

Bachelorarbeit aus der Technischen Physik

Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten für die Anwendung in der Magnetfeldsensorik

Verfasser: Tim Hofmann
Veröffentlichung: März 2019

Technische Universität Ilmenau

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Fachgebiet Technische Physik I



Verantwortlicher Hochschullehrer: Prof. Dr. Stefan Krischok
Verantwortliche wissenschaftliche Mitarbeiterin: Dr.-Ing. Katja Tonisch

URN: urn:nbn:de:gbv:ilm1-2019200209
DOI: 10.22032/dbt.38304

Kurzfassung

In dieser Bachelorarbeit erfolgt eine grundlegende Charakterisierung gesputterter $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten, welche als vielversprechendes piezoelektrisches Material für die Anwendung in der Magnetfeldsensorik im Bereich mikroelektromechanischer Systeme gelten. Durch die Einbindung eines bestimmten Anteils x an Scandium in die hexagonale Struktur des AlN erfolgt eine Änderung des Bindungscharakters im Materialsystem. Aus der so ansteigenden Fähigkeit der Polarisation in der Gitterstruktur resultiert ein starker piezoelektrischer Effekt, der zusammen mit einem magnetostriktiven Material als Magnetfeldsensor fungieren soll. Eine Reihe ausgewählter $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben wird mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie auf ihre genaue Zusammensetzung, besonders auf den Scandiumgehalt x , untersucht. Anschließend wird in Abhängigkeit von x die Gitterkonstante c der hexagonalen Struktur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelt.

Zudem erfolgt eine optische Charakterisierung des Materials in Form der Raman- und Infrarotspektroskopie, um einen genauen Überblick der Änderung der Schwingungsbanden in $Sc_xAl_{1-x}N$ in Abhängigkeit von x zu gewinnen.

Zusätzlich können anhand der gewonnenen Daten Aussagen über die kristalline Qualität der Struktur getroffen werden. Zuletzt werden die gefundenen Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden miteinander korreliert und verglichen.

Das weiterführende Ziel im Anschluss an diese Arbeit ist die genaue Quantifizierung der piezoelektrischen Reaktion von $Sc_xAl_{1-x}N$ in mikroelektromechanischen Sensoren. Als Grundlage hierfür und für ein genaueres Verständnis des Materialsystems $Sc_xAl_{1-x}N$ wurde diese Bachelorarbeit angefertigt.

Abstract

This bachelor thesis deals with the characterization of sputtered $Sc_xAl_{1-x}N$ -layers, which promise a high piezoelectric response for implementation in microelectromechanical systems for measuring low magnetic fields. Within the integration of Scandium in the hexagonal structure of AlN , a change in binding character arises, resulting in the ability to create a high internal polarization and as a result, causing a wide piezoelectric reaction.

The X-Ray Photoemission spectroscopy, implemented in this thesis, allows determining the percentage x of Scandium in different samples of $Sc_xAl_{1-x}N$. Afterwards, the lattice parameter c of hexagonal $Sc_xAl_{1-x}N$ is determined in dependence of x by X-Ray Diffraction.

Raman and Infrared spectroscopy allow making a point about the optical phonon modes in $Sc_xAl_{1-x}N$ -alloys, influenced by Scandium-content x . On top, all measurements provide information about the crystal quality of the analyzed samples.

The next objective during this research-project is the quantification of the piezoelectric response of $Sc_xAl_{1-x}N$ in microelectromechanical systems, for which this bachelor thesis presents one part of the fundamental research.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract	II
1 Motivation: Resonante magnetoelektrische MEMS	1
1.1 Polarisierung	2
1.2 Piezoelektrischer Effekt	2
1.3 Magnetisierung	4
1.4 Magnetostriktiver Effekt	5
1.5 Resonante magnetoelektrische MEMS	6
2 $Sc_xAl_{1-x}N$ als piezoelektrisches Material für magnetoelektrische MEMS	8
2.1 Beschreibung piezoelektrischer Materialien	8
2.2 Potential von $Sc_xAl_{1-x}N$ als piezoelektrisches Material	9
3 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$-Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie	13
3.1 Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	13
3.2 Spektren vor und nach Sputter-Prozess im Vergleich	14
3.3 Stöchiometrische Analyse der Spektren	18
3.4 Qualitative Analyse der Spektren	21
3.5 Das Valenzband von $Sc_xAl_{1-x}N$	25
4 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$-Schichten mittels Röntgendiffraktometrie	26
4.1 Grundlagen der Röntgendiffraktometrie	26
4.2 Bragg-Brentano Übersichtsdiffraktogramm	27
4.3 Die Gitterkonstanten eines hexagonalen Kristallsystems in der Röntgendiffraktometrie	29
4.4 Bestimmung der Gitterkonstante c der vorliegenden Schichtsysteme	31
4.5 Weiterführende Interpretation gemessener Diffraktogramme	36
5 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$-Schichten mittels Schwingungsspektroskopie	38
5.1 Molekülschwingung und -rotation	38
5.2 Raman- und Infrarotaktivität	39
5.3 Schwingungsmoden in Gruppe-III-Nitriden	40
5.4 Experimentelle Ergebnisse der Ramanspektroskopie	41
5.5 Experimentelle Ergebnisse der Infrarotspektroskopie	45
6 Verifikation und Korrelation der ermittelten Messergebnisse	48
7 Zusammenfassung und Ausblick	50
Anhang	52
Literaturverzeichnis	53

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	56
Tabellenverzeichnis	59

1 Motivation: Resonante magnetoelektrische MEMS

Ziel eines aktuellen Forschungsvorhabens am Institut für Mikro- und Nanotechnologie IMN MakroNano in den Fachgebieten der theoretischen Elektrotechnik, Werkstoffe der Elektrotechnik und Technischen Physik I der TU Ilmenau zusammen mit dem Institut für Mikroelektronik und Mechatronische Systeme IMMS ist es, im Projekt *MagSens* resonante magnetoelektrische mikroelektromechanische Sensoren (MEMS) zu entwickeln, mit welchen schwächste Magnetfelder bei Raumtemperatur gemessen werden können. Diese sollen aus einem Mehrschichtsystem aus magnetostruktivem und piezoelektrischem Material bestehen. Das Zusammenspiel dieser beiden Schichten im Komposit ermöglicht eine Korrelation zwischen der gesuchten Stärke eines Magnetfeldes und einer messbaren Spannung. Für dieses Vorhaben sollen neue Materialkombinationen untersucht und erforscht werden, welche es ermöglichen, auch kleinste magnetische Felder messen zu können. Eine weitere Besonderheit verbirgt sich hinter den Randbedingungen dieser Messmethode. Im Vergleich zu bisherigen Messsystemen können Magnetfelder hier bei Raumtemperatur gemessen werden, was den hohen technischen Betriebsaufwand bei tiefen Temperaturen erspart. Die Anwendung von magnetoelektrischen MEMS reicht von Forschungs- und Industrieinteressen für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung bis hin zur bio-medizinischen Anwendung, etwa für die Vermessung des Magnetfeldes eines menschlichen Gehirns. Die physikalischen Grundlagen und die darauf basierende Funktionsweise eines solchen empfindlichen Sensors sollen in diesem ersten Kapitel erläutert werden.

1.1 Polarisation

Befindet sich ein Dielektrikum in einem elektrischen Feld, verschieben sich die elektrischen Ladungsträger seiner Moleküle gemäß der Orientierung des äußeren Feldes. Die einzelnen Dipolmomente summieren sich im Material zu einer makroskopischen Polarisation \vec{P} auf, welche als

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum \vec{P}_{mikro} \Delta V}{\Delta V} \quad (1.1)$$

mit ΔV als Volumen definiert ist [Yan05]. Die Umverteilung der Ladungen eines Dielektrikums kann dabei verschieden erfolgen:

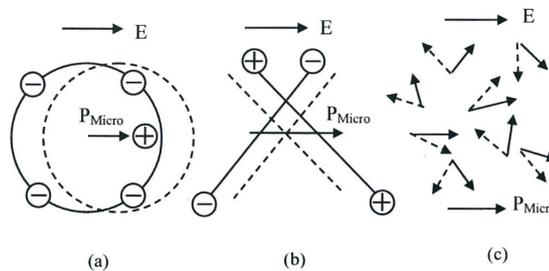


Abb. 1.1: Verschiedene Arten der mikroskopischen Polarisation: (a) elektronisch, (b) ionisch und (c) nach Ausrichtung [Yan05].

1.2 Piezoelektrischer Effekt

In bestimmten Materialien kann es durch Einwirken einer mechanischen Kraft zu einer Polarisation kommen. Dies wird als direkter piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Die Kristalle sogenannter Piezomaterialien müssen anisotrop sein, das heißt, es handelt sich um einen Stoff mit richtungsabhängigen Eigenschaften [Yan05]. Eine mechanische Kraft verformt das Gitter des Kristalls, sodass seine Ionen gegeneinander verschoben werden. Das dadurch entstandene Ladungsungleichgewicht ist als elektrische Spannung messbar.

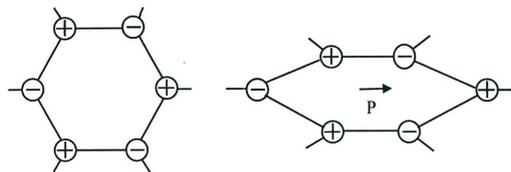


Abb. 1.2: Gitter ohne äußere Einflüsse (links), Ladungsverschiebung bei Krafteinwirkung auf ein anisotropes Gitter (rechts) [Yan05].

Legt man hingegen eine Spannung an ein piezoelektrisches Material an, so verformt sich dieses auf Grund der Verschiebung seiner Ladungsträger, was als indirekter pie-

zoelektrischer Effekt bezeichnet wird. Folgende Skizze illustriert diese beiden Phänomene:

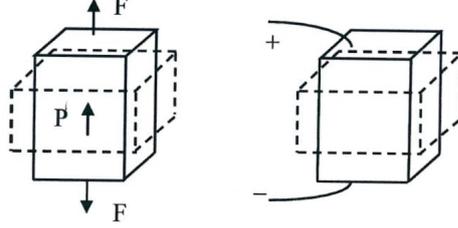


Abb. 1.3: Direkter und indirekter piezoelektrischer Effekt [Yan05].

Zwischen der Polarisation \vec{P} und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} besteht der bekannte Zusammenhang

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (1.2)$$

mit ϵ_0 als Permittivität des Vakuums, ϵ_r als relative Permittivität und \vec{E} als elektrische Feldstärke. Über die elektrische Suszeptibilität χ_e mit $\epsilon_r = 1 + \chi_e$ lässt sich zusätzlich formulieren:

$$\vec{P} = \chi_e \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (1.3)$$

Piezoelektrische Materialien werden durch verschiedene Parameter charakterisiert. Betrachtet man die mechanische Spannung \vec{Z} und die elektrische Feldstärke \vec{E} als unabhängige Variablen, so bestehen folgende Grundzusammenhänge zwischen seinen elektrischen und mechanischen Eigenschaften [GD06]

$$\vec{D}_i = \mathbf{d}_{in} \cdot \vec{Z}_n + \epsilon_{im}^Z \cdot \vec{E}_m \quad (1.4)$$

$$\vec{S}_j = \mathbf{s}_{jn}^E \cdot \vec{Z}_n + \mathbf{d}_{jm} \cdot \vec{E}_m \quad (1.5)$$

mit $i, m = 1 \dots 3$ und $j, n = 1 \dots 6$.

Die piezoelektrischen Koeffizienten d kennzeichnen die Stärke des piezoelektrischen Effekts eines Materials, deren allgemeine Definition in tensorieller Schreibweise

$$d_{kij} = \frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k} \quad (1.6)$$

[MMP05] mit $i, j, k = x, y, z$ lautet, während s^E die Elastizität bei $\vec{E} = \text{konst.}$ darstellt. Analog handelt es sich bei ϵ^Z um die Permittivität bei konstanter mechanischer Spannung \vec{Z} . Die mechanische Dehnung wird durch \vec{S} beschrieben. Gleichung 1.4 dient als Beschreibung der Vorgänge beim direkten, Gleichung 1.5 als Beschreibung der Vorgänge beim indirekten piezoelektrischen Effekt [GD06]. Bei beiden Beziehungen handelt es sich bei den vorkommenden Größen um Tensoren verschiedener Stufen, die sich durch Ausnutzen ihrer Symmetrieeigenschaften als Matrizen gemäß ihrer Indizierung darstellen lassen. Die Ziffern 1, 2 und 3 entsprechen den Richtungen in Abb. 1.4, die Ziffern 4, 5 und 6 stellen Scherungen an den jeweiligen Achsen dar. Die für die hier prognostizierte Anwendung wichtigste Richtung d_{33} kennzeichnet den

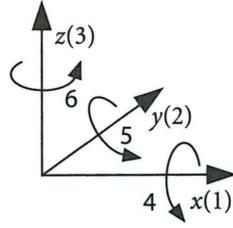


Abb. 1.4: Zur Indizierung der Zustandsgleichungen [GD06].

Longitudinaleffekt der piezoelektrischen Wandlung. Der Faktor d_{15} ist für Aktoren häufig von Bedeutung und charakterisiert einen Schereffekt.

Neben dem piezoelektrischen Verzerrungskoeffizienten d kann noch der piezoelektrische Spannungskoeffizient g definiert werden. Beide Komponenten sind über die Elastizität miteinander verknüpft [Pau12].

$$g_{kij} = \frac{\partial Z_{ij}}{\partial E_k} \quad (1.7)$$

1.3 Magnetisierung

In Ferromagneten herrscht eine hohe Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Atome. Um ein Energieminimum einzunehmen, richten sich die einzelnen Momente in gemeinsamen Raumbereichen aus. Diese makroskopischen Bereiche werden Weißsche Bezirke genannt. Die Orientierung der Momente in einem Bezirk ist gleich, je nach Bezirk kann die Orientierung jedoch verschieden sein. Aus diesem Grund ist die Gesamtmagnetisierung eines ferromagnetischen Materials im Normalfall gleich Null [Tip00].

Ist ein ferromagnetischer Stoff einem externen Magnetfeld ausgesetzt, so verändern sich sowohl die Grenzen der Weißschen Bezirke als auch deren Orientierung. Nach der antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente zum externen Magnetfeld liegt eine makroskopische Magnetisierung M des Materials vor, wobei das dadurch erzeugte Magnetfeld der Dipole stärker als das äußere Magnetfeld sein kann (vgl. Abb. 1.5) [MMP05]. Beide Magnetfelder summieren sich gemäß

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.8)$$

mit \vec{B} als magnetischer Flussdichte, \vec{H} als magnetischer Feldstärke und μ_0 als Vakuumpermeabilität auf. Oberhalb einer charakteristischen Temperatur, der Curie-Temperatur, wird die thermische Bewegung so groß, dass die Orientierung der magnetischen Momente verschwindet. Gleichung 1.8 kann mit $\vec{M} = \chi_m \cdot \vec{H}$ auch über die magnetische Suszeptibilität χ_M oder die Permeabilitätszahl μ_r ausgedrückt werden:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \chi_m \cdot \vec{H}) = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} = \mu \cdot \vec{H} \quad (1.9)$$

Ferromagnetische Stoffe weisen sehr große, positive magnetische Suszeptibilitäten auf [Tip00].

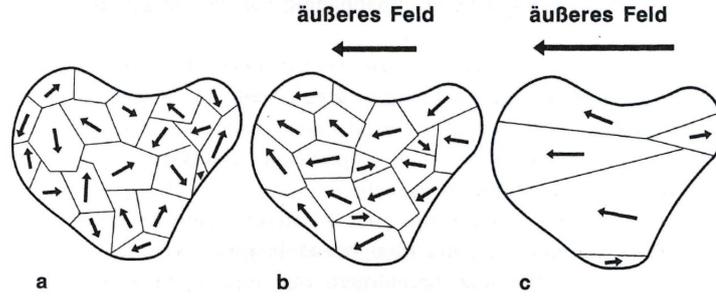


Abb. 1.5: Magnetisierung eines ferromagnetischen Körpers (a) ohne externes Magnetfeld, (b) bei schwachem externem Magnetfeld und (c) bei starkem externem Magnetfeld [MMP05].

1.4 Magnetostriktiver Effekt

Mit der Ausrichtung der Weissschen Bezirke eines ferromagnetischen Stoffes in einem externen Feld und der damit verbundenen Magnetisierung tritt eine Längenänderung des Materials auf. Die relative Längenänderung

$$\lambda_{\parallel} = \frac{\Delta L}{L} \quad (1.10)$$

mit L als Ausgangslänge nennt man Magnetostriktion oder magnetostriktiven Effekt [MMP05]. Neben der transversalen Magnetostriktion $\lambda_{\perp} \approx -0,5 \cdot \lambda_{\parallel}$ tritt die joulesche Magnetostriktion λ_{\parallel} parallel zur Magnetisierungsrichtung auf.

Auch für die Magnetostriktion lassen sich vereinfachte lineare Zustandsgleichungen formulieren, die die Wechselwirkung zwischen Magnetismus und Mechanik beschreiben [Jan13]:

$$\vec{B}_i = e_{in} \cdot \vec{Z}_n + \mu_{im}^Z \cdot \vec{H}_m \quad (1.11)$$

$$\vec{S}_j = s_{jn}^H \cdot \vec{Z}_n + e_{jm} \cdot \vec{H}_m \quad (1.12)$$

Hier sind e die magnetostriktiven Koeffizienten, μ^Z die Permeabilität bei konstanter mechanischer Spannung \vec{Z} und s^H kennzeichnet die Elastizität für $\vec{H} = konst.$ Da in der Anwendung überwiegend längswirkende magnetostriktive Materialien verwendet werden, deren Achse mit der der Magnetisierungsrichtung zusammenfällt, spielt auch hier die magnetostriktive Konstante e_{33} die wesentliche Rolle. Sie dient u.a. zur Charakterisierung von magnetostriktiven Stoffen [Jan13].

Auf eine genauere Beschreibung der Abhängigkeit $\lambda_{\parallel}(\vec{H})$ soll hier nicht eingegangen werden.

1.5 Resonante magnetoelektrische MEMS

Der magnetostruktive Effekt beschreibt also eine Abhängigkeit der Längenänderung $\delta(\vec{H})$ von einem äußeren Magnetfeld \vec{H} , während den direkten piezoelektrischen Effekt eine Abhängigkeit der Polarisation $\vec{P}(\delta)$ von einer Längenänderung δ kennzeichnet. Das Zusammenspiel dieser beiden Phänomene kann als magnetoelektrischer Effekt verstanden werden, bei dem eine Polarisation \vec{P} durch ein äußeres Magnetfeld \vec{M} hervorgerufen wird. Eine solche Kombination zweier Stoffe wird als multiferroisches Material bezeichnet, bei welchem mindestens zwei Kopplungsmechanismen auftreten. Der Zusammenhang beider Vektoren wird nun mit dem magnetoelektrischen Kopplungsfaktor α_H beschrieben:

$$\vec{P} = \alpha_H \cdot \vec{H} \quad (1.13)$$

Der inverse Vorgang nennt sich indirekter magnetoelektrischer Effekt und erzeugt eine Magnetisierung \vec{M} unter Einwirken eines elektrischen Feldes \vec{E} :

$$\vec{M} = \alpha_E \cdot \vec{E} \quad (1.14)$$

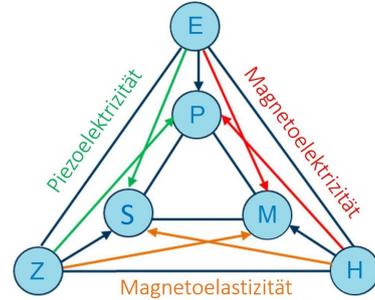


Abb. 1.6: Veranschaulichung der Kopplungsmechanismen in Festkörpern [EMS06].

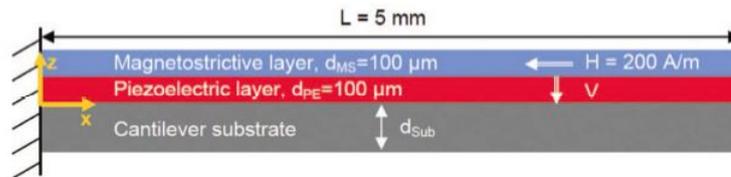


Abb. 1.7: Schichtsystem eines magnetoelektrischen MEMS [o.V.].

Im zu erforschenden Schichtsystem der magnetoelektrischen MEMS stellt sich dieser Vorgang folgendermaßen ein: Das magnetostruktive Material dehnt sich im zu messenden Magnetfeld aus, wodurch das an diese Schicht gekoppelte piezoelektrische Material eine Spannung induziert. Diese ist die direkte Messgröße des Sensors und steht in Korrelation zur gesuchten Stärke des Magnetfeldes.

$$MEE = \frac{\text{magnetisch}}{\text{mechanisch}} \cdot \frac{\text{mechanisch}}{\text{elektrisch}} = \frac{\text{magnetisch}}{\text{elektrisch}}$$

Anhand eines äußeren Einflusses wird somit ein Schwingungsverhalten im System hervorgerufen, durch dessen Analyse das äußere Feld quantifiziert werden kann. Bei diesem reversiblen Prozess behalten beide Schichten ihre ursprüngliche Struktur, die

Stärke des Effekts ist aber wesentlich von dieser und den gewählten Materialien abhängig. Der Kopplungsfaktor m beschreibt die mechanische Verbindung zwischen den jeweiligen Schichten im System. Aus den Zustandsgleichungen 1.5 mit 1.3, 1.12 und der Gleichung 1.13 lässt sich ableiten:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \alpha_H = m \cdot \frac{\partial P}{\partial S} \cdot \frac{\partial S}{\partial H} = m \cdot \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot d \cdot e \quad (1.15)$$

Gemäß Abb. 1.7 liegt die piezoelektrische Schicht zwischen zwei hoch leitfähigen Elektroden, von denen eine der beiden die magnetoelektrische Schicht ist. Die in z -Richtung induzierte Spannung $\Delta U = \Delta E \cdot d_{PE}$ lässt sich dann als

$$\Delta U = \alpha_H^* \cdot \Delta H = d_{PE} \cdot m \cdot d_{33} \cdot e \cdot \Delta H \quad (1.16)$$

mit d_{PE} als Abstand der Elektroden bzw. als Dicke der piezoelektrischen Schicht formulieren.

Um die für dieses Sensorkonzept erzielte Messempfindlichkeit für Magnetfelder zu erzielen, müssen geeignete Materialien gefunden und ausgewählt werden. In dieser Arbeit soll auf die Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ als piezoelektrisches Material in magnetoelektrischen MEMS eingegangen werden. Hierzu wird im folgenden Kapitel zunächst das Materialsystem $ScAlN$ erläutert, woraufhin im Hauptteil dieser Bachelorarbeit eine ausführliche Charakterisierung von $ScAlN$ -Schichten erfolgt.

2 $Sc_xAl_{1-x}N$ als piezoelektrisches Material für magnetoelektrische MEMS

2.1 Beschreibung piezoelektrischer Materialien

Die Stärke des piezoelektrischen Effekts ist äußerst materialabhängig. Neben den piezoelektrischen Koeffizienten d und g ist der Kopplungsfaktor k eine wichtige Kenngröße. Er lässt sich aus den Zustandsgleichungen 1.4 und 1.5 des piezoelektrischen Effekts ableiten, beinhaltet alle materialspezifischen Größen [Jan13] und ist richtungsabhängig:

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33} \cdot \epsilon_{33}}} \quad (2.1)$$

Das Quadrat des Kopplungsfaktors k gibt das Verhältnis von gespeicherter mechanischer zu gespeicherter Gesamtenergie wieder und ist damit ein wichtiges Maß für die Beschreibung piezoelektrischer Materialien. Je höher der Kopplungsfaktor k , desto ausgeprägter ist der piezoelektrische Effekt [Jan13].

$$k^2 = \frac{\text{gespeicherte mechanische Energie}}{\text{gespeicherte Gesamtenergie}} \quad (2.2)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit $v = \sqrt{s/\rho}$ von Wellen in einem Festkörper ist durch das Elastizitätsmodul s und die Dichte ρ festgelegt. Aufgrund dieses Verhältnisses sind häufig Gruppe III-Nitride, hauptsächlich AlN , GaN bzw. $AlGaN$, für den Einsatz bei hohen Frequenzen in resonanten Sensoren mikromechanischer Systeme besonders geeignet.

Die Charakterisierung von Kristallstrukturen erfolgt in der Kristallographie mit Hilfe der Bravais-Gitter, die sich aus den sieben Kristallsystemen ergeben. Der Feststoff Aluminiumnitrid kristallisiert in der Wurtzit-Struktur, wobei die Aluminiumatome eine dichteste Kugelpackung (Abb. 2.1) auf einem hexagonalen Gitter bilden und die Stickstoffatome die Zwischenräume besetzen [KH17]. Die Nutzung seiner piezoelektrischen Eigenschaften erfolgt entlang seiner c-Achse, da hier sowohl die höchste Polarisation auftritt, als auch eine gepufferte Schicht mit hoher Qualität relativ leicht hergestellt werden kann.

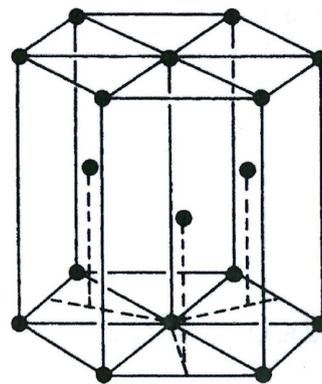


Abb. 2.1: Hexagonal dichteste Kugelpackung [KH17].

2.2 Potential von $Sc_xAl_{1-x}N$ als piezoelektrisches Material

Entlang der (001)-Richtung bzw. der c -Achse dieser Strukturen der Gruppe III-Nitride summieren sich zwei Arten der Polarisation: Zum einen tritt eine starke spontane Polarisation \vec{P}_{SP} und zum anderen eine starke induzierte piezoelektrische Polarisation \vec{P}_{PE} bei mechanischer Verspannung auf.

$$\vec{P} = \vec{P}_{SP} + \vec{P}_{PE} \quad (2.3)$$

Dass sich die Dipole zwischen Stickstoff und dem jeweiligen Metall der Verbindung entlang der c -Achse aufgrund der hohen Elektronegativität von Stickstoff nicht vollständig ausgleichen, ist die Grundvoraussetzung für die Entstehung der spontanen Polarisation. Durch die polare Achse im Kristall gleichen sich negative und positive Ladungsschwerpunkte nicht. Die spontane Polarisation tritt auch ohne ein extern angelegtes elektrisches Feld auf. Die Dipol-Charakteristik ist abhängig vom Metall in der Verbindung. Durch die Einbindung von Scandium kann der Ladungsträgerabstand und damit auch die Polarisation noch einmal erhöht werden (vgl. Abb. 2.2). Während reines ScN eine kubische Struktur und damit keinen piezoelektrischen Charakter aufweist, existiert theoretisch auch eine hexagonale ScN -Phase, die jedoch aufgrund ihrer Metastabilität noch nicht praktisch umgesetzt werden konnte. Simulationen zeigen, dass Scandium im hexagonalen Gitter drei sp^2 -hybridisierte Bindungen zu Stickstoff und zwei weitere etwas längere Bindungen zu Stickstoffatomen in benachbarten Schichten bilden würde [FB02]. Ähnlich vermutet man die Bindungstypen beim Einbringen von Scandium in AlN . Scandium ändert hierbei das ionisch-kovalente Bindungsverhältnis und sorgt für eine Destabilisierung in der Wurtzit-Struktur [DJG14]. Dadurch entsteht eine deutliche Steigerung der piezoelektrischen Reaktion gegenüber AlN , welche mit einem piezoelektrischen Koeffizienten von $d_{33} = 28 \text{ pm/V}$ und einem hohen Kopplungsfaktor von $k^2 = 15,5\%$ mit steigendem Scandiumgehalt quantifiziert werden kann. Der genaue Einfluss auf die Bindungen im Gitter, insbesondere in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt x , muss jedoch noch experimentell untersucht werden. Bis zu einem Anteil von 55% kann die Verbindung $ScAlN$ theoretisch in der notwendigen hexagonalen Struktur gewachsen werden, praktisch wurde bisher ein Wert von 40% erreicht. Wird dieser Grenzwert überschritten, findet eine Phasenseparation statt, das System geht in eine kubische Struktur über und verliert somit seine Piezoelektrizität.

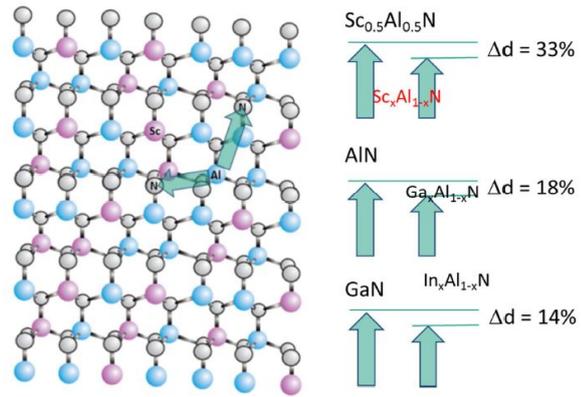


Abb. 2.2: Stickstoff und Metallatome im c -Achsen orientierten hexagonalen Gitter [Amb].

Die Eigenschaften der Gruppe III-Nitride können generell entweder durch Ersetzen eines Anions der Gruppe V oder eines Kations der Haupt- und Nebengruppe III verändert werden. Jedoch weisen alle Elemente der ersten beiden Möglichkeiten eine niedrige Löslichkeit in AlN auf und werden daher für die Anwendung ausgeschlossen. Die Stabilität der Legierungen von Gruppe III-Nitriden ist stark vom Größenunterschied der Atome abhängig. Dieser ist bei dem Nebengruppenelement Scandium am geringsten. Zusätzlich besitzt Scandium eine Oxidationszahl von +3 und hat leere d -Orbitale. Damit liegt sein chemisches Verhalten zwischen dem der Übergangsmetalle und dem der Gruppe III-Elemente und ist somit das Element der Wahl zur Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften in einer stabilen Schicht [MZ14].

Das vielversprechende Potential von $ScAlN$ hinsichtlich seiner piezoelektrischen Eigenschaften in Verbindung mit der Erweiterung der Materialbasis des magnetostruktiven Materials um $TbFe_2$ versprechen eine wesentliche Steigerung der Sensitivität im Bereich resonanter magnetoelektrischer MEMS. Der angestrebte magnetoelektrische Kopplungsfaktor liegt im Bereich von $\alpha_H = 20 - 100$ V/cm/Oe während man für das Detektionslimit 10^{-12} T/ $\sqrt{\text{Hz}}$ anvisiert. Damit hätte der hier vorgestellte MEMS ein Alleinstellungsmerkmal in der Magnetfeldsensorik im Bereich der Mikro- und Nanoskalierung.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit erfolgt eine ausführliche Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mit verschiedenen Scandiumgehalten x mit der Zielsetzung ein ausführliches Verständnis dieser Strukturen und der daraus resultierenden Eigenschaften zu erlangen. Hierfür wurden die Schichten mit unterschiedlichen Messmethoden auf ihre genaue Zusammensetzung, Struktur, optischen Eigenschaften und ihre Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Die Ergebnisse sollen eine spätere Quantifizierung des piezoelektrischen Effekts in $Sc_xAl_{1-x}N$ in einem mikroelektromechanischen Sensor in Abhängigkeit von x erleichtern und bilden damit die grundlegende Untersuchung dieses Materialsystems.

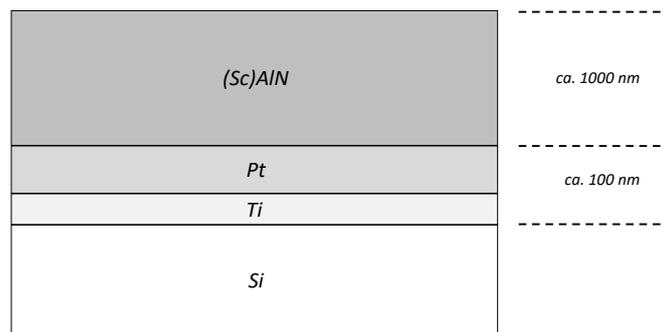


Abb. 2.3: Schichtsystem der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe; Bestimmung der Schichtdicken mittels Rasterelektronenmikroskopie.

Die für diese Arbeit zur Verfügung stehende Probenreihe stammt von der *Evatec AG* und besteht aus zehn $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben. Als Grundlage des Systems dient eine Silizium-Schicht in (100)-Orientierung, auf der das Material bei 300°C gesputtert wurde. Dazwischen befindet sich eine Metallisierung aus Platin und Titan mit einer Dicke von ca. 100 nm (vgl. Abb. 2.3). Die exakten Schichtdicken sind im Anhang einzusehen (s. A1). Die mittels Rasterelektronenspektroskopie (REM) aufgenommenen Tiefenprofile zeigen das säulenförmige Wachstum der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Kristallite (Abb. 2.4), welches zu der mittels Atomkraftmikroskop (AFM) gezeigten Oberflächentopographie führt (Abb. 2.5). Hieraus ergibt sich eine Rauheit der Oberfläche zwischen 1,5 nm und 1,7 nm.

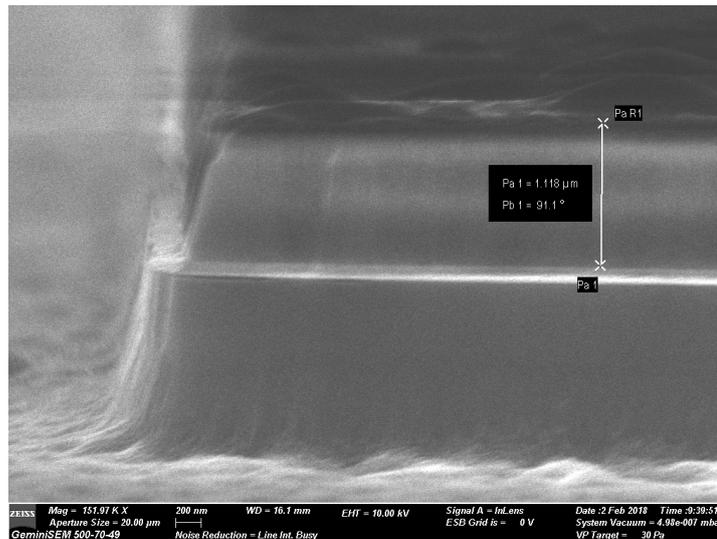


Abb. 2.4: Tiefenprofil einer $ScAlN$ -Schicht, sichtbar ist die ca. $1\ \mu\text{m}$ dicke Substratschicht, darunter die ca. 100 nm dicke Metallschicht aus Platin und Titan, aufgenommen mittels REM.

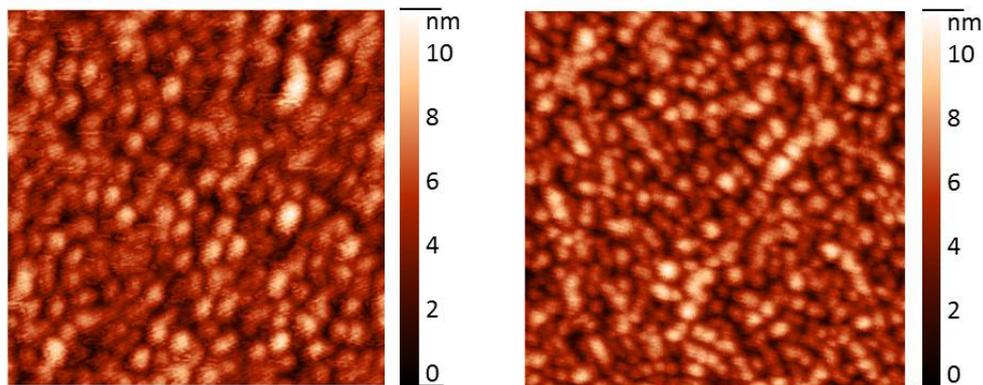


Abb. 2.5: Oberflächentopographie als Resultat der säulenförmigen Struktur der $ScAlN$ -Kristallite zweier ausgewählter Proben $Sc_xAl_{1-x}N$, vermessen mit AFM.

Die $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mit einer Dicke von ca. 1000 nm variieren in ihrem Scandiumgehalt x und wurden willkürlich von eins bis zehn durchnummeriert. In den folgenden Kapiteln erfolgt eine ausführliche Beschreibung der angewandten Messungen zur Untersuchung des Materials $Sc_xAl_{1-x}N$ und den gefundenen Ergebnissen. Dabei wurden mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (XPS) die atomaren Konzentrationen mit besonderem Augenmerk auf den Scandium-Anteil x in $Sc_xAl_{1-x}N$ bestimmt. Die sich in Abhängigkeit von x ergebenden Gitterkonstanten c im hexagonalen Kristallsystem werden durch die Methode der Röntgenbeugung (XRD) ermittelt. Die Raman- und Infrarotspektroskopie wurde zur Analyse der optischen Moden in Abhängigkeit von x angewandt. Im Messnummerverzeichnis sind die Dateinamen der originalen Messungen einzusehen.

3 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Primäres Ziel der Untersuchung der Schichten mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine genaue Quantifizierung aller Elemente in den vorhandenen Proben. Neben dem vorrangigen Zweck der Bestimmung des Scandiumgehalts im Verhältnis zu dem des Aluminiums sollen auch mögliche Verunreinigungen entsprechend identifiziert werden. Die Messungen wurden in einem Oberflächenanalytikmodul der Firma *Omicron NanoTechnology GmbH* durchgeführt.

3.1 Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert zum Teil auf dem von Albert Einstein entdeckten Gesetz des äußeren photoelektrischen Effekts. Röntgenstrahlung trifft auf eine Probe und wechselwirkt mit den Elektronen der Atomhülle, wodurch Photoelektronen generiert werden. Ein Teil dieser Elektronen verlässt die Probe über seine Oberfläche in das umgebende Vakuum, anschließend erreichen sie den Analysator. Bei diesen Prozessen wird die charakteristische Energie $h\nu$ mit h als Plancksches Wirkungsquantum und ν als Frequenz der Röntgenstrahlung auf ein Elektron mit der Bindungsenergie E_{bin} übertragen. Ein die Schicht verlassendes Elektron besitzt dann eine kinetische Energie von $E'_{kin} = h\nu - E_{bin} - \Phi_P$ mit Φ_P als Austrittsarbeit der Probe. Die vom Analysator mit Φ_A als Austrittsarbeit gemessene kinetische Energie beläuft sich ohne Spannung und mit Berücksichtigung von $E_{kin} = E'_{kin} - (\Phi_A - \Phi_P)$ auf [Hof13]

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \Phi_A. \quad (3.1)$$

Die Darstellung dieser Prozesse ist in Abb. 3.1 zu finden. Da sowohl $h\nu$ als auch die konstante Austrittsarbeit Φ_A des Analysators bekannt sind, lässt sich durch Messen der kinetischen Energie die Bindungsenergie eines Elektrons bestimmen. Diese kann einem bestimmten Orbital eines Elements zugeordnet werden.

Die Photoelektronen, die durch inelastische Stöße kinetische Energie verlieren, bilden den Untergrund eines XPS-Spektrums. Neben den Photoelektronen bilden auch Augerelektronen Peaks in einem Spektrum. Hier wird ein fehlendes Elektron einer inneren Schale mit einem Elektron einer äußeren Schale besetzt. Die dabei frei werdende Energie kann auf ein weiteres Elektron des gleichen Atoms übertragen werden, welches dieses anschließend verlässt. Die Auger-Linien werden in dieser Arbeit jedoch nicht für die Auswertung herangezogen.

Um eine XPS-Messung zutreffend auswerten zu können, muss zusätzlich die Aufspaltung verschiedener Niveaus berücksichtigt werden. Physikalischer Hintergrund ist die aus der Quantenmechanik stammende Spin-Bahn-Kopplung. Hier wechselwirken der Bahndrehimpuls \vec{l} und der Spindrehimpuls $\vec{s} = \pm 1/2$ eines Elektrons

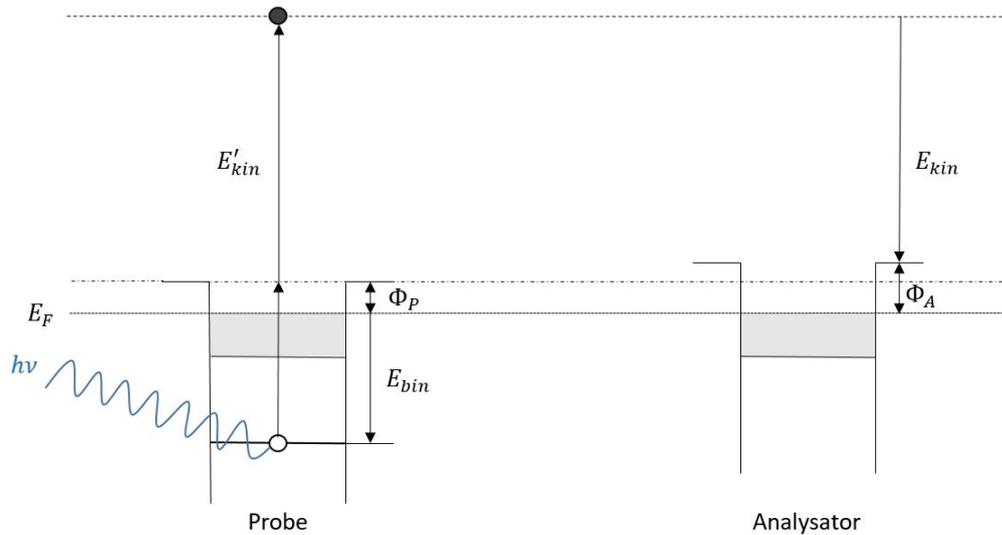


Abb. 3.1: Energieniveauschema zur Veranschaulichung der Vorgänge bei einem XPS-Experiment.

miteinander [Hof13]. Der Gesamtdrehimpuls \vec{j} ergibt sich gemäß $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ und ist somit von der Orientierung von \vec{l} und \vec{s} abhängig. Da ein Elektron entweder parallel oder antiparallel ausgerichtet ist, ergibt sich eine verhältnismäßig geringe Differenz für dessen Energie. Die so entstehenden Peaks werden Dublett genannt und treten ab dem p -Niveau auf. Den Energieniveaus entsprechend ergibt sich ein bestimmtes Intensitätsverhältnis für die Peaks eines solchen Paares.

3.2 Spektren vor und nach Sputter-Prozess im Vergleich

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in eine Probe ist hoch, dennoch ist die Tiefenempfindlichkeit bei XPS-Messungen auf einen niedrigen zweistelligen Ångström-Bereich begrenzt. Grund dafür ist die relativ kurze mittlere freie Weglänge der Photoelektronen [OSS92]. Die Wahrscheinlichkeit inelastischer Stöße ist sehr hoch, weshalb fast ausschließlich Elektronen nahe der Oberfläche ohne Energieverlust austreten können. Um Verunreinigungen auf der Probe zu meiden, müssen XPS-Messungen deshalb im Ultrahochvakuum bei Drücken im Bereich von 10^{-10} mbar durchgeführt werden. Um vorher durch die Atmosphäre kontaminierte Proben zu reinigen, wird oft das Sputter-Verfahren angewandt. Hierbei werden Verunreinigungen durch Ionenbeschuss, zum Beispiel mit Argon, zerstäubt und die Oberfläche der Probe freigelegt.

Auch bei den zu untersuchenden $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten lässt sich eine starke Bildung u. a. von Oxiden auf der Oberfläche feststellen. Dies zeigt sich bereits im Übersichtsspektrum: In Abb. 3.2 sind die Spektren von Probe 10 vor und nach dem Sputter-Prozess sowie von Probe 9 nach dem Sputter-Prozess dargestellt. Die Parameter bzgl. des hier durchgeführten Sputterverfahrens belaufen sich auf einen Druck von $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar bei einer Spannung von $U = 5$ kV über eine Zeitdauer von

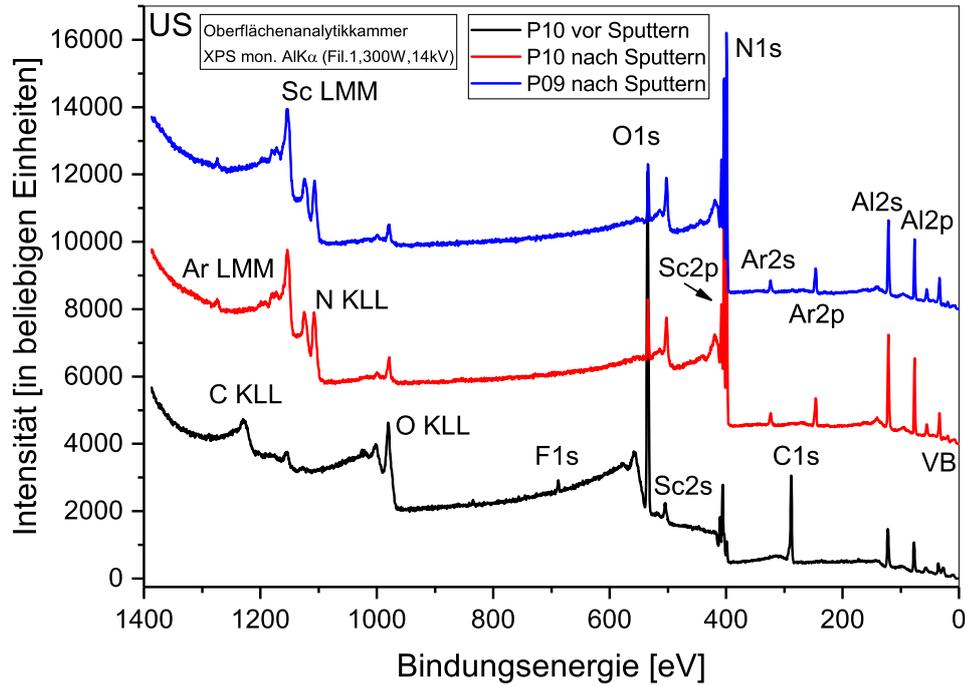


Abb. 3.2: XPS-Übersichtsspektrum von Probe 10 vor Sputtern, von Probe 10 und Probe 09 nach 30 Minuten Sputtern, die letzteren beiden mit konstantem y -Versatz; Zuordnung der Peaks mit [MSS⁺95].

$t = 30$ min. Die Spektren nach Behandlung der Oberfläche weisen ein sehr ähnliches Intensitätsverhältnis auf, während das schwarze Spektrum seinen höchsten Peak im Sauerstoff-1s Zustand besitzt. Die Ursache liegt in der hohen Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff, was an Luft zu einer Bildung von Al_2O_3 führt. Wie man ebenfalls entnehmen kann, lässt sich der Sauerstoff, im Gegensatz zu dem hauptsächlich durch Physisorption gebundenem Kohlenstoff und Fluor, nicht vollständig durch den Sputtervorgang entfernen. Daher lässt sich die Vermutung anstellen, dass Sauerstoff auch innerhalb der Schicht als Verunreinigung gebunden sein könnte. In den Spektren, deren Proben vorher gereinigt wurden, sind zusätzlich die zwei Argon-Zustände $Ar\ 2s$ und $Ar\ 2p$ zu sehen. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass Probe 10 (rot) im Vergleich zu Probe 09 (blau) höhere Aluminium-Peaks besitzt. Dies ist auf die unterschiedlichen Scandiumgehalte x der Proben zurückzuführen, die im Folgenden genauer diskutiert wird. Das Einbinden von Scandium in das Gitter basiert auf der Substitution von Aluminiumatomen, entsprechend ändern sich auch die $Sc\ 2s$ - und $Sc\ 2p$ -Peaks, was im Übersichtsspektrum noch nicht ausdrücklich zur Geltung kommt. Die Auger-Peaks ab $E_{bin} \approx 900$ eV bis hin zu größeren Bindungsenergien sind zur Vervollständigung gezeigt.

Die Bildung von Al_2O_3 auf der Probenoberfläche kann auch in den Einzelspektren nachvollzogen werden. Neben einem sehr intensitätsreichen $O\ 1s$ -Orbital sind die

Peaks des $Al\ 2p$ - (s. Abb. 3.3) sowie des $Al\ 2s$ -Niveaus asymmetrisch. Das heißt, diese bestehen aus zwei Komponenten: Zum einen bindet Aluminium in der erwarteten Verbindung mit Stickstoff zu $ScAlN$, zum Anderen entsteht durch die Affinität zum Sauerstoff Al_2O_3 . Die jeweiligen Komponenten der Peaks haben auf der Bindungsenergieskala jeweils einen Abstand von ca. 1,7 eV, während die Sauerstoff-Verbindung eine höhere Bindungsenergie besitzt als die des Nitrids. Nach dem Sputter-Vorgang sind die Peaks des Aluminiums nahezu symmetrisch. Es bleibt lediglich eine sehr kleine Aluminium-Komponente, die der Bindung zum Sauerstoff zugeordnet wird. Dieser ist wiederum proportional zum Sauerstoff-Anteil in den Schichten, der nicht durch Sputtern entfernt werden konnte. Die Symmetrie der Aluminium-Peaks kann neben den eigentlichen Sauerstoff-Zuständen hier also als qualitatives Maß für den Anteil an Sauerstoff in $ScAlN$ betrachtet werden. Als Nebeneffekt tritt eine Verschiebung auf der Bindungsenergieskala durch den Sputtervorgang auf. Dieser ist auf den Einbau der Argon-Ionen und die so entstehenden Gitterdefekte zurückzuführen.

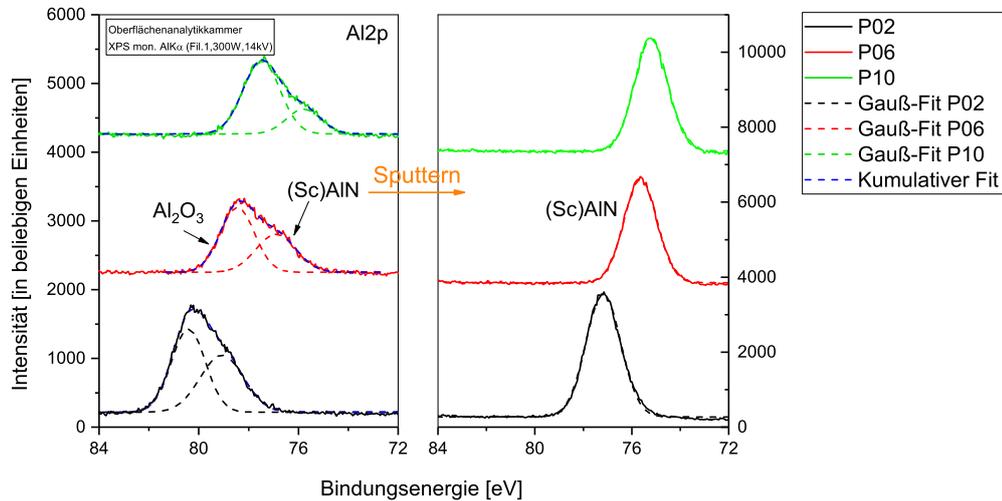


Abb. 3.3: Einzelspektren der $Al\ 2p$ -Niveaus der Proben 02, 06 und 10 vor Sputtern (links) und nach Sputtern (rechts) zur Demonstration der Peaksymmetrie anhand einer Gauß-Anpassung: Die Peaks links passen sich dem kumulativen Fit zweier Gauß-Funktionen an, währenddessen die Kurven rechts mit einer Gauß-Funktion nahezu perfekt gefittet werden konnten.

Mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem mittels XPS gefundenen Sauerstoff in $Sc_xAl_{1-x}N$ lediglich um Bindungen nahe der Oberfläche handelt. Das Tiefenprofil in Abb. 3.4 zeigt, dass die Schichten bis zu einer Tiefe von ca. 15 nm oxidiert sind. Ab diesem Wert verhalten sich Scandium, Aluminium und Stickstoff näherungsweise konstant. Dies lässt schlussfolgern, dass während des Herstellungsprozesses kein Sauerstoff in die Schichten eingebunden worden ist. Der Kohlenstoff auf der Probenoberfläche, der durch den Sputter-Prozess entfernt werden konnte, ist auf eine Tiefe von ca. 1 nm begrenzt.

3 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

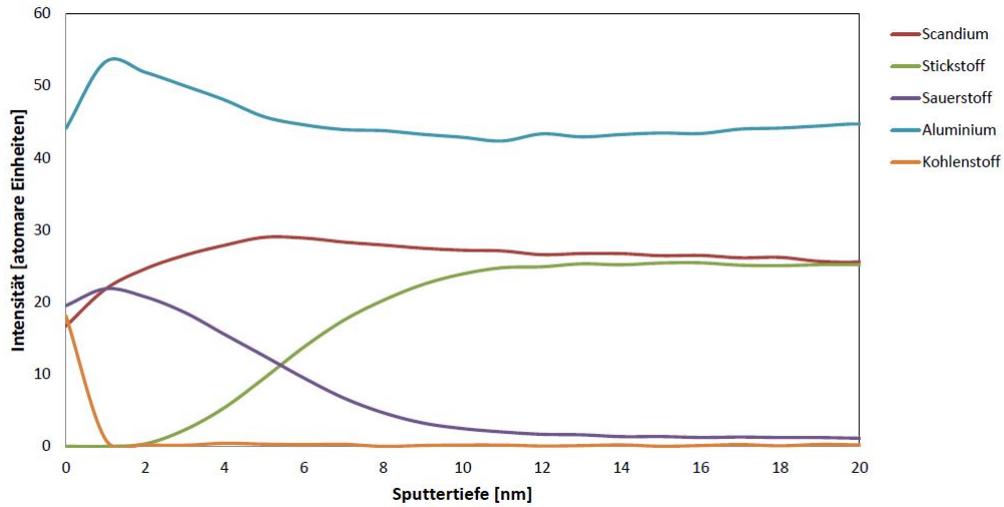


Abb. 3.4: AES Tiefenprofil der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probe 06 zur Veranschaulichung der Sauerstoff-Konzentration im Schichtsystem.

Im Folgenden werden die für die quantitative Auswertung ebenfalls wichtigen Peaks des $Sc\ 2p$ - und des $N\ 1s$ -Zustands beschrieben. Aus Gründen der Peak-Zuordnung vergleichen wir zunächst reines AlN (Probe 08). Vor dem Sputter-Vorgang weist das Spektrum von Stickstoff zwei, eine größere bei niedrigerer und eine kleinere Komponente bei höherer Bindungsenergie auf (Abb. 3.5, oben). Letztere wird einer Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff zugeordnet und durch den Sputter-Prozess entfernt. Analog dazu existieren auch bei Proben mit Scandium vor der Oberflächenreinigung durch Sputtern zwei Stickstoff-Peaks. Bei Probe 06 findet sich der $N\ 1s$ -Zustand, der die Bindung zum Aluminium charakterisiert, bei ca. $E_{bin} = 399\text{ eV}$, der zweite Stickstoff-Peak überlagert sich mit der $2p\ 3/2$ -Komponente des Scandiums. Die Spektren der $Sc\ 2p$ -Zustände werden mit vier Gauß-Funktionen angepasst, von denen sich das Paar höherer Bindungsenergie in einem Abstand von ca. 3,5 eV zum Dublett niedrigerer Bindungsenergie befindet. Die Abstände zwischen den $Sc\ 2p\ 1/2$ und $-2p\ 3/2$ Peaks belaufen sich auf jeweils 4,5 eV. Dabei befinden sich die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit [MSS⁺95]. Durch die Reinigung der kontaminierten Oberfläche können sowohl der dem Sauerstoff zugeordnete $N\ 1s$ -Peak analog zu Probe 08, als auch die $Sc\ 2p$ -Peaks der Bindung zum Sauerstoff entfernt werden (s. Abb. 3.5, unten). Die Flächen unter den Graphen wurden mit dem Programm *CasaXPS* ausgewertet und ein Shirley-Untergrund abgezogen. Nach Analyse der Peak-Flächen A ergibt sich:

$$\left(\frac{A [Sc\ 2p\ 3/2]}{A [N\ 1s(Al-N)]} \right)_{\text{vor Sputtern}} = \left(\frac{A [Sc\ 2p\ 3/2]}{A [N\ 1s(Al-N)]} \right)_{\text{nach Sputtern}}$$

Das gefundene Verhältnis bestätigt die Theorie der gesetzten Kurvenanpassungen. Die wie hier erläuterte Anpassung der Zustände konnte in gleicher Weise für die Proben 02 und 10, welche ebenfalls vor Sputtern mit XPS vermessen wurden, durchgeführt werden.

3 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

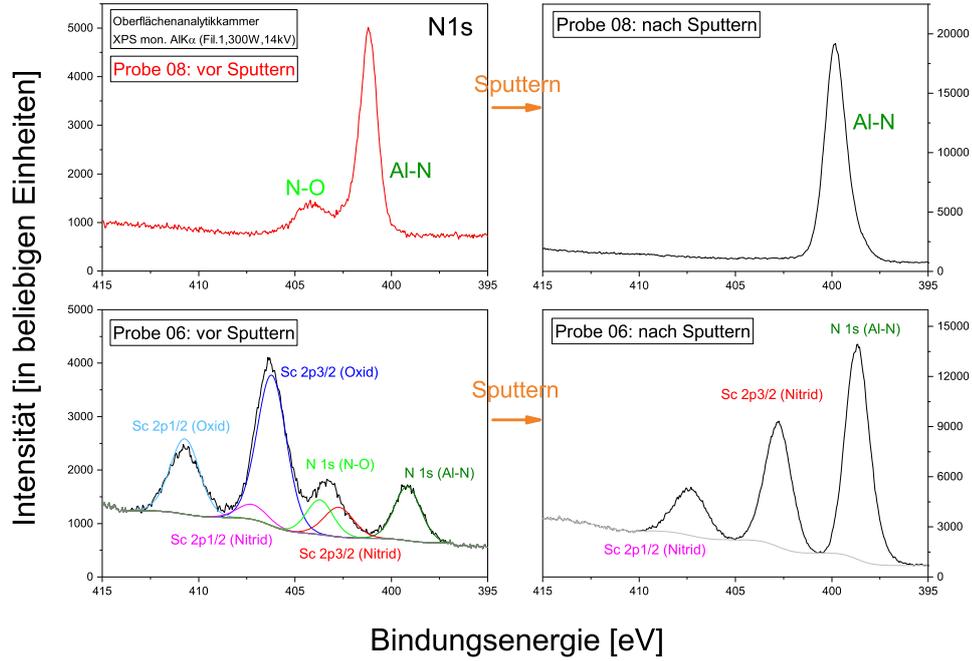


Abb. 3.5: Vergleich der Spektren des Scandium $2p$ - und des Stickstoff $1s$ -Zustands vor und nach Sputtern für Probe 08 (reines AlN , oben) und Probe 06 (mit Scandium, unten).

3.3 Stöchiometrische Analyse der Spektren

Durch den hohen Anteil an Adsorption auf den Oberflächen der Proben werden in diesem Kapitel ausschließlich die Messungen und Ergebnisse nach dem Sputter-Prozess vorgestellt. Die Auswertung der XPS-Daten basiert auf dem folgenden allgemeinen Rechenverfahren, zitiert aus der Dissertation von A. Eisenhardt [Eis]. Ausgangspunkt für die Bestimmung der atomaren Konzentration der einzelnen Elemente bildet das Flächen- bzw. Intensitätsverhältnis der Kernspektren. Die Intensität I einer XPS-Messung kann allgemein folgendermaßen beschrieben werden [SD78]:

$$I = \sigma(h\nu) \cdot D(E_{kin}) \cdot \int_{\gamma=0}^{\pi} L(\gamma) \int_{\Phi=0}^{2\pi} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} \frac{J_0(x, y) \cdot T(x, y, \gamma, \Phi, E_{kin})}{\cos(\delta)} \times \int_{z=0}^{\infty} N(x, y, z) \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda_M(E_{kin}) \cdot \cos(\theta)}\right] dz dx dy d\Phi d\gamma \quad (3.2)$$

Diese Gleichung kann durch geeignete Näherungen deutlich vereinfacht werden. Im Folgenden werden die Größen und getroffenen Annahmen erläutert.

Der Streuquerschnitt $\sigma(h\nu)$ ist von der einfallenden Strahlung auf die Probe abhängig und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass die Röntgenstrahlung von einem Elektron im Atom absorbiert wird.

$D(E_{kin})$ charakterisiert die Effizienz des Analysators. Im Rahmen der gewählten Passenergie für die Detektion kann diese Größe als unveränderlich angenommen werden. Der Term $L(\gamma)$ kennzeichnet die Winkelabhängigkeit der Emission eines Elektrons aus einem Kernniveau mit

$$L(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta \cdot \left(\frac{3}{2} \sin^2(\gamma) - 1 \right) \quad (3.3)$$

mit β als charakteristischer Konstante für ein bestimmtes Kernniveau sowie γ als Winkel zwischen der einfallenden Röntgenstrahlung und der Richtung der emittierten Elektronen. Er wird aufgrund der kleinen Eingangsöffnung des Analysators als konstant angesehen.

Die die Tiefenempfindlichkeit von XPS-Untersuchungen begrenzende mittlere freie Weglänge $\lambda_M(E_{kin})$ der Photoelektronen im Material M zeigt bis auf einen konstanten Faktor die Abhängigkeit [SD78]:

$$\lambda_M(E_{kin}) \propto \sqrt{E_{kin}} \quad (3.4)$$

Mit θ wird der Winkel zwischen der Flächennormalen der Probe und der Emissionsrichtung der Elektronen bezeichnet.

$J_0(x, y)$ zeigt die Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlung. Für eine einheitliche Einstrahlung auf jeden Punkt der Probe kann auch diese Größe als konstant genähert werden. Der Röntgenstrahl steht im Winkel δ zur Normalen der Probenoberfläche. T ist die Transmissionsfunktion des Analysators und ist bei den hier durchgeführten Messungen in erster Näherung indirekt proportional zur kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen [Omi01].

Schließlich bleibt noch die atomare Dichteverteilung N eines Elements in einer Probe. Geht man, wie hier, von einer homogenen Verteilung in der Schicht aus, wird aus der ortsabhängigen Größe eine Konstante. Sie kann durch die Anzahl der Atome X pro Einheitsvolumen V_E ausgedrückt werden:

$$N = \frac{X}{V_E} \quad (3.5)$$

Mit der zusätzlichen Annahme einer unendlich dicken Schicht lässt sich Gleichung 3.2 somit umformulieren zu:

$$I = const \cdot N \cdot \sigma(h\nu) \cdot L(\gamma) \cdot \frac{\lambda_M(E_{kin})}{E_{kin}} \quad (3.6)$$

Will man nun das Verhältnis zweier Elemente A und B in einer Probe bestimmen, so ergibt sich aus Gleichung 3.5 und 3.6:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{X_A \cdot \sigma_A \cdot L_A(\gamma) \cdot \lambda_M(E_{kin,A}) \cdot E_{kin,B}}{X_B \cdot \sigma_B \cdot L_B(\gamma) \cdot \lambda_M(E_{kin,B}) \cdot E_{kin,A}} \quad (3.7)$$

Zusammen mit Gleichung 3.4 ergibt sich dann das atomare Verhältnis:

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot L_B(\gamma) \cdot \sqrt{E_{kin,A}}}{I_B \cdot \sigma_A \cdot L_A(\gamma) \cdot \sqrt{E_{kin,B}}} \quad (3.8)$$

Die atomare Konzentration eines Elements in einer Probe mit einer Anzahl i an Elementen berechnet sich letztendlich gemäß:

$$X_A = \frac{X_A}{\sum_i X_i} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

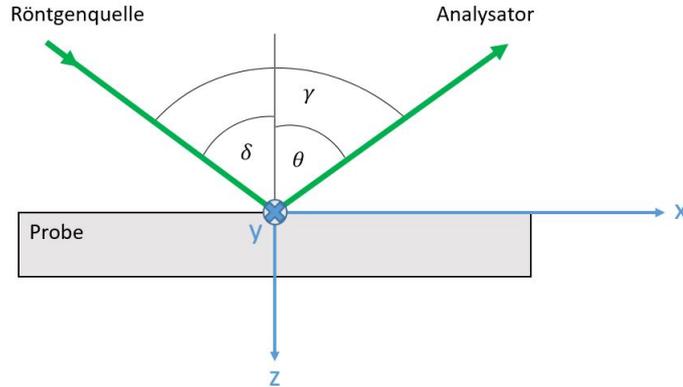


Abb. 3.6: Schema zu Gleichung 3.2.

Die Spektren der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben wurden mit monochromatischer $Al-K\alpha$ -Strahlung gemessen. Der Winkel γ der Messapparatur beträgt für diese Röntgenquelle $\gamma = 80^\circ$.

Für die Auswertung der atomaren Konzentration für Aluminium und Scandium wurden die $2p$ - anstatt der $2s$ -Zustände ausgewählt, da deren Intensität wesentlich höher und damit auch das Anpassen der Flächen mit einem geringeren Fehler verbunden ist. Durch das Sputter-Verfahren wurden sowohl Kohlenstoff als auch Fluor von den Proben entfernt werden. Die Auswertung des Scandiumgehalts gegenüber dem des Aluminiums, Stickstoffs und Sauerstoffs ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Demnach handelt es sich bei Probe 08 um reines AlN , anschließend steigt der Scandiumgehalt in den Proben bis zu einem Maximum von $x = 13,9\%$ in Probe 09 an.

Um zu zeigen, dass es sich bei der Einbindung von Scandium in Aluminiumnitrid um eine reine Substitution der Aluminiumatome handelt, wird die atomare Konzentration von Aluminium und Stickstoff in den Schichten über dem Scandiumgehalt aufgetragen. Für die Auswertung des Stickstoffs wurde der Peak des $N 1s$ -Niveaus gefittet. Sowohl Tabelle 3.1 als auch Graph 3.7 (links) zeigen, dass der Aluminiumgehalt der Proben linear mit steigendem Scandiumgehalt fällt, während der Anteil an Stickstoff in allen Proben nahezu konstant bleibt.

Vergleicht man das Verhältnis zwischen Aluminium und Stickstoff, stellt man eine Überbestimmung von Aluminium, bzw. eine Unterbestimmung von Stickstoff fest. Dieses resultiert aus der Metall-Stickstoff-Bilage, wobei das Metall Aluminium bzw. Scandium in (001)-Orientierung die obere Lage bildet. Dadurch ergibt sich bei XPS-Untersuchungen ein höherer Anteil des Metalls. Für eine genauere Beschreibung sei auf die entsprechende Literatur, beispielsweise von M. Himmerlich [Him], verwiesen.

3 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Probe	Scandium [%]	Aluminium [%]	Stickstoff [%]	Sauerstoff [%]
08	0,0	58,8	39,9	1,2
05	0,9	56,8	40,7	1,6
04	2,4	56,1	38,5	2,9
03	4,3	53,4	39,5	2,8
02	6,1	51,1	40,4	2,4
01	8,2	48,7	37,4	5,7
10	11,3	44,4	38,6	5,6
06	11,7	44,4	40,3	3,6
07	13,9	41,6	38,7	5,8
09	13,9	41,6	38,7	5,8

Tab. 3.1: Auswertung der Zusammensetzung der $ScAlN$ -Schichten; Angaben in Atomprozent.

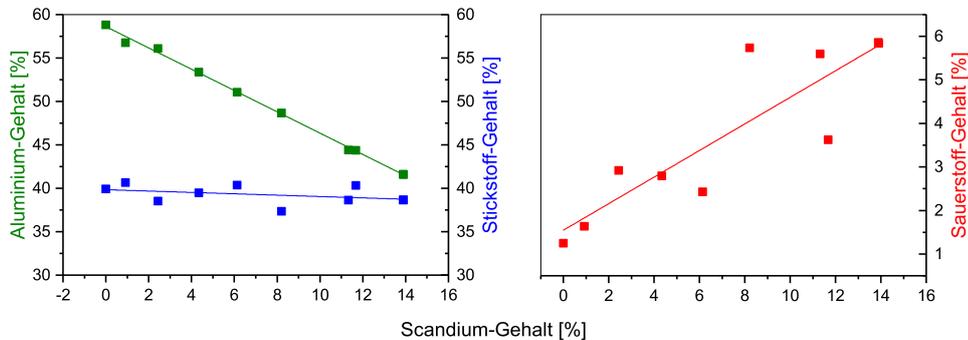


Abb. 3.7: Darstellung des Aluminium- und Stickstoffgehalts (links) und des Sauerstoffgehalts (rechts) über dem Scandiumgehalt.

Obwohl durch den Sputter-Prozess der Sauerstoff deutlich auf bis zu 6%, im Verhältnis zu dem Anteil an Sauerstoff vor Reinigung der Oberfläche, reduziert werden konnte, ist sein Peak im Spektrum noch klar erkennbar. Nach Auswertung des $O 1s$ -Zustands zeigt sich auch hier eine Korrelation zu Scandium (Tabelle 3.1, rechts). In reinem Aluminiumnitrid beträgt der Anteil an Sauerstoff zu dem des Aluminiums 1,2%, mit wachsendem Scandium-Anteil erhöht sich im Verhältnis auch der Sauerstoffgehalt bis auf 5,8% in Probe 09. Die in den Proben gefundenen Anteile an Sauerstoff sind jedoch, wie bereits in 3.4 gezeigt, auf oberflächennahe Bereiche begrenzt. Anhand eines Vergleichs mit den AES-Resultaten lässt sich hier erreichte Sputtertiefe von ca. 8 nm bis 10 nm vermuten.

3.4 Qualitative Analyse der Spektren

Die mittels stöchiometrischer Analyse gefundenen Ergebnisse werden nun anhand der Spektren erläutert und diskutiert. Eine Übersicht aller hier relevanten Bindungsenergien aus der Literatur ist dem Anhang beigelegt (s. A2). In den folgenden Diskussio-

nen wird ausschließlich auf das direkte Verhältnis von Scandium (x) zu Aluminium gemäß Tab. 3.2 Bezug genommen.

Probe	x_{Sc} [%]	$(1-x)_{Al}$ [%]
08	0,0	100,0
05	1,6	98,4
04	4,2	95,8
03	7,5	92,5
02	10,7	89,3
01	14,4	85,6
10	20,3	79,7
06	20,8	79,2
07	25,0	75,0
09	25,1	74,9

Tab. 3.2: Scandiumgehalt x gegenüber dem Aluminiumgehalt $(1-x)$ in $Sc_xAl_{1-x}N$.

Bei XPS-Messungen kann es in bestimmten Materialien zu Aufladungseffekten kommen. Im Normalfall sind die zu messenden Proben an einem Probenhalter in der Vakuumkammer fixiert und damit geerdet. Der Austritt der (Photo-)Elektronen kann so neutralisiert werden. Handelt es sich bei dem Material jedoch um einen Halbleiter mit einer sehr großen Bandlücke bzw. einen Isolator, kann diese Neutralisation nicht schnell genug stattfinden. Da entstandene Löcher aufgrund der hohen Bandlücke nicht rechtzeitig mit Elektronen gefüllt werden können, kommt es

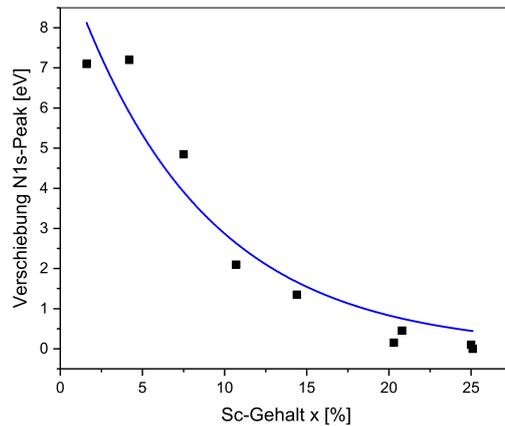


Abb. 3.8: Kurvenanpassung an die Verschiebung des $N 1s$ -Peaks mit steigendem Scandiumgehalt x .

x der Probe dargestellt. Mit steigendem Anteil x an Scandium in $Sc_xAl_{1-x}N$ ist eine nicht-lineare Abnahme der Aufladung der Oberfläche gezeigt.

3 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

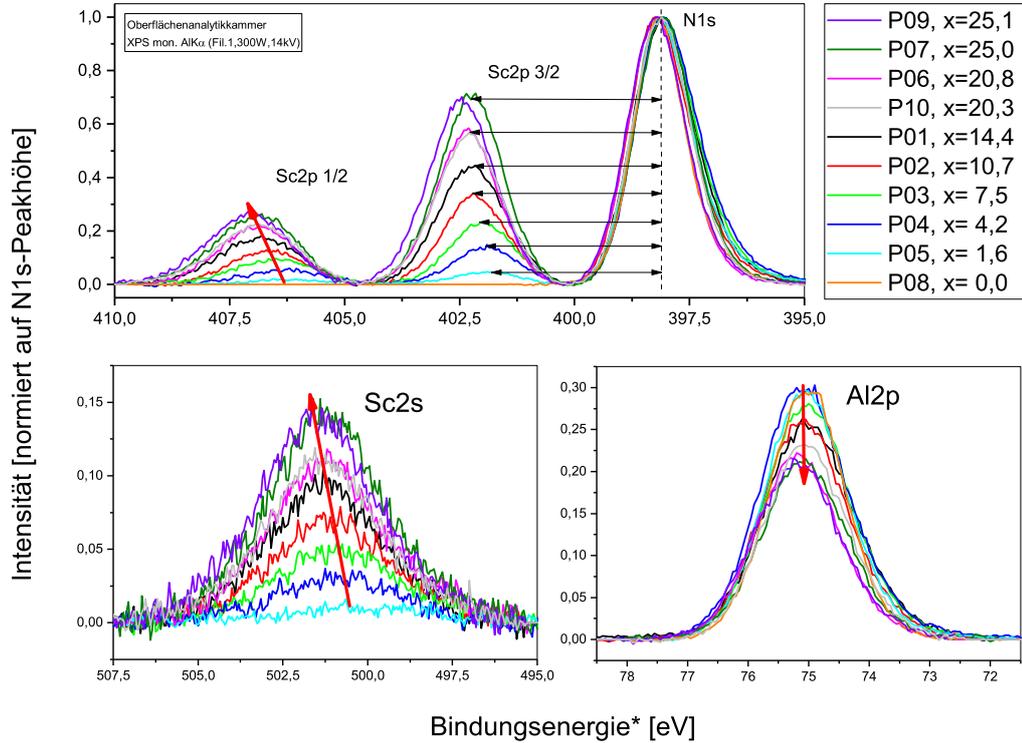


Abb. 3.9: Einzelspektren von Scandium, Aluminium und Stickstoff; verschoben auf die gleiche Bindungsenergie; normiert auf die Peakhöhe des N1s-Niveaus; zur Veranschaulichung der chemischen Verschiebung.

Üblicherweise wird der $C\ 1s$ -Zustand als Referenz für die Verschiebung eines Spektrums verwendet. Da dieser jedoch auf Grund des Sputter-Prozesses nicht mehr vorhanden ist, wird gemäß des exponentiellen Abfalls der Peak-Verschiebung des $N\ 1s$ -Zustands mit steigendem Scandiumgehalt davon ausgegangen, dass sich Probe 09 nicht aufgeladen hat. Gemäß dieser Annahme beträgt die Peakposition des $1s$ -Stickstoff-Niveaus $E_{bin} = 398,2\text{ eV}$. Der Literaturwert [MSS+95] für Stickstoff in einer Verbindung als Nitrid liegt im Bereich zwischen $E_{bin} = 396,2\text{ eV}$ bis $398,2\text{ eV}$, was eine sehr gute Übereinstimmung darstellt. Die Ursache der Verschiebung des Spektrums bzw. der Aufladung der Probe verbirgt sich hinter einer Vielzahl potentieller Gründe, neben der Schichtdicke und leitenden Defekten kann auch eine Abhängigkeit zur kristallinen Qualität der gesputterten Schichten vorliegen. Ein Anteil der Aufladung kann auf die Größe der Bandlücke E_{gap} zurückgeführt werden, was zu der Schlussfolgerung führt, dass diese mit steigendem Scandiumgehalt sinkt. Zu dem gleichen Ergebnis kommen Deng, Jiang und Gall [DJG14] anhand optischer Untersuchungen.

Da sich aufgrund der Aufladungseffekte eine Analyse der chemischen Verschiebung zunächst schwierig gestaltet, wurden die Kernspektren auf die gleiche Bindungsenergie verschoben, anschließend der Untergrund abgezogen und auf die Stickstoff- $N\ 1s$ -Peakhöhe der jeweiligen Probe normiert. Dies erleichtert den Vergleich der Kernspektren der verschiedenen Proben.

Betrachtet man das Spektrum in Abb. 3.9, beobachtet man einen zunehmenden Abstand zwischen dem $N\ 1s$ - und dem $Sc\ 2p$ -Peak mit steigendem Scandiumgehalt. Anhand der Peakmaxima wurde der Abstand dieser beiden Zustände zueinander auf der Bindungsenergieskala ermittelt. Der in Abb. 3.10 gezeigte Verlauf stellt diese relative Positionsänderung in Abhängigkeit vom Scandium-Anteil x in den Proben dar. Es ist zu sehen, dass eine chemische Verschiebung existiert, die mit steigendem Scandium in den Schichten zunimmt. Diese ist das Ergebnis der Substitution von Aluminium durch Scandium und der sich dadurch ändernden Bindungscharakteristik des Systems. Ursache ist die mit $EN = 1,3$ geringere Elektronegativität des Scandiums im Vergleich zu der des Aluminiums mit $EN = 1,5$.

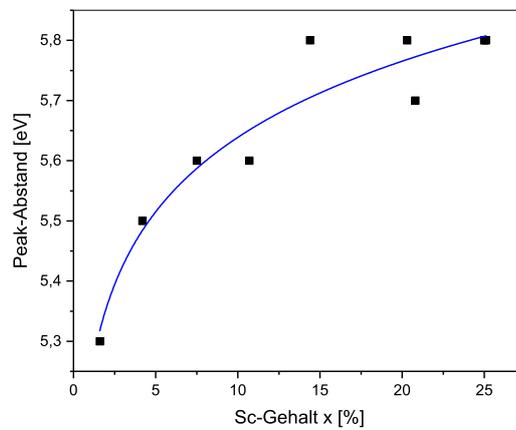


Abb. 3.10: Peak-Abstand zwischen $N\ 1s$ - und $Sc\ 2p_{3/2}$ -Niveau in Abhängigkeit des Scandiumgehalts x mit Anpassung an den Verlauf für die Analyse der chemischen Verschiebung.

Abb. 3.9 zeigt, dass sich beide $Sc\ 2p$ -Peaks (Spin-Aufspaltung), das heißt auch der Anteil an Scandium in der Probe, in ihrer Intensität und Fläche ändern. Analog zur Steigerung des Scandiums verringert sich die Peakhöhe des Aluminiums. Auch im Vergleich der $Sc\ 2s$ -Niveaus ist die Änderung des Anteils an Scandium nachvollziehbar, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist jedoch deutlich höher.

Die leichte Asymmetrie des $N\ 1s$ -Peaks kommt durch die Bindung von Stickstoff zu Aluminium und zu Scandium zustande. Ähnlich wie bei N. Sharma [SIDT] kommen jedoch auch potentielle $Al-O-N$ - bzw. $Sc-O-N$ -Schichten in Frage. Durch eine lange Kontaminationszeit des $ScAlN$ an der Atmosphäre ist eine ausgeprägte Bildung dieser Schichten auf der Oberfläche mit Sauerstoff nachvollziehbar. Neben Aluminium weist auch Scandium eine hohe Affinität zu Sauerstoff auf. Eine ausgeprägte Bildung von stabilen $Sc-O-N$ -Bindungen nahe der Oberfläche der Probe erklärt die gefundene Korrelation zwischen Sauerstoff und Scandium (Abb. 3.7 (rechts)).

3.5 Das Valenzband von $Sc_xAl_{1-x}N$

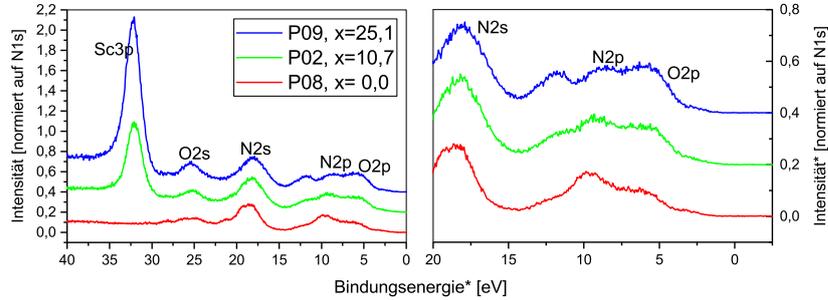


Abb. 3.11: Zuordnung der Peaks des Valenzband-Spektrums ausgewählter Proben [MSS+95], Spektrum auf $N1s$ -Peakhöhe normiert, mit konstantem y -Versatz.

Im Folgenden werden die gefundenen Valenzzustände und nahe dieser liegende Zustände in $ScAlN$ im Bereich unterhalb von $E_{bin} = 40\text{ eV}$ den Peaks zugeordnet. Der $Sc3p$ -Zustand ist entsprechend der anderen Scandium-Spektren für Probe 09 mit $x = 25,1\%$ am höchsten und für Probe 08 als reines AlN nicht vorhanden. Er liegt bei einer Position von $E_{bin} = 34,2\text{ eV}$. Bei $E_{bin} = 27,4\text{ eV}$ befindet sich der $O2s$ -Zustand. Die Zustände des Sauerstoffs ändern sich gemäß des in Tab. 3.1 gefundenen Zusammenhangs. Im Diagramm 3.12 ist links das Valenzband einer ausgewählten Probe vor und nach Sputtern zum Vergleich der Zustände dargestellt. Zwei Valenzzustände in Probe 06 (Peak 1 und 2 in Abb. 3.12, rechts) und 10 konnten keinem Element zugeordnet werden, da diese jedoch ausschließlich in diesen beiden Proben vorkommen und keinen Einfluss auf die wesentlichen Ergebnisse der XPS-Untersuchungen haben, wurde auf eine genauere Untersuchung dieser Peaks verzichtet. Von einer genaueren Analyse der Valenzbandstruktur mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) wurde anlässlich der starken Aufladungseffekte abgesehen.

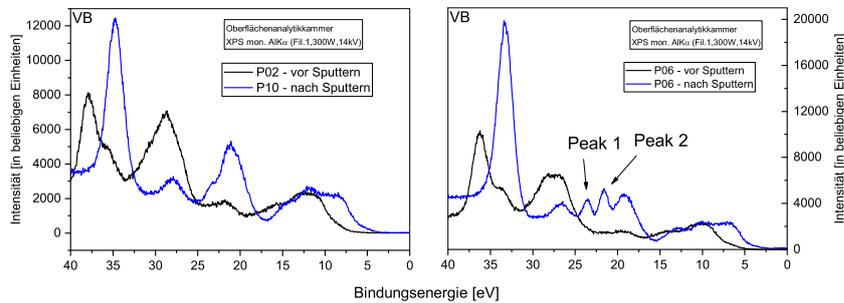


Abb. 3.12: Vergleich des Valenzbandes von Probe 02 vor und nach Sputter-Prozess (links); unbekannte Peaks 1 und 2 im Valenzband (rechts).

4 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der Probenreihe mit Hilfe der Methode der Röntgenbeugung zielt primär auf die Bestimmung der Gitterkonstante c von $Sc_xAl_{1-x}N$ in seiner hexagonalen Struktur in Abhängigkeit von dem Scandiumgehalt x ab. Dieses Messverfahren bietet im Anschluss an die Photoelektronenspektroskopie Aufschluss über die Charakteristika des Kristallsystems der zu untersuchenden Schichten. Röntgendiffraktometrie (XRD) bietet die Möglichkeit zerstörungsfreier Untersuchung verschiedenster Kristallsysteme. Die Messungen wurden mit einem D8 Discover Diffraktometer des Herstellers *Bruker* vorgenommen.

4.1 Grundlagen der Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Trifft Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich der Größenordnung der Netzebenenabstände auf den Kristall, so regt diese ein gebundenes Elektron eines Gitteratoms zu Schwingungen an. Das harmonisch oszillierende Elektron bildet nun den Ausgangspunkt einer Streuwelle, die in sehr guter Näherung die identische Frequenz wie die der einfallenden Welle besitzt. Dieser Prozess der elastischen Streuung wird Thomson-Streuung genannt. Dabei wirkt das sich periodisch fortsetzende Kristallsystem auf die eintreffende Röntgenstrahlung wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Die gebeugten Wellen interferieren folglich miteinander, wobei sich je nach Abstand der Atome zueinander ein anderer Gangunterschied ergibt. Die Entstehung konstruktiver Interferenz wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4.1)$$

Hier ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit θ als deren Winkel zur Netzebene des Kristalls, d der Abstand der Netzebenen und n eine natürliche Zahl zur Beschreibung der Beugungsordnung.

In der Kristallographie, besonders bei dem Auftreten von Beugungseffekten, hat sich die Verwendung des reziproken Gitters bewährt. Dieser Raum der Wellenvektoren ist die Fouriertransformation des realen Raums und bietet die Möglichkeit Netzebenen auf Punkte abzubilden. Ein Punkt im reziproken Gitter \vec{r}_0 wird durch die reziproken Gitterkonstanten $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$ und die Millerschen Indizes (hkl) mit $h, k, l \in \mathbb{Z}$ gekennzeichnet [STS⁺09],

$$\vec{r}_0 = h\vec{a}_0 + k\vec{b}_0 + l\vec{c}_0 \quad (4.2)$$

wobei die reziproken Gittervektoren über das Volumen der Einheitszelle in die Gitterkonstanten des realen Raums umgerechnet werden können. Abb. 4.1 zeigt die Änderung des Wellenvektors von einfallender \vec{k}_e zu gebeugter Welle \vec{k}_b , deren Differenz den Streuvektor \vec{k} bildet:

$$\vec{k} = \vec{k}_b - \vec{k}_e \quad (4.3)$$

Stimmt die Änderung des Wellenvektors durch den Beugungsprozess mit dem reziproken Gittervektor überein, ist die Laue-Bedingung erfüllt (Gleichung 4.4). Sie ist die Voraussetzung für das Auftreten konstruktiver Interferenz und somit äquivalent zur Bragg-Gleichung 4.1 [STS⁺09].

$$\vec{r}_0 = \vec{k} \quad (4.4)$$

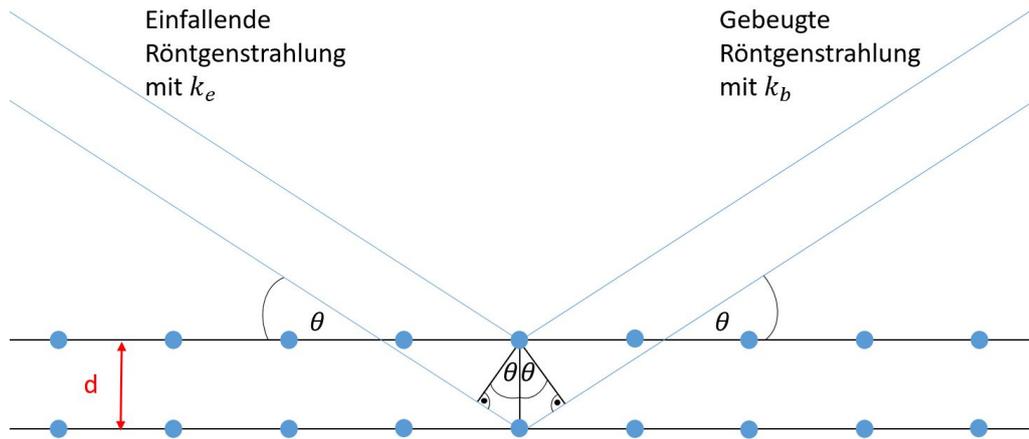


Abb. 4.1: Beugung von Röntgenstrahlung an einer Gitterebenschicht zur Veranschaulichung der Bragg-Gleichung.

4.2 Bragg-Brentano Übersichtsdiffraktogramm

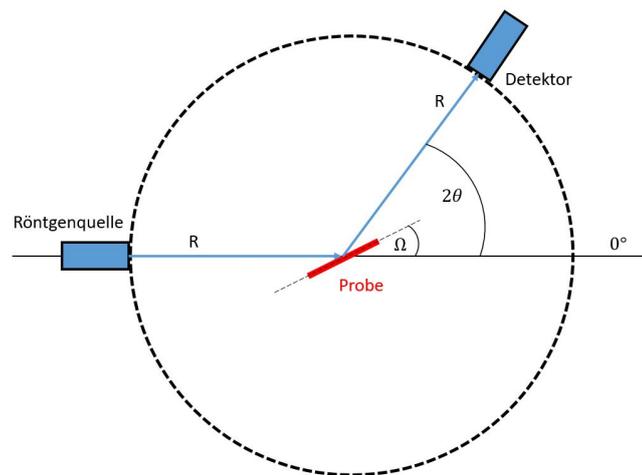


Abb. 4.2: Bragg-Brentano-Anordnung zur Durchführung eines $2\theta/\Omega$ -Scans.

Um einen Überblick der Charakteristik der $ScAlN$ -Probenreihe zu erhalten, wird zunächst ein Übersichtsdiffraktogramm in der Bragg-Brentano-Anordnung erstellt (Abb. 4.2). Dabei misst der Detektor die unter dem Winkel 2θ gestreute Intensität. Für eine Übersichtsmessung durchläuft der Detektor einen größeren Winkelbereich 2θ , während die Probe auf einem Probenhalter um dessen halben Winkel Ω nachgeführt wird. Dieses Messverfahren ist deshalb auch als $2\theta/\Omega$ -Scan bekannt. Mit θ als Braggwinkel gilt $\Omega \approx \theta$, da trotz vorheriger Justierung der Probe seine Oberfläche nicht einhundertprozentig parallel zum Probenhalter ausgerichtet werden kann. Trägt man die gemessene Intensität über den Winkel 2θ auf, ergeben sich materialspezifische Peaks, deren Winkel-Position über die Bragg-Gleichung 4.1 direkt mit dem Netzebenenabstand d in Zusammenhang steht. Dabei wird näherungsweise eine Einfachstreuung der Strahlung am Kristall angenommen. Im Anschluss erfolgt die Darstellung der $2\theta/\Omega$ -Scans und die Zuordnung der Peaks zu ihrem jeweiligen Reflex. Zum Zwecke der Übersicht sind ausschließlich Diffraktogramme ausgewählter Proben gezeigt (s. Abb 4.3).

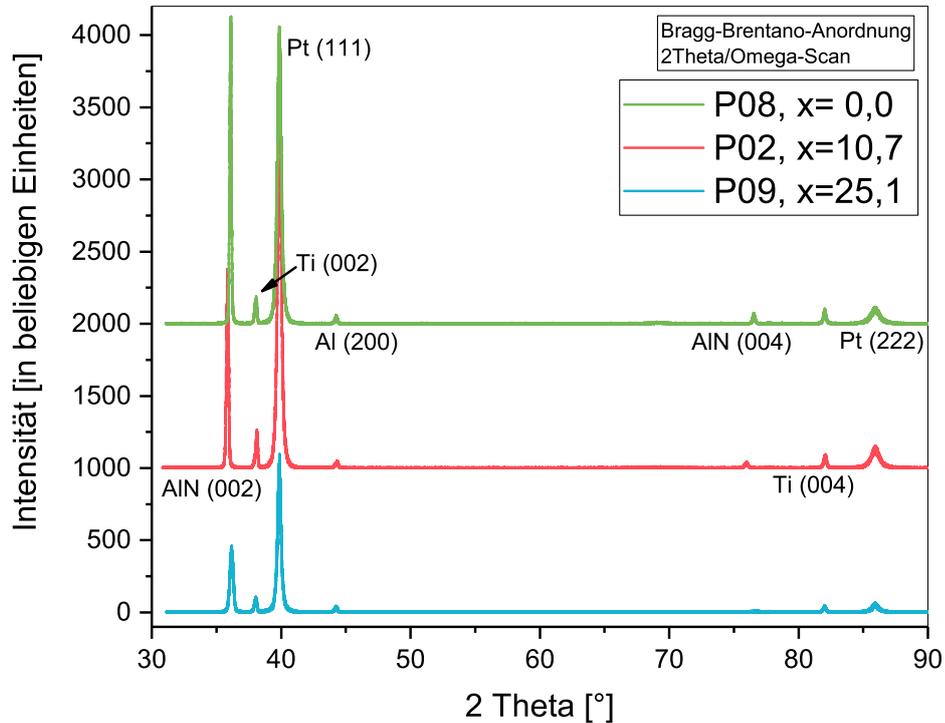


Abb. 4.3: Übersichtsdiffraktogramme als $2\theta/\Omega$ -Scan in Bragg-Brentano-Anordnung für $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben mit verschiedenen Scandiumgehalten x und Zuordnung der Beugungspeaks [Bru].

Material	Reflex (hkl)	$2\theta[^\circ]$
AlN	002	36,0
AlN	004	76,5
Ti	002	38,1
Ti	004	82,1
Pt	111	39,8
Pt	222	85,8
Al	200	44,4

Tab. 4.1: Zuordnung der Reflexe des $2\theta/\Omega$ -Scans mit ihrer ungefähren Peak-Position in der Bragg-Brentano-Anordnung [Bru].

In der nebenstehenden Tabelle 4.1 sind die sichtbaren Reflexe der Messung ihrer ungefähren Winkel-Position zugeordnet. Zu beachten ist, dass die Peaks des AlN abhängig von dem Scandiumgehalt in den Proben sind und sich damit ihre Position mit x ändert. Es sind ausschließlich Reflexe des hexagonalen Gitters von AlN im Spektrum vorhanden, somit lässt sich anhand der Bragg-Brentano-Aufnahme sowohl die hexagonale Gitterstruktur als auch die c -Achsen-Orientierung beweisen. Unterhalb der Substrat-Schicht befindet sich neben einer sehr dünnen Titan-Schicht mit einer Dicke von ca. 10 – 20 nm als Haftvermittlerschicht eine ca. 100 nm dicke Platin-Schicht. Aufgrund der großen Dicke sind dessen Reflexe im Übersichtsdiffraktogramm deutlich zu erkennen. Der Aluminium-Peak bei $2\theta \approx 44,4^\circ$ ist dem Probenhalter des Messgeräts zuzuordnen.

4.3 Die Gitterkonstanten eines hexagonalen Kristallsystems in der Röntgendiffraktometrie

Um einen Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten eines Kristalls und den Ergebnissen der XRD-Messungen zu finden, muss ein Bezug zwischen Gleichung 4.2 für den reziproken Gittervektor und der Bragg-Bedingung 4.1 geltend gemacht werden. Nach L. Spieß [STS⁺09] gilt:

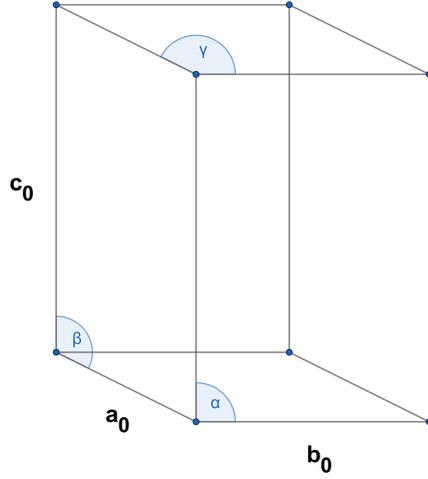
$$|\vec{r}_0| = \frac{1}{d} \quad (4.5)$$

Nach Quadrieren dieser Gleichung erhält man für den Netzebenenabstand d folgende Ausdrücke:

$$|\vec{r}_0|^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{4 \cdot \sin^2(\theta)}{\lambda^2} \quad (4.6)$$

$$|\vec{r}_0|^2 = \frac{1}{d^2} = (h\vec{a}_0 + k\vec{b}_0 + l\vec{c}_0)^2 \quad (4.7)$$

Für ein hexagonales Kristallsystem, wie untenstehend abgebildet, gelten die folgenden geometrischen Zusammenhänge für dessen Elementarzelle:



$$|\vec{a}_0| = |\vec{b}_0| \neq |\vec{c}_0| \quad (4.8)$$

$$\alpha = \angle(\vec{b}_0, \vec{c}_0) = 90^\circ \quad (4.9)$$

$$\beta = \angle(\vec{a}_0, \vec{c}_0) = 90^\circ \quad (4.10)$$

$$\gamma = \angle(\vec{a}_0, \vec{b}_0) = 120^\circ \quad (4.11)$$

Abb. 4.4: Elementarzelle des hexagonalen Gitters mit 120° -Rhombus als Elementarebene.

Multipliziert man Gleichung 4.7 aus und bezieht sich auf ein hexagonales System ergibt sich

$$\begin{aligned} |\vec{r}_0|^2 &= \frac{1}{d^2} = h^2|\vec{a}_0|^2 + k^2|\vec{b}_0|^2 + l^2|\vec{c}_0|^2 + 2hk\langle\vec{a}_0, \vec{b}_0\rangle + 2hl\langle\vec{a}_0, \vec{c}_0\rangle + 2kl\langle\vec{c}_0, \vec{b}_0\rangle \\ &= h^2|\vec{a}_0|^2 + k^2|\vec{b}_0|^2 + l^2|\vec{c}_0|^2 + 2hk|\vec{a}_0||\vec{b}_0|\cos(\gamma) \\ &\quad + 2hl|\vec{a}_0||\vec{c}_0|\cos(\beta) + 2kl|\vec{a}_0||\vec{b}_0|\cos(\alpha) \end{aligned}$$

und damit

$$|\vec{r}_0|^2 = \frac{1}{d^2} = (h^2 + hk + k^2)|\vec{a}_0|^2 + l^2|\vec{c}_0|^2 \quad (4.12)$$

Nun gilt es, die reziproken Gitterkonstanten in reale Parameter umzurechnen. Die Umrechnung erfolgt gemäß der Vorschrift

$$|\vec{a}_0| = |\vec{b}_0| = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a} \quad |\vec{c}_0| = \frac{1}{c} \quad (4.13)$$

nach L. Spieß [STS⁺09]. Es ergibt sich der gesuchte Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten a , b , c im realen Raum, dem Netzebenenabstand d , dem Braggwinkel θ , den Millerschen Indizes (hkl) und der einfallenden Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ eines hexagonalen Kristallsystems:

$$\frac{4 \cdot \sin^2(\theta)}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{4 \cdot (h^2 + hk + k^2)}{3} \frac{1}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.14)$$

4.4 Bestimmung der Gitterkonstante c der vorliegenden Schichtsysteme

Durch Erweiterung einer Elementarebene um eine Achse entsteht die Elementarzelle. Die Anordnung der Atome in der Elementarzelle wird als Basis bezeichnet. Durch Translation wird die Basis durch das Gitter bewegt, sodass eine Kristallstruktur entsteht. Die Verteilung der Bausteine eines Kristalls ist somit homogen und periodisch, seine physikalischen Eigenschaften sind jedoch richtungsabhängig. Das hexagonale Kristallsystem ist dabei eines von 14 Bravais-Gittern in der Kristallographie. Neben der Angabe von Gitterpunkten und -geraden in einem Kristall erfolgt die Beschreibung von Gitterebenen mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl). Sie sind als das „kleinste ganzzahlige Vielfache der reziproken Achsenabschnitte“ [BOS13] definiert und geben die Lage einer unendlichen Schar paralleler Netzebenen an. Die Intensität kohärenter Streuung einer bestimmten Netzebenenschar ist von vielen Faktoren abhängig. Für die Bestimmung der Gitterkonstante c des hexagonalen $Sc_xAl_{1-x}N$ ist aus experimenteller Sicht der intensitätsreiche Reflex der (002)-Ebene optimal geeignet.

In Bezug auf die im vorherigen Kapitel erzielte Gleichung 4.14 mit den Millerschen Indizes $h = 0$, $k = 0$ und $l = 2$ ergibt sich:

$$\frac{2 \cdot \sin(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{d} = \frac{2}{c} \quad (4.15)$$

Mit Kenntnis der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung des Diffraktometers und exakter Bestimmung der Peak-Position des (002)-Reflexes aus der jeweiligen Messung lassen sich sowohl der Netzebenenabstand d als auch die Gitterkonstante c gewinnen.

Die direkte Bestimmung des Braggwinkels erfolgt durch ein Messverfahren namens *Rocking Curve*. Hierbei wird lediglich der Einfallswinkel Ω der einfallenden Strahlung variiert, währenddessen der Ausfallwinkel konstant bleibt. Das Messintervall wird im Regelfall in einem kleinen Winkelbereich $\Delta\Omega$ um den Braggwinkel festgelegt. Anschließend wird die Intensität des Beugungsstrahls über dem Winkel Ω aufgetragen und Position und Peakform können ausgewertet werden. Die Diffraktogramme der *Rocking curve* dienen jedoch meist der Analyse der Qualität der Kristalle oder zur Bestimmung der Schichtdicke einer Probe anhand der Halbwertsbreiten.

Für eine exakte Bestimmung der Position des (002)-Beugungsreflexes wird erneut ein $2\theta/\Omega$ -Scan in einem kleineren Winkelbereich zwischen $2\theta = 33^\circ$ und $2\theta = 37^\circ$ durchgeführt. Anschließend werden die Peaks mit der Software DIFFRAC.EVA mit Voigt-Funktionen gefittet und deren Schwerpunkt ausgelesen. Die Trendlinie (orange) in Abb. 4.6 zeigt: Die Position des Beugungsmaxima führt mit steigendem Scandiumgehalt x bis ca. 10% zu kleineren Winkeln, mit weiter steigendem Scandium-Anteil in $Sc_xAl_{1-x}N$ bis ca. 25% erhöht sich der Wert des Winkels 2θ wieder.

Analog wurden auch die Peak-Positionen der *Rocking curve*-Messungen ermittelt. Wie bereits in Kapitel 4.2 erläutert, weicht der Einfallswinkel Ω aufgrund der Ausrichtung der Netzebenen vom Braggwinkel θ ab. Diese Differenz wird als $\tau = 2\theta/2 - \Omega$ berechnet und ein korrigierter Einfallswinkel $\Omega_{\text{korrr}} = 2\theta/2$ als Braggwinkel einge-

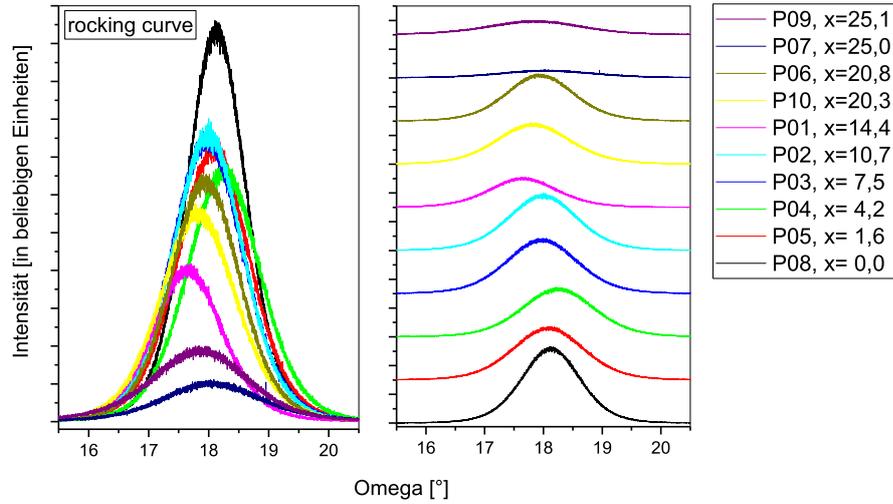


Abb. 4.5: *Rocking curve*-Messungen des (002)-Reflexes der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe (links); mit konstantem y-Versatz (rechts).

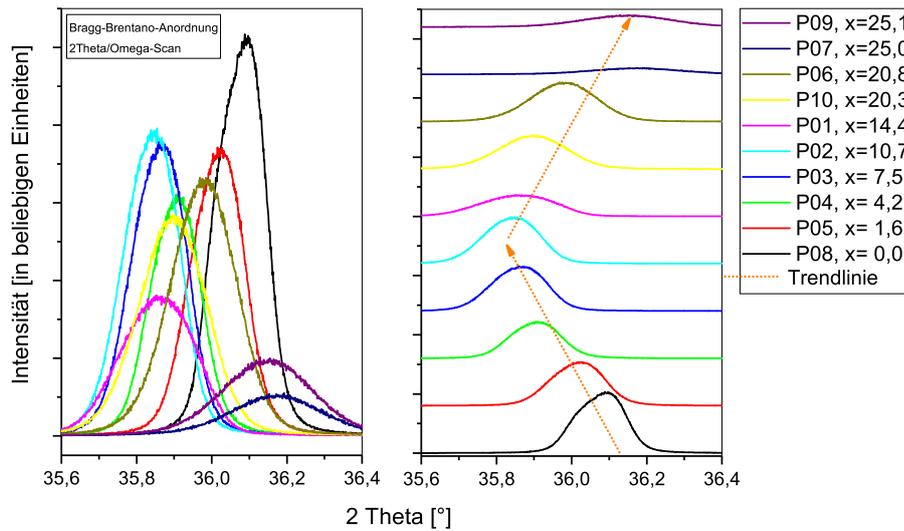


Abb. 4.6: $2\theta/\Omega$ -Scan des (002)-Reflexes der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe (links); mit konstantem y-Versatz (rechts).

führt. Nun können mit einer modifizierten Form von Gleichung 4.15,

$$\frac{2 \cdot \sin(\Omega_{korr})}{\lambda} = \frac{1}{d} = \frac{2}{c}, \quad (4.16)$$

Netzebenenabstand und Gitterkonstante c berechnet werden. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung des Diffraktometers beträgt $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Tabelle 4.2 zeigt die ermittelten Größen.

Probe	$x_{Sc}[\%]$	$2\theta[^\circ]$	$\Omega[^\circ]$	$\tau[^\circ]$	$\Omega_{korrr}[^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$
08	0,0	36,075	18,120	-0,082	18,038	2,488	4,975
05	1,6	36,015	18,084	-0,076	18,007	2,492	4,983
04	4,2	35,905	18,244	-0,291	17,953	2,499	4,998
03	7,5	35,860	17,973	-0,043	17,930	2,502	5,004
02	10,7	35,851	17,667	0,258	17,926	2,503	5,006
01	14,4	35,839	17,980	-0,061	17,919	2,504	5,007
10	20,3	35,975	17,948	0,039	17,987	2,494	4,989
06	20,8	35,895	17,842	0,106	17,948	2,500	5,000
07	25,0	36,169	18,055	0,029	18,085	2,481	4,963
09	25,1	36,146	17,847	0,226	18,073	2,483	4,966

Tab. 4.2: Parameter nach Auswertung der *Rocking curve*- und $2\theta/\Omega$ -Messungen.

In Abb. 4.7 ist der korrigierte Braggwinkel Ω_{korrr} über dem Scandiumgehalt aufgetragen. Der Verlauf passt sich an ein Polynom zweiten Grades an. Analog dazu lässt sich auch der Verlauf der Gitterkonstante c der hexagonalen Schichten über dem Scandiumgehalt x mit einem Polynom zweiten Grades fiten. Dies ist sinnvoll, da der Wert der Gitterkonstante durch die Einbindung von Scandium zunächst ansteigen sollte und anschließend nach einem maximalen Wert aufgrund des Übergangs des hexagonalen in die kubische Struktur wieder fällt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen: Die Gitterkonstante von reinem AlN (Probe 08) beträgt $c = 4,975 \text{ \AA}$. Die höchste Gitterkonstante in der untersuchten Probenreihe besitzt Probe 01 mit einem Scandiumgehalt von $x = 14,4 \%$ und einem Gitterparameter von $c = 5,007 \text{ \AA}$. Das Polynom der Datenreihe hat die Form $f(x) = A + B \cdot x + C \cdot x^2$ mit $A = 4,97534$, $B = 0,00581$ und $C = -0,00025$, gültig für $x \in [0, 26]$. Gemäß dieser Gleichung liegt in den vorliegenden $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten die maximale Gitterkonstante bei $c = 5,010 \text{ \AA}$ für $x = 11,8 \%$. Die kleinste Gitterkonstante weist Probe 09 mit $x = 25,1 \%$ und $c = 4,966 \text{ \AA}$ auf. Der Kurvenanpassung entsprechend würde die Gitterkonstante c mit weiter steigendem Scandium-Anteil in $Sc_xAl_{1-x}N$ zunehmend sinken, bis die hexagonale Struktur bei ca. $x = 40 \%$ verloren geht.

Die gefundenen Ergebnisse sollen nun mit dem aktuellen Stand der Forschung bzgl. der Struktur von $ScAlN$ -Schichten verglichen und der Verlauf der Gitterkonstante mit steigendem x_{Sc} diskutiert werden. Zunächst wurde ein linearer Anstieg der Gitterkonstante mit steigendem Scandiumgehalt gemäß dem Vegardschen Gesetz

$$x_{Sc} = \frac{c(h-ScAlN) - c_0(h-AlN)}{c_0(h-ScN) - c_0(h-AlN)} \quad (4.17)$$

vermutet. Dabei kann mit den Parametern $c_0(h-AlN) = 4,98 \text{ \AA}$, $c_0(h-ScN) = 4,42 \text{ \AA}$ [FB02] und dem gefundenen Scandium-Anteil x aus den XPS-Daten die Gitterkonstante c für die jeweilige Probe berechnet werden (vgl. Abb. 4.9). Aktuelle Veröffentlichungen bestätigen jedoch einen nicht-linearen Verlauf. In der Veröffentlichung von S. Zhang [ZHF⁺13] wird mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Gitterkonstante c in hexagonalem $Sc_xAl_{1-x}N$ vorausgesagt (s. Abb. 4.9). Durch den Übergang der hexagonalen in die kubische Kristallstruktur bei $x \approx 56,25 \%$ ist kein

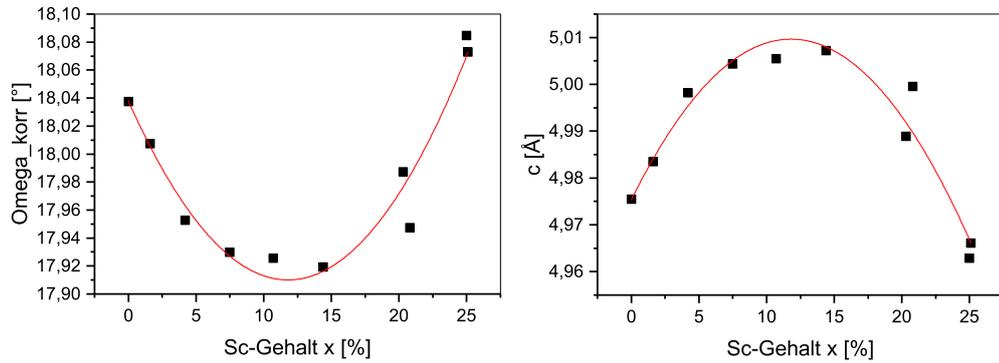


Abb. 4.7: Darstellungen der berechneten Winkel $\Omega_{korr} = \theta$ (links) und der Gitterkonstante c (rechts) über dem atomaren Scandiumgehalt x .

linearer Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante c und dem Scandiumgehalt x möglich. Experimentelle Übereinstimmung mit dieser Theorie findet sich in der Veröffentlichung von C. Höglund [HBA⁺10].

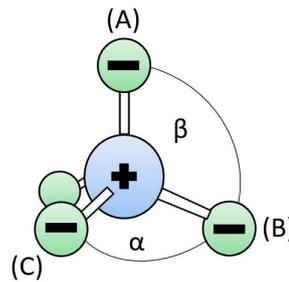


Abb. 4.8: Bindungswinkel in $(Sc)AlN$.

Scandium benötigt aufgrund seiner Atomgröße mehr Platz in der Gitterstruktur als Aluminium. Dadurch verändert sich als Folge der angestrebten Energieminimierung die Position der umliegenden Atome im Gitter. Aus Sicht des zentralen Atoms in Abb. 4.8 entfernen sich die umliegenden Atome von diesem. Gleichzeitig sinkt sowohl der Winkel β um ca. 1° bis zu einem Scandiumgehalt von 40% als auch der Winkel α . Die Gitterkonstante a steigt linear mit x an und das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a sinkt. Der theoretisch berechnete Verlauf der Gitterkonstante c ist in Abb. 4.9 (grün) gezeigt. Die Ursache für die Abweichung vom Vegardschen Gesetz liegt also in der Änderung der Bindungswinkel durch die Einbindung von Scandium.

Die im Rahmen dieser Arbeit durch XRD ermittelten Ergebnisse für die Gitterkonstante c zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit der Berechnung mittels der Dichte-Funktional-Theorie [ZHF⁺13] bis $x = 14,4\%$. Anschließend setzt bei den experimentellen Daten eine stärkere Krümmung ein, die in der Theorie erst bei höherem Scandiumgehalt erkennbar ist. Die Differenz der Gitterkonstante zwischen Theorie

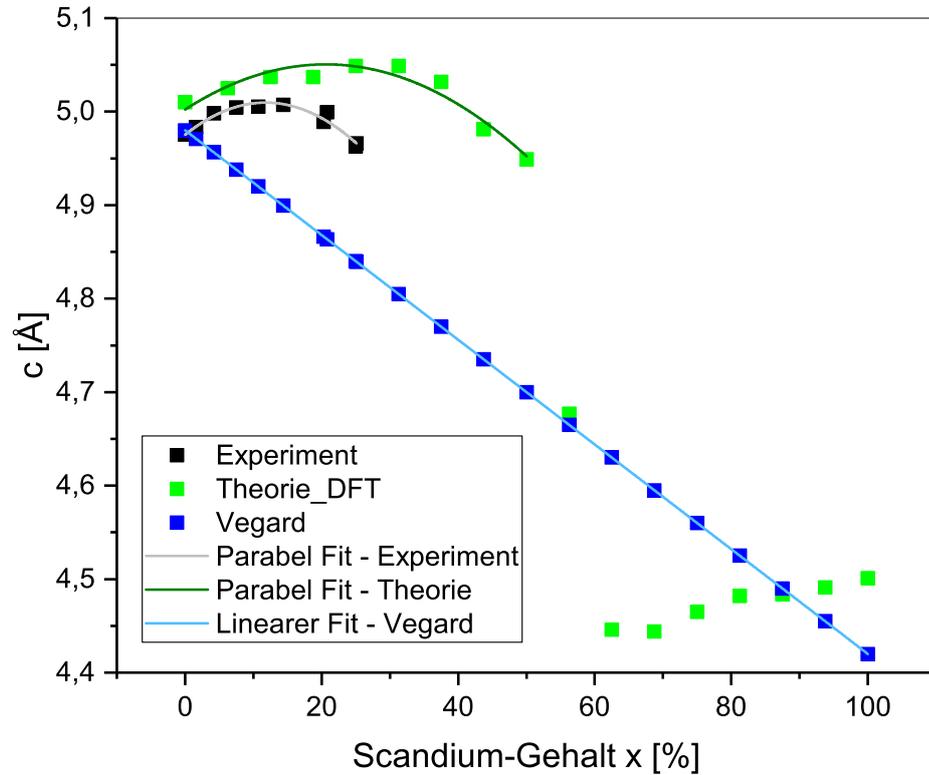


Abb. 4.9: Darstellung der Gitterkonstante c über dem Scandiumgehalt x : Nach dem Vegardschen Gesetz berechnet, mittels Dichtefunktionaltheorie ermittelt [ZHF⁺13] und experimentelle Ergebnisse der XRD-Messungen; Kurvenanpassung für die Werte der DFT bis $x = 50\%$.

und Praxis weist auf eine Verspannung

$$Z = \frac{c_{theo} - c_{exp}}{c_{theo}} \quad (4.18)$$

in den Schichten hin. Anhand der gefundenen Funktionen der Anpassung für theoretische und experimentelle Werte wird die Verspannung Z in den Schichten in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt x nach Formel 4.18 berechnet. Abb. 4.10 würde vermuten lassen, dass mit der Einbindung von Scandium in das hexagonale AlN eine exponentiell wachsende Zugverspannung im Gitter auftritt. Dabei stünde die Ebene der Schicht unter Zug, wodurch die Gitterkonstante c einen kleineren Wert annimmt. Die für diese Berechnung verwendeten theoretischen Werte sind jedoch von sehr vielen Parametern abhängig, die zu systematischen Fehlern führen können. Aufgrund dessen ist die gezeigte Abhängigkeit als eher unzuverlässig einzustufen. Der Annäherung an einen exponentielle Verlauf der Spannung im Gitter stimmt dennoch mit dem Übergang von hexagonaler in kubische Kristallstruktur überein. Durch das Einbinden von Scandium in w - AlN erfolgt eine Destabilisierung im Gitter, die zu stärker werdenden Verspannungen führt.

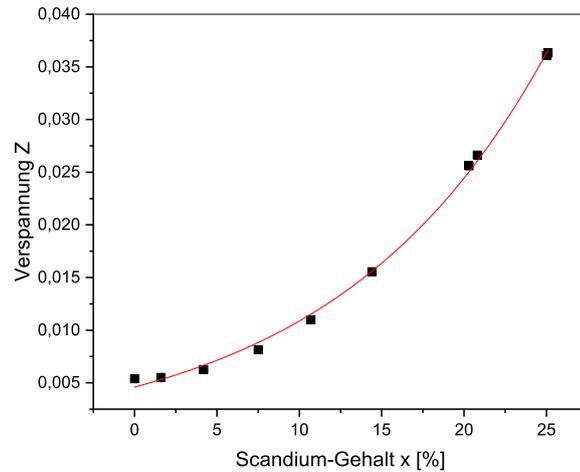


Abb. 4.10: Berechnung der axialen Verspannung in $Sc_xAl_{1-x}N$ mit steigendem Scandiumgehalt x .

4.5 Weiterführende Interpretation gemessener Diffraktogramme

Bezüglich der Funktion von $ScAlN$ als piezoelektrisches Material entlang seiner c -Achse ist ebenfalls die Qualität der kristallinen Struktur ausschlaggebend für den Einsatz als resonanter MEMS. Durch den Einbau von Scandium in AlN ändert sich die Stabilität des Kristallgitters. Durch eine leichte Verkipfung der Netzebenen zueinander variiert der Braggwinkel entsprechend dieser Verkipfung. Aufgrund dessen ergibt sich anstatt eines scharfen Peaks ein kleines Intervall, in welchem die Bragg-Bedingung für einen Reflex erfüllt ist. Dazu kongruent ergibt sich für einen gemessenen Beugungspeak eine größere Halbwertsbreite $FWHM$. Im reziproken Raum kann die Verbreiterung eines Peaks als eine Ausdehnung der reziproken Gitterpunkte gedeutet werden [STS⁺09]. Die Halbwertsbreite ist also ein Maß für die kristalline Qualität einer gesputterten Schicht.

In Abb. 4.11 ist eine sehr geringe Halbwertsbreite für reines AlN erkennbar. Mit der Einbindung von Scandium in die hexagonale Struktur sinkt die kristalline Qualität. Vernachlässigt man im rechten Graphen den blau markierten Punkt bei $x = 10,7\%$, bleibt die Halbwertsbreite der Peaks bei beiden Messverfahren bis ca. $x = 15\%$ - 20% relativ stabil. Ab einem Scandium-Anteil von $x = 20\%$ sinkt die kristalline Qualität verhältnismäßig deutlich. Der Verlauf der Halbwertsbreite in der Bragg-Brentano-Anordnung lässt dennoch eher eine kontinuierliche Abnahme der Kristallqualität vermuten, da jedoch vor allem die *Rocking Curve* für diese Analyse geeignet ist, wiegt deren Verlauf stärker.

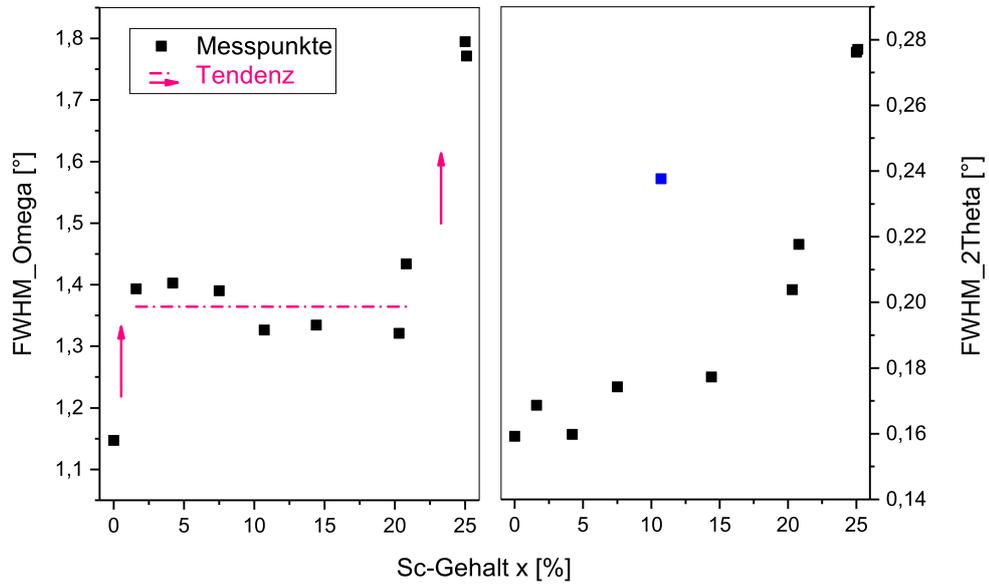


Abb. 4.11: Halbwertsbreiten des (002) Peaks in Abhängigkeit von den Scandiumgehalten x der Proben bei den Messverfahren der *Rocking Curve* (links) und des $2\theta/\Omega$ -Scans (rechts).

5 Charakterisierung von $Sc_xAl_{1-x}N$ -Schichten mittels Schwingungsspektroskopie

Nach Untersuchung der Proben auf deren atomare Zusammensetzung mittels XPS und Ermittlung der Gitterkonstante c im hexagonalen Kristall mit Hilfe der Röntgenbeugung sollen nun optische Eigenschaften von $ScAlN$ in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt verifiziert werden. Die Ramanspektroskopie ermöglicht dabei die Feststellung der Schwingungsmoden im zu untersuchenden Materialsystem. Die Infrarot (IR)-Spektroskopie dient als komplementäre Messmethode zur Vervollständigung und Verifizierung der Ergebnisse der Ramanspektroskopie.

5.1 Molekülschwingung und -rotation

Sowohl Raman- als auch IR-Spektroskopie dienen der Beobachtung von Atombewegungen in einem Festkörper. Im einfachsten Fall besteht das zu charakterisierende System aus zwei Atomen, die durch die Wechselwirkung ihrer Elektronen miteinander in Verbindung stehen. Aus der Summe aller wirkenden Kräfte resultiert der genaue Abstand zwischen beiden Atomen [GG03]. Für eine genauere Beschreibung bedient man sich einem einfachen physikalischen Modell, in dem die Atome als Punktmassen (m_1, m_2) angesehen werden und über eine elastische Feder mit der Federkonstante k verknüpft sind. Durch eine externe Anregung des Moleküls wird dieses in Schwingung versetzt, welche mit Hilfe des harmonischen Oszillators beschrieben werden kann. Mit einer reduzierten Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ und den Abständen r_1 und r_2 der Punktmassen von dem Schwerpunkt kann die Schwingungsgleichung

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} + k \Delta r = 0 \quad (5.1)$$

im Schwerpunktsystem mit der Schwerpunktkoordinate $s = (m_1 r_1 + m_2 r_2) / (m_1 + m_2)$ und der Bedingung $s = 0$ aufgestellt werden [GG03]. Daraus ergibt sich die Frequenz ν der Schwingung mit

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (5.2)$$

In der Quantenmechanik wird die Molekülbewegung durch Lösen der Schrödingergleichung $H\Psi = E\Psi$ mit $H = T + V$ als Hamilton-Operator aus kinetischer Energie T und potentieller Energie V , Ψ als Wellengleichung und E als Energieeigenwerten beschrieben. Für ein eindimensionales Einteilchensystem gilt

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi = E\Psi \quad (5.3)$$

mit \hbar als Plancksches Wirkungsquantum. Das Ergebnis dieser Differentialgleichung liefert die diskreten Energieeigenwerte E_n des Systems mit n als Schwingungsquantenzahl [GG03]:

$$E_n = h\nu(n + 1/2) \quad (5.4)$$

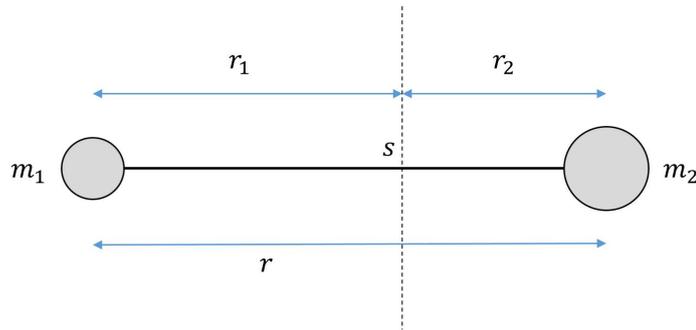


Abb. 5.1: Modell des zweiatomigen Moleküls [GG03].

Die Schwingungsquantenzahl beschreibt hierbei die verschiedenen möglichen Schwingungszustände, in denen sich das System befinden kann. Aus Gleichung 5.2 wird die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von den Atommassen m_1 , m_2 sowie von der imaginären Federkonstante k ersichtlich.

Analog zur Schwingung kann mithilfe der Schrödingergleichung und der Winkelgeschwindigkeit $\omega = 2\pi\nu_{rot}$ auch die Rotation eines Moleküls mathematisch beschrieben werden. Das Ergebnis liefert

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi I} J(J+1). \quad (5.5)$$

Dabei beschreibt die Größe $I = \mu r^2$ das Trägheitsmoment der reduzierten Masse und J die Quantenzahl der Rotation [GG03].

5.2 Raman- und Infrarotaktivität

Eine Schwingung oder Rotation kann mit der Bewegung einer Ladung bzw. mit der Bewegung des Ladungsschwerpunktes in einem Molekül verbunden sein. Wird einfallende elektromagnetische Strahlung in einem bestimmten Wellenlängenbereich von einem Molekül absorbiert, so wird auf diese Weise eine Änderung des Dipolmoments μ induziert. Nur bestimmte Bindungen erfüllen diese Voraussetzung, die man Infrarot-aktiv nennt.

Während sich bei der Infrarotspektroskopie Absorptionsbanden durch $d\mu \neq 0$ ergeben, kommt es bei Bestrahlung mit einer geeigneten monochromatischen Lichtquelle durch Änderung der Polarisierbarkeit α einer Bindung zu Streulicht. Physikalische Grundlage ist die sogenannte Raman-Streuung (Abb. 5.2). Die Abhängigkeit der Polarisation \vec{P} von der elektrischen Feldkomponente \vec{E} wurde bereits im einleitenden Kapitel dieser Bachelorarbeit erläutert, siehe Gleichung 1.3. Diese beiden Größen nun über die Polarisierbarkeit α miteinander in Verbindung gestellt:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (5.6)$$

Erfolgt nun eine schwingungsinduzierte Änderung des Abstands der Atome im Molekül durch ein äußeres elektrisches Feld, so ändert sich auch die Abhängigkeit der Polarisation. Die Schwingung der Koordinate q erfolgt gemäß eines harmonischen Oszillators mit $q = q_0 \cos(\Omega t)$. Nach Entwicklung um die Gleichgewichtslage $q = 0$ für die Polarisierbarkeit α mit

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (5.7)$$

$$= \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\Omega t) + \dots \quad (5.8)$$

erhält man für die Polarisation

$$P = [\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\Omega t)] E_0 \cos(\omega t) \quad (5.9)$$

mit Ω als Modulationsfrequenz. Nach mathematischer Umformung ergibt sich [Kuz90]

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 [\cos\{(\omega + \Omega)t\} + \cos\{(\omega - \Omega)t\}]. \quad (5.10)$$

Gleichung 5.10 zeigt, dass neben den Quasiteilchen mit der Frequenz ω (Rayleigh-Streuung) zusätzliche Frequenzbänder mit $\omega \pm \Omega$ auftreten [Kuz90]. Diese werden als Anti-Stokes- bzw. Stokes-Streuung bezeichnet. Entsteht durch elektromagnetische Einstrahlung Raman-Streuung, so werden die Bindungen als Raman-aktiv bezeichnet. Sie sind im Spektrum einer Raman-Messung sichtbar.

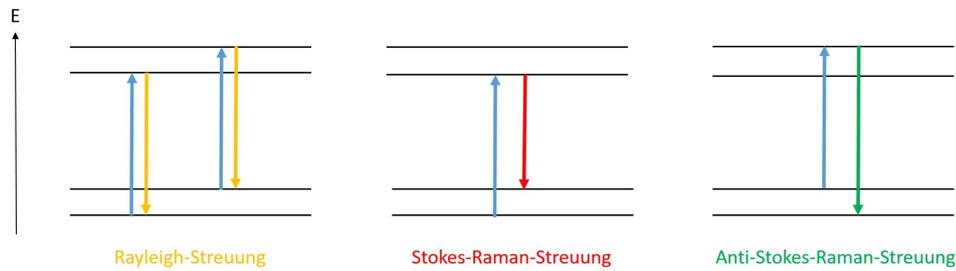


Abb. 5.2: Energieniveauschemata zur Darstellung der elastischen Rayleigh- und inelastischen Raman-Streuung; Anregung der Elektronen auf ein virtuelles höheres Energieniveau, abhängig von der Erregerquelle.

5.3 Schwingungsmoden in Gruppe-III-Nitriden

Ein nicht-lineares Molekül mit N Atomen besitzt $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Die in einem Kristall auftretenden Schwingungen werden in der Regel als Phononen bezeichnet. Diese können in optische (O) und akustische (A) sowie in Abhängigkeit ihrer Richtung in transversale (T) und longitudinale (L) Phononen gegliedert werden. Die Gruppentheorie teilt verschiedene Moden anhand ihrer Symmetrie in Kategorien ein, welche ihre Richtungsabhängigkeit und Entartung beschreiben [Kuz90]. Im

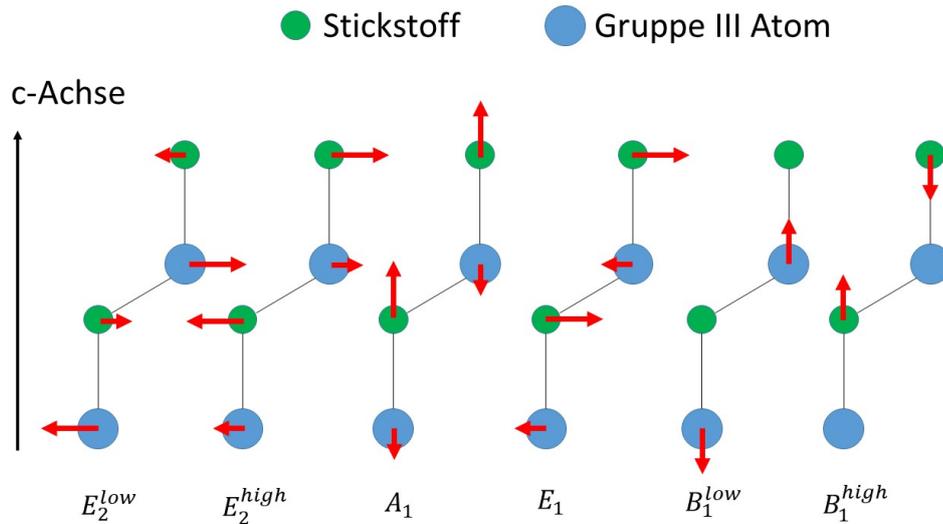


Abb. 5.3: Darstellung der Schwingungsmoden in Gruppe-III-Nitriden [Kir].

Folgenden werden anhand Abb. 5.3 die möglichen optischen Phononen in Gruppe-III-Nitriden erläutert, die sich aus der Gruppentheorie ergeben.

Die zusätzliche Bezeichnung der Phononen mit „low“ und „high“ bezieht sich auf deren Energie, während ersteres der Schwingungen des Gruppe-III-Elements und letzteres den Stickstoff-Schwingungen entspricht. Der polare Charakter der A_1 - und der E_1 -Mode führt unter Einfluss eines elektrischen Feldes zu einer Aufspaltung in eine LO - und eine TO -Komponente. Wie Abb. 5.3 zeigt, schwingen die E -Moden senkrecht zur c -Achse der hexagonalen Gitterstruktur, während sich die A - und B -Moden parallel zu dieser bewegen [Kir]. Abhängig von Einstrahlwinkel und Richtung der gestreuten Strahlung können nur bestimmte Moden in einem Spektrum beobachtet werden. Die B -Moden werden als „still“ bezeichnet, sie sind im Rahmen der Ramanspektroskopie nicht sichtbar.

Die obige Darstellung der Phononen in Verbindung mit Gleichung 5.2 lässt bereits eine Vermutung zu, wie sich die Schwingungsenergie ändert, sobald Aluminium in der Wurtzite-Struktur des AlN durch das größere Atom Scandium substituiert wird. Im folgenden Kapitel soll dieser Einfluss experimentell demonstriert werden.

5.4 Experimentelle Ergebnisse der Ramanspektroskopie

Die Raman-Messungen der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe wurden mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 488 \text{ nm}$ durchgeführt. In den erzeugten Spektren erfolgt zunächst die Zuordnung der einzelnen Phononen am Beispiel zweier ausgewählter Proben im Bereich der Wellenzahl von 100 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} . Hin zu größeren Wellenzahlen oberhalb von ca. $k = 1000 \text{ cm}^{-1}$ befindet sich das Phononenband. Wie die Spektren in Abb. 5.4 zeigen, liegen die Schwingungsmoden des $A_1(TO)$ - und des E_2^{high} -Phonons sehr nah beieinander und müssen für Schichten mit steigendem Scandiumgehalt gezielt voneinander getrennt werden.

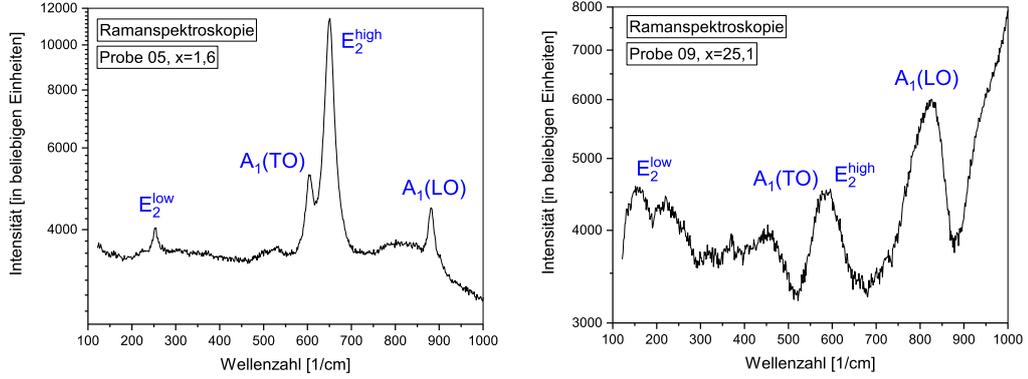


Abb. 5.4: Ramanspektren der Proben 05 und 09 mit Zuordnung der Phononen im Wellenzahlbereich zwischen 100cm^{-1} und 1000cm^{-1} .

Für die Interpretation der Peak-Positionen wird Probe 08 als reines AlN mit bisherigen Veröffentlichungen verglichen (s. Tab. 5.1). Dafür wurden die Peaks der Spektren mit Hilfe von *Origin* mit Voigt-Funktionen angepasst. Die Werte der Wellenzahlen der Peaks befinden sich in guter Übereinstimmung mit denen der Literatur. Es besteht lediglich eine geringe Abweichung, wobei die hier ermittelten, experimentellen Daten, bis auf die E_2^{low} -Schwingung, je nach Mode geringere Wellenzahlen besitzen. Diese Erscheinung ist als eine leichte Verspannung in der Schicht des AlN zu deuten. Die größte Abweichung weist die $A_1(TO)$ -Mode mit einem Unterschied von $\Delta k = 3,7\text{cm}^{-1}$ bzw. $4,7\text{cm}^{-1}$ auf. Für die $A_1(LO)$ -Mode besteht die geringste Differenz zu Werten aus der Literatur mit $\Delta k = 0,5\text{cm}^{-1}$.

Mode	k (Exp) [1/cm]	k [1/cm] aus [KHP ⁺ 01]	k [1/cm] aus [DKG ⁺ 98]
E_2^{low}	252,1	-	248,6
$A_1(TO)$	606,3	610,0	611,0
E_2^{high}	655,0	656,0	657,4
$A_1(LO)$	888,5	890,0	890,0

Tab. 5.1: Vergleich der Peakpositionen der zugeordneten Moden aus Probe 08 (AlN) mit M. Kuball [KHP⁺01] und V. Davydov [DKG⁺98].

Im Folgenden soll der Schwerpunkt der Analyse der Ramanspektren in der Änderung der Position der Moden sowie die der Halbwertsbreiten in Abhängigkeit vom Scandiumanteil x in der Schicht liegen. Für die Moden E_2^{low} , $A_1(TO)$, E_2^{high} und $A_1(LO)$ des Aluminiums ergeben sich nachstehende Abhängigkeiten (Tabellen 5.2, 5.3). Die Mode E_2^{low} kann ausschließlich für die Proben mit sehr wenig und verhältnismäßig viel Scandium eindeutig ermittelt bzw. gefittet werden.

Probe	$x_{Sc}[\%]$	E_2^{low}		$A_1(TO)$	
		$k[1/cm]$	$\Delta[1/cm]$	$k[1/cm]$	$\Delta[1/cm]$
08	0,0	252,1	11,0	606,3	15,5
05	1,6	253,4	11,0	604,2	17,5
04	4,2	-	-	599,9	23,8
03	7,5	-	-	594,6	25,6
02	10,7	-	-	592,3	37,7
01	14,4	-	-	584,7	44,6
10	20,3	233,5	44,0	582,1	39,8
06	20,8	226,1	60,2	577,4	43,7
07	25,0	225,3	108,9	561,7	30,7
09	25,1	222,5	63,7	562,5	29,8

Tab. 5.2: Bestimmung der Peakpositionen k auf der Wellenzahlkala und der Halbwertsbreiten Δ der gefitteten Voigt-Funktionen der Schwingungsmoden E_2^{low} und $A_1(TO)$ in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt x in $Sc_xAl_{1-x}N$.

Probe	$x_{Sc}[\%]$	E_2^{high}		$A_1(LO)$	
		$k[1/cm]$	$\Delta[1/cm]$	$k[1/cm]$	$\Delta[1/cm]$
08	0,0	655,0	15,0	888,5	15,2
05	1,6	650,1	21,6	882,0	24,3
04	4,2	641,9	41,8	871,8	33,8
03	7,5	635,2	63,1	862,6	125,4
02	10,7	631,8	68,1	852,8	64,5
01	14,4	622,6	83,1	843,5	51,2
10	20,3	612,5	86,9	835,2	54,3
06	20,8	609,4	78,7	834,5	52,7
07	25,0	588,3	68,2	833,0	42,9
09	25,1	590,5	63,8	824,7	66,3

Tab. 5.3: Bestimmung der Peakpositionen k auf der Wellenzahlkala und der Halbwertsbreiten Δ der gefitteten Voigt-Funktionen der Schwingungsmoden E_2^{high} und $A_1(LO)$ in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt x in $Sc_xAl_{1-x}N$.

Für die Phononen des E_2^{high} - und des $A_1(TO)$ -Peaks sinkt die Peakposition k linear mit wachsendem Scandiumanteil x in den Proben, wobei der Verlauf der E_2^{high} -Mode einen steileren Anstieg aufweist:

$$k(E_2^{high}) = 655 - 2,41 \cdot x [cm^{-1}]$$

und

$$k(A_1(TO)) = 608 - 1,62 \cdot x [cm^{-1}].$$

Diese Frequenzverschiebung korreliert mit einer Abschwächung der Bindung durch die Substitution von Aluminium mit Scandium [DJG14].

Die Positionsänderung der $A_1(LO)$ -Mode zeigt in Abhängigkeit von x einen nicht-linearen Verlauf und kann exponentiell genähert werden (vgl. Abb. 5.5):

$$k(A_1(LO)) = 809 + 79 \cdot \exp[-0,06 \cdot x] [cm^{-1}].$$

Darin liegt ein wesentlicher Unterschied zu den in dieser Arbeit bisher aufgeführten Veröffentlichungen zum Vergleich der optischen Eigenschaften, die allesamt einen linearen Verlauf der $A_1(LO)$ -Mode zeigen. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass hier Schichten mit bis zu einem Gehalt von $x = 25\%$ charakterisiert wurden. Für den Abschnitt des Graphen der $A_1(LO)$ -Mode ist bis zu einem Scandiumanteil von ca. 7% auch eine lineare Anpassung denkbar. In der Veröffentlichung von R. Deng [DJG14] beispielsweise wird ein linearer Zusammenhang der Mode bis $x = 16\%$ ermittelt. Die exponentielle Näherung des Verlaufs ist ein Indikator dafür, wie Scandium die Wurtzit-Struktur des AlN beeinflusst. Analog sollten sich auch für entsprechende Gitterparameter nicht-lineare Zusammenhänge zeigen lassen. Neben der Bindungsschwächung als Ursache der Frequenzverschiebung der identifizierten Phononen, haben auch die Massenzunahme durch die Scandium-Atome und die Steigung der effektiven Ladung in der Bindung Einfluss auf die Position der Schwingungsmoden [DJG14].

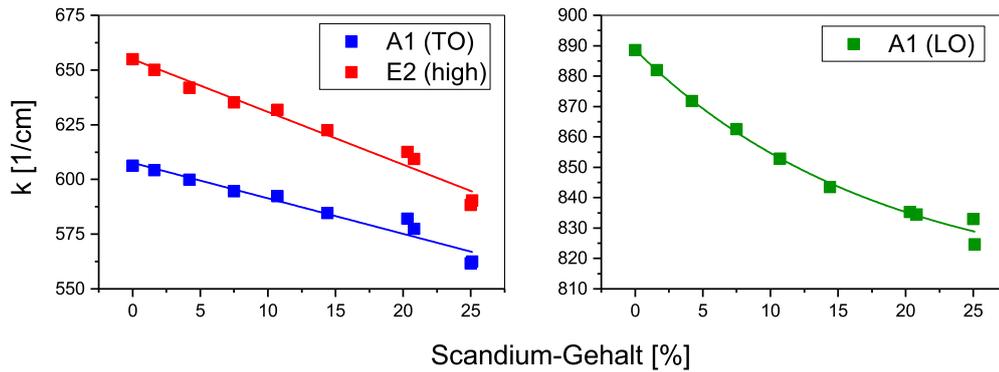


Abb. 5.5: Verlauf der Peakposition der Schwingungsmoden in Abhängigkeit vom Scandiumanteil x .

Der unpolare Charakter der E_2 -Mode liefert Aufschluss über die Verspannungen und die kristalline Qualität in den vorliegenden Schichten. Mit steigendem Scandium verschiebt sich die Schwingung zu geringeren Wellenzahlen, was auf eine Zugverspannung hinweisen könnte (vgl. mit M. Kuball [KHP⁺01] und V. Lughì [LC06]). Diese entsteht durch steigende Instabilität im Gitter folgedessen der Substitution der Aluminiumatome mit Scandium. Jedoch muss beachtet werden, dass auch der Anteil x an Scandium durch seine geringere Bindungsenergie die Peakposition der E_2 -Mode beeinflusst. Eine Aussage über die Kristallinität der Schichten kann aus den Halbwertsbreiten der Voigt-Funktionen formuliert werden. Diese ergeben sich aus denen des Gauß- und des Lorentz-Anteils. Mit steigendem Scandium in $Sc_xAl_{1-x}N$ steigt die Halbwertsbreite der E_2^{high} -Mode des Gauß-Anteils konstant an, was eine Abnahme der kristallinen Qualität der Proben bedeutet, siehe Abb. 5.6. Die ungleiche

Verschiebung der beiden E_2 -Moden deutet auf eine pseudomorphe Schichtverspannung hin.

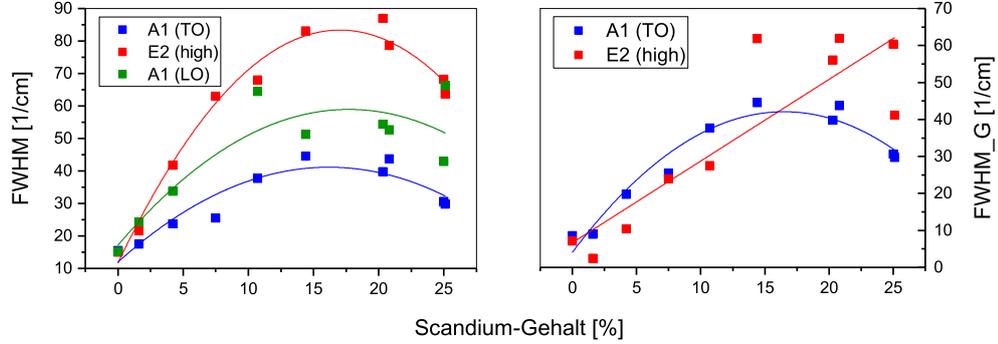


Abb. 5.6: Verlauf der Halbwertsbreiten (FWHM) Δ der Schwingungsmoden in Abhängigkeit des Scandiumanteils x (links); Verlauf der Halbwertsbreiten des Gauß-Anteils (FWHM G) ausgewählter Schwingungsmoden (rechts).

In einem perfekten AlN -Kristall ist die $A_1(TO)$ -Mode nicht sichtbar. Da diese im Spektrum jedoch eindeutig identifiziert werden konnte, lassen sich Defekte im Kristallgitter annehmen [DJG14]. Eine Verkippung der Struktur zur Oberflächennormalen kann durch die Ergebnisse der XRD-Messungen als Ursache ausgeschlossen werden, zumal sich der Differenzwinkel τ näherungsweise konstant verhält.

5.5 Experimentelle Ergebnisse der Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurde die Reflektivität der einzelnen Proben ermittelt und die Peaks den Schwingungsmoden zugeordnet. Dafür wurden die Schichten unter senkrechtem Einfall in einem Ellipsometriespektrometer der Firma *Sentech* p-polarisierter, bzw. s-polarisierter Strahlung ausgesetzt. Anschließend wurde ein Gold-Spiegel als Referenz vermessen und das Verhältnis der Spektren gebildet.

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die gemessenen Spektren dargestellt. Die Ermittlung der Positionen erfolgt analog zu denen der Ramanspektroskopie mit Hilfe von Origin und dem Fitten mit Voigt-Funktionen. In den Proben mit bis zu einem maximalem Scandium-Anteil von $x = 10,7\%$ können die Schwingungsmoden E_2^{high} und $A_1(LO)$ von Aluminium in AlN identifiziert werden. Die Schwierigkeit bei der Interpretation der Reflektivität liegt in der hier vorhandenen Überlagerung mit Schichtdickenoszillationen, welchen auch der Peak im Bereich zwischen $k = 500\text{ cm}^{-1}$ und $k = 600\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet wird.

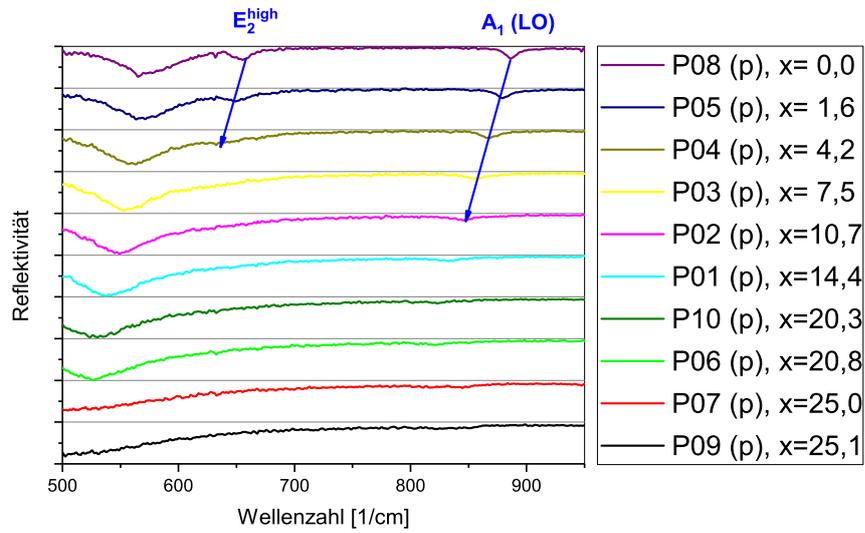


Abb. 5.7: Reflektivität der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben, gemessen mit Infrarotspektroskopie mit p-polarisierter Strahlung, Zuordnung der Moden E_2^{high} und $A_1(TO)$ mit Verschiebungstrend zu geringeren Wellenzahlen; bei den Peaks im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm handelt es sich um Schichtdickenoszillationen.

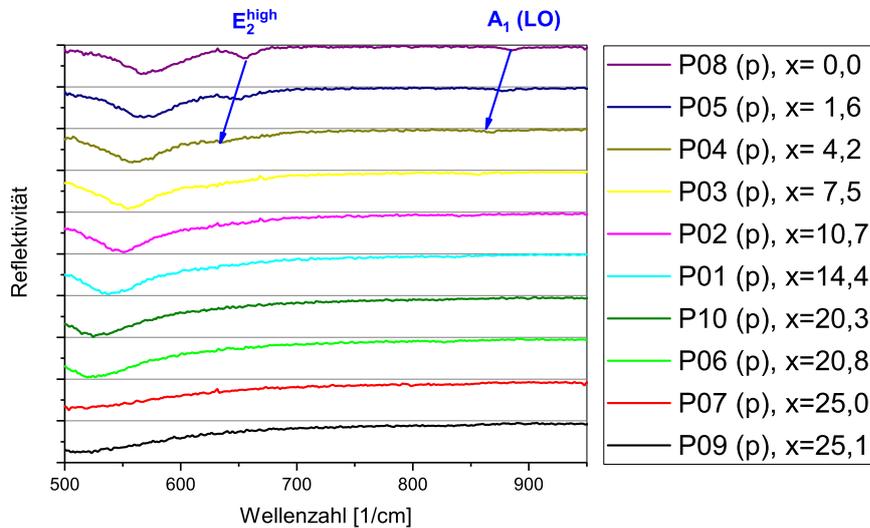


Abb. 5.8: Reflektivität der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben, gemessen mit Infrarotspektroskopie mit s-polarisierter Strahlung, Zuordnung der Moden E_2^{high} und $A_1(TO)$ mit Verschiebungstrend zu geringeren Wellenzahlen; bei den Peaks im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm handelt es sich um Schichtdickenoszillationen.

Probe	$x_{Sc}[\%]$	E_2^{high}			$A_1(LO)$		
		$k(IR, p)$	$k(IR, s)$	$k(R)$	$k(IR, p)$	$k(IR, s)$	$k(R)$
08	0,0	655,1	653,6	655,0	886,8	885,3	888,5
05	1,6	650,9	650,9	650,1	880,1	879,1	882,0
04	4,2	637,2	639,2	641,9	868,1	866,5	871,8
03	7,5	-	-	635,2	856,1	-	862,6
02	10,7	-	-	631,8	843,7	-	852,8

Tab. 5.4: Vergleich der Peakpositionen k der Schwingungsmoden E_2^{high} und $A_1(LO)$ aus Raman- und IR-Spektroskopie in $[1/cm]$.

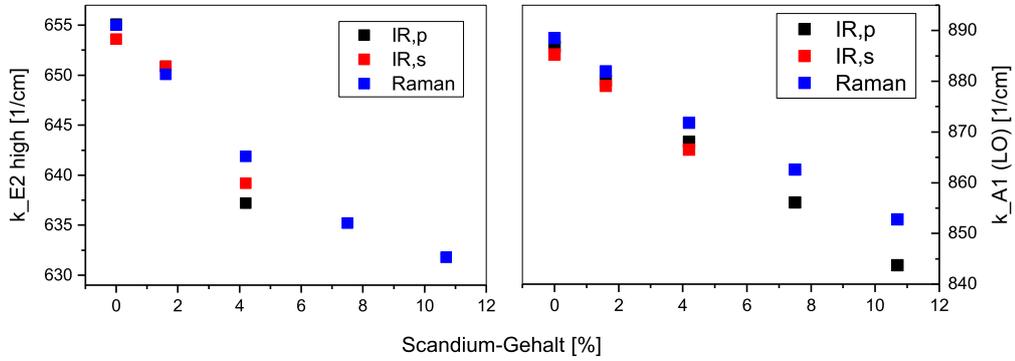


Abb. 5.9: Graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 5.4 zum Vergleich der Phononen-Positionen von E_2^{high} - (links) und $A_1(LO)$ -Mode (rechts) aus Raman- und Infrarotspektroskopie.

Anhand der in Tabelle 5.4 dargestellten Peak-Positionen wird deutlich, dass die Ergebnisse beider Reflektivitätsmessungen sowohl zueinander als auch zur Ramanspektroskopie in guter Übereinstimmung stehen. Die Abweichung der Wellenzahlen der jeweiligen Mode liegen deutlich unter einem Prozent. In Abb. 5.9 lässt sich dies graphisch nachvollziehen.

6 Verifikation und Korrelation der ermittelten Messergebnisse

Mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden die Scandium-, Aluminium- und Stickstoffgehalte in zehn $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben ermittelt. Zudem wurde eine Korrelation zwischen dem Scandiumanteil und der Sauerstoff-Verunreinigung in den Proben festgestellt (s. Tab. 3.1). Diese konnten, im Vergleich zu allen anderen Elementen auf der kontaminierten Oberfläche, nicht durch den vor den XPS-Messungen angewandten Sputter-Prozess entfernt werden. Dass es sich bei dem gebundenem Sauerstoff ausschließlich um oberflächennahe Verunreinigungen der Probe handelt, wurde durch ein AES-Tiefenprofil bestätigt (Abb. 3.4). Der lineare Anstieg der Sauerstoff-Konzentration mit steigenden Scandium-Anteilen x in den Proben befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den ermittelten Sputterzeiten eines chlorbasierten Trockenätzprozess (ICP-RIE), zu sehen in den Diagrammen 6.1. Dies lässt darauf schließen, dass aufgrund des Scandiums in der Schicht nach Herstellung der Proben eine höhere Affinität zum Sauerstoff besteht als bei reinem AlN , was eine stärkere Kontamination an der Atmosphäre in oberflächennahen Bereichen bewirkt. $ScAlN$ wächst bei Schichtabscheidung genau wie AlN in einer Art säulenförmigen Struktur in Form von senkrecht zur Unterfläche ausgerichteten Kristalliten, deren Säulen nahe der Oberfläche spitz zulaufen. Durch die so entstehenden Rauheit der Oberfläche (Abb. 2.5) erfolgt eine ausgeprägte Oxidation.

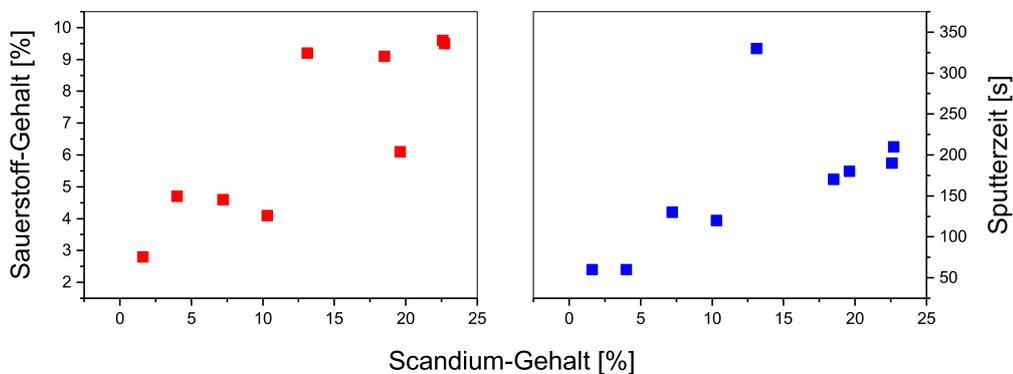


Abb. 6.1: Vergleich der Sauerstoffkonzentration mit den Ätzzeiten des ICP-RIE-Prozesses der Proben, aufgetragen über dem Scandiumgehalt x .

Die Tatsache der Erfassung der Reflexe der unterhalb der $ScAlN$ -Schicht liegenden Metalllagen als auch die des hexagonalen $ScAlN$ mit Hilfe der Röntgenbeugung findet sich in Übereinstimmung mit den mittels REM gefundenen Schichtdicken (vgl. A1).

Sowohl die Ergebnisse der Ramanspektroskopie als auch die der Röntgenbeugung lassen auf eine geringfügig abnehmende kristalline Qualität mit steigendem Scandiumgehalt x schließen. In der Röntgendiffraktometrie zeigen dies die Halbwertsbreiten

der Peaks der *Rocking curve* und des $2\theta/\Omega$ -Scans in den Graphen 4.11. Analog ergab sich auch aus den Halbwertsbreiten der Ramanspektroskopie eine sinkende Kristallinität (s. Abb. 5.6). Diese Abnahme kann in Verbindung mit einer steigenden Rauheit der Oberfläche stehen, was wiederum einen stärkeren Einbau von Sauerstoff nahe der Oberfläche fördert.

Wie bereits im vorigen Kapitel erläutert, dient die Infrarotspektroskopie zur Ergänzung und Verifikation der gefundenen Moden mittels Ramanspektroskopie. Aufgrund der Messung der Reflektivität unter senkrechtem Einfall konnten nur einige Spektren zur Kurvenanpassung herangezogen werden, deren Ergebnisse sich mit denen der Ramanspektroskopie decken.

Sowohl die Peakverschiebung der E_2 -Mode in den Ramanspektren als auch die Ergebnisse der Röntgenbeugung durch einen Vergleich der experimentell bestimmten Gitterkonstante mit theoretischen Werten von c deuten auf eine leichte Zugverspannung in den Schichten hin. Trotz der übereinstimmenden Tendenz sind jedoch beide Resultate, hinsichtlich der potentiellen Vielzahl an Einflussfaktoren, mit einer größeren Unsicherheit verbunden.

Eine graphische Darstellung der Peakabstände der Phononen der $A_1(LO)$ - und $A_1(TO)$ -Banden aus den Ramanspektren über dem Scandiumgehalt x zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Gitterkonstante. Die Änderung des Abstands dieser Moden zueinander basiert auf der Veränderung elektrostatischer Kräfte, dessen Ursache die Polarität im Kristallsystem ist und damit auch ein Einfluss auf die Größe der Gitterparameter sein kann [Kir]. Die Halbwertsbreiten der Raman-Peaks folgen ebenso einem quadratischen Verlauf (s. Abb.5.6).

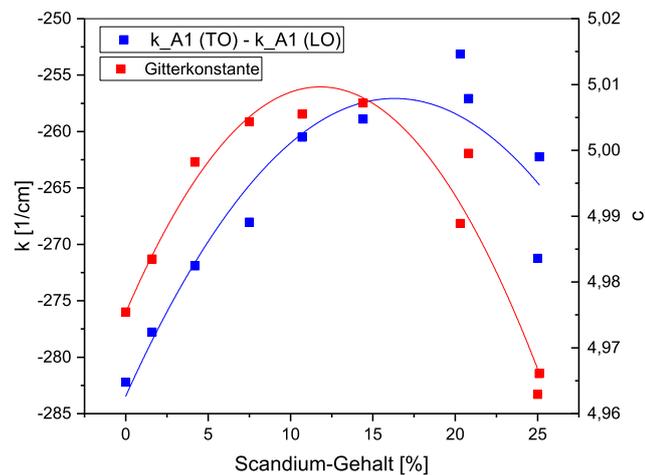


Abb. 6.2: Darstellung der Abstände der Schwingungsbanden $A_1(LO)$ und $A_1(TO)$ aus der Ramanspektroskopie und der Gitterkonstante c aus den XRD-Resultaten über dem Scandiumgehalt x .

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zehn Proben $Sc_xAl_{1-x}N$ mit verschiedenen Scandiumgehalten x wurden mittels Photoelektronenspektroskopie quantifiziert und eine Substitution der Aluminiumatome durch Scandium nachgewiesen. Dabei steigt der Scandiumgehalt linear von $x = 0,0\%$ bis auf $x = 25,1\%$ an. Zusätzlich konnte eine ausgeprägte Kontamination der Proben an der Oberfläche, vor allem durch Sauerstoff, nachgewiesen werden, die bis in eine Tiefe von ca. 15 nm nachweisbar war. Eine Änderung der elektronischen Eigenschaften in der Gitterstruktur konnte durch eine chemische Verschiebung des Stickstoff $1s$ -Peaks mit Bezug auf die Position der Scandium $2p$ -Peaks im XPS-Spektrum nachvollzogen werden. Außerdem wurden Aufladungseffekte quantifiziert, deren Größe mit steigendem x abnimmt und deren Ursache vermutlich Defekte im Kristallsystem sind.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung konnte der Verlauf der Gitterkonstante c der hexagonalen bzw. Wurtzite-Struktur ermittelt werden. Durch die Einbindung von Scandium in $w-AlN$ steigt die Gitterkonstante zuerst an, da eine Tendenz des Gitters zur metastabilen $h-ScN$ -Phase vorliegt. Daraufhin erfolgt eine Abnahme der Gitterkonstante c durch fortschreitende Einbindung von Scandium. Hier setzt bereits ein Übergang der *Wurtzite*- in die *rock-salt*-Struktur ein. Ab einem Scandiumgehalt von 55% wird eine Transformation der Struktur in ihre kubischen Form prognostiziert. Die hier ermittelten Ergebnisse liegen bei $c = 4,975 \text{ \AA}$ für reines AlN und bei $c = 4,966 \text{ \AA}$ für $x = 25,1\%$. Die größte Gitterkonstante besitzt Probe 01 mit $c = 5,007 \text{ \AA}$ für $x = 14,4\%$. Es wurde gezeigt, dass die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung des Festkörpers aufgrund des Übergangs in ein anderes Kristallsystem nicht dem Vegardschen Gesetz folgt. Des Weiteren findet eine geringe Absenkung der kristallinen Qualität durch die Substitution von Aluminium mit Scandium statt.

Die Schwingungsmoden in Gruppe-III-Nitriden wurden erläutert und die Schwingungsbanden für reines AlN mit bisherigen Veröffentlichungen auf Übereinstimmung überprüft. Anschließend wurde die Änderung des Schwingverhaltens der Phononen durch die Einbindung von Scandium anhand der Peakposition ermittelt. Bei allen Moden konnte eine Verschiebung hin zu kleiner werdenden Wellenzahlen mit steigendem x beobachtet werden. Es wurde eine lineare Verschiebung für die $A_1(TO)$ -Bande von $k = 606,3 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 0,0\%$ bis zu $k = 562,5 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 25,1\%$ und für die E_2^{high} -Bande von $k = 655,0 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 0,0\%$ bis zu $k = 590,5 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 25,1\%$ kalkuliert. Der $A_1(LO)$ -Peak fällt in einem nicht-linearen Zusammenhang von $k = 888,5 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 0,0\%$ bis zu $k = 824,7 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 25,1\%$. Dies ist eine wesentliche Erkenntnis, die sich von bisherigen Literaturveröffentlichungen unterscheidet und in Zukunft eine neue Diskussionsgrundlage bilden könnte. Auch die Ramanspektroskopie liefert über die Halbwertsbreiten eine zu XRD äquivalente Aussage über die Abnahme der Qualität des Kristallgitters mit steigendem x . Die E_2^{high} - und $A_1(LO)$ -Moden sind für geringen Scandium-Konzentrationen x auch in den Infrarotmessungen sichtbar. Deren Peakposition wurde ermittelt und gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie festgestellt.

Die gefundenen experimentellen Daten liefern einen genaueren Aufschluss über die Auswirkung der Einbindung von Scandium in $w\text{-AlN}$. Im Anschluss an diese Bachelorarbeit versprechen weitere optische Untersuchungen, wie die der Ellipsometrie, die Erstellung eines Schicht-Modells für die Berechnung zusätzlicher optischer Eigenschaften des Materialsystems. Zudem wird es durch den entstehenden Sensor möglich sein, die piezoelektrische Reaktion von $ScAlN$ genauer und in Abhängigkeit des Scandiumgehalts x zu quantifizieren. So kann bereits eine direkte Korrelation zwischen einem zu messenden Magnetfeld und einer Spannung hergestellt werden.

Anhang

Probe	<i>ScAlN</i> [nm]	<i>Pt</i> [nm]
01	918	118
02	994	130
03		125
04		78
05	1096	111
06	1052	124
07	1050	107
08	1064	133
09	1049	224
10	1030	215

A1: Mittels REM ermittelte Schichtdicken von Platin und *ScAlN*, jeweils an geätzttem Schichtprofil; die Angaben sind mit einer angemessenen Fehlertoleranz zu interpretieren.

Orbital	Verbindung	Bindungsenergie [eV]
<i>Al 2p</i>	<i>AlN</i>	73
<i>Al 2p</i>	<i>Al</i>	73
<i>Al 2p</i>	<i>Al₂O₃</i>	74
<i>Al 2s</i>	<i>Al</i>	118
<i>N 1s</i>	<i>N</i>	397-398
<i>Sc 2p_{3/2}</i>	<i>Sc</i>	399
<i>Sc 2p_{3/2}</i>	<i>ScN</i>	400
<i>Sc 2p_{3/2}</i>	<i>Sc₂O₃</i>	402
<i>Sc 2p_{1/2}</i>	<i>Sc₂O₃</i>	406
<i>Sc 2s</i>	<i>Sc</i>	499
<i>O 1s</i>	<i>O</i>	531
<i>O 1s</i>	Metall-Oxide	528-531
<i>O 1s</i>	<i>AlN</i>	530-532

A2: Literaturwerte der Bindungsenergien der in dieser Arbeit relevanten Orbitale [Omi01].

Literaturverzeichnis

- [Amb] Oliver Ambacher. Persönliche Kommunikation über Katja Tonisch - Bindungscharakteristik in ScAlN, Ilmenau.
- [BOS13] Walter Borchardt-Ott and Heidrun Sowa. *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg and s.l., 2013.
- [Bri] David Briggs, editor. *Practical surface analysis*. Wiley and Salle und Sauerländer, Chichester and New York and Brisbane and Toronto and Singapore and Aarau and Frankfurt am Main and Salzburg.
- [Bru] Bruker AXS GmbH, editor. *DiffraC.EVA: XRD Software - DIFFRAC.SUITE*.
- [DJG14] Ruopeng Deng, Kai Jiang, and Daniel Gall. Optical phonon modes in AlScN. *Journal of Applied Physics*, 115(1):013506, 2014.
- [DKG⁺98] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*, 58(19):12899–12907, 1998.
- [Eis] Anja Eisenhardt. *Charakterisierung der elektronischen und chemischen Eigenschaften reiner polarer InN-Oberflächen und deren Beeinflussung durch Adsorbate: Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 2013*. Univ.-Bibliothek, Ilmenau.
- [EMS06] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442:759 EP –, 2006.
- [FB02] N. Farrer and L. Bellaiche. Properties of hexagonal ScN versus wurtzite GaN and InN. *Physical Review B*, 66(20):689, 2002.
- [GD06] Gerald Gerlach and Wolfram Dötzel. *Einführung in die Mikrosystemtechnik: Ein Kursbuch für Studierende ; mit 49 Beispielen sowie 54 Aufgaben*. Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl., München, 2006.
- [GG03] Helmut Günzler and Hans-Ulrich Gremlich. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, op. 2003.
- [HBA⁺10] Carina Höglund, Jens Birch, Björn Alling, Javier Bareño, Zsolt Czigány, Per O. Å. Persson, Gunilla Wingqvist, Agne Zukauskaitė, and Lars Hultman. Wurtzite structure ScAlN solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy: Structural characterization and first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 107(12):123515, 2010.
- [Him] Marcel Himmerlich. *Surface characterization of indium compounds as functional layers for (opto)electronic and sensoric applications*. Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 2008.

- [Hof13] Siegfried Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*, volume 49 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer, Berlin and Heidelberg, 2013.
- [Jan13] Hartmut Janocha. *Unkonventionelle Aktoren: Eine Einführung*. Oldenbourg, München, 2013.
- [KH17] Konrad Kopitzki and Peter Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin, 2017.
- [KHP⁺01] M. Kuball, J. M. Hayes, A. D. Prins, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, Ying Shi, and J. H. Edgar. Raman scattering studies on single-crystalline bulk AlN under high pressures. *Applied Physics Letters*, 78(6):724–726, 2001.
- [Kir] Ronny Kirste. *Gruppe-III-Nitride: Phononen, Plasmonen, Polarität*. Berlin, Technische Universität Berlin, Diss., 2012, Universitätsbibliothek der Technischen Universität Berlin, Berlin.
- [Kuz90] Hans Kuzmany. *Festkörperspektroskopie: Eine Einführung*. Springer, Berlin [u.a.], 1990.
- [LC06] Vanni Lughì and David R. Clarke. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 89(24):241911, 2006.
- [MMP05] Wolfgang Menz, Jürgen Mohr, and Oliver Paul. *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [MSS⁺95] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Jill Chastain, and Roger C. King Jr., editors. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995.
- [MZ14] M. A. Moram and S. Zhang. ScGa₂N and ScAlN: emerging nitride materials. *J. Mater. Chem. A*, 2(17):6042–6050, 2014.
- [Omi01] Omicron Vakuumphysik GmbH. *EA 125 Energy Analyser User's Guide - Version 2.0*. April 2001.
- [OSS92] D. John O'Connor, Brett A. Sexton, and Roger St. C. Smart, editors. *Surface analysis methods in materials science*. Springer Series in Surface Sciences. Springer, Berlin, 1992.
- [Pau12] Christian Paul. *Funktionalisierung von duroplastischen Faserverbundwerkstoffen durch Hybridgarne: Adaptive Strukturen durch die Integration von Formgedächtnislegierungen*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.

- [SD78] M. P. Seah and W. A. Dench. *Quantitative electron spectroscopy of surfaces - a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, volume 82 of *NPL report Chem.* National Physical Laboratory Div. of Chemical Standards, Teddington, 1978.
- [SIDT] Neha Sharma, S. Ilango, S. Dash, and A. K. Tyagi. XPS studies on AlN thin films grown by ion beam sputtering in reactive assistance of N⁺/N₂⁺ ions: Substrate temperature induced compositional variations.
- [STS⁺09] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Christoph Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2009.
- [Tip00] Paul Allen Tipler. *Physik*. Spektrum-Lehrbuch. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg u.a., 2000.
- [VA] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk and A. N. Smirnov. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN.
- [Yan05] Jiashi S. Yang. *An introduction to the theory of piezoelectricity*, volume 9 of *Advances in mechanics and mathematics*. Springer, New York, NY, 2005.
- [ZHF⁺13] Siyuan Zhang, David Holec, Wai Yuen Fu, Colin J. Humphreys, and Michelle A. Moram. Tunable optoelectronic and ferroelectric properties in Scandium-based Nitrides. *Journal of Applied Physics*, 114(13):133510, 2013.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verschiedene Arten der mikroskopischen Polarisierung: (a) elektronisch, (b) ionisch und (c) nach Ausrichtung [Yan05].	2
1.2	Gitter ohne äußere Einflüsse (links), Ladungsverschiebung bei Krafterwirkung auf ein anisotropes Gitter (rechts) [Yan05].	2
1.3	Direkter und indirekter piezoelektrischer Effekt [Yan05].	3
1.4	Zur Indizierung der Zustandsgleichungen [GD06].	4
1.5	Magnetisierung eines ferromagnetischen Körpers (a) ohne externes Magnetfeld, (b) bei schwachem externem Magnetfeld und (c) bei starkem externem Magnetfeld [MMP05].	5
1.6	Veranschaulichung der Kopplungsmechanismen in Festkörpern [EMS06].	6
1.7	Schichtsystem eines magnetoelektrischen MEMS [o.V.].	6
2.1	Hexagonal dichteste Kugelpackung [KH17].	8
2.2	Stickstoff und Metallatome im c-Achsen orientierten hexagonalen Gitter [Amb].	9
2.3	Schichtsystem der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe; Bestimmung der Schichtdicken mittels Rasterelektronenmikroskopie.	10
2.4	Tiefenprofil einer $ScAlN$ -Schicht, sichtbar ist die ca. $1\ \mu\text{m}$ dicke Substratschicht, darunter die ca. $100\ \text{nm}$ dicke Metallschicht aus Platin und Titan, aufgenommen mittels REM.	11
2.5	Oberflächentopographie als Resultat der säulenförmigen Struktur der $ScAlN$ -Kristallite zweier ausgewählter Proben $Sc_xAl_{1-x}N$, vermessen mit AFM.	11
3.1	Energieniveauschema zur Veranschaulichung der Vorgänge bei einem XPS-Experiment.	14
3.2	XPS-Übersichtsspektrum von Probe 10 vor Sputtern, von Probe 10 und Probe 09 nach 30 Minuten Sputtern, die letzteren beiden mit konstantem y -Versatz; Zuordnung der Peaks mit [MSS ⁺ 95].	15
3.3	Einzelektren der $Al\ 2p$ -Niveaus der Proben 02, 06 und 10 vor Sputtern (links) und nach Sputtern (rechts) zur Demonstration der Peak-symmetrie anhand einer Gauß-Anpassung: Die Peaks links passen sich dem kumulativen Fit zweier Gauß-Funktionen an, währenddessen die Kurven rechts mit einer Gauß-Funktion nahezu perfekt gefittet werden konnten.	16
3.4	AES Tiefenprofil der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probe 06 zur Veranschaulichung der Sauerstoff-Konzentration im Schichtsystem.	17
3.5	Vergleich der Spektren des Scandium $2p$ - und des Stickstoff $1s$ -Zustands vor und nach Sputtern für Probe 08 (reines AlN , oben) und Probe 06 (mit Scandium, unten).	18
3.6	Schema zu Gleichung 3.2.	20
3.7	Darstellung des Aluminium- und Stickstoffgehalts (links) und des Sauerstoffgehalts (rechts) über dem Scandiumgehalt.	21

3.8	Kurvenanpassung an die Verschiebung des $N\ 1s$ -Peaks mit steigendem Scandiumgehalt x	22
3.9	Einzelepektren von Scandium, Aluminium und Stickstoff; verschoben auf die gleiche Bindungsenergie; normiert auf die Peakhöhe des $N1s$ -Niveaus; zur Veranschaulichung der chemischen Verschiebung.	23
3.10	Peak-Abstand zwischen $N1s$ - und $Sc2p_{3/2}$ -Niveau in Abhängigkeit des Scandiumgehalts x mit Anpassung an den Verlauf für die Analyse der chemischen Verschiebung.	24
3.11	Zuordnung der Peaks des Valenzband-Spektrums ausgewählter Proben [MSS ⁺ 95], Spektrum auf $N1s$ -Peakhöhe normiert, mit konstantem y -Versatz.	25
3.12	Vergleich des Valenzbandes von Probe 02 vor und nach Sputter-Prozess (links); unbekannte Peaks 1 und 2 im Valenzband (rechts).	25
4.1	Beugung von Röntgenstrahlung an einer Gitterebenschicht zur Veranschaulichung der Bragg-Gleichung.	27
4.2	Bragg-Brentano-Anordnung zur Durchführung eines $2\theta/\Omega$ -Scans.	27
4.3	Übersichtsdiffraktogramme als $2\theta/\Omega$ -Scan in Bragg-Brentano-Anordnung für $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben mit verschiedenen Scandiumgehalten x und Zuordnung der Beugungspeaks [Bru].	28
4.4	Elementarzelle des hexagonalen Gitters mit 120° -Rhombus als Elementarebene.	30
4.5	<i>Rocking curve</i> -Messungen des (002)-Reflexes der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe (links); mit konstantem y -Versatz (rechts).	32
4.6	$2\theta/\Omega$ -Scan des (002)-Reflexes der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Probenreihe (links); mit konstantem y -Versatz (rechts).	32
4.7	Darstellungen der berechneten Winkel $\Omega_{kor} = \theta$ (links) und der Gitterkonstante c (rechts) über dem atomaren Scandiumgehalt x	34
4.8	Bindungswinkel in $(Sc)AlN$	34
4.9	Darstellung der Gitterkonstante c über dem Scandiumgehalt x : Nach dem Vegardschen Gesetz berechnet, mittels Dichtefunktionaltheorie ermittelt [ZHF ⁺ 13] und experimentelle Ergebnisse der XRD-Messungen; Kurvenanpassung für die Werte der DFT bis $x = 50\%$	35
4.10	Berechnung der axialen Verspannung in $Sc_xAl_{1-x}N$ mit steigendem Scandiumgehalt x	36
4.11	Halbwertsbreiten des (002) Peaks in Abhängigkeit von den Scandiumgehalten x der Proben bei den Messverfahren der <i>Rocking Curve</i> (links) und des $2\theta/\Omega$ -Scans (rechts).	37
5.1	Modell des zweiatomigen Moleküls [GG03].	39
5.2	Energieniveauschemata zur Darstellung der elastischen Rayleigh- und inelastischen Raman-Streuung; Anregung der Elektronen auf ein virtuelles höheres Energieniveau, abhängig von der Erregerquelle.	40
5.3	Darstellung der Schwingungsmoden in Gruppe-III-Nitriden [Kir].	41
5.4	Ramanspektren der Proben 05 und 09 mit Zuordnung der Phononen im Wellenzahlbereich zwischen 100cm^{-1} und 1000cm^{-1}	42

5.5	Verlauf der Peakposition der Schwingungsmoden in Abhängigkeit vom Scandiumanteil x	44
5.6	Verlauf der Halbwertsbreiten (FWHM) Δ der Schwingungsmoden in Abhängigkeit des Scandiumanteils x (links); Verlauf der Halbwertsbreiten des Gauß-Anteils (FWHM G) ausgewählter Schwingungsmoden (rechts).	45
5.7	Reflektivität der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben, gemessen mit Infrarotspektroskopie mit p-polarisierter Strahlung, Zuordnung der Moden E_2^{high} und $A_1(TO)$ mit Verschiebungstrend zu geringeren Wellenzahlen; bei den Peaks im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm handelt es sich um Schichtdickenoszillationen.	46
5.8	Reflektivität der $Sc_xAl_{1-x}N$ -Proben, gemessen mit Infrarotspektroskopie mit s-polarisierter Strahlung, Zuordnung der Moden E_2^{high} und $A_1(TO)$ mit Verschiebungstrend zu geringeren Wellenzahlen; bei den Peaks im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm handelt es sich um Schichtdickenoszillationen.	46
5.9	Graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 5.4 zum Vergleich der Phononen-Positionen von E_2^{high} - (links) und $A_1(LO)$ -Mode (rechts) aus Raman- und Infrarotspektroskopie.	47
6.1	Vergleich der Sauerstoffkonzentration mit den Ätzzeiten des ICP-RIE-Prozesses der Proben, aufgetragen über dem Scandiumgehalt x	48
6.2	Darstellung der Abstände der Schwingungsbanden $A_1(LO)$ und $A_1(TO)$ aus der Ramanspektroskopie und der Gitterkonstante c aus den XRD-Resultaten über dem Scandiumgehalt x	49

Tabellenverzeichnis

3.1	Auswertung der Zusammensetzung der <i>ScAlN</i> -Schichten; Angaben in Atomprozent.	21
3.2	Scandiumgehalt x gegenüber dem Aluminiumgehalt $(1-x)$ in $Sc_xAl_{1-x}N$	22
4.1	Zuordnung der Reflexe des $2\theta/\Omega$ -Scans mit ihrer ungefähren Peak-Position in der Bragg-Brentano-Anordnung [Bru].	29
4.2	Parameter nach Auswertung der <i>Rocking curve</i> - und $2\theta/\Omega$ -Messungen.	33
5.1	Vergleich der Peakpositionen der zugeordneten Moden aus Probe 08 (<i>AlN</i>) mit M. Kuball [KHP+01] und V. Davydov [DKG+98].	42
5.2	Bestimmung der Peakpositionen k auf der Wellenzahlskala und der Halbwertsbreiten Δ der gefitteten Voigt-Funktionen der Schwingungsmoden E_2^{low} und $A_1(TO)$ in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt x in $Sc_xAl_{1-x}N$	43
5.3	Bestimmung der Peakpositionen k auf der Wellenzahlskala und der Halbwertsbreiten Δ der gefitteten Voigt-Funktionen der Schwingungsmoden E_2^{high} und $A_1(LO)$ in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt x in $Sc_xAl_{1-x}N$	43
5.4	Vergleich der Peakpositionen k der Schwingungsmoden E_2^{high} und $A_1(LO)$ aus Raman- und IR-Spektroskopie in [1/cm].	47
A1	Mittels REM ermittelte Schichtdicken von Platin und <i>ScAlN</i> , jeweils an geätztem Schichtprofil; die Angaben sind mit einer angemessenen Fehlertoleranz zu interpretieren.	52
A2	Literaturwerte der Bindungsenergien der in dieser Arbeit relevanten Orbitale [Omi01].	52