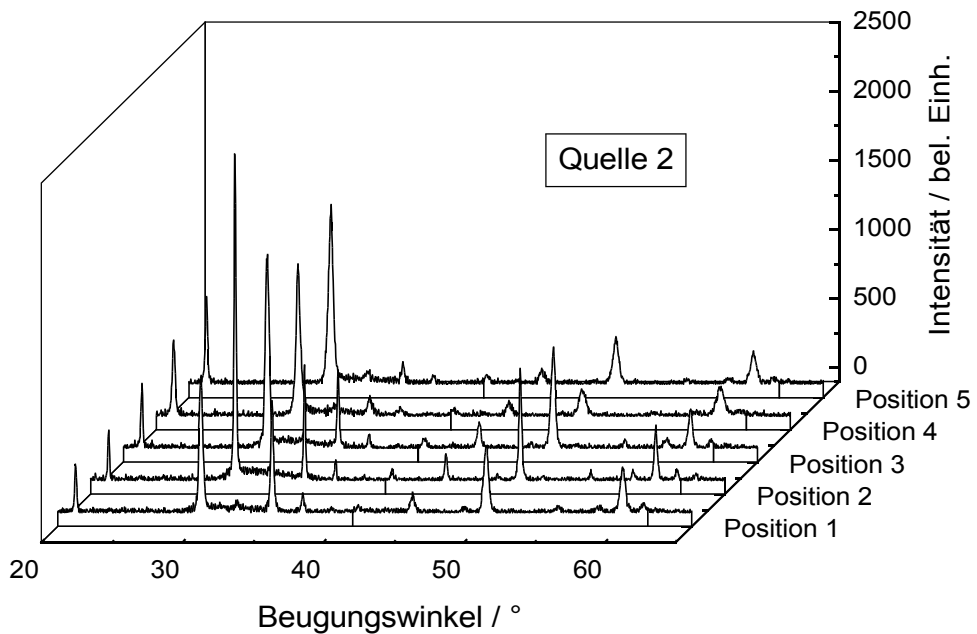


Abb. 4.19: Beugungsdiagramme der statisch vor Quelle 2 abgeschiedenen Schichten

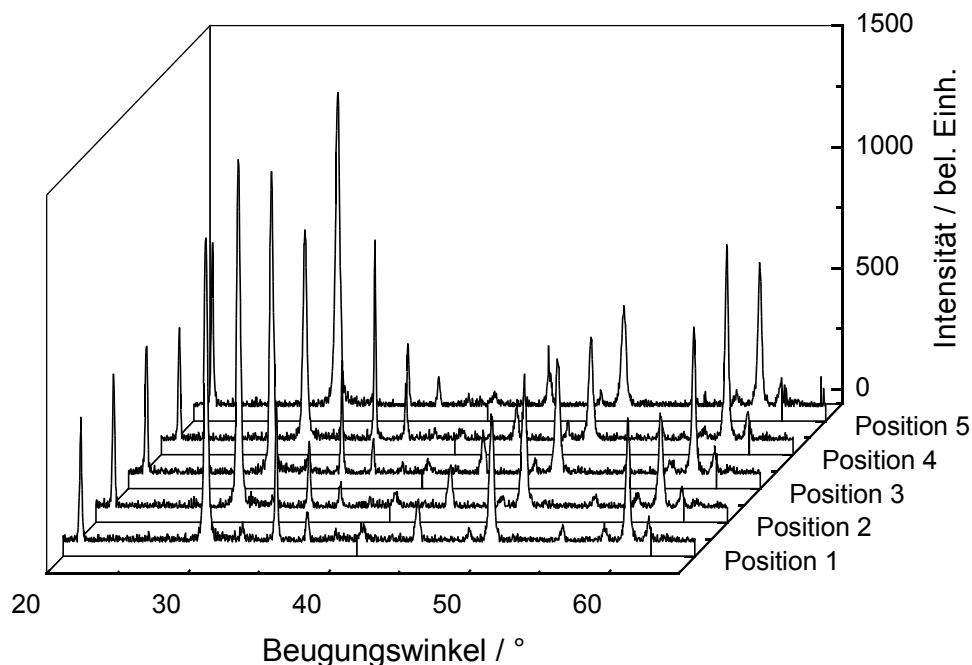
#### 4. Ergebnisse der Messungen

---

Vorzugsorientierung der Kristallite einher. Zwar lässt sich mittels der Methode der HARRIS-Texturindizes für nahezu alle Schichten eine Vorzugsorientierung in (211)-Richtung nachweisen, jedoch schwankt deren Ausprägung erheblich. Bei Quelle 1 liegen die Werte für  $H_{211}$  zwischen 1,20 (Position 2) und 3,22 (Position 4), bei Quelle 2 variieren sie zwischen 0,99 (Position 4) und 3,15 (Position 2). Eine weitere für alle Proben einheitliche Vorzugsorientierung existiert nicht, die Texturindizes der anderen ausgewerteten Richtungen zeigen Werte sowohl größer als auch kleiner als 1. Die Werte der (440)-Richtung sind dabei im Mittel am geringsten. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Textur der Schichten und deren räumlicher Anordnung auf der Substratplatte zu erkennen.

Bei den dynamisch mit bewegter Substratplatte abgeschiedenen Schichten sind die Unterschiede der Beugungsdiagramme deutlich geringer ausgeprägt. Zwischen den einzelnen Diagrammen sind nur geringe Differenzen der Reflexintensitäten auszumachen, die größten Intensitätsschwankungen treten beim (622)-Reflex auf. Alle Schichten sind wiederum in (211)-Richtung texturiert, daneben ist eine schwache (622)-Texturkomponente bei vier der fünf Proben vorhanden.

In Analogie zu dem in Abschnitt 4.1.3. beschriebenen Verfahren wurde für alle Schichten ein Wert der unverspannten Gitterkonstanten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.



*Abb. 4.20: Beugungsdiagramme der dynamisch abgeschiedenen Schichten*



#### 4. Ergebnisse der Messungen

---

<b>Substratposition</b>	<b>Quelle 1</b>	<b>Quelle 2</b>	<b>dynamisch</b>
1	10,158 Å	10,160 Å	10,154 Å
2	10,167 Å	10,162 Å	10,152 Å
3	10,147 Å	10,146 Å	10,153 Å
4	10,155 Å	10,164 Å	10,153 Å
5	10,161 Å	10,167 Å	10,152 Å

*Tabelle 4.3: Werte der unverspannten Gitterkonstanten für die statisch vor Quelle 1 bzw. Quelle 2 und die dynamisch abgeschiedenen Schichten*

Es zeigen sich wiederum erhebliche Unterschiede innerhalb der Gesamtsubstratfläche bei einer statischen Beschichtung. Bei den mit Quelle 1 hergestellten Schichten besitzt die in der Mitte der Substratplatte befestigte Probe die kleinste Gitterkonstante, an den Außenpositionen ist ein bis zu 0,02 Å größerer Wert festzustellen. Vergleichbare Verhältnisse treten bei Quelle 2 auf, die geringste Gitterkonstante wird ebenfalls in der Substratmitte erreicht, außen ist die Gitterkonstante um bis zu 0,02 Å vergrößert. Der Vergleich beider Quellen zeigt im Mittel etwas größere Werte bei Quelle 2, gleichzeitig ist der Gitterkonstantenunterschied zwischen der zentralen und den äußeren Positionen mit dieser Quelle größer.

Eine weitgehende Homogenität in der Gitterkonstante wird bei der dynamischen Abscheidung mit bewegten Substraten erreicht. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind keine Unterschiede im Wert der unverspannten Gitterkonstante festzustellen.

#### **4.4.2. Schichtspannungen**

Die Messungen zur Gesamtflächenhomogenität der Schichtspannungen wurden von den gleichen Problemen begleitet wie alle weiteren Spannungsmessungen, die vorgefundenen nichtlinearen Verläufe der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  und die ungenügende Kenntnis der REK lassen nur Ergebnisse mit beschränkter Genauigkeit zu. Die Schichtspannung wurde für alle Proben aus dem Verlauf der Dehnung der (622)-Richtung bestimmt, bei diesem Verlauf treten Abweichungen vom linearen Verhalten nur bei kleinen  $\Psi$ -Werten auf. Der Bereich  $\sin^2\Psi \leq 0,167$  wurde deshalb bei der Linearisierung nicht berücksichtigt. Als Referenzwert zur Berechnung der Dehnung wurden die oben aufgeführten Werte der unverspannten Gitterkonstanten verwendet, die Berechnung der Spannung erfolgte nur aus dem Geradenanstieg.

#### 4. Ergebnisse der Messungen

---

<b>Substratposition</b>	<b>Quelle 1</b>	<b>Quelle 2</b>	<b>dynamisch</b>
1	-670 MPa	-750 MPa	-410 MPa
2	-1040 MPa	-660 MPa	-470 MPa
3	-410 MPa	-700 MPa	-320 MPa
4	-310 MPa	-1140MPa	-270 MPa
5	-800 MPa	-1210 MPa	-350 MPa

*Tabelle 4.4: Schichtspannungen bei statischer Beschichtung vor Quelle 1 bzw. Quelle 2 und dynamischer Beschichtung mit bewegten Substraten*

Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der Werte der mechanischen Spannungen. In allen Schichten sind Druckspannungen einer Größe von einigen 100 MPa vorhanden, sowohl bei statischer als auch bei dynamischer Beschichtung ist eine Inhomogenität über die Gesamtsubstratfläche zu erkennen. Die statisch mit Quelle 1 abgeschiedenen Schichten unterliegen einer geringeren Spannung als die mit Quelle 2 abgeschiedenen Schichten, dafür wird mit Quelle 2 eine größere Homogenität erreicht. Einem Faktor von 1,8 zwischen Spannungsminimum und -maximum bei Quelle 2 steht ein Faktor 3,3 bei Quelle 1 gegenüber. Während mit Quelle 1 die größten Spannungen auf den beiden rechten Substratpositionen (3 bzw. 5) vorgefunden werden, liegen die Maximalwerte bei Beschichtung mit Quelle 2 auf den unteren Positionen (4 bzw. 5). In der Mitte der Substratplatte sind die Spannungen jeweils moderat ausgeprägt. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei dynamischer Beschichtung, es treten ebenfalls Differenzen in der räumlichen Homogenität der Schichtspannung auf. Der Spannungswert auf der rechts oben gelegenen Position (1) ist nahezu doppelt so groß wie der Wert auf der Position links unten (2), insgesamt ist ein Trend der Spannungszunahme von links unten nach rechts oben auszumachen.

Im Ergebnis lässt sich sagen, dass mittels dynamischer Beschichtung nur eine teilweise verbesserte Homogenität der Schichtspannungen gegenüber einer statischen Beschichtung erreicht werden kann, wenngleich die Absolutwerte der Spannung bei dynamischer Beschichtung deutlich geringer ausfallen.

## 5. Diskussion der Ergebnisse

### 5.1. Textur und Struktur der ITO-Schichten

#### 5.1.1. Texturentwicklung

Die Abscheidung von ITO in verschiedenen Targetmodi resultiert in einer unterschiedlichen Schichttextur (Abschnitt 4.2.2. und 4.3.1.). Die im Transitionbereich hergestellten Schichten sind polykristallin ohne signifikante Vorzugsorientierung, die im oxidischen Bereich hergestellten Schichten weisen dagegen eine Fasertextur in (222)-Richtung auf. Diese Texturunterschiede lassen auf einen unterschiedlichen Ablauf der Wachstumskinetik in den Prozessbedingungen der beiden Targetmodi schließen.

Bei der Abscheidung von ITO-Schichten wird häufig eine (222)-Orientierung der Kristallite beobachtet [men97, ell00], auch (400)-Texturen wurden vorgefunden [mer01]. Im Allgemeinen hängt die Vorzugsorientierung der ITO-Kristallite jedoch stark vom konkreten Herstellungsprozess und dessen Parametern ab. JUNG und LEE haben die Texturentstehung in ITO-Schichten beim Sputtern unter verschiedenen Prozessbedingungen untersucht [jun03] und herausgefunden, dass weitgehend unabhängig von der Wahl der Prozessparameter ITO anfangs bevorzugt in (222)-Richtung orientiert aufwächst und sich andere Texturen erst mit zunehmendem Schichtwachstum ausbilden. Außerdem wurde die bevorzugte Entwicklung einer (222)-Textur in sauerstoffreicher Sputteratmosphäre beobachtet. JUNG und LEE erklären dieses Phänomen mit einer erhöhten Absorption von Sauerstoffatomen in der Schichtoberfläche, diese wirken als "Falle" für ankommende Metallatome und binden diese an sich. Das führt zu einer eingeschränkten Mobilität der Adatome, so dass sich diese in den dichtest gepackten Ebenen mit den kürzesten Wegen zu einem günstigen Gitterplatz anlagern, nämlich den (222)-Ebenen.

Die Beobachtungen von JUNG und LEE werden bei einer Betrachtung der Textur der für die Reflektometriemessungen verwendeten, nur 100 nm dicken Schichten, bestätigt. Die Schichten weisen, obwohl im Transitionbereich hergestellt, ausnahmslos eine Vorzugsorientierung in (222)-Richtung auf (Abb. 5.1), zusätzlich sind nur die Reflexe der (211)- und (440)-Richtung bei einigen Proben und mit geringer Intensität nachweisbar. Ergänzende Messungen wurden an Proben durchgeführt, die unter vergleichbaren Prozessbedingungen, jedoch mit einer Dicke von ungefähr 500 nm abgeschieden wurden. Diese Proben weisen wiederum ein Beugungsmuster mit einer Vielzahl vorhandener Kristallitorientierungen auf (Beispiel in Abb. 5.1), vergleichbar dem in Abschnitt 4.1.1. geschilderten Muster.

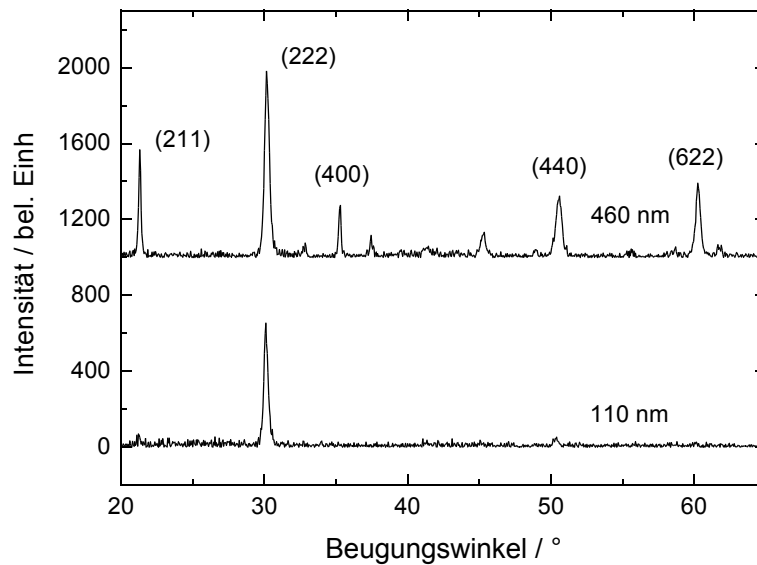


Abb. 5.1: Textur bei einer Schichtdicke von 110 nm und 460 nm ( $F(O_2) = 58 \text{ sccm}$ )

In Übereinstimmung mit JUNG und LEE kann aus diesem Ergebnis geschlussfolgert werden, dass das kristalline Schichtwachstum sowohl im oxidischen als auch im Transitionbereich mit (222)-orientierten Kristalliten einsetzt. In der sauerstoffreichen Sputteratmosphäre des oxidischen Bereichs können diese Kristallite schnell weiterwachsen und das Wachstum in andere Richtungen bleibt gehemmt. Unter der relativen Sauerstoffarmut des Transitionbereiches bilden sich dagegen mit zunehmender Beschichtungsdauer auch anders orientierte Kristallite aus, deren weiteres Wachstum nicht durch eine kinetische Beschränkung der Adatome limitiert ist. Es entsteht eine polykristalline Schicht, in der Kristallite aller Oberflächenorientierungen vorgefunden werden. Der geringe Intensitätszuwachs des (222)-Reflexes bei einer Zunahme der Schichtdicke von 110 nm auf 460 nm lässt sogar darauf schließen, dass das Wachstum in (222)-Richtung in einem fortgeschrittenen Stadium der Schichtentstehung nahezu vollständig zum Erliegen kommt.

Es ist bekannt, dass die Netzebenen der (222)-Richtung in der Bixbyitstruktur besonders leicht durch auftreffende hochenergetische Teilchen abgesputtert werden können [kam95]. Unter den untersuchten Prozessbedingungen scheint dieser Effekt jedoch nur sekundären Einfluss auf die Schichttextur zu haben, da der Teilchenbeschuss wie im folgenden Abschnitt 5.2. ausführlich dargelegt im oxidischen Bereich größer als im Transitionbereich ist, sich im oxidischen Bereich aber eine (222)-Textur ausbildet. Offensichtlich bevorteilt der hohe Sauerstoffpartialdruck des oxidischen Bereichs das Wachstum in (222)-Richtung in einem Maße, dass trotz starkem

Rücksputterns der (222)-orientierten Kristallite kein Wachstum in andere kristallografische Richtungen möglich ist. Anders verhält es sich im Transitionbereich, wo das Rücksputtern der (222)-Netzebenen ausreicht, die Entwicklung der (222)-orientierten Kristallite gegenüber jenen mit anderer Orientierung zu beeinträchtigen. Aufgrund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten werden die (222)-orientierten Kristallite mit zunehmender Beschichtungsdauer von anderen Kristalliten überdeckt und deren Wachstum gestoppt.

### 5.1.2. Mikrostrukturelle Eigenschaften

Alle untersuchten ITO-Schichten weisen eine gegenüber  $\text{In}_2\text{O}_3$  vergrößerte Gitterkonstante auf. Der senkrecht zur Schichtebene gemessene Wert lässt sich in zwei Anteile aufspalten: einerseits den Beitrag der mechanischen Druckpannungen, die eine Dehnung des Gitters senkrecht zur Spannungsrichtung zur Folge haben, und andererseits einen strukturellen Beitrag, der in der vergrößerten unverspannten Gitterkonstanten ersichtlich wird. Demzufolge korrelieren die Verläufe der Gitterkonstanten mit den entsprechenden Verläufen der Spannung und der unverspannten Gitterkonstanten.

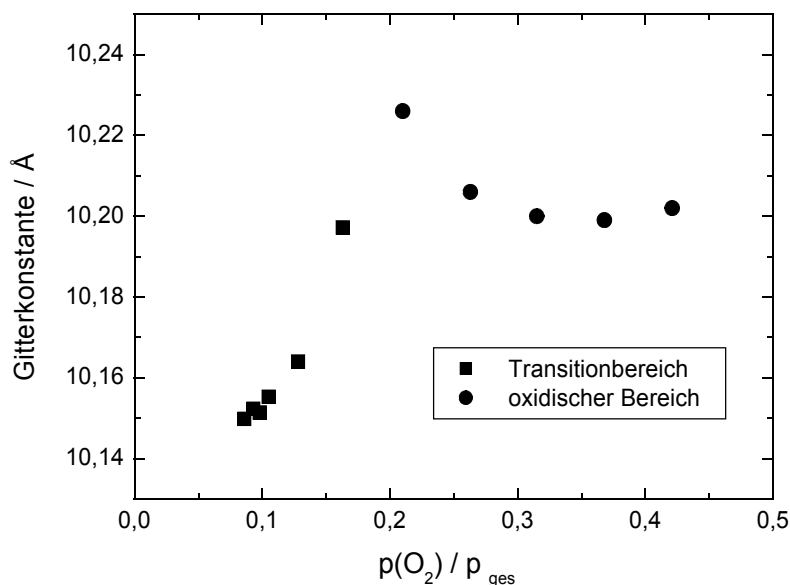


Abb. 5.2: Zusammenhang zwischen unverspannter Gitterkonstante und Sauerstoffpartialdruck

Der strukturelle Beitrag zur Gitterdehnung weist für die im oxidischen Bereich und die im Transitionbereich hergestellten Schichten unterschiedliche Größen auf (Abschnitte 4.1.4. und 4.2.2.). Im oxidischen Bereich mit hohem Sauerstoffpartialdruck sind die ITO-Gitter stärker gedehnt als im Transitionbereich, wo nur geringe  $p(\text{O}_2)$ -Werte erreicht werden (Abb. 5.2). Daneben zeigt sich auch innerhalb des Transitionbereichs eine Zunahme der Gitterkonstanten mit steigendem Sauerstoffpartialdruck, im oxidischen Bereich dagegen fällt die Gitterkonstante von einem Maximalwert ausgehend leicht ab.

Die Gitterdehnung und deren Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit lassen sich auf den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff in das Gitter zurückführen [mer00]. Dafür stehen die strukturellen Anionenleerstellen der Bixbyitstruktur zur Verfügung, die im Rahmen der Zinndotierung teilweise gefüllt werden. Da in einem reinen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $10,118 \text{ \AA}$  die Atome in Richtung der Leerstellen relaxiert sind, führt die Einbringung von Sauerstoff zu einer Dehnung des Gitters und einer vergrößerten Gitterkonstanten. Sauerstoffeinbau und Gitterdehnung sind um so stärker, je mehr Sauerstoff in der Umgebungsatmosphäre vorhanden ist, d.h. je größer der Sauerstoffpartialdruck ist. Da im oxidischen Bereich ein höherer Sauerstoffpartialdruck herrscht als im Transitionbereich, ist dort folglich auch eine größere Gitterkonstante zu erwarten.

Ein erhöhter Sauerstoffgehalt der Schichten sollte auch durch Messungen der Schichtstöchiometrie nachweisbar sein. Von KLEINHEMPEL wurden entsprechende Messungen mittels ERDA durchgeführt [kle04]. Diesen ergaben für die im Transitionbereich hergestellten Schichten einen Sauerstoffgehalt

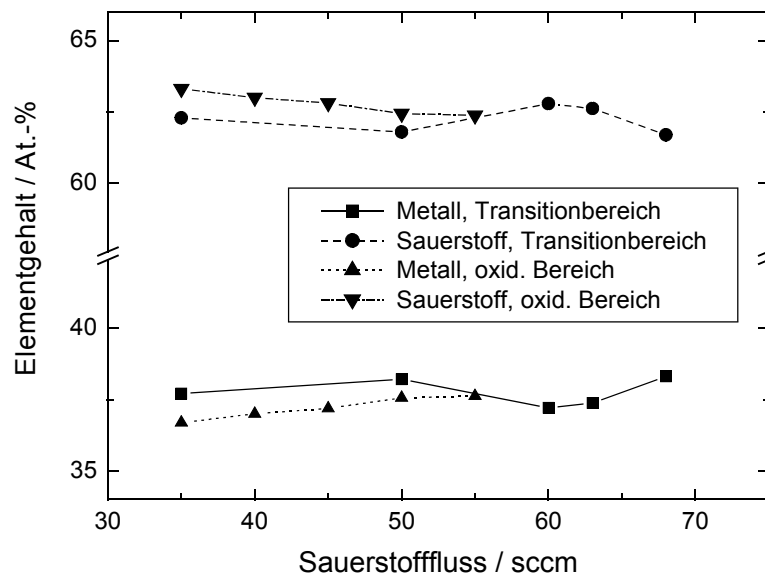


Abb. 5.3: Ergebnisse der ERDA-Messungen zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Schichten

von ungefähr 62,5 At.-% und damit eine Anreicherung gegenüber stöchiometrischem  $\text{In}_2\text{O}_3$ . In den im oxidischen Bereich hergestellten Schichten ist ein Sauerstoffanteil in der gleichen Größenordnung zu beobachten, der mit steigendem Sauerstoffpartialdruck jedoch leicht abnimmt. Die Abnahme des Sauerstoffgehalts korreliert im Rahmen des Sauerstoffeinbaumodells mit der Abnahme der Gitterkonstanten im oxidischen Bereich.

Das Modell des Einbaus von zusätzlichem Sauerstoff erlaubt auch die Interpretation der in Abschnitt 4.1.3. vorgefundenen Abhängigkeit der mittleren Korngröße vom Sauerstoffpartialdruck. Nach MERGEL [mer00] beginnt noch während des Schichtwachstums der überzählige Sauerstoff zu segregieren und sich zu komplexartigen Strukturen anzulagern. Die Sauerstoffkomplexe wirken wie Korngrenzen und führen zu einer Unterteilung der gewachsenen Kristallite in eine Reihe kleinerer Körner mit einheitlicher Orientierung (Domänen-Korn-Struktur). Eine solche Struktur wurde u.a. von KAMEI [kam95] experimentell nachgewiesen.

Ein vermehrter Einbau von Sauerstoff sollte sich auch in erhöhten Mikrospannungen niederschlagen. Da sich die Sauerstoffatome nicht auf regulären Gitterplätzen befinden, kommt es zu lokalen Dehnungen und Verzerrungen des Gitters. Diese werden zusammen mit den allgemeinen Gitterbaufehlern in der relativen Netzebenenschwankung wiedergegeben. Tatsächlich wird ein Anstieg der relativen Netzebenenschwankung mit steigendem Sauerstoffpartialdruck beobachtet, jedoch nimmt die Netzebenenschwankung nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab. Möglicherweise ist diese Abnahme in einem allgemein homogeneren Schichtwachstum infolge der geringeren Schichtabscheiderate begründet.

Beim Übergang in den oxidischen Bereich nimmt die Halbwertsbreite der Reflexe weiter zu. Da keine Separation in kohärenzlängenbedingte und mikrospannungsbedingte Verbreiterung möglich war, kann über die Ursache der zunehmenden Breite nur spekuliert werden. Sowohl eine abnehmende Korngröße als auch eine Zunahme der lokalen Gitterverzerrungen bzw. eine Kombination beider Effekte ist im Rahmen des Sauerstoffeinbaumodells möglich, dem widerspricht jedoch der gemessene leichte Abfall des Sauerstoffgehalts. Ebenfalls im Widerspruch zu diesem Modell steht die Abnahme der Halbwertsbreite am oxidischen Ende des Transitionbereichs.

Die im Rahmen der Reflektometriemessungen in Abschnitt 4.1.5. festgestellte Massendichte der ITO-Schichten übersteigt den Wert von  $\text{In}_2\text{O}_3$  um  $0,02 \text{ gcm}^{-3}$  bis  $0,22 \text{ gcm}^{-3}$  bzw. 0,3 % bis 3,1 %, vergleichbare erhöhte Dichtewerte wurden z.B. auch von CRACIUN et al. mittels Reflektometriemessungen bestimmt [cra03]. Das Volumen einer ITO-Einheitszelle ist infolge der strukturellen Gitterdehnung vergrößert, demgegenüber steht eine Kompression durch Druckspannungen. Da diese nicht ausreichend hoch sind, die strukturelle Dehnung zu

kompensieren, verbleibt eine effektiv gegenüber  $\text{In}_2\text{O}_3$  um 0,7 % (im Fall der im Transitionbereich abgeschiedenen Proben) vergrößerte Einheitszelle. Eine größere Dichte muss also durch eine erhöhte Masse begründet sein. Aus einer angenommenen stöchiometrischen Zusammensetzung von 62,5 % Sauerstoff und 38,5 % Metall mit 10 % Zinnanteil folgt eine um 1,7 % erhöhte Masse pro Einheitszelle, womit sich insgesamt eine um etwa 1 % höhere Dichte der ITO-Schichten im Vergleich zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  ergibt. Da die angenommene stöchiometrische Zusammensetzung mit großen Unsicherheiten versehen ist, sind auch noch größere Dichtewerte als realistisch anzunehmen. Der gemessene Dichtezuwachs kann somit in guter Übereinstimmung durch die Massezunahme infolge der Zinndotierung begründet werden.

Aufgrund der hohen Dichtewerte kann davon ausgegangen werden, dass die Schichten "dicht", d.h. ohne Poren und Leerstellen, aufgewachsen sind. Ein häufig beobachtetes Wachstum von dünnen ITO-Schichten mit gegenüber Volumenmaterial deutlich verringerter Dichte [wul99, mer00, cho01] kann damit nicht bestätigt werden.

Es ist bemerkenswert, dass von CRACIUN et al. zur Verbesserung der Fitergebnisse ebenfalls eine zusätzliche Schicht zwischen Glas- bzw. Siliziumsubstrat und ITO-Schicht eingefügt wurde. Deren Dicke schwankt zwischen 0,4 nm und 2,1 nm, die Dichtewerte liegen zwischen den Werten von Glas bzw. Silizium und ITO. Damit weist die von CRACIUN et al. angegebene Zwischenschicht ähnliche Eigenschaften wie die in dieser Arbeit angenommenen Zwischenschicht auf, was auf einen gleichen physikalischen Hintergrund schließen lässt. Dieser konnte mit den vorhandenen Messdaten jedoch nicht aufgeklärt werden.

Über den ganzen Sauerstoffflussbereich werden im Transitionbereich glatte Schichten mit geringer Oberflächenrauigkeit erhalten. Die geringe Zunahme der Rauigkeit in Richtung des metallischen Endes des Transitionbereich wird durch AFM-Aufnahmen an den 500 nm dicken Schichten bestätigt [her04], wobei diese Schichten bedingt durch die höhere Schichtdicke eine allgemein größere Rauigkeit aufweisen. Die erhöhte Oberflächenrauigkeit am metallischen Umschlagpunkt korreliert mit der zunehmenden Korngröße.

Die strukturellen Eigenschaften der Schichten korrelieren mit deren elektrischen und optischen Eigenschaften. Die Abnahme der Gitterkonstanten bzw. Zunahme der Korngröße mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck im Transitionbereich fällt mit einem um mehrere Größenordnungen abnehmenden spezifischen elektrischen Widerstand zusammen, dieser erreicht am metallischen Ende Werte bis zu  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  [her04]. Gleichzeitig nimmt die Absorption in diesem Sauerstoffflussbereich zu. Beide Schichteigenschaften sind mit der Ladungsträgerdichte verknüpft, eine erhöhte Ladungsträgerdichte bedingt einerseits eine verbesserte Leitfähigkeit, andererseits eine



erhöhte Absorption im optischen Bereich [kle05a]. Die Ladungsträgerdichte wiederum steht im Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt der Schichten, bei hohem Sauerstoffgehalt ist eine große Zahl von Zinndonatoren oxidiert und damit elektrisch inaktiv. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der im oxidischen Bereich hergestellten Schichten sind ebenfalls in Übereinstimmung mit diesem Modell, die Schichten weisen einen vergleichsweise hohen elektrischen Widerstand und eine geringe Absorption auf. Zusätzlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schichten hat die Korngröße, bei der Bildung von großen Körnern (Arbeitspunkte nahe am metallischen Umschlagpunkt) ist die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen reduziert. Dieser Effekt allein reicht jedoch nicht aus, die beobachtete starke Zunahme der Leitfähigkeit zu erklären.

Im Ergebnis der Untersuchungen von Transitionbereich und oxidischem Bereich zeigt sich für viele strukturellen Eigenschaften wie Textur, Gitterkonstante und Spannung ein stetiger Übergang am oxidischen Umschlagpunkt. Gleichzeitig ändern sich die strukturellen Schichteigenschaften außerhalb dieses Umschlagbereichs bei Variation des Arbeitspunktes nur geringfügig, es dominieren die grundsätzlichen Unterschiede, die bei Abscheidung in unterschiedlichen Targetbereichen auftreten. Auf die konkreten strukturellen Eigenschaften einer Schicht hat somit weniger die Wahl des Arbeitspunktes innerhalb des Abscheidebereiches Einfluss, sondern vielmehr die Wahl des Abscheidebereiches selbst.

## 5.2. Mechanische Spannungen

### 5.2.1. Kornwechselwirkung

Während der Spannungsmessungen an den im Transitionbereich hergestellten Proben zeigten sich die in Abschnitt 4.1.4. dargestellten nichtlinearen Verläufe der Dehnung über  $\sin^2\Psi$ . Da die stärksten Abweichungen vom linearen Verhalten bei kleinen Kippwinkeln ( $\sin^2\Psi < 0,2$ ) auftreten, ist eine Rückführung auf Spannungsgradienten in der Schicht nicht ohne weiteres möglich, denn infolge von Spannungsgradienten treten deutliche Abweichungen erst bei großen Kippwinkeln auf. Zusätzlich drücken sich Spannungsgradienten in einer Schicht durch Reflexverformungen aus, diese wurden jedoch nicht beobachtet. Einen Erklärungsansatz für die gemessenen nichtlinearen Verläufe bietet stattdessen die elastische Wechselwirkung der Kristallite.

Zur Beschreibung elastisch anisotropen Verhaltens wurden so genannte Kornwechselwirkungsmodelle entwickelt, in denen Annahmen über die Verteilung von Dehnungen und Spannungen für

verschieden orientierte Kristallite getroffen werden. Somit wird die Berechnung von röntgenografischen und mechanischen elastischen Konstanten sowie die quantitative Beschreibung von elastischem Verhalten ermöglicht. Vielfach verwendete Kornwechselwirkungsmodelle sind VOIGT-Modell, REUSS-Modell und NEERFELD-HILL-Modell (siehe Abschnitt 2.3.2.). Diese Kornwechselwirkungsmodelle setzen eine elastische Isotropie der gesamten Probe voraus, bei einer dünnen Schicht ist aufgrund des quasi-zweidimensionalen Aufbaus jedoch eher ein unterschiedliches elastisches Verhalten in der Richtung der Schichtebene bzw. senkrecht dazu anzunehmen.

Von VOOK und WITT wurde ein Kornwechselwirkungsmodell vorgeschlagen, das den quasi-zweidimensionalen Aufbau einer dünnen Schicht berücksichtigt [voo65]. Dieses Modell geht davon aus, dass bei einem rotationssymmetrisch ebenen Spannungszustand die Dehnungskomponenten parallel zur Schichtebene für alle Kristallite gleich sind und dass die Spannungskomponenten senkrecht zur Schichtebene für alle Kristallite gleich Null sind. Unter dem Einfluss einer Spannung parallel zur Schicht stellen sich die Dehnungen der Kristallite senkrecht zur Schichtebene entsprechend ihrer kristallografischen Orientierung ein (Abb. 5.4). Besonders anschaulich ist dieses Modell im Fall einer dünnen Schicht mit kolumnarer Körnerstruktur: parallel zur Schicht unterliegen die Körner einer starken Wechselwirkung, während sie sich in der dazu senkrechten Richtung vergleichsweise frei verformen können.

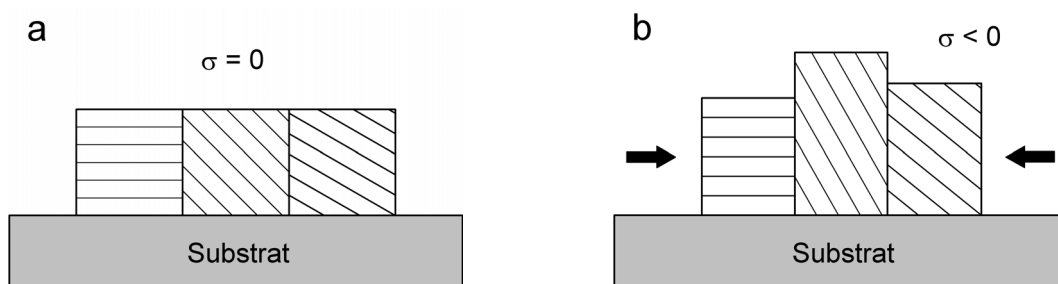


Abb. 5.4: Dehnung der Kristallite einer dünnen Schicht nach dem VOOK-WITT-Modell: spannungsfreier Zustand (a) und Einwirkung einer Druckspannung (b); die Schraffur symbolisiert die Lage der Netzebenen

Die gemessenen Verläufe der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  spiegeln einige Aspekte wieder, die sich aus dem VOOK-WITT-Modell ergeben. In der Messrichtung senkrecht zur Schichtebene ( $\sin^2\Psi = 0$ ) ist eine starke Abhängigkeit der Dehnung von der betrachteten kristallografischen Richtung zu beobachten, in Richtungen nahezu parallel zur Schichtebene werden die Unterschiede der Dehnung für

verschiedene kristallografische Richtungen vernachlässigbar. Von VAN LEEUWEN et al. wurde gezeigt [lee99], dass sich als Konsequenz des VOOK-WITT-Modells eng begrenzte Bereiche ergeben, in denen sich eine Vielzahl von Verläufen schneidet. Solche Schnittbereiche wurden bei  $\sin^2\Psi = 0,20$  und  $\sin^2\Psi = 0,61$  vorgefunden. Weiterhin ist eine annähernd stetige Abhängigkeit der Netzebenenendehnung vom Orientierungsparameter  $3\Gamma$  festzustellen, wie sie in Folge eines elastisch anisotropen Verhaltens auftritt.

Bei Kenntnis der richtungsabhängigen elastischen Konstanten kann das elastische Verhalten einer dünnen Schicht unter den Annahmen des VOOK-WITT-Modells theoretisch beschrieben werden. Im Rahmen eines Vergleichs zwischen berechneten und gemessenen  $\sin^2\Psi$ -Verläufen ist dann eine Überprüfung des Modells am konkreten Beispiel möglich. Im Rahmen dieser Arbeit musste darauf verzichtet werden, da die elastischen Konstanten von ITO nur mit unzureichender Genauigkeit zur Verfügung stehen.

### 5.2.2. Intrinsische Spannungen

Im Rahmen der Spannungsmessungen wurden in allen Schichten Druckspannungen einer Größe von einigen 100 MPa nachgewiesen (siehe Abschnitt 4.1.4. und 4.2.2.). Von verschiedenen Autoren wird über Schichtspannungen der gleichen Größe bei der Abscheidung von ITO mittels Sputterverfahren berichtet [cho01, sas03, vin95].

Die mechanischen Spannungen lassen sich in zwei Anteile untergliedern:

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_{in} \quad (49)$$

Der Term  $\sigma_{th}$  repräsentiert die thermischen Spannungen. Eine dünne Schicht wird bei einer Temperatur  $T_D$  abgeschieden, die in der Regel deutlich über der Zimmertemperatur  $T_Z$  liegt. Kühlt sich der Substrat-Schicht-Verbund von  $T_D$  auf  $T_Z$  ab, so kommt es aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und aufgedampfter Schicht zu einer thermischen Spannung in der Schicht. Unter der Annahme, dass die Schicht eine wesentlich geringere Dicke als das Substrat hat und fest auf diesem haftet, kann die thermische Spannung näherungsweise berechnet werden [oet95]:

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_F - \alpha_S) (T_D - T_Z) \quad (50)$$

Neben den elastischen Konstanten der Schicht  $E$  und  $\nu$  geht in die Gleichung die Differenz der

---

thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat sowie Differenz zwischen Abscheidetemperatur und Zimmertemperatur ein.

Der zweite Term  $\sigma_{in}$  enthält die intrinsischen Spannungen, die herstellungsbedingt in dünnen Schichten entstehen. Bei der Schichtabscheidung mittels Sputterverfahren sind intrinsische Spannungen durch den Beschuss der wachsenden Schicht mit hochenergetischen Teilchen bedingt [heu89], dieser Prozess ist als “atomic peening”-Effekt bekannt. Zum Beschuss tragen die Teilchen des schichtbildenden Materials bei, welche die Schicht mit einer Energie von einigen eV [ker01] erreichen und auf diese aufschlagen. Zusätzlich ist die Schicht einem ständigen Bombardement durch Teilchen des Sputtergases ausgesetzt. Ein Teil der zur Kathode (Target) beschleunigten Ionen wird an dieser neutralisiert und zurückgestreut, diese reflektierten Teilchen bombardieren die Schicht mit einer Energie der Größenordnung von einigen 10 eV. Der Teilchenbeschuss führt zu einer Versetzung der Atome in der wachsenden Schicht, infolge der erhöhten Energie können die Atome auch Plätze einnehmen, die für sie im thermischen Gleichgewicht zu eng wären. Nach der Relaxation der Schicht drückt sich dies in einer erhöhten Schichtdichte und einer Druckspannung in der Schicht aus.

WINDISCHMANN hat festgestellt, dass die intrinsische Spannung in einer Schicht proportional zum Strom  $j$  der einfallenden Teilchen und zur Quadratwurzel der Teilchenenergie, also dem Teilchenimpuls, ist [win87]. Zusätzlich existiert eine Abhängigkeit von den Materialkenngrößen Elastizitätsmodul  $E_F$ , Poissonzahl  $\nu$ , mittlere Atommasse  $M_F$  und Dichte  $\rho_F$  der Targetschicht:

$$\sigma_{in} \sim j \sqrt{E} \cdot \frac{E_F M_F}{(1-\nu) \rho_F} \quad (51)$$

Zur Quantifizierung der einzelnen Spannungsanteile wurden die thermischen Spannungen in den ITO-Schichten nach Gl. (50) berechnet. Die Abscheidetemperatur entspricht anfangs der Umgebungstemperatur (etwa 25 °C) und steigt während der Beschichtung bis auf über 100 °C an. Für die Rechnung wurde von einer mittleren Temperatur von 80 °C ausgegangen. Unter der Verwendung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für ITO [kim99] und  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für Glas und Silizium ergeben sich thermische Spannungen von etwa 45 MPa bei der Abscheidung auf Siliziumsubstraten und thermische Spannungen von 0 MPa auf Glassubstraten ohne Berücksichtigung des Temperaturanstiegs. Die thermischen Spannungen sind Zugspannungen, wirken also den intrinsischen (Druck-) Spannungen entgegen. Es ist erkennbar, dass die thermische Spannung auf Glas nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur Gesamtspannung liefert und auch auf Silizium die intrinsische Spannung die dominierende Komponente ist.

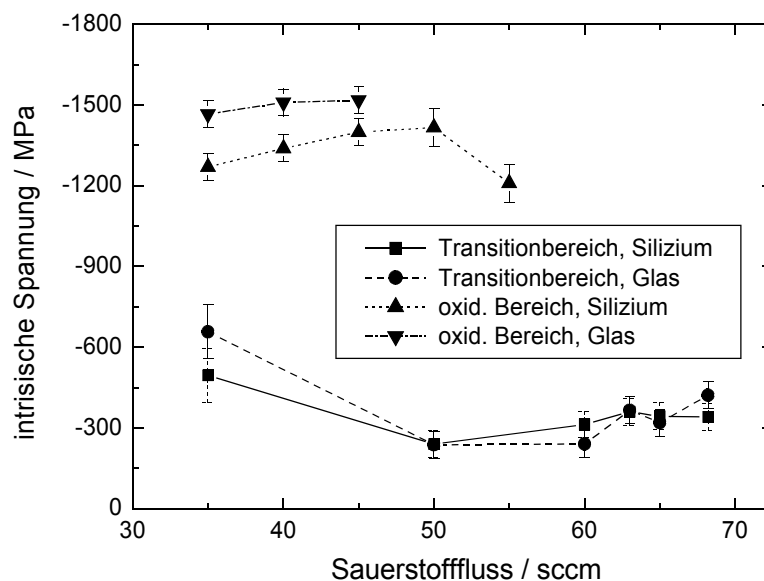


Abb. 5.5: Vergleich der intrinsischen Spannungen bei der Schichtabscheidung im Transitionbereich und im oxidischen Bereich auf Glas- und Siliziumsubstraten

Vergleicht man die um den thermischen Anteil korrigierten Spannungswerte (Abb. 5.5), so sind die Spannungen der Schichten auf Glas- und Siliziumsubstraten im Transitionbereich von der gleichen Größe. Eine Ausnahme bilden die nahe am oxidischen Umschlagpunkt hergestellten Proben, bei diesen ist genau wie bei den im oxidischen Bereich hergestellten Proben ein deutlicher Unterschied der intrinsischen Spannungen festzustellen. Eine mögliche Erklärung für die Spannungsdifferenzen auf Glas- und Siliziumsubstraten liegt in der inhomogenen Abscheidecharakteristik der Sputterquellen (Abschnitt 4.4). Da die Beschichtung von Glas- und Siliziumsubstraten auf nichtidentischen Punkten der Substratfläche erfolgte, ist mit Unterschieden in den Spannungswerten beider Schichtserien zu rechnen. Da diese Unterschiede jedoch nur einige 10 MPa betragen sollten, ist davon auszugehen, dass noch weitere Größen Einfluss auf die Schichtspannung haben.

Die im Transitionbereich und im oxidischen Bereich hergestellten ITO-Schichten unterscheiden sich wesentlich durch ihre unterschiedlichen Schichtspannungen. Diese Unterschiede sind im Rahmen des Teilchenbeschussmodells auf die unterschiedliche Abscheiderate im Transition- und im oxidischen Bereich und die daraus resultierende unterschiedliche Stärke des Teilchenbeschusses zurückführbar. Im oxidischen Bereich ist die Sputterrate gering, der Teilchenstrom  $j$  enthält nur einen relativ geringen Anteil an schichtbildenden Teilchen. Die Schicht wächst langsam und unter einem ständigen Bombardement durch Sputtergasteilchen. Mit dem Übergang in den

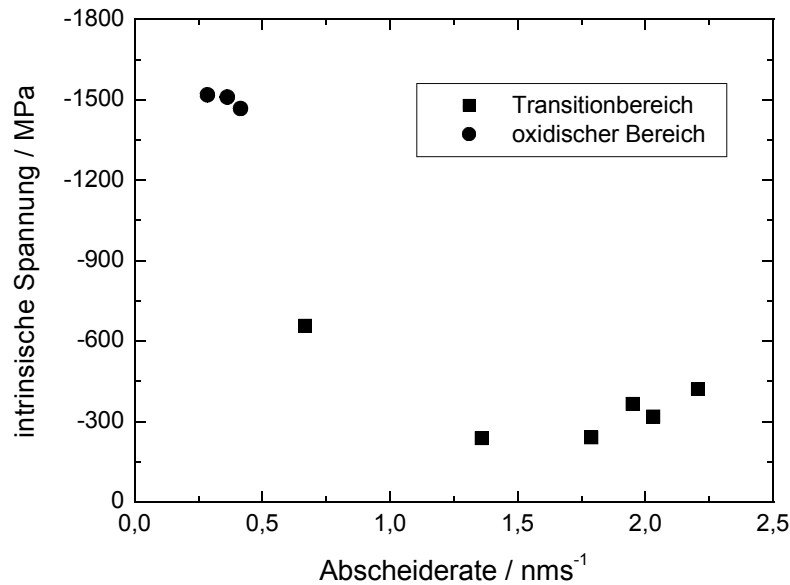


Abb. 5.6: Zusammenhang zwischen Abscheiderate und intrinsischer Spannung für die auf Glassubstraten abgeschiedenen Schichten

Transitionbereich nimmt die Sputterrate und damit der Anteil der schichtbildenden Teilchen am gesamten Teilchenstrom zu, die Schicht wächst schneller, wobei die Beschussrate durch Sputtergasteilchen näherungsweise unverändert bleibt. In der schnell wachsenden Schicht können nur wenige Atome subplantiert werden und die Spannungen fallen geringer aus.

Ein zusätzlicher die Entstehung hoher Spannungen fördernder Punkt ist die Teilchenenergie unter den Bedingungen des oxidischen Bereichs. Die kinetische Energie der vom Target abgesputterten Teilchen entspricht im Mittel etwa der Hälfte der Oberflächenbindungsenergie [ker01]. Da die Oberflächenbindungsenergie des oxidierten Targets höher ist als die des metallischen Targets, folgt für die Abscheidung im oxidischen Bereich ein erhöhter Energieeintrag durch die schichtbildenden Teilchen. Unterschiedliche energetische Verhältnisse ergeben sich auch im Bombardement der Sputtergasteilchen. Von SASABAYASHI et al. wurde gezeigt, dass die Energie der Sauerstoffteilchen die Energie der Argonteilchen nach Durchlaufen der Entfernung von der Kathode zur Schicht um einen Faktor 4 übersteigt. Infolgedessen ist in einer sauerstoffreichen Sputteratmosphäre mit einem höheren Energieeintrag durch auftreffende Sputtergasteilchen zu rechnen.

Zum metallischen Umschlagpunkt des Transitionbereichs hin nehmen die Schichtspannungen wieder zu. Dieser Anstieg tritt trotz eines sinkenden Sauerstoffpartialdrucks bzw. einer steigenden Abscheiderate ein, so dass eine Zurückführung auf eine erhöhte Beschussdauer nicht möglich ist.

Die Zunahme der Spannungen korreliert jedoch mit der Änderung der Schichttextur. Im gleichen Sauerstoffflussbereich deutet sich insbesondere bei den Schichten auf Siliziumsubstraten eine Texturänderung an. Da die Texturentwicklung genau wie die Schichtspannung durch Energieeintrag auftreffender Teilchen gesteuert wird, ist von einer Änderung der energetischen Verhältnisse des Herstellungsprozesses zum metallischen Umschlagpunkt des Transitionbereichs hin auszugehen.

Zusammenfassend kann als Ergebnis der röntgenografischen Spannungsmessungen ausgesagt werden, dass mit der Abscheidung im Transitionbereich geringere Schichtspannungen als im oxidischen Bereich erreicht werden, die im Hinblick auf eine gute Substrathaftung günstigen Werte ergeben sich im mittleren Sauerstoffflussbereich. Dass die Schichtspannungen bei der Herstellung im oxidischen Bereich für eine adäquate Substrathaftung zu hoch sind, wird durch das Ablösen der Schichten von den Glassubstraten bestätigt.

### **5.3. Abscheidungshomogenität**

Für eine industrielle Umsetzung des untersuchten Sputterprozesses ist es von entscheidender Bedeutung, über eine möglichst große Substratfläche Homogenität in wichtigen Schichteigenschaften wie Leitfähigkeit, Transparenz und Substrathaftung zu erreichen. Diese Parameter einer ITO-Schicht sind genau wie deren mikrostrukturelle Eigenschaften mit den Prozessparametern verknüpft, deshalb sind durch eine Untersuchung der Flächencharakteristik der Schichteigenschaften Rückschlüsse auf die räumliche Homogenität des Abscheidungsprozesses möglich.

Im Vergleich der in Abschnitt 4.3. dargelegten Ergebnisse der Untersuchung von statisch und dynamisch abgeschiedenen Schichten zeigen sich die Vorteile der dynamischen Beschichtung eindrucksvoll. Bei einer rein statischen Beschichtung treten deutliche Differenzen in Textur, Gitterkonstante und Schichtspannung innerhalb der Gesamtsubstratfläche auf, dagegen wird bei einer dynamischen Beschichtung eine annähernde Homogenität sowohl in der Textur als auch in der Gitterkonstante über die gesamte Substratfläche erreicht. Lediglich in den Schichtspannungen treten bei dynamischer Beschichtung nennenswerte Differenzen innerhalb der Gesamtfläche auf, diese fallen jedoch geringer als bei statischer Beschichtung aus. Zusätzlich werden mit einer dynamischen Beschichtung moderatere Spannungswerte erreicht.

Die Homogenitätsunterschiede der Spannungen bei dynamischer und statischer Beschichtung sind

einerseits eine Folge des "Mittelungseffekts" infolge der Bewegung vor den Quellen, andererseits durch eine teilweise Relaxation der Schichten bedingt, die den Punkten Substratbewegung eintritt, wo die Schichten keinem oder nur geringem Teilchenbeschuss ausgesetzt sind. Solche Punkte sind zum Beispiel die Umkehrpunkte der Pendelbewegung.

Neben den strukturellen Eigenschaften und der Schichtspannung zeigen auch die optischen und elektrischen Eigenschaften kein konstantes Verhalten über die gesamte beschichtbare Fläche [kle05b]. Bei einer rein statischen Beschichtung ist der Transmissionsgrad in den Positionen 4 (Quelle 1) bzw. 2 (Quelle 2) am geringsten, in den diagonal entgegengesetzten Positionen am höchsten. Ähnliche Unterschiede sind im spezifischen Widerstand der Proben feststellbar. Die Schichten in den mittleren Positionen weisen den geringsten Widerstand auf, auf einigen Randpositionen ist der Widerstand um bis zu eine Größenordnung höher. Es bestätigt sich der bereits in Abschnitt 5.1.2. geschilderte Zusammenhang, dass ein geringer Widerstand mit einer geringen Gitterkonstanten zusammenfällt. Zusätzlich ist ein Zusammenhang zwischen Widerstand und Schichtspannung zu verzeichnen: Schichten mit hohem Widerstand unterliegen auch hohen Spannungen, was die im Vergleich von oxidischem und Transitionbereich vorgefundenen Verhältnisse bestätigt. Die dynamisch abgeschiedenen Schichten dagegen sind optisch weitgehend homogen, im Widerstand zeigen sich leichte Schwankungen um einen Faktor 2, wobei ein geringer Widerstand wiederum mit geringer Schichtspannung zusammenfällt.

Die Flächeninhomogenität der Schichteigenschaften lässt darauf schließen, dass in der Sputterkammer kleine räumliche Differenzen der Herstellungsparameter auftreten, diese aber einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Schichteigenschaften haben. Da sowohl Textur als auch Spannung der Schichten durch Teilchenbeschuss gesteuert werden, sind räumliche Unterschiede in Teilchenstrom und/oder Teilchenenergie nahe liegend. Derartige Unterschiede sind z.B. durch eine ungleichmäßige Verteilung des Reaktivgases Sauerstoff innerhalb der Sputterkammer möglich, diese hätte direkten Einfluss auf die Schichtstöchiometrie und damit z.B. Gitterkonstante und Widerstand, indirekt aber auch auf die Energie der auf die Schicht aufschlagenden Teilchen, was unterschiedliche Spannungen und in bestimmtem Maße unterschiedliche Texturkomponenten bewirkt. Letztendlich sind die Ursachen für eine inhomogene Abscheidung jedoch schwer zu quantifizieren, so dass auf diesem Gebiet noch weitere Arbeit nötig ist, um konkrete Rückschlüsse auf die Prozesscharakteristik beider Quellen ziehen zu können.



## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden dünne Indium-Zinn-Oxid-Schichten mit den Methoden der Röntgendiffraktometrie und Röntgenreflektometrie charakterisiert. Ziel der Arbeit war die Analyse von Zusammenhängen zwischen Herstellung der mittels reaktivem Magnetronspütern abgeschiedenen Schichten und deren strukturellen Eigenschaften. Das Hauptaugenmerk lag dabei in einem Vergleich der Schichteigenschaften bei der Abscheidung im Transitionbereich und im oxidischen Bereich des metallischen Legierungstargets. Ein weiterer grundlegender Aspekt war die röntgenografische Bestimmung der in den Schichten auftretenden mechanischen Spannungen mit der  $\sin^2\Psi$ -Methode. Die wichtigsten Beobachtungen und Ergebnisse der Messungen sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Wahl des Targetmodus erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen dünnen Schichten hat. Einen weniger ausgeprägten, aber dennoch nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat die Wahl des Arbeitspunktes innerhalb des Targetmodus.

Bei der Schichtabscheidung im Transitionbereich werden polykristalline Schichten ohne signifikant ausgeprägte Vorzugsorientierung erhalten, es tritt lediglich eine schwache, zum metallischen Umschlagpunkt leicht zunehmende (211)-Texturkomponente auf. Innerhalb der Schichtebene sind die Kristallorientierungen statistisch verteilt. Die von Schichtspannungen bereinigte Gitterkonstante wurde zu  $10,15 \text{ \AA}$  bis  $10,20 \text{ \AA}$  bestimmt, mit abnehmender Tendenz bei steigendem Sauerstofffluss. Im oxidischen Bereich hergestellte Schichten sind dagegen in (222)-Richtung fasertexturiert, die Gitterkonstante nimmt Werte um  $10,20 \text{ \AA}$  an. Beide Eigenschaften ändern sich mit Variation des Sauerstoffpartialdrucks nur unwesentlich.

Mit Hilfe des LANGFORD-Verfahrens konnten für die im Transitionbereich hergestellten Proben Werte für Korngröße und relative Netzebenenschwankung bestimmt werden. Diese beiden strukturellen Größen zeigen kein einheitliches Verhalten bezüglich des Herstellungsparameters Sauerstofffluss: die mittlere Korngröße nimmt bei Erhöhung des Sauerstoffflusses zu, dagegen weisen die Mikrospannungen einen Maximalwert bei einem mittlerem Sauerstoffflusswert auf.

Alle untersuchten Schichten unterliegen mechanischen Druckspannungen von einigen 100 MPa. Die Spannungen sind bei der Abscheidung im Transitionbereich moderater ausgeprägt als bei der Abscheidung im oxidischen Bereich, am metallischen Umschlagpunkt ist eine leichte Zunahme der Spannung zu verzeichnen. Thermische Spannungen liefern nur einen vernachlässigbaren Anteil zu den Schichtspannungen, die dominierende Komponente bilden die durch Teilchenbombardement

hervorgerufenen intrinsischen Spannungen. Die Unterschiede der intrinsischen Spannungen bei der Abscheidung im Transitionbereich und im oxidischen Bereich können mit den unterschiedlichen Abscheideraten in den beiden Targetmodi und den daraus resultierenden Unterschieden im effektiven Teilchenbeschuss erklärt werden.

Bei der Auftragung der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  wurden nichtlineare Verläufe vorgefunden, welche auf die elastische Wechselwirkung der Kristallite zurückgeführt werden können. Aus dem Kornwechselwirkungsmodell nach VOOK und WITT ergibt sich eine Reihe von Aspekten, die in den gemessenen Verläufen widergespiegelt wird, wenn auch ein Nachweis der elastischen Kornwechselwirkung nach VOOK und WITT durch eine theoretische Modellierung der “ $\sin^2\Psi$ -Verläufe” und einen Vergleich mit den Messdaten nicht möglich war. Dies bleibt, die Kenntnis der richtungsabhängigen röntgenografischen Konstanten vorausgesetzt, eine lohnende Aufgabe für zukünftige Untersuchungen.

Mittels Röntgenreflektometriemessungen wurde die Dichte der im Transitionbereich aufgedampften ITO-Schichten bestimmt. Die Schichten weisen gegenüber undotiertem  $\text{In}_2\text{O}_3$  eine leicht erhöhte Dichte auf, die durch den Massenzuwachs im Rahmen der Zinndotierung bedingt ist. Ein poröses Wachstum der ITO-Schichten konnte somit nicht nachgewiesen werden.

Die vorgefundenen mikrostrukturellen Eigenschaften der Schichten korrelieren mit deren optischen und elektrischen Eigenschaften und lassen sich übereinstimmend mit der Einlagerung zusätzlichen Sauerstoffs erklären.

Zusätzliche Untersuchungen wurden zur Schichthomogenität über die Gesamtsubstratfläche bei statischer und dynamischer Beschichtung durchgeführt. Mit einer dynamischen Beschichtung wird gegenüber einer statischen Beschichtung eine annähernde Homogenität der Schichtstruktur über eine große Fläche erzielt, bei den Schichtspannungen sind deutliche Unterschiede in Abhängigkeit vom beschichteten Punkt zu verzeichnen.

Für weitere Messungen an den ITO-Schichten bietet sich insbesondere eine Fortführung der Profilanalyse und Erweiterung auf Proben im oxidischen Bereich an, wobei in diesem Fall aufgrund der asymmetrischen Reflexform andere, z.B. auf Fouriertransformation beruhende, Verfahren zum Einsatz kommen müssen. Im Hinblick auf die Schichtstöchiometrie und den Einbau von zusätzlichem Sauerstoff vielversprechend sind auch Rietveldverfeinerungen der gemessenen Beugungsdiagramme, mit denen sich Informationen zum Sauerstoffgehalt der Proben und zur Gitterstruktur gewinnen lassen. Solche zusätzlichen Informationen würden wiederum neue Blickwinkel auf die vorhandenen Ergebnisse ermöglichen.

---

## Literaturverzeichnis

- [bha96] D. Bhattacharya, M. J. Carter, *Thin Solid Films*, Vol. 288 (1996), p. 176
- [cho01] S. K. Choi, J. I. Lee, *J. Vac. Sci. Tech. A*, Vol. 19 (2001), No. 5, p. 2043
- [cra03] V. Craciun, D. Craciun, X. Wang, T. J. Anderson, R. K. Singh, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 5 (2003), No. 2, p. 401
- [dek82] R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, Vol. 312 (1982), p. 1
- [ell01] K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß, H. Rossner, *HASYLAB Jahresbericht 2000*
- [fra82] G. Frank, H. Köstlin, *Appl. Phys. A: Solids Surf.*, Vol. 27 (1982), p. 197
- [gon01] G. Gonzalez, J. Cohen, J. Hwang, T. Mason, J. Hodges, J. Jorgensen, *J. Appl. Phys.*, Vol. 89 (2001), No. 5, p. 2550
- [hal66] N.C. Halder, C.N. J. Wagner, *Acta Cryst.*, Vol. 20 (1966), p. 312
- [hau97] V. Hauk, "Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods", Elsevier, 1997
- [her04] M. Herrmann, Diplomarbeit (2004)
- [heu89] F. M. d'Heurle, J. M. E. Harper, *Thin Solid Films*, Vol. 171 (1989), p. 81
- [hil52] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, Vol. 65 (1952), p. 349
- [jun03] Y. S. Jung, S. S. Lee, *J. Cryst. Growth*, Vol. 259 (2003), p. 343
- [kam95] M. Kamei, Y. Shigesato, S. Takaki, *Thin Solid Films*, Vol. 259 (1995), p. 38
- [ker01] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, R. Hippler, *Vacuum*, Vol. 63 (2001), p. 385
- [kim99] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattousi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79 (1999), p. 284
- [kle04] R. Kleinhempel, persönliche Korrespondenz
- [kle05a] R. Kleinhempel, G. Kaune, M. Herrmann, H. Kupfer, W. Hoyer, F. Richter, Beitrag zur 13. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz 2005, zur Veröffentlichung in *Mic. Acta* eingereicht
- [kle05b] R. Kleinhempel, persönliche Korrespondenz
- [klu74] H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", Wiley, 1974

- 
- [kös75] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, *Phys. Status Solidi A*, Vol. 29 (1975), p. 87
- [kuz94] R. Kuzel jr., R. Cerny, V. Valvoda, M. Blomberg, M. Merisalo, *Thin Solid Films* Vol. 247 (1994), p. 64
- [lan08] J. I. Langford in: S. Block und C. R. Hubbard (Hrsg.) “Accuracy in Powder Diffraction”, NBS Special Publication No. 567, 1980
- [lee99] M. van Leeuwen, J. D. Kamminga, E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.*, Vol. 86 (1999), No. 4, p. 1904
- [mac61] E. Macherauch, S. Müller, *Zeitschrift für angewandte Physik*, Bd. 13 (1961), Seite 305
- [men97] L. Meng, M.P. dos Santos, *Thin Solid Films*, Vol. 303 (1997), p. 151
- [mer00] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl, D. Barthel, *J. Appl. Phys.*, Vol. 88 (2000), No. 5, p. 2437
- [mer01] D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre, M. Sulkowski, *Thin Solid Films*, Vol. 392 (2001), p. 91
- [nad98] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, T. Roisnel, *J. Solid State Chem.*, Vol. 135 (1998), p. 140
- [nee42] H. Neerfeld, *Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg.*, Band 24 (1942), Seite 61
- [nev96] D. G. Neerincx, T. J. Vink, *Thin Solid Films*, Vol. 278 (1996), p. 12
- [oet95] H. Oettel, R. Wiedemann, *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 76-77 (1995), p. 265
- [par54] L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, Vol.95 (1954), No. 2. p. 359
- [pdf97] International Centre for Diffraction Data, JCPDS Data File, 1997
- [qua98] M. Quaas, C. Eggs, H. Wulff, *Thin Solid Films*, Vol. 332 (1998), p. 277
- [reu29] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, Bd. 9 (1929), Seite 49
- [sas03] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, Vol. 445 (2003), p. 219
- [sub65] E. C. Subbarao, P. H. Sutter, J. Hrizo, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (1965), p. 443
- [tah98] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, Vol. 83 (1998), No. 5, p. 2631
- [tol99] M. Tolan, “X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films”, Springer, 1999
- [vin95] T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, J. E. A. M. van den Meerakker, *Thin Solid Films*, Vol. 266 (1995), p. 145
- [voi10] W. Voigt, “Lehrbuch der Kristallphysik”, Teubner, 1910
- [voo65] R. W. Vook, F. Witt, *J. Appl. Phys.*, Vol. 36 (1965), No. 7, p. 2169
-

- 
- [war50] B. E. Warren, B. L. Averbach, J. Appl. Phys., Vol. 21 (1950), p. 595
- [wih53] G. K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metallurgica, Vol.1 (1953), p. 22
- [wil44] A. J. C. Wilson, A. R. Stokes, Proc. Phys. Soc. Lond., Vol. 56 (1944), p. 174
- [wil65] A. J. C. Wilson, "Röntgenstrahlpulverdiffraktometrie", Philips Technische Bibliothek, 1965
- [win87] H. Windischmann, J. Appl. Phys., Vol. 62 (1987), No. 5, p. 1800
- [wit01] T. Wittkowski, J. Jorzick, H. Seitz, B. Schröder, K. Jung, B. Hillebrands, Thin Solid Films, Vol. 398-399 (2001), p.465
- [wul99] H. Wulff, M. Quaas, H. Steffen, Thin Solid Films, Vol. 355-356 (1999), p. 395

---

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Zur Herleitung der LAUESchen Gleichungen, Seite 8
- Abbildung 2.2: Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls, Seite 10
- Abbildung 2.3: Goniometer mit BRAGG-BRENTANO-Fokussierung, Seite 13
- Abbildung 2.4: Dehnungen im Labor- und Probenkoordinatensystem, Seite 16
- Abbildung 2.5: Gemessene Reflektivität einer 24 nm dicken Nickelschicht, Seite 24
- Abbildung 2.6: Einheitszelle eines  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalls, Seite 27
- Abbildung 3.1: Hysteresekurve des Sauerstoffpartialdrucks beim reaktiven Sputterprozess, Seite 30
- Abbildung 3.2: Gemessener Zusammenhang zwischen Sauerstofffluss und Sauerstoffpartialdruck, Seite 34
- Abbildung 3.3: Prinzipskizze Anordnung der Einzelsubstrate auf der Substratplatte, Seite 35
- Abbildung 3.4: Verlauf der Gitterkonstante von unverspanntem  $\text{LaB}_6$ -Pulver über  $\sin^2\Psi$  am Diffraktometer an der Beamline G3, Seite 38
- Abbildung 3.5: Korrekturfunktionen für den GAUSS- und LORENTZ-Anteil der apparativen Verbreiterung, Seite 39
- Abbildung 3.6: Wirkungsweise der für die Reflektometriemessungen verwendeten Messerblende, Seite 39
- Abbildung 4.1: Beugungsdiagramme der im Transitionsbereich mit variiertem Sauerstofffluss abgeschiedenen ITO-Schichten, Seite 42
- Abbildung 4.2: Gitterkonstante und mittlere Halbwertsbreite als Funktion des Sauerstoffflusses, Seite 41
- Abbildung 4.3: HARRIS-Texturindizes verschiedener kristallografischer Orientierungen in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, Seite 44
- Abbildung 4.4: Maximalintensität fünf ausgewählter Reflexe über dem Winkel der Verkipfung der Probennormalen zur Messrichtung, Seite 45
- Abbildung 4.5: Änderung des Verhältnisses von GAUSS- und LORENTZ-Anteils zur Reflexform als Profilparameter  $\alpha$  über dem Sauerstofffluss aufgetragen, Seite 46
- Abbildung 4.6: Integrale Breite des GAUSS- und LORENTZ-Anteils am Reflexprofil als Funktion des Sauerstoffflusses, Seite 47

- 
- Abbildung 4.7: Mittlere Korngröße und mittlere relative Netzebenenschwankung in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, Seite 48
- Abbildung 4.8: Gemessener Verlauf der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  für einige ausgewählte kristallographische Richtungen, Seite 49
- Abbildung 4.9: Schichtspannung in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, Seite 51
- Abbildung 4.10: Verlauf des Werts der unverspannten Gitterkonstanten über dem Sauerstofffluss, Seite 52
- Abbildung 4.11: Messwerte und Modellkurve der bei 55 sccm Sauerstofffluss hergestellten Probe, Seite 53
- Abbildung 4.12: Dispersionsterm des Brechungsindex der ITO-Schicht und der Zwischenschicht über dem Sauerstofffluss, Seite 55
- Abbildung 4.13: Rauigkeiten von ITO-Schicht, Zwischenschicht und Glassubstrat, Seite 56
- Abbildung 4.14: Beugungsdiagramme der im oxidischen Bereich mit variiertem Sauerstofffluss abgeschiedenen ITO-Schichten, Seite 57
- Abbildung 4.15: Gitterkonstante und Halbwertsbreite des (222)-Reflexes als Funktion des Sauerstoffflusses, Seite 58
- Abbildung 4.16: Gemessener Verlauf der Dehnung über  $\sin^2\Psi$  für die (222)-Richtung der bei  $F(\text{O}_2) = 40$  sccm hergestellten Probe, Seite 59
- Abbildung 4.17: Schichtspannungen bei der Abscheidung im Transition- und im oxidischen Bereich auf Siliziumsubstraten bei variiertem Sauerstofffluss, Seite 61
- Abbildung 4.18: Beugungsdiagramme der statisch vor Quelle 1 abgeschiedenen Schichten, Seite 63
- Abbildung 4.19: Beugungsdiagramme der statisch vor Quelle 2 abgeschiedenen Schichten, Seite 63
- Abbildung 4.20: Beugungsdiagramme der dynamisch abgeschiedenen Schichten, Seite 64
- Abbildung 5.1: Textur bei einer Schichtdicke von 110 nm und 460 nm, Seite 67
- Abbildung 5.2: Zusammenhang zwischen unverspannter Gitterkonstante und Sauerstoffpartialdruck, Seite 69
- Abbildung 5.3: Ergebnisse der ERDA-Messungen, Seite 70
- Abbildung 5.4: Dehnung der Kristallite einer dünnen Schicht nach dem  $V_{\text{OOK}}\text{-WITT}$ -Modell, Seite 74
-

- 
- Abbildung 5.5: Vergleich der intrinsischen Spannungen bei der Schichtabscheidung im Transitionbereich und im oxidischen Bereich auf Glas- und Siliziumsubstraten, Seite 77
- Abbildung 5.6: Zusammenhang zwischen Abscheiderate und Spannungen für die auf Glassubstraten abgeschiedenen Schichten, Seite 78

## **Tabellenverzeichnis**

- Tabelle 3.1: Sauerstoffflusswerte und Schichtdicken der im Transitionbereich hergestellten Proben, Seite 33
- Tabelle 3.2: Sauerstoffflusswerte und Schichtdicken der im oxidischen Bereich hergestellten Proben, Seite 34
- Tabelle 4.1: Vergleich der mittels Profilometer bestimmten Schichtdicke mit den Werten der ITO- und der Zwischenschichtdicke aus den Reflektometriemessungen, Seite 54
- Tabelle 4.2: Schichtspannungen und Werte der unverspannten Gitterkonstanten für die im oxidischen Bereich hergestellten Proben, Seite 60
- Tabelle 4.3: Werte der unverspannten Gitterkonstanten für die statisch vor Quelle 1 bzw. Quelle 2 und die dynamisch abgeschiedenen Schichten, Seite 65
- Tabelle 4.4: Schichtspannungen bei statischer Beschichtung vor Quelle 1 bzw. Quelle 2 und dynamischer Beschichtung, Seite 66



---

## **Erklärung zur selbständigen Anfertigung der Arbeit**

Ich, Gunar Kaune, versichere hiermit, die vorliegende Diplomarbeit “Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid-Dünnschichten” selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt zu haben.

Chemnitz, den 26.9.2005