



Dissertation

Grenzflächenausbildung zwischen LiNbO_3 (LiTaO_3) und Barrierschichten für den Einsatz bei Metallisierungssystemen für SAW-Strukturen

Dipl.-Ing. Uwe Vogel
geboren am 19.05.1983 in Dresden

Von der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden
angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Jürgen Eckert
Prof. Dr.-Ing. habil. Gerald Gerlach

Vorsitzende der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. habil. C. Breitkopf

Eingereicht am 8. Dezember 2015
Verteidigt am 30. März 2016

"Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic."

Sir Arthur C. Clarke

Schriftsteller

KURZFASSUNG

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Grenzflächenausbildung von dünnen Tantal- und Titan-basierenden Schichten zu den piezoelektrischen Substratmaterialien Lithiumniobat sowie Lithiumtantalat, als Teil eines Schichtstapels für die Metallisierung akustischer Oberflächenelemente. Ziel ist es das grundlegende Verständnis für die chemischen Wechselwirkungen beim Aufwachsen der Schichten, ihrer thermischen und zeitlichen Stabilität sowie ihrer Effekte auf das Schichtwachstum einer Deckschicht bestehend aus Aluminium zu gewinnen.

Ein Schwerpunkt war die Präparation der Substratoberflächen hinsichtlich einer Oberflächenreinigung und -modifikation. Zu diesem Zweck wurden neben verschiedenen Standard-Verfahren auch eine eigens angefertigte plasmagestützte Oberflächenbehandlung systematisch analysiert. Auf derart präparierten Substraten fanden im Folgenden die Schichtabscheidung und die Analyse des Schichtwachstums, hauptsächlich mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie, statt. Anhand von thermischen Belastungen sowie zeitlicher Veränderungen der Schichten im Vakuum konnten grundlegende Aussagen zur Stabilität der Grenzflächen gewonnen werden.

Zur Komplettierung des Schichtstapels wurden auf ausgewählten Substrat-Schicht Kombinationen das Wachstum von Aluminiumschichten hinsichtlich ihrer unterschiedlicher Texturbildung analysiert und Aussagen zur Relevanz chemischer Ursachen getroffen.

ABSTRACT

This dissertation addresses the interface formation between thin Tantalum and Titanium based layers onto the piezoelectric substrate materials Lithiumniobate and Lithiumtantalate as part of a metallisation stack for surface acoustic wave devices. The goal is to extend the fundamental knowledge of chemical interactions during layer growth, its thermal and temporal stability plus its effects on the layer growth of an Aluminium cover layer.

One focus lies on the preparation of the substrate surfaces for cleaning and modification purpose. For this, besides standard procedures a specially built plasma-based device was systematically evaluated for surface treatment. The following layer deposition was then implemented onto these prepared substrate surfaces and mainly analysed by angle-resolved photoelectron spectroscopy. By the means of thermal load and temporal alteration of the layers in vacuum essential knowledge about the interface stability was gained.

For the completion of a whole layer stack selected substrate-layer combinations were covered with Aluminum and its layer growth was analysed with respect to the different formation of texture and its potential chemical cause.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	9
1.1. Motivation und Zielsetzung	9
1.2. Vorgehensweise und struktureller Aufbau	10
2. Barrierschichten für SAW-Metallisierung	13
2.1. Piezoelektrisches Substratmaterial	13
2.2. Diffusionsbarrieren	14
2.3. Texturbildung und Lebensdauer	15
3. Photoelektronenspektroskopie	21
3.1. Grundlagen	21
3.2. Röntgenanregung	22
3.3. Spektrenanalyse	23
3.3.1. Chemische Interpretation	27
3.4. Quantitative Analyse mit XPS	29
3.5. Tiefeninformation	31
3.5.1. Tiefenprofil	33
3.6. Winkelaufgelöste XPS	34
3.6.1. Grenzen der ARXPS	34
3.6.2. Algorithmen zur Schichtmodellbildung	35
3.6.3. Erweiterter Ansatz von Paynter	36
3.6.4. Modellierung der Schichtstruktur	38
3.6.5. Implementierung der Schichtstruktur in EXCEL™	39
3.7. ARXPSBox	41
3.7.1. Lösungsalgorithmus	42
3.7.2. Mathematische und physikalische Lösung im Vergleich	43
3.8. Instrumentation	45
4. Oberflächenbehandlung	47
4.1. Unbehandelte Oberfläche	47
4.2. Nasschemische Reinigung	50
4.3. Thermische Vorbehandlung	51
4.3.1. Heizplatte	52
4.3.2. Elektronenemissionsheizer	53

4.4.	Ionenstrahl-Vorbehandlung	55
4.4.1.	Aufbau	55
4.4.2.	Veränderung der Oberfläche	57
4.5.	Plasmabehandlung	63
4.5.1.	Grundlagen der Plasmabehandlung	63
4.5.2.	Konstruktion der Parallelplatten-Anordnung	64
4.5.3.	Variation der Plasmaparameter	64
4.5.4.	Helium	68
4.6.	Zusammenfassung - Oberflächenvorbehandlung	71
5.	In Situ Modellschichten	73
5.1.	Herstellung der Schichten	73
5.1.1.	Grundlagen des Magnetron Sputterns	73
5.1.2.	Experimentelle Umsetzung	74
5.2.	Schichtwachstum von Tantal und Titan	75
5.2.1.	Homogenität	77
5.2.2.	Chemische Stabilität von Tantal und Titan im Vakuum	77
5.2.3.	Adsorption	79
5.3.	Grenzflächenausbildung	81
5.3.1.	Tantal auf Lithiumniobat	81
5.3.2.	Titan auf Lithiumniobat	86
5.3.3.	Tantal auf Lithiumtantalat	90
5.3.4.	Titan auf Lithiumtantalat	92
5.4.	Schichtwachstum von Tantalnitrid und Titanitrid	96
5.4.1.	Tantalnitrid auf Lithiumniobat	98
5.4.2.	Titanitrid auf Lithiumniobat	102
5.5.	Zusammenfassung der in situ Modellschichten	108
6.	Schichtstapelanalyse zur Texturbildung von Aluminium	113
6.1.	Herstellung der Metallisierung	113
6.2.	In vacuo Transfersystem	114
6.2.1.	Transfersystem	114
6.2.2.	Kontamination und Oxidation	116
6.3.	Schichtwachstum und Texturbildung für Titan-Aluminium Metallisierung	118
6.3.1.	Texturuntersuchung an der Aluminium Schicht	118
6.3.2.	Temperatureinfluss	120
6.4.	Zusammenfassung - Schichtstapelanalyse	125
7.	Zusammenfassung und Fazit	127
A.	Danksagung	131
B.	Anhang	133
B.1.	Messdaten Heliumplasma	133
B.2.	Konstruktionszeichnungen	133
B.3.	Kalibrierung des Pyrometer	135
B.4.	Schichtdickenverteilung - DC Sputtern	136
B.5.	Restgasanteil und Partialdrücke	136
B.6.	Langmuir-Sorptionsisotherme	137
B.7.	Abklinglängen und Volumina	137
B.8.	Beschichtungsparameter Titanitrid und Tantalnitrid	139

B.9. Tiefenauflösung	140
B.10. Titan Peakfit	141

1. EINLEITUNG

*„Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen,
seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht.“*

Dieser dem Physiker und Nobelpreisträger WOLFGANG PAULI zugeschriebene Satz verdeutlicht die schon zu seiner Zeit bekannten Herausforderungen beim Umgang mit Festkörper-Oberflächen [GK07]. Das Festkörper-Volumen ist im Allgemeinen von geordneter Struktur (z. B. kristallin) und lässt sich hinsichtlich seiner Parameter und intrinsischen Eigenschaften gut beschreiben. Dem entgegen steht die Oberfläche eines Festkörpers, die sich über einen Bereich von meist wenigen Atomlagen bis einigen Mikrometern Dicke erstrecken kann. Die Existenz von Festkörper-Oberflächen und ihre vom Volumen teilweise grundlegend unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bestimmen maßgeblich die Wechselwirkungen mit der Umwelt und anderen Materialien.

Speziell im Bereich der Mikroelektronik, wo einzelne Materialschichten so dünn sind, dass sie hauptsächlich von ihren Oberflächeneigenschaften bestimmt werden (Nanoelektronik), stellt die Oberflächenphysik und die damit notwendige Analytik eine Grundlagenwissenschaft dar.

Eine der vielen Vorteile von dünnen Schichten liegt darin, sie in Stapeln anordnen zu können und in diesem Zusammenspiel eine Vielzahl von physikalischen Wechselwirkungen untereinander bzw. im gesamten Verbund zu erhalten. Die Varianten einer solchen Wechselwirkung sind mannigfaltig und können von einer einfachen Haftvermittlung bis zu komplexen Interaktionen führen (vgl. Kap. 2).

1.1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Die vorliegende Arbeit untersucht diese Interaktionen im Schichtstapel von Bauelementen der Technologie akustischer Oberflächenwellen (SAW¹). Kern dieser Technologie ist die wellenförmige Verformung eines piezoelektrischen Substratmaterials wie Lithiumniobat (LiNbO_3) oder Lithiumtantalat (LiTaO_3) entlang seiner Kristalloberfläche aufgrund einer angelegten hochfrequenten elektrischen Wechselspannung (Abb. 1.1 links). Durch das Aufbringen von geeigneten Elektroden(-geometrien) wird die Wechselspannung eingekoppelt und die SAW in ihrer Form und Frequenz bestimmt² [WMS09] [Spi+10].

¹Surface Acoustic Wave

²Das Substratmaterial hat ebenfalls eine Auswirkung auf die Art der SAW.

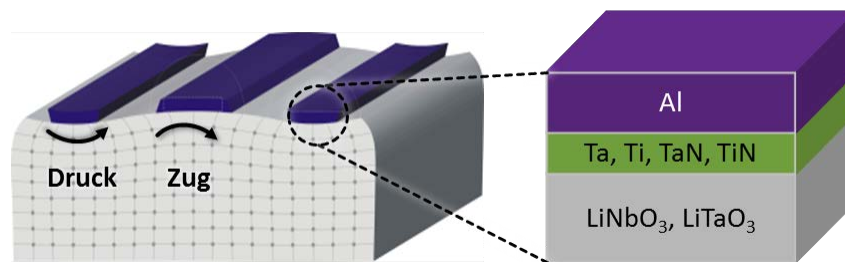


Abbildung 1.1.: Schematischer Schnitt durch ein aktives SAW-Bauelement (links - nach [Spi12]) und die Metallisierungsebenen der Elektroden (rechts)

Der Schichtstapel der Elektrodenmetallisierung besteht nach Abb. 1.1 (rechts) aus dem Substrat, einer dünnen Titan- bzw. Tantal-basierenden Zwischenschicht sowie der eigentlichen Elektrode aus Aluminium. Da die Eigenschaften dieses Schichtverbunds maßgeblich die Performance und Lebensdauer des Bauelements bestimmen, etwa durch elektrische Eigenschaften und Interdiffusion der Schichten (Kap. 2.2 ff), ist ein fundiertes Wissen über die Art der Grenzflächeninteraktion für ein tieferes Verständnis erforderlich.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Schichtwachstum und die Ausbildung der Grenzflächen eigener, mittels PVD-Verfahren³ hergestellter Schichten grundlegend zu untersuchen und Rückschlüsse hinsichtlich ihrer Stabilität zu erhalten.

Ein spezieller Fokus liegt dabei auf der Methodik der *in situ* Schichtabscheidung inkl. der Entwicklung geeigneter Probenvorbehandlungen sowie der chemischen Oberflächenanalyse mittels winkelaufgelöster röntgenstrahlinduzierter Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS).⁴ Da die Stabilität der Elektroden in besonderem Maße von ihrer Textur, die Ausbildung dieser Textur u. a. von der Grenzfläche zur Zwischenschicht abhängt (Kap. 2.2 ff), wird darauf ebenfalls ein Fokus gesetzt.

1.2. VORGEHENSWEISE UND STRUKTURELLER AUFBAU

Im Anschluss an diese Einleitung folgen eine theoretische Betrachtung der einzelnen Schichten in der Elektrodenmetallisierung und ihr Zusammenwirken hinsichtlich der Stabilität des Schichtverbunds (Kap. 2). Komplettiert wird das Kapitel mit einem Überblick über die aktuelle und teils kontroverse Literaturdiskussion zur Ausbildung von texturierten Aluminiumschichten.

Um die Schichten und Grenzflächen in geeigneter Weise zerstörungsfrei auf ihre chemischen Bindungen und Zusammensetzung untersuchen zu können, stellt Kap. 3 basierend auf den physikalischen Grundlagen die Methodik der AR-XPS Analyse und die Besonderheiten im zu untersuchenden Schichtverbund vor. Da sich im Verlauf der Arbeit die Standardauswertung als unzureichend herausstellt, wird abschließend ein erweiterter Ansatz entwickelt und vorgestellt (ARXPSBox).

Mit Hilfe der vorgestellten Analysemethodik wird anschließend die Oberflächenvorbehandlung auf den Substraten untersucht (Kap. 4). Das Ziel ist dabei zunächst eine Reinigung und ggfs. Modifikation der Oberfläche mittels verschiedener chemischer und physikalischer Verfahren für die folgenden Prozessschritte zu erreichen. Die einzelnen Verfahren werden in ihrer Wirkungsweise gegenübergestellt und u. a. hinsichtlich ihrer Eignung und chem. Stabilität verglichen. Da die Zwischenschicht aufgrund ihrer geringen Dimension von nur wenigen Nanometern höchste Anforderung an die Kontaminationsfreiheit der Substratoberfläche stellt, wird

³Physical vapor deposition - physikalische Gasphasenabscheidung

⁴Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy

an einer neu entwickelten Plasmaquelle eine spezielle Vorbehandlung entwickelt und *in situ* charakterisiert.

In Kap. 5 werden Modellschichten der einzelnen Tantal- und Titan-basierenden Zwischenschichten auf den präparierten Substratoberflächen hergestellt und analysiert. Dies geschieht ebenfalls *in situ* mittels Magnetron-Sputtern der entsprechenden Targets bzw. reaktiv durch Hinzufügen von Stickstoff als Teil des Prozessgases. Mit Hilfe von ARXPS werden die jeweiligen Grenzflächen untersucht und aus den ARXPS Daten Schichtmodelle für den gesamten Aufbau entwickelt. Anhand von weiterführenden Beschichtungserien mit steigender Schichtdicke wird der Verlauf des Schichtwachstums analysiert. Die Stabilität der Schichten bzw. Grenzflächen wird im Rahmen einer erhöhten Temperaturbelastung sowie im zeitlichen Verlauf im Ultrahochvakuum untersucht.

Im Kap. 6 werden u. a. die Erkenntnisse aus den vorherigen Untersuchungen genutzt, um den kompletten Schichtstapel in einer (industriellen) Cluster-Beschichtungsanlage⁵ zu realisieren. Der Fokus liegt hierbei auf der erstmaligen Herstellung von texturiertem Aluminium in der vorhandenen Anlage durch eine geeignete Parametervariation vor und während der Beschichtung. Dabei soll das Verständnis für die Ursachen dieser Texturbildung erweitert werden. Die Charakterisierung dafür erfolgt hauptsächlich mit EBSD⁶ und XPS. Da eine XPS Analyse von reaktiven Oberflächen wie Tantal und Titan durch einen Transport an Atmosphäre und damit einhergehenden Kontamination bzw. Oxidation kaum sinnvoll ist, wird ein spezielles, mobiles *in vacuo* Transfersystem zwischen beiden Anlagen entwickelt und eingesetzt.

Das Kap. 7 fasst die wichtigsten Ergebnisse der gesamten Arbeit zusammen und ordnet sie in den Kontext der aktuellen Literaturstellen und möglicher weiterführender Untersuchungen ein.

⁵Die Beschichtungsanlage befindet sich im IFW.

⁶Electron backscatter diffraction

2. BARRIERESCHICHTEN FÜR SAW-METALLISIERUNG

Metallisierungssysteme in der Mikroelektronik bestehen häufig aus komplexen Schichtstapeln mit verschiedenen Materialien. Der Vorteil eines solchen Systems besteht in der Kombination der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften jeder einzelnen Schicht zu Verbesserung des gesamten Systems. In der vorliegenden Arbeit besteht es aus einem Substrat, einer dünnen Zwischenschicht und der eigentlichen, dickeren Metallisierung. Die Zwischenschicht kann dabei grundsätzlich verschiedene Funktionen ausfüllen.¹

- a) Sie kann als Haftvermittler zwischen zwei Schichten dienen.
- b) Sie kann eine Diffusionsbarriere darstellen.
- c) Sie kann zwei Schichten physikalisch (elektrisch) trennen.
- d) Sie kann die Eigenschaften und Struktur der Metallisierung beeinflussen.
- e) Sie kann als (Anti-)Reflexionsschicht dienen.

Dieses Kapitel beschreibt zunächst die allgemeinen Eigenschaften der einzelnen Teile des Schichtstapels und im Speziellen ihre Auswirkungen auf das gesamte Metallisierungssystem.

2.1. PIEZOELEKTRISCHES SUBSTRATMATERIAL

Die piezoelektrischen Kristalle bilden als Substratmaterial die Grundlage für die SAW-Technologie. Es handelt sich in der vorliegenden Arbeit um die zwei Standardsubstrate LiNbO_3 (LN) und LiTaO_3 (LT) mit einem Kristallschnitt² von 128° YX bzw. 42° , siehe Abb. 2.1. Die Art des Kristallschnitts wirkt sich durch die starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften u. a. auf die Art der Wellenausbreitung aus [Spi12]. Beide Substrate liegen in einem hexagonalen (trigonalen) Kristallsystem der Raumgruppe $R3c$ vor [AM86] [Abr+73].

¹Die Auflistung ist eine Auswahl an möglichen Funktionen [TKR94].

²Der Kristallschnitt beschreibt Ausrichtung der Oberflächennormalen im Kristallsystem.

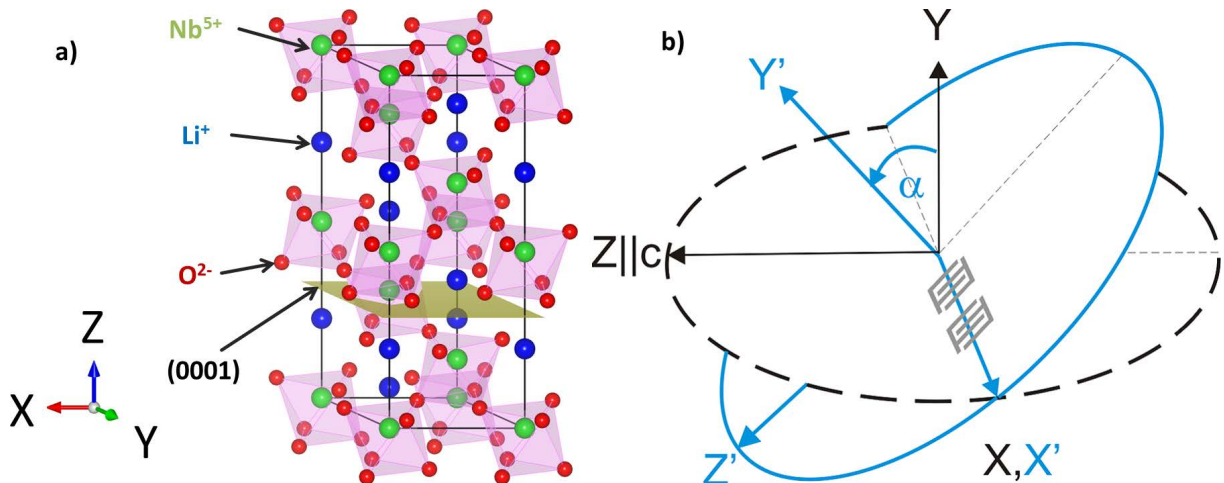


Abbildung 2.1.: Lithiumniobat Kristallsystem a) Elementarzelle b) Schematische Beschreibung eines Kristallschnitts (schwarz: original, blau: rotiert) mit einer Rotation α der Y-Achse (Oberflächennormale) um die X-Achse nach [Spi12]

2.2. DIFFUSIONSBARRIEREN

Um eine Diffusion von der Metallisierung (z.B.: Al Elektroden) in das Substratmaterial und umgekehrt (besonders bei hohen Temperaturen) zu verhindern, werden in der Mikroelektronik Diffusionsbarrieren u. a. auf der Basis von Ta, Ti und ihren Nitriden zwischen den beiden Grenzflächen genutzt [Spi+08] [Men+05] [Bir93] [WLC98]. Diese sollen im Regelfall³ amorph oder nanokristallin sein und zudem eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit (durch einen hohen metallischen Anteil) aufweisen [Whi+14].

Hierbei darf für SAW-Bauelemente mit Frequenzen größer 1 GHz die Barrierschicht nicht dicker als einige Nanometer sein, um den gesamten Metallisierungsaufbau möglichst gering zu halten und die Ausbildung der SAW weiterhin zu gewährleisten. Dies korreliert mit den in Kap. 2.3 beschriebenen Texturbildungen, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die Lebensdauer eines Metallisierungssystems haben können.

Die bevorzugten Diffusionspfade befinden sich an der Ober- bzw. Grenzfläche sowie entlang der Korngrenzen, siehe Abb. 2.2. Werden diese Pfade blockiert oder zumindest verringert, ist eine geringere Diffusion und damit eine höhere Stabilität und Lebensdauer des Metallisierungssystems zu erwarten.

HAFTVERMITTLER

Zusätzlich zu der Barrierewirkung dieser Schichten können sie auch als Haftvermittler zwischen Substrat und Elektrodenmaterial fungieren. Die Herstellung solcher Schichten stellt dabei hohe Anforderungen an die Reinheit und Kontaminationsfreiheit der Substratoberfläche, da selbst geringe Verunreinigungen (z. B. Partikel) eine homogene Ausbildung der Schicht verhindern und zusätzliche Diffusionspfade und Risseinsatzpunkte erzeugen können.

Neben partikulärer Kontamination kann zudem eine flächige Bedeckung, z. B. mit Kohlenwasserstoffen, die haftvermittelnde Wirkung der Schicht verringern [HSS93]. So zeigen Untersuchungen von LIPKIN [LCE98] anhand von Gold-Aluminiumoxid-Grenzflächen beispielhaft, wie

³Das folgende Kapitel 2.3 zeigt, dass eine spezielle Texturbildung für die gesamte Stabilität der Metallisierung vorteilhaft sein kann.

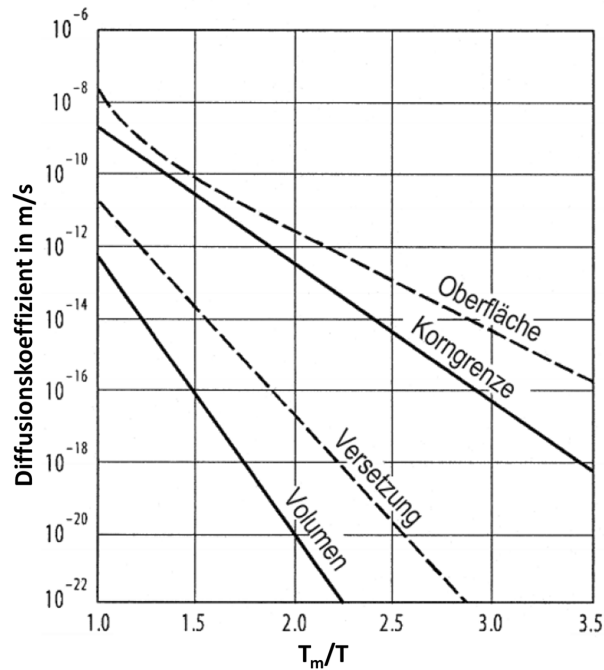


Abbildung 2.2.: Abschätzung der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Diffusionspfade nach [Bek99]

eine darin eingefügte Kohlenstoff-Kontamination die für die Haftung wichtige Adhäsionsenergie⁴ um mehrere Größenordnungen absenken und somit die haftvermittelnde Wirkung verringern kann (Abb. 2.3). Da hochreaktive Metalle wie Titan und Tantal diese Kontaminationen binden können, eignen sie sich grundsätzlich als Teil einer Haftvermittlerschicht [EHW99].

Ein weiterer Effekt von Haftvermittlerschichten kann der Angleich von verschiedenen Gitterdimensionen und Mikrostrukturen zwischen Substrat und Elektrodenmaterial sein (Kap. 2.3), sowie der Abbau von (u. a. thermisch induzierten) mechanischen Spannungen zwischen den Materialien. Solche können bereits beim Herstellungsprozess zu Schädigungen führen⁵ oder auch während des Betriebs des Bauelements auftreten und die Lebensdauer des gesamten Schichtverbunds reduzieren.

Die geeignete Wahl der Materialien für Diffusionsbarrieren (und ggfs. Haftvermittler), ihre Dimensionierung und Herstellung stellen sich somit als komplexer Prozess dar, der neben den elektrischen und mechanischen Parametern der Grenzfläche im Speziellen auch die Texturbildung der Aluminium Elektroden beeinflussen kann (Kap. 2.3).

2.3. TEXTURBILDUNG UND LEBENSDAUER

Akustische Oberflächenwellen (SAW) können durch die hochfrequente mechanische Wechselbelastung der Metallisierung zu Schädigungen des gesamten Metallisierungssystems führen. Diese Schädigung ist durch eine Degeneration der Elektroden in Form von Loch- und Hügelbildung charakterisiert [Spi12]. Da sich der Schädigungsmechanismus zum einen ähnlich der Stress-Migration⁶ verhält, es sich zum anderen auch um einen Materialtransport ähnlich der

⁴Sie ist ein Maß für die Haftbarkeit und beschreibt die frei werdende Energie beim Zusammenfügen zweier Oberflächen.

⁵Z. B. durch Temperaturbehandlungen

⁶Sie wird auch verspannungsbasierte Migration genannt.

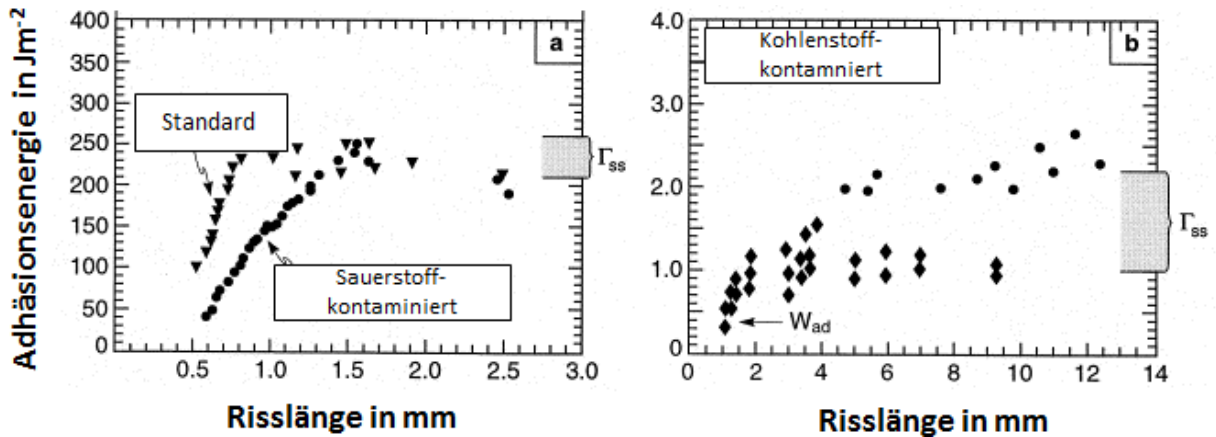


Abbildung 2.3.: Vergleich der Adhäsionsenergien von Gold-Aluminiumoxid-Grenzflächen a) rein und mit Sauerstoff b) mit Kohlenstoff nach [LCE98] [EHW99]

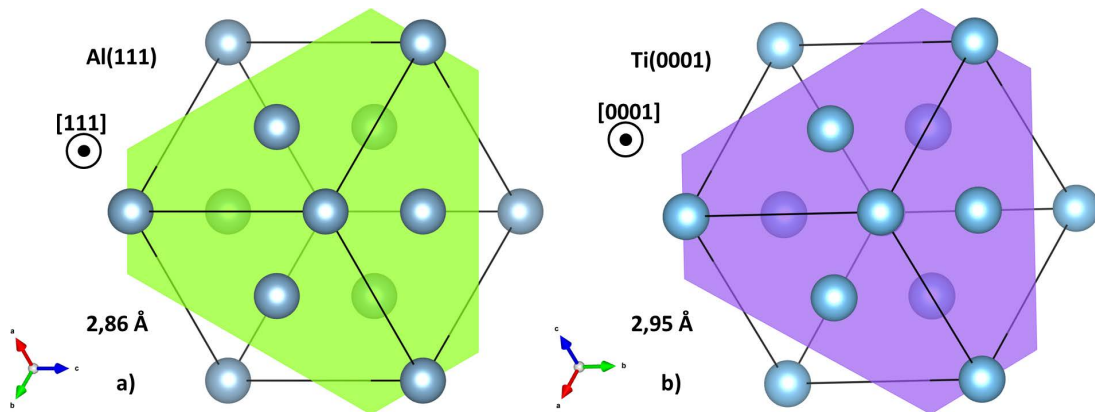


Abbildung 2.4.: Vergleich der Kristallorientierung zwischen a) Al[111] und b) Ti[0001]

Elektro-Migration handelt, wird er in der Literatur oft als Akusto-Migration bezeichnet [Men+05] [KM95].

Als eine wesentliche Methode für die Verbesserung der Lebensdauer von Al Elektroden wird bereits seit Anfang der 1990er Jahre ihre Kristallorientierung untersucht.⁷ So führt eine Kristallorientierung von Al[111]⁸ (Abb. 2.4a) zu einer drastisch erhöhten Lebensdauer [Spi+10] [SD98] [PK02] [Men+05], da die Bildung von Hügeln und Fehlstellen besonders bei diesen Texturen aufgrund geringerer Korngrenzendiffusion stark reduziert ist [KMB98] [KI97].

Die Erzeugung einer Al[111] Elektrode in einem Substrat-Barriere-Elektrode Verbund ist dabei weitgehend unabhängig vom Substratmaterial⁹ [KM95]. Entscheidend sind vielmehr die Schichtdicke (Abb. 2.5) und Textur bzw. Gefüge des jeweiligen Barrierematerials sowie die Effekte von Oberflächenenergien und -behandlungen. Als geeignete Materialien werden u. a. neben Ti und Ta auch Cr, V, Co, Ni, Cu, Y sowie einige ihrer Nitride in der Literatur diskutiert [Sas+98] [Mit92] [KM95]. Die Herstellung hochtexturierter Al[111] Elektroden hat sich als ebenfalls weitgehend unabhängig von in der Dünnschichttechnik verbreiteten Beschichtungsverfahren erwiesen (DC & RF Sputtern, ionenstrahlgestützte Abscheidung, Elektronenstrahlverdampfen) [YKY01] [Kam+93] [PK02] [ABT98].

⁷Eine weitere Methode ist die Titandotierung von Aluminium Elektroden. Diese erhöht zwar die Lebensdauer der Metallisierung, parallel dazu wird jedoch auch der elektrische Widerstand erhöht [KM95].

⁸Aluminium kristallisiert standardmäßig in einem kubisch flächenzentrierten Raumgitter.

⁹Diese Aussage beschränkt sich hier auf für SAW geeignete piezoelektrische Kristalle inkl. verschiedener Kristallschnitte von LiNbO₃ und LiTaO₃

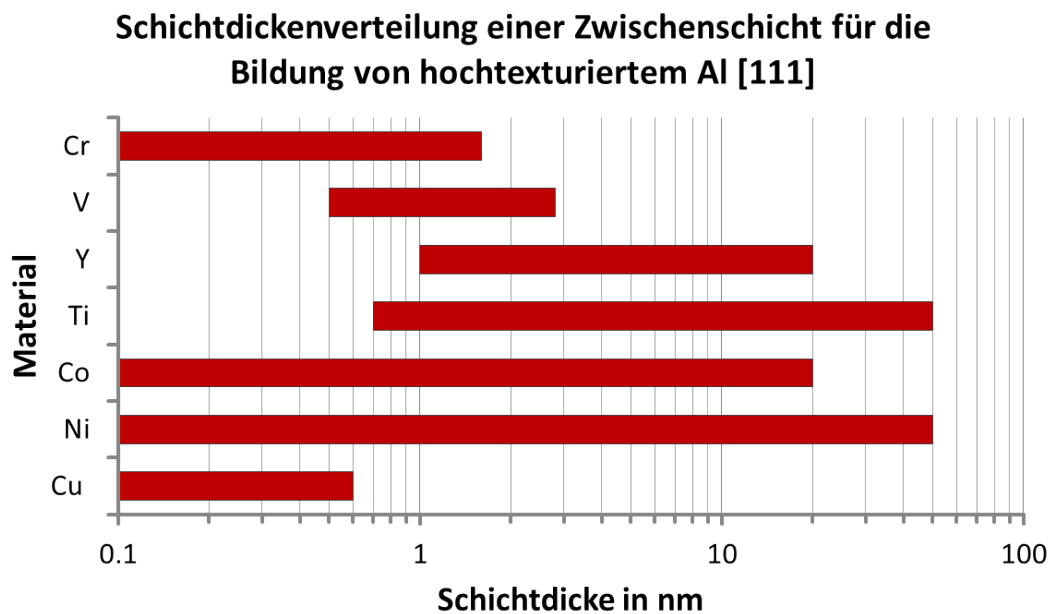


Abbildung 2.5.: Schichtdickenverteilung einer Zwischenschicht für die Ausbildung einer hochtexturierten Al[111] Deckschicht nach [KM95]

Ein Großteil der Literatur beschäftigt sich mit Ti (TiN) Zwischenschichten aufgrund seiner guten Wirkung als Diffusionsbarriere (Kap. 2.2), der Kompatibilität zu Standardprozessen in der Mikroelektronik sowie seiner exzellenten Voraussetzung zur Bildung von Al[111]¹⁰. Die komplexen Ursachen werden jedoch bis in die Gegenwart kontrovers diskutiert. Der aktuelle Stand soll im Folgenden zusammengefasst werden.

Die Mehrzahl der Publikationen führt die Angleichung der Gitterkonstanten durch die Zwischenschicht als dominierenden Effekt für ein epitaktisches Wachstum von Al[111] heran. Besonders das Ti[0001] (Abb. 2.4b) weicht davon nur um ca. 3 % ab. Dies widerspricht jedoch teilweise den Ausführungen in Abb. 2.5 für multiple Substrat/Zwischenschicht-Kombinationen mit deutlich unterschiedlichen Gitterabständen [KM95] [Nüs+11].

Eine Erhöhung der Oberflächenenergie des Ti durch eine Ar Plasmabehandlung und damit einhergehenden Amorphisierung (mit einer Vielzahl von möglichen Kristallisationskeimen) wird ebenfalls als vorteilhaft für die Bildung des Al[111] beschrieben [KI97]. Dem gegenüber steht jedoch eine niedrige Oberflächenenergie bei Gitterstrukturen von Ti[0001] und das verbesserte epitaktische Aufwachsen [Mit92] [SD98].

Ein weiterer wesentlicher Faktor für das Entstehen von hochtexturiertem Al[111] ist die Wahl der geeigneten Beschichtungsparameter. So wirken sich die Beschichtungsrate¹¹ und die Oberflächentemperatur direkt auf das Verhältnis von Bedeckungs- und Relaxationszeit¹² und somit auf das Schichtwachstum aus [Tho74]. So wurde festgestellt, dass sich die Struktur von Ti[0001] bei steigenden Beschichtungstemperaturen (ab ca. 200 °C) zu Ti[10-11] verändert und ein Aufwachsen von Al[111] verhindert [KMB98] [TKR94].

Die bereits diskutierte Literatur fokussiert sich auf die Wechselwirkungen von Zwischenschicht und der Al Metallisierung. Ein weiterer Aspekt kommt durch die Struktur des Substrat-

¹⁰Vereinzelt wird in der Literatur dem Aluminium noch 0,5 % Kupfer beigelegt. Zur Übersichtlichkeit wird dies im Text nicht separat erwähnt.

¹¹In der Literatur werden für Aluminium und Titan hauptsächlich Raten von 0,1 nm s⁻¹ bis zu 2 nm s⁻¹ genutzt.

¹²Die Bedeckungszeit beschreibt die mittlere Zeit zwischen zwei an der Oberfläche ankommenden Teilchen; die Relaxationszeit diejenige Zeit, bis ein Teilchen an der Oberfläche seine Endposition möglichst geringer Energie erreicht hat.

materials hinzu. Die bisherigen Betrachtungen gehen in ihren Argumentationen zum Großteil von metallischem Ti nach der Beschichtung aus. Die vorliegende Arbeit wird jedoch zeigen, dass bei nur wenige Nanometer dickem Ti auf Oxidsubstraten wie LN und LT eine zumindest teilweise Oxidation der Zwischenschicht stattfinden kann (Kap. 5.2ff) [Vog+14]. Zudem kann sich der Kristallschnitt des Substrats auf die Keimbildung der Zwischenschicht auswirken bzw. sogar an die Al Schicht weiterleiten [Nüs+11].

ZWILLINGSSTRUKTUR

Oberflächenunreinheiten oder durch Kristallschnitte bedingte Oberflächenstufen können als Kristallisationskeime für eine folgende Beschichtung dienen. Speziell bei polierten Substraten wie LN 128° YX und LT 42° YX treten terrassen- oder stufenförmige Oberflächen mit einer spezifischen Orientierung auf [Nüs+11] [Nüs+14]. Diese kleinen, sich wiederholenden Stufen (Abb. 2.6) können ein orientiertes, lagenweises FRANK-VAN-DER-MERWE Wachstum begünstigen [FV49]. Im Fall von LN und LT wurde dies bereits nachgewiesen [Nak+03] [Nüs+11]. Eine Besonderheit ist bei dicker werdenden Zwischenschichten (bei Ti ab ca. 10 nm) in Form einer Veränderung der intrinsischen Mikrostruktur zu beobachten [Li+05] [KM95]. So entsteht neben der normalen Ti(0001) Ebene eine zweite, um 60° rotierte Wachstumsebene. Aufgrund der hexagonalen Struktur von Ti (Kap. 2.1) bieten sich dem aufwachsenden Al[111] zwei Vorzugsrichtungen mit vergleichbaren (Oberflächen-)Energien an. Diese rotierte Struktur wird als Zwillingsstruktur bezeichnet und erhöht nochmals die Lebensdauer von Al[111] Metallisierungen [Nüs+14].

Für die Herstellung einer hochtexturierten Al[111] Metallisierung ist die Textur der Zwischenschicht ein dominanter, jedoch nicht ausschließlicher Faktor. Um diese Struktur zu erreichen sind sowohl die Substratoberfläche(-Kristallschnitt), als auch die Beschichtungsbedingungen beider Metallisierungsebenen zu beachten. In Kap. 6.3 werden diese Parameter für texturiertes Al[111] evaluiert. Zunächst werden jedoch vorbereitend in den folgenden Kapiteln Substratvorbehandlungen untersucht (Kap. 4) und Grenzflächenanalysen zwischen Substrat und Zwischenschicht durchgeführt (Kap. 5).

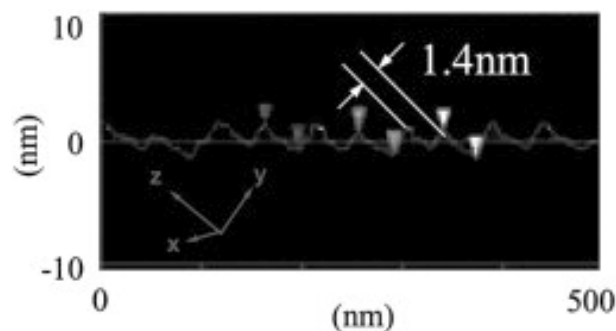


Abbildung 2.6.: AFM (Rasterkraftmikroskop) Aufnahme einer gereinigten Lithiumtantalat-Oberfläche mit Oberflächenstufen nach [Nak+03] [Nüs+11]

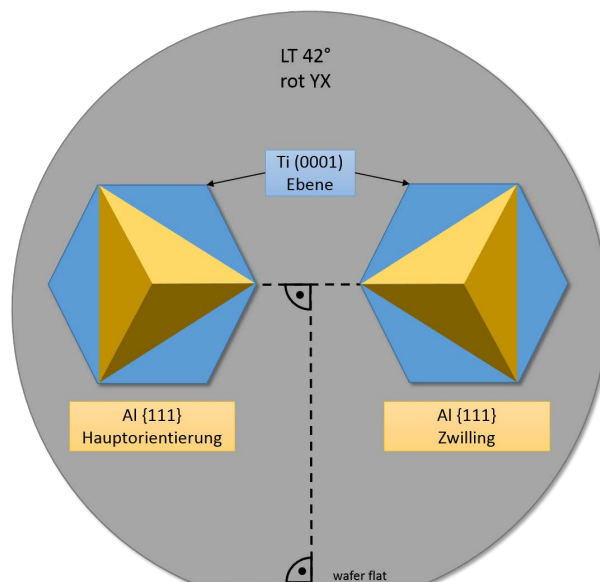


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung (Draufsicht) der Aluminium Zwillingsstruktur nach [Nüs+11]

3. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

3.1. GRUNDLAGEN

Die physikalischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie (XPS¹) wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts maßgeblich von HERTZ [Her87] und HALLWACHS [Hal88] gelegt. Sie entdeckten den Einfluss von ultraviolettem Licht auf die Reichweite elektrischer Entladungen. Basierend auf dieser Entdeckung postulierte EINSTEIN im Jahr 1905 seine Erklärung für den zu Grunde liegenden physikalischen Prozess, den Photoelektrischer Effekt² [Ein05]. Er beruht auf dem Modell energiediskreter Lichtquanten bzw. Photonen. Dringt ein hochenergetisches Photon in die Hülle eines Atoms ein, kann es dort zu Wechselwirkungen mit den Elektronen kommen. Die Art der Wechselwirkungen hängt sowohl von der Energie des Photons E_{Photon} (mit dem PLANCKSCHEN Wirkungsquantum h und der Frequenz ν)

$$E_{\text{Photon}} = h\nu \quad (3.1)$$

als auch von den Energieniveaus der Elektronen, basierend auf dem Atommodell von BOHR und SOMMERFELD [Boh13a] [Boh13b] [Boh13c] [Som16], ab. Grundsätzlich lassen sich dabei drei Emissionsvarianten für die Nutzung bei der Photoelektronenspektroskopie unterscheiden:

- a) Ein Photon trifft auf ein Rumpf-Elektron (innere Schale) und gibt dabei Energie an jenes ab, sodass dieses Elektron seine Bindungsenergie überwinden und die Atomhülle verlassen kann. Dieses Elektron wird als *Photoelektron* bezeichnet.
- b) Die nun erzeugte Leerstelle des Elektrons wird von einem zweiten Elektron aus einem höheren Energieniveau besetzt. Die dadurch freigesetzte Energie kann einem dritten Elektron ermöglichen, die Atomhülle zu verlassen.³ Dieser Prozess wird als AUGER-Prozess, die herausgelösten Elektronen als *Auger-Elektronen* bezeichnet [BS90].
- c) Trifft ein Photon auf Elektronen im Valenzband, so kann auch dieses die Atomhülle verlassen und wird fortan als *Valenzphotoelektron* bezeichnet.

Obwohl alle Prozessteilchen in den Photoelektronenspektren erkennbar sind (Kap. 3.3), beschränkt sich die Analyse in der vorliegenden Arbeit zum Großteil auf die Photoelektronen.

¹X-Ray Photoelectron Spectroscopy

²Im Folgenden wird stets der *äußere* Photoelektrische Effekt betrachtet.

³Alternativ kann die freigesetzte Energie auch in eine Röntgenemission umgewandelt werden.

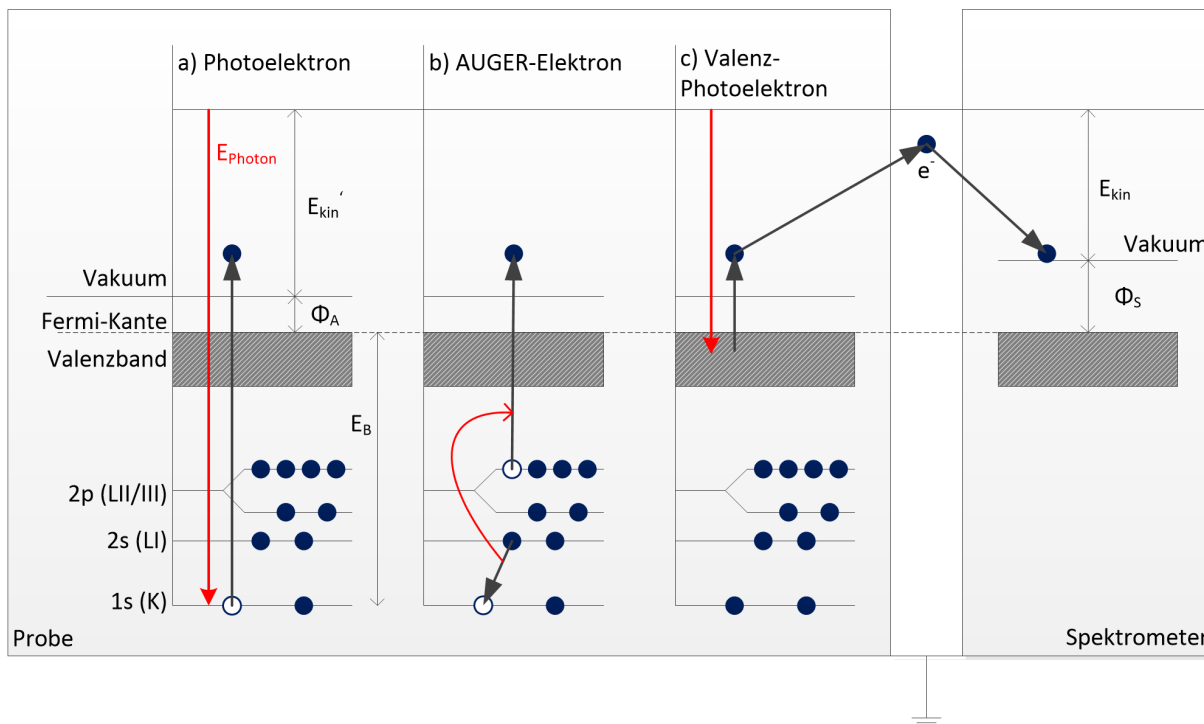


Abbildung 3.1.: Beispielhafte Anregungsprozesse für Elektronenemission (in Metallen) inkl. Detektion

Wesentlich für die Nutzung in der Analytik ist deren elementspezifische Energie. Da üblicherweise die Probe sowie das Spektrometer (siehe Abb. 3.1) auf demselben elektrischen Kontaktpotenzial liegen und somit das Fermi-niveau gleich ist, ergibt sich die Bindungsenergie E_B nach

$$E_B = E_{\text{Photon}} - E_{\text{kin}} - \Phi_S. \quad (3.2)$$

Dabei stellt Φ_S die Spektrometerfunktion⁴ und E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen dar. Obwohl Röntgenstrahlung tief in die Probenoberfläche eindringt und dort die genannten Prozesse zur Elektronenemission auslösen kann, gelingt es nur oberflächennah erzeugten Elektronen die Probe zu verlassen. Grund dafür sind deren Wechselwirkungen mit den Gitteratomen und damit einhergehend Energieverluste auf dem Weg zur Oberfläche (siehe Kap. 3.5).

3.2. RÖNTGENANREGUNG

Treffen hochenergetische Elektronen, erzeugt in einer Glühkathode und beschleunigt in einem elektrischen Feld von typischerweise 10 keV bis 15 keV, auf ein Anodenmaterial so werden diese zunächst im Material abgebremst und es entsteht Röntgenbremsstrahlung. Zusätzlich können Elektronen aus ihren Bahnen herausgeschlagen werden; die dabei entstehende Leerstelle wird durch ein Elektron höherer Energie besetzt. Die frei werdende Bindungsenergie wird als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Röntgenquellen genutzt. Es handelt sich um eine Doppelanoden-Quelle und eine Quelle mit monochromatisierter Röntgenstrahlung.

⁴Die Spektrometerfunktion ist eine technische Größe, die den Energiegewinn der Photoelektronen bei Absorption im Detektor repräsentiert.

Bei der ersten Variante (Doppelanoden) können zwei Anodenmaterialien (Mg und Al) separat mit Elektronen beschossen werden. Die dabei erzeugte Röntgenstrahlung (Mg K_{α} und Al K_{α}) kann einzig durch ein etwa $2\ \mu\text{m}$ dünnes Aluminiumfenster die Quelle verlassen. Das Fenster dient dazu, die zu untersuchende Probenoberfläche von Elektronen und sonstigen Kontamination aus der Quelle zu schützen. Es wirkt zusätzlich als eine Barriere für Wärmeübertragung aus der Quelle heraus und reduziert die Intensität hochenergetischer Bremsstrahlung [BS90].

Die zweite Variante einer Röntgenquelle nutzt das Prinzip der BRAGG-Bedingung an einem Quarzkristall, um eine konstruktive Interferenz der Al K_{α} zu erzeugen. Da die restlichen Anteile der Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung, Satelliten) vom Kristallgitter nicht gebeugt bzw. fokussiert werden, spricht man von einer monochromatischen Röntgenquelle.

Die Wahl der Röntgenquelle hängt von mehreren Faktoren ab und wird in den folgenden Abschnitten dargestellt, insbesondere in Kap. 3.3.⁵ Eine Zusammenstellung verschiedener Anodenmaterialien ist in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1.: Charakteristische Röntgenenergien verschiedener Anodenmaterialien [WW03]

Röntgenlinie	Energie in keV	Linienbreite in eV
Y M_{α}	132,3	0,47
Zr M_{α}	151,4	0,77
Mg K_{α}	1253,6	0,7
Al K_{α}	1486,6	0,86
Si K_{α}	1739,6	1,0
Zr K_{α}	2042,4	1,7
Ag K_{α}	2984,4	2,6
Ti K_{α}	4510,9	2,0
Cr K_{α}	5417,0	2,1

3.3. SPEKTRENANALYSE

Nachdem die Röntgenstrahlung zur Photoelektronenemission geführt hat, können diese Elektronen in einen hemisphärisch aufgebauten Analysator gelangen. Durch die darin realisierte elektrostatische Ablenkung werden die Elektronen derart auf einer Kreisbahn durch den Analysator bewegt, dass nur jene mit bestimmten kinetischen Energien (Passenergie) den Detektor erreichen können und gezählt werden. Durch eine dynamische Ablenkung, basierend auf einer Geschwindigkeitsmanipulation in einem dem Analysator vorgeschaltetem Linsensystem, kann der gesamte Energiebereich bis zur Röntgenanregungsenergie intervallweise abgebildet werden.

Ein XPS Spektrum stellt daher den Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie der detektierten Photoelektronen und ihrer Anzahl pro Zeit graphisch dar. Da hierbei die Bindungsenergie von der Anregungsenergie der Röntgenquelle aus aufgetragen wird, ist die x-Achse invers dargestellt und daher unabhängig vom Anodenmaterial. Die Abb. 3.2 zeigt ein solches beispielhaftes Übersichtsspektrum. Es sind einzelne Emissionslinien mit hoher Intensität vertreten sowie der spektrale Untergrund (Kap. 3.3.1). Die Interpretation der energetischen Lage dieser

⁵Sofern nicht explizit angegeben, wird in dieser Arbeit stets die Mg K_{α} Anregung verwendet.

Emissionslinien gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der gemessenen Probe und wird im Folgenden detailliert beschrieben.

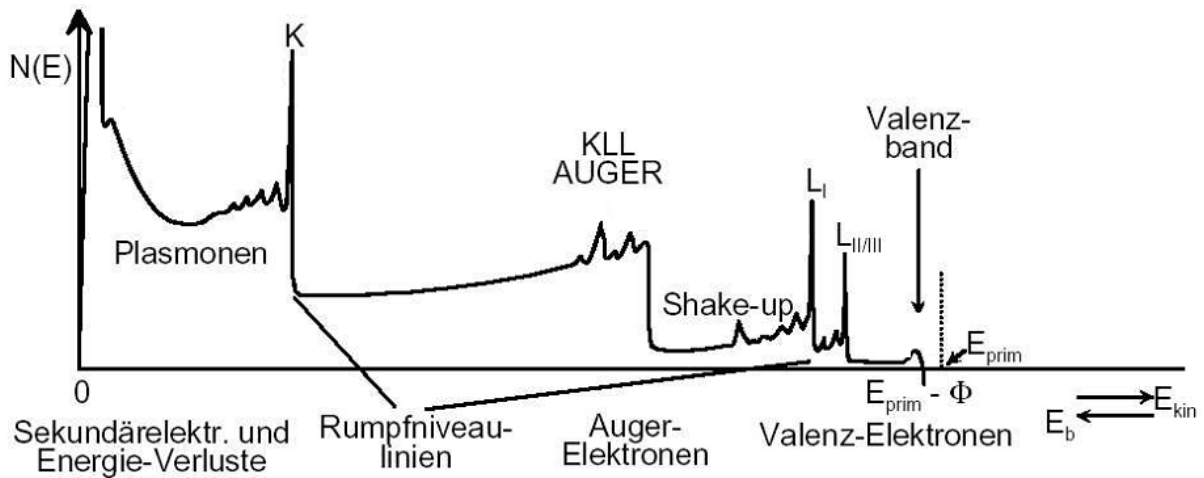


Abbildung 3.2.: XPS Übersichtsspektrum - Schema nach [HG94]

LINIENBREITE (FWHM)

Die Linienbreite, auch FWHM (Full width at half maximum) abgekürzt, beschreibt die volle Breite eines Signals (Linie) bei seiner halben Maximalintensität. Das FWHM ist entscheidend für die Analyse von chemischen Zuständen; ein geringeres FWHM bedingt eine bessere Auflösung einzelner Bindungsenergien. Es setzt sich aus mehreren Wechselwirkungen zusammen:

- Linienbreite der Röntgenquelle,
- Linienbreite des Energieniveaus aufgrund der Lebensdauer des Zustandes,
- Spektrometerauflösung.

Typischerweise sind die Linien zu ihrem Energieniveau symmetrisch aufgebaut; Metalle können jedoch stark asymmetrische Linien aufweisen (Kap. 3.3.1).

MULTIPLLETT-AUFSPALTUNG

Multipletts zeigen die Aufspaltung von Photoemissionslinien aus den p-, d- und f-Schalen⁶ als Folge einer Kopplung des magnetischen Spins s und des Bahndrehimpulses l ungepaarter Elektronen⁷. Man spricht von einer *Spin-Bahn-Kopplung* [HG94]. Ihre Aufspaltung ist elementspezifisch und korreliert mit steigender Ordnungszahl der entsprechenden Schale zu dem Gesamt-Bahndrehimpuls j

$$j = l \pm s \quad (3.3)$$

und dem Intensitätsverhältnis I_j

$$I_j = \frac{2j + 1}{2j - 1} \quad (3.4)$$

⁶S, p, d, f sind in der Literatur übliche Bezeichnungen für die Nebenquantenzahlen (0 bis 3) und kennzeichnen die Form des Atomorbitals.

⁷Voll besetzte Schalen tragen nicht zum Gesamt-Bahndrehimpuls bei.

Eine weitere Ursache ist die *Spin-Spin-Kopplung* infolge der Wechselwirkung des durch die Photoemission entstandenen Elektronenlochs mit ungepaarten Elektronen in den Valenzorbitalen [HG94].

AUGER-LINIEN

Einige Auger-Linien treten ebenfalls im XPS Spektrum auf. Die wichtigsten dieser beobachtbaren Linien sind die nach den beteiligten Schalen benannten: KLL, LMM und MNN. Ihre kinetischen Energien sind unabhängig von der Röntgenanregung (Kap. 3.1) und befinden sich daher je nach Röntgenquelle an unterschiedlichen Bindungsenergien im Spektrum. Aufgrund dessen bilden Auger-Linien eine wichtige Basis für die Interpretation des Spektrums.

SATELLITEN

Bei nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung (Kap. 3.2) erscheinen im XPS Spektrum sog. Satelliten basierend auf zusätzlichen Röntgenstrahlenkomponenten bei höherer Photonenenergie (Tab. 3.2). Daher sind sie im Spektrum zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Bei monochromatisierter Röntgenstrahlung werden diese Anteile unterbunden (Kap. 3.2). Obwohl die Satelliten sich mit Primärlinien überlagern können und dabei die chemische Analyse erschweren, bietet die nicht-monochromatische Röntgenquelle entscheidende Vorteile bei der Ladungskompensation, siehe Kap. 3.3.

Tabelle 3.2.: Röntgensatelliten der Mg K_{α} nach [Mou+92]

	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Abstand zur Primärlinie in eV	0	8,4	10,0	17,6	20,6	48,7
relative Intensität in %	100	8,0	4,1	0,6	0,5	0,5

PLASMONEN

Bewegen sich Photoelektronen mit entsprechend hoher Energie durch Metalle, so können sie durch eigenen Energieverlust kollektive Schwingungen der Leitungsbandelektronen anregen. Diese Schwingungen zeichnen sich durch charakteristische materialspezifische Frequenzen aus. Man unterscheidet dabei zwischen Plasmonen an der Probenoberfläche (surface ω_s) und jene im Inneren der Probe (bulk ω_b) entsprechend [BS90]:

$$\omega_s \approx \frac{\omega_b}{\sqrt{2}} \quad (3.5)$$

Die Frequenzen resultieren in charakteristischen Anregungsenergien, welche im Spektrum anhand von Nebenlinien mit geringer werdender Intensität und in definierten Abständen zu der Primärlinie⁸ vorliegen. Abb. 3.3 zeigt solche Plasmonenlinien am Beispiel von metallischem Aluminium.

SHAKE-UP

Shake-up-Linien resultieren aus einem Zweielektronenprozess, wobei das emittierte Photoelektron einen Teil seiner Energie an ein weiteres (gebundenes) Valenz-Elektron abgibt. Dadurch kann dieses gebundene Elektron auf ein Niveau oberhalb der Fermi-Kante gehoben

⁸Bei der Primärlinie kann es sich sowohl um eine Photoelektronen- als auch ein Auger-Linie handeln.

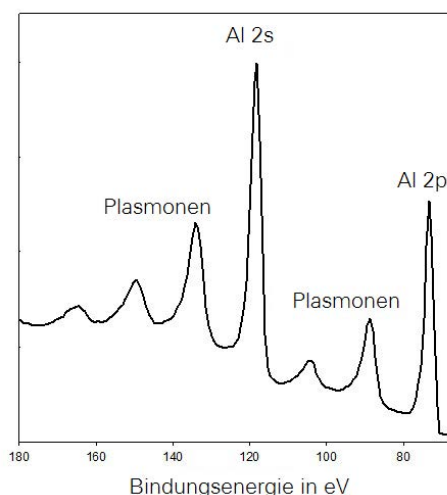


Abbildung 3.3.: Plasmonen des metallischen Aluminiums nach [Mou+92]

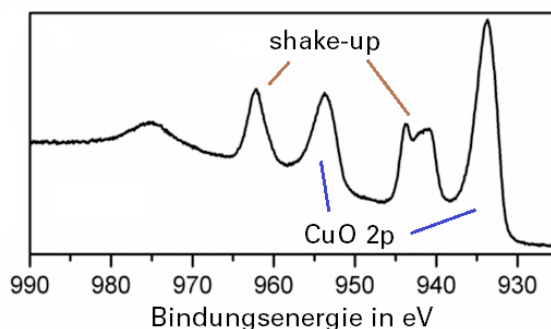


Abbildung 3.4.: Shake-Up Linien des CuO nach [WW03]

werden; die Energie des emittierten Photoelektrons verringert sich entsprechend und dessen Linie ist im Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben (*shake-up*-Linie). Das Atom verbleibt in einem angeregten Zustand. Die Intensität und Lage der einzelnen *shake-up*-Linien eignen sich zur chemischen Analyse, da der Energieübertrag orbitalspezifisch ist⁹. Ist die vom Photoelektron übertragene Energie genügend groß, so kann das Valenz-Elektron gleichermaßen emittiert werden. Dieser Prozess wird als *shake-off* bezeichnet.

„GEISTER“-LINIEN (GHOST LINES)

„Geister“-Linien entstehen bei Verunreinigungen in der Röntgenanode, vorzugsweise durch Kreuzkontamination bei Doppelanoden-Quellen (Tab. 3.3), bei Oxidation des Anodenmaterials und durch Photonenemission in der Aluminiumfolie in der Quelle (Kap. 3.2, [BS90]).

OBERFLÄCHENAUFLADUNG

Durch die Emission von Photoelektronen entsteht ein Mangel an negativ geladenen Teilchen in der Probenoberfläche bzw. ein Überschuss an positiven Ladungen. Infolge dessen verändert sich das Vakuumpotenzial der Probenoberfläche und führt zu einer Verschiebung der im XPS Spektrum dargestellten Bindungsenergie zu höheren Energien und zusätzlich zu einem erhöhten

⁹ *Shake-up*-Linien sind besonders hilfreich bei der Analyse von Cu, Mn, Ni, Fe und Co [Bie+10].

Tabelle 3.3.: „Geister“-Linien eines Doppelanoden-Systems nach [Mou+92]

Kontamination	Anode	
	Mg	Al
Mg K_{α}	-	233 eV
Al K_{α}	-233 eV	-

Signalrauschen [BS90]. Dieser Effekt tritt insbesondere bei elektrisch isolierenden und somit auch bei piezoelektrischen Proben auf. Besteht die Probe aus mehreren verschiedenen Elementen, Elementbereichen oder Schichten, so können sich diese unterschiedlich aufladen und zu einer inkonsistenten Verschiebung der Energien, einer Verbreiterung oder im Einzelfall zu einem Aufspalten der Peaks im XPS Spektrum führen. Folglich ist die chemische Interpretation erschwert (Kap. 3.3.1). Das Oberflächenpotenzial kann Werte bis zu 1 keV [BS90] erreichen und damit die Emission von Photoelektronen aus der Oberfläche heraus großteils verhindern. Ein Messen bzw. Detektieren von Photoelektronen ist in diesem Fall nicht mehr möglich.

In dem zur Verfügung stehenden XPS System (Kap. 3.8) mit den vorgestellten Röntgenquellen (Kap. 3.2) sind zwei Möglichkeiten zur Ladungskompensation vorhanden. Ein statischer Potenzialausgleich kann mit einer zusätzlich in der Vakuumkammer angebrachten Elektronenquelle durch einen großflächigen Beschuss niederenergetischer Elektronen manuell realisiert werden. Der Elektronenfluss wird dabei vor der eigentlichen Messung so kalibriert, dass sich der Peak eines gewählten Referenzelements auf seiner nominellen Bindungsenergie im Spektrum befindet (Kap. 3.3.1).

Die Röntgenstrahlen einer Doppel-Anoden Quelle erzeugen ständig Sekundärelektronen geringer Energie beim Durchqueren des Aluminiumschutzfensters. Aufgrund der räumlichen Nähe zwischen Quelle und Probe, werden diese Elektronen durch das positive Potential dynamisch¹⁰ angezogen und auf die Oberfläche gelenkt. Es findet eine „natürliche“ Ladungskompensation statt. Bei der monochromatischen Röntgenquelle ist dies nicht der Fall.

Da sich die piezoelektrischen Substrate durch Photoelektronenemission stark aufladen und die statische Ladungskompensation mittels Elektronenquelle oftmals nicht ausreichend ist, wird die Doppel-Anoden Röntgenquelle für die meisten Untersuchungen in dieser Arbeit gewählt.

3.3.1. CHEMISCHE INTERPRETATION

KALIBRIERUNG DES SPEKTRUMS

Für eine geeignete chemische Interpretation ist zunächst eine Ladungskompensation hilfreich um die Bindungsenergie der Elemente im Spektrum zuordnen zu können. Sie kann zum einen elektrisch durch die im Kap. 3.3 beschriebenen Methoden erreicht werden. Zum anderen besteht auch im Nachhinein die Möglichkeit einer Verschiebung des kompletten Spektrums mit der Bindungsenergie eines Referenzelements. Oftmals wird dafür der C1s Peak bei 284,8 eV oder bei Tiefenprofilen (Kap. 3.5.1) auch implantiertes Ar(2p_{3/2}) bei 241,9 eV verwendet. Für Kohlenstoff spricht sein großes Auftreten in Form von Oberflächenkontamination, für Argon seine chemische Stabilität als Edelgas. Sind beide nicht in ausreichendem Maße vorhanden oder bereits chemisch gebunden, kann unter Umständen eine *in situ* abgeschiedene Monolage eines edlen Metalls oder ein aus der Probenstöchiometrie bekanntes Element für die Kalibrierung genutzt werden.

Ist Referenzieren nicht (eindeutig) möglich, erschwert sich die Elementidentifizierung und

¹⁰Je größer der Potenzialunterschied ist, desto mehr Elektronen werden auf die Probenoberfläche abgelenkt.

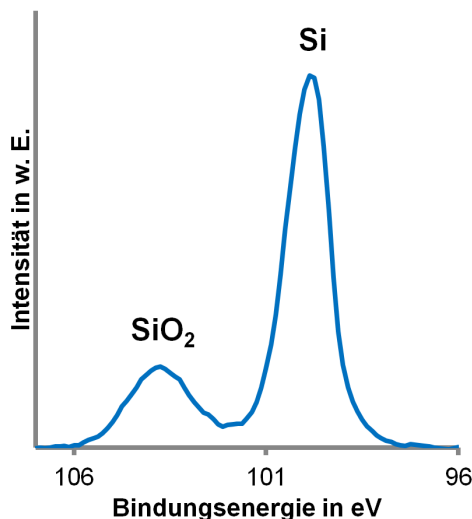


Abbildung 3.5.: Unterscheidung von Si und SiO₂ im XPS

chemische Interpretation der Bindungszustände deutlich. In diesem Fall kann eine Bestimmung der relativen Verschiebung der einzelnen Element-Peaks untereinander hilfreich sein.

BINDUNGSZUSTÄNDE

Neben der Elementidentifizierung anhand von Emissionslinien kann grundsätzlich auch der chemische Bindungszustand nachgewiesen werden. Haben die untersuchten Elemente unterschiedliche Elektronegativitäten, so resultiert eine chemische Bindung (durch den Ladungstransfer zwischen den Atomen) in einer Verschiebung der XPS Linien. Am Beispiel von Silizium lässt sich diese Verschiebung anhand der Oxidation zu SiO₂ in Abb. 3.5 erkennen.

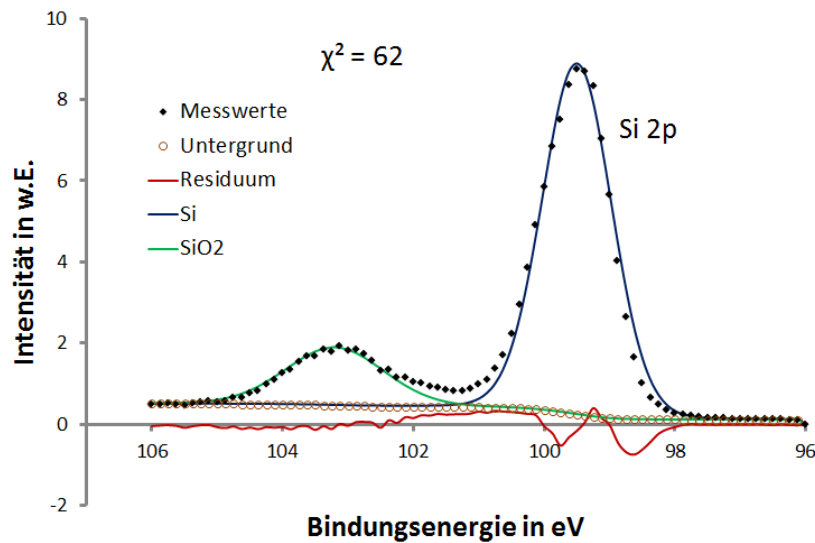
Da solche Verschiebungen (*chemical shift*) in der Regel oftmals gering sind und sich aufgrund der Linienbreiten die Informationen überlagern können, wird zur Unterscheidung mehrerer Linien ein mathematischer Fit durchgeführt. Der Linien-Fit¹¹ ergibt sich aus der Mittelposition der Linie sowie einer Abbildung ihrer Form (FWHM) unter Berücksichtigung des spektralen Untergrunds. Die Position der Emissionslinien reiner Elemente sowie einer Vielzahl von chem. Zuständen, ist in der Literatur sowie einschlägigen Datenbanken¹² zu finden.

PEAKFIT

Die Peakformen basieren auf bereits genannten physikalischen Effekten (siehe Kap. 3.3), welche sich idealisiert durch die Faltung einer GAUSS- mit einer LORENTZ-Funktion realisieren lassen. Dabei repräsentiert die GAUSS-Funktion u. a. Streuungen in der Röntgenanregung, Messprozesse, thermische Verbreiterung und experimenteller Signalverarbeitung. Die LORENTZ-Funktion hingegen beschreibt die Lebensdauer der entstandenen Elektronen-Lochzustände in den Atomorbitalen [Hes06]. Die gefaltete GAUSS-LORENTZ-Funktion wird mit Hilfe einer nichtlinearen Optimierung kleinster Fehlerquadrate [ULT10] [JS68] an die vorhandenen XPS Linien angepasst bzw. an die Messdaten *gefittet*. Da bei Metallen die *shake-up* Prozesse mit Elektronen aus dem Leitungsband interagieren, entstehen keine diskreten Emissionslinien, sondern eine kontinuierliche Verbreiterung der Hauptemissionslinien zu höheren Bindungsenergien. Daher ist es nötig, einen zusätzlichen asymmetrischen Faktor in die Peakform zu integrieren

¹¹In der Literatur wird oft vom *Peakfit* gesprochen.

¹²Die NIST Datenbank gilt als ein Standard für die XPS Analyse: <http://srdata.nist.gov/xps/>.

Abbildung 3.6.: Peakfit anhand einer Si/SiO₂ Probenoberfläche

[BS90].

In Abb. 3.6 wird am Beispiel einer Si/SiO₂ Oberfläche der Peakfit am metallischen und oxidierten Si dargestellt. Dabei wurden die GAUSS-LORENTZ-Funktion und ein iterativer SHIRLEY-Untergrund verwendet (siehe Kap. 3.3.1).

SPEKTRALER UNTERGRUND

Für eine korrekte Anpassung wird zusätzlich der spektrale Untergrund in den Grenzen des Peaks modelliert. Die Form des Untergrunds wird durch Sekundärelektronen, unelastische Streuprozesse innerhalb der Probenoberfläche und benachbarte Peaks beeinflusst. Die unelastischen Streuprozesse können mit der mathematisch-basierten Stufenfunktion von SHIRLEY [Shi72] oder mit dem physikalischen Untergrund von TOUGAARD modelliert werden [Tou89]. SHIRLEY berücksichtigt hierzu die Erhöhung des Streuuntergrunds durch ein iteratives Verfahren. Dabei ist die Untergrundintensität proportional zur darüber liegenden Peakintensität [BS90]. TOUGAARD hingegen verwendet ein nicht-iteratives Verfahren auf Basis einer universellen Verlustfunktion, gewichtet mit der unelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen [Fai03].

Der TOUGAARD-Algorithmus ist die derzeit genaueste Methode [Hes+13], hat aber Schwächen in der Anwendbarkeit bei mehreren benachbarten bzw. überlappenden Peaks. Der SHIRLEY-Algorithmus hingegen ist etwas ungenauer, jedoch praktisch sehr gut anwendbar. Obwohl noch weitere Modelle und Modellkombinationen für den spektralen Untergrund existieren, beschränkt sich diese Arbeit auf die beiden genannten Ansätze¹³.

3.4. QUANTITATIVE ANALYSE MIT XPS

Neben der qualitativen Analyse von XPS Spektren sind ebenfalls quantitative Aussagen von großer Bedeutung. Sie dienen nicht zuletzt der Bestimmung von Oberflächenzusammensetzung und des Schichtaufbaus (siehe Kap. 3.6). Für die Quantifizierung werden die Intensitäten bzw. Flächen unterhalb der Photoelektronenlinien ermittelt, abzüglich des spektralen Untergrunds (siehe Kap. 3.3.1). Die Intensität des Peaks hängt sowohl von der Probe selbst, von der Röntgenanregung als auch von der Messapparatur ab. Die Gl. 3.6 stellt diese Zusammenhänge

¹³Diese beiden Methoden gelten als Standard in der XPS Analyse.

zur Berechnung der Intensität $I_{j,A}$ für die Elemente A und ihren entsprechenden Emissionslinien j in einer allgemein gültigen Formel nach [BS90][WW03] dar.

$$I_{j,A} = \sigma_{j,A}(h\nu)D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\Phi=0}^{2\pi} L_{j,A}(\gamma) \cdot \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \frac{T(x, y, \gamma, \Phi, E_A) J(x, y)}{\cos(\delta)} \int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \cos \theta_e}\right) dz dy dx d\Phi d\gamma \quad (3.6)$$

Dabei ist $\sigma_{i,A}$ der Wechselwirkungsquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons auf dem Energieniveau i des Elements A bei einer bestimmten Photonenenergie, E_A die Energie des Photoelektrons, D ist die Übertragungsfunktion des Detektors, T die Transmissionsfunktion des Analysators, J beschreibt den Photoneneintrag auf die Probenoberfläche, $L_{i,A}$ beschreibt die Winkelverteilung der Photoemission des einzelnen Atoms, λ_e die Abklinglänge der Elektronen (Kap. 3.5) und N_A die Atomdichte in der Probe. Durch einige in der Praxis üblichen Annahmen und Zusammenfassungen kann die Gl. 3.6 deutlich vereinfacht werden. So kann J als unabhängig von den Koordinaten angesehen werden, da der Anregungsraum durch die Photonen deutlich größer als der Detektionsbereich ist. In der Annahme einer homogenen Probe löst sich das z-Integral zu $N_A \lambda_e \cos(\theta)$. Ist die Probe ferner unendlich in der x-y-Ausbreitung sowie hinreichend glatt an der Oberfläche, ergibt sich

$$I_{j,A} = \sigma_{j,A}(h\nu)D(E_A) L_{j,A}(\gamma) \frac{T(\gamma, \Phi, E_A) J}{\cos(\delta)} N_A \lambda_e \cos \theta_e \quad (3.7)$$

Da die Bestimmung absoluter Intensitäten messtechnisch sehr aufwendig ist¹⁴, werden in der Praxis relative Intensitäten verwendet. Zu diesem Zweck hat jeder XPS Anlagenhersteller üblicherweise für alle gängigen reinen Elemente Kalibrierungsmessungen (für den spezifischen Analysator-Typ) durchgeführt, die sich in sog. relativen Empfindlichkeitsfaktoren S widerspiegeln [ULT10]. Für Elemente geringer Ordnungszahl bzw. Gase (z. B. N, O, F) werden die Faktoren an geeigneten Verbundstandards bestimmt. Die Winkelabhängigkeiten bleiben bei gleichem Messaufbau konstant. Folglich lässt sich Gleichung 3.7 nach [Wag+81] weiter zusammenfassen:

$$I_{j,A} = S_{j,A} N_A \quad (3.8)$$

Die Empfindlichkeitsfaktoren¹⁵ werden dabei nicht für jeden möglichen experimentellen Aufbau neu bestimmt, sondern traditionell relativ zu den Werten der F1s Emission ($S_{F1s} = 1$) dargestellt [Wag+81]. In einem Probe mit mehreren verschiedenen Elementen ergibt sich die Atomkonzentration c in at.% für das Element A zu

$$c_A = \frac{N_A}{\sum_k N} \cdot 100 \text{ at.}\% = \frac{I_A/S_A}{\sum_{k=1}^m I_k/S_k} \cdot 100 \text{ at.}\% \quad (3.9)$$

wobei m die Gesamtanzahl der in der Probe vorhandenen Elemente darstellt. Die Genauigkeit dieses Ansatzes ist variabel und abhängig von verschiedenen Randbedingungen, wie z. B. Elementzusammensetzung, Detektionswinkel, Homogenität im Oberflächenbereich usw., sodass der Fehler im Bereich von 10 % bis 20 % liegen kann [Mou+92].

¹⁴Es wird ein erheblicher Kalibrierungsaufwand benötigt.

¹⁵In der Literatur wird häufig die Abkürzung "RSF" für "relative sensitivity factors" genutzt.

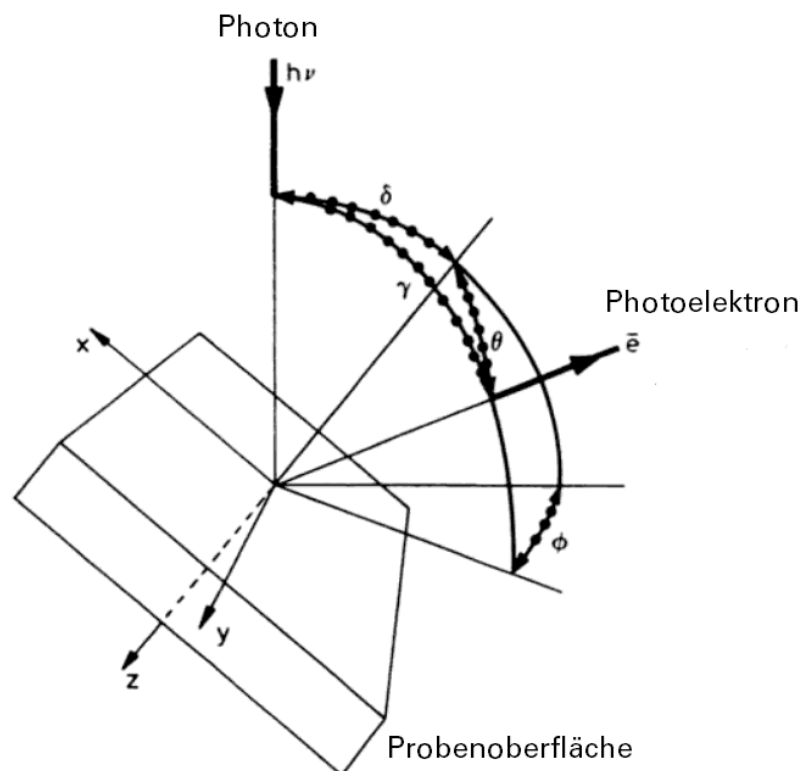


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der Winkel- und Ortsabhängigkeiten der Photoelektronenemission und -detektion nach [BS90]

3.5. TIEFENINFORMATION

Der Emissionsprozess für die Photoelektronen findet in unterschiedlichen Tiefen z zur Probenoberfläche statt, bedingt durch die Eindringtiefe¹⁶ der Röntgen-Quanten von einigen $10\ \mu\text{m}$ (Blei) bis einigen $100\ \mu\text{m}$ (Aluminium) bei $15\ \text{keV}$ [Spi+09]. Auf der Austrittsbahn der Photoelektronen können Wechselwirkungen auftreten, welche sowohl die Flugbahn der Elektronen als auch ihre kinetische Energie verändern können und somit ihre Austrittswahrscheinlichkeit reduzieren kann. Es finden demnach auch Emissionsprozesse in einer Tiefe z , deren resultierende Photoelektronen jedoch nie die Oberfläche erreichen.¹⁷

Durch Wechselwirkungen und Streuprozesse folgt die Abschwächung der Photoelektronenintensität an der Oberfläche I_0 dem BEER-LAMBERT-Gesetz. Die detektierbare Intensität $I(z)$ ist somit abhängig von der Abklinglänge der Photoelektronen und dem Cosinus ihres Austrittswinkels θ zur Oberflächennormalen (Abb. 3.8a).

$$I(z) = I_0 \exp \frac{-z}{\lambda_e \cos \theta} \quad (3.10)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass ca. 95 % der vom XPS System gemessenen Intensität aus dem Bereich von $3\ \lambda_e$ stammen (Abb. 3.8b). Da die Abklinglängen typischerweise im Bereich von $1\ \text{nm}$ bis $3\ \text{nm}$ liegen, ist die XPS Methode sehr oberflächensensitiv.

¹⁶Als Maß für die Eindringtiefe wird auch oft die Halbwertstiefe verwendet.

¹⁷Photoelektronen, die auf dem Weg zur Oberfläche unelastisch (mit Energieverlust) gestreut werden, tragen zum Untergrund des XPS Spektrums bei.

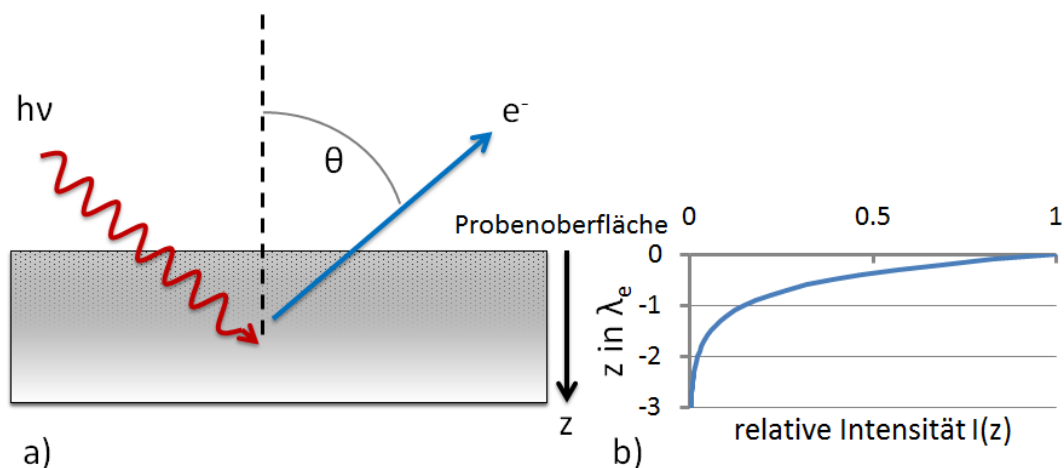


Abbildung 3.8.: a) Photoelektronenemission zur Oberflächennormalen b) Abhängigkeit der detektierbaren relativen Intensität $I(z)$ von der Ursprungstiefe der Emission

UNELASTISCHE MITTLERE FREIE WEGLÄNGE & ABKLINGLÄNGE

Eine wichtige Rolle bei der Betrachtung der gemessenen Intensitäten spielt die Interpretation der Wechselwirkungsprozesse der Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche. Da in der Literatur verschiedene Ansätze diskutiert werden, sind hier die wichtigsten Zusammenhänge kurz dargelegt. Der Weg der Elektronen durch einen Festkörper wird anhand einer *Emissionstiefen-Verteilungsfunktion* (EDDF)¹⁸ beschrieben. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit Elektronen, die in einer bestimmten Tiefe emittieren, die Oberfläche im Winkel θ verlassen [ISO13]. Dabei erfahren die Elektronen elastische und unelastische Streuung. Betrachtet man zunächst nur unelastische Streuung, bei der die Elektronen einen Energieverlust erleiden, so beschreibt die *mittlere unelastische freie Weglänge* λ_{imfp} ¹⁹ den statistisch mittleren Weg zwischen zwei unelastischen Wechselwirkungen eines Photoelektrons mit anderen Teilchen des durchfliegenden Festkörpers.²⁰ Nach dem Modell von [Cum93], basierend auf Monte-Carlo-Simulationen der EDDF, kann sie als Exponentialfunktion beschrieben werden (Gl. 3.8). Die Flugbahnen derjenigen Elektronen, welche die Oberfläche ohne elastische Streuung erreichen, können mit geradlinigen Bahnen beschrieben werden²¹.

Unter Berücksichtigung der elastischen Streuung, bei der keine Energie-, jedoch Richtungsänderung auftritt, lässt sich die einfache Abschwächung der Tiefeninformation der Gl. 3.10 nicht korrekt mit λ_{imfp} bestimmen, da mehrfach elastisch gestreute Elektronen unterschiedliche Flugbahnen (Winkel θ) und daher verschiedene Emissionstiefen aufweisen können. Da dies besonders bei Winkeln über 60° nicht vernachlässigbar ist [GW90] [Jab02], wird statt der λ_{imfp} die sog. Abklinglänge λ_e benutzt. Sie hängt von der Energie E_{kin} des Elektrons und dem Festkörper ab und wird meist empirisch bestimmt [CS97] oder aus Monte-Carlo-Simulation errechnet [Til+97] (basierend auf λ_{imfp} [Jab02]). Alternativ ist es auch möglich, Werte für λ_e direkt aus der NIST Datenbank²² zu nutzen.

Bedingt durch die Tatsache, dass sich diese Arbeit u. a. Oberflächenkontamination untersucht und dafür nicht alle zur Berechnung nötigen Parameter vorhanden sind, wird der semi-empirische Ansatz CS2, benannt nach den Autoren CUMPSON und SEAH [CS97] [Cum97], genutzt. Er

¹⁸ „depth distribution function for emission“

¹⁹In der Fachliteratur wird dafür auch die IMFP genutzt.

²⁰Infolge dessen ändert sich die Photoelektronenenergie und damit die mittlere Weglänge.

²¹Dieses Modell wird auch „Straight Line Approximation“- „SLA“ bezeichnet.

²²<http://www.nist.gov/srd/surface.cfm>

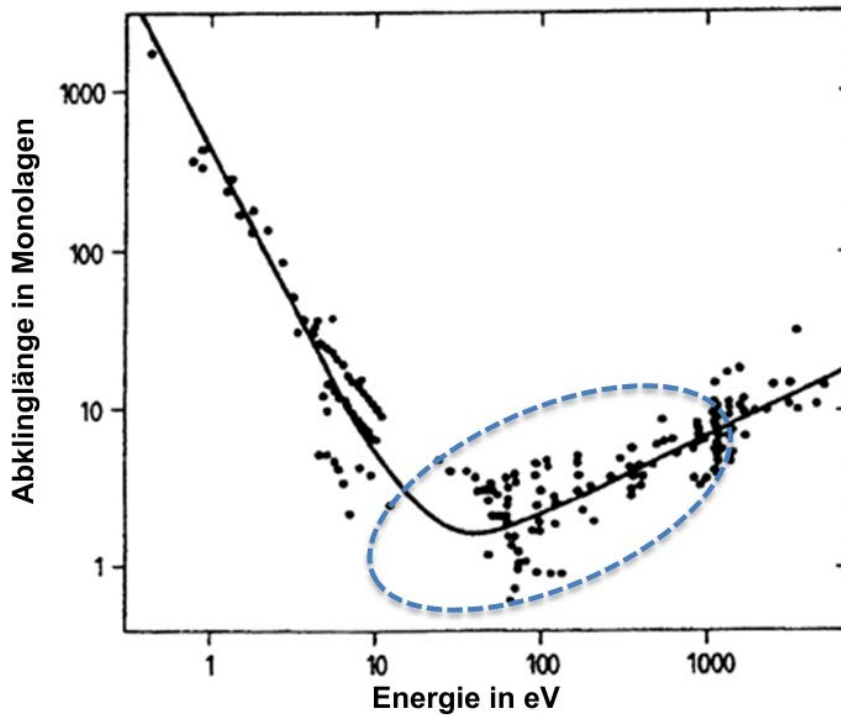


Abbildung 3.9.: Energieabhängige Reichweite (Abklinglänge) von Elektronen in einem Festkörper nach [SD79]. Die Markierung deutet den für XPS interessanten Bereich an.

ermöglicht zudem eine Abschätzung der Abklinglängen in komplexen Materialien.

$$\lambda_e = 0,316 a^{\frac{3}{2}} \left[\frac{E_{\text{kin}}}{Z^{0,45} \left(\ln \frac{E_{\text{kin}}}{27} + 3 \right)} + 4 \right] \text{ in nm} \quad (3.11)$$

Die Gl. 3.11 beinhaltet die atomare Ordnungszahl Z , die kinetische Energie der Elektronen E_{kin} in eV sowie das mittlere Atomvolumen a^3 in nm^3 . Dieses ist nötig, um den Einfluss des Festkörpers bzw. seine Dichte ρ zu berücksichtigen. Die von [SD79] entwickelte vereinfachte Berechnungsmethode in Gl. 3.12 lässt sich sowohl für reine Elemente als auch Komposite anwenden. In diesem Fall müssen die relative Atommasse M_r , die Dichte ρ in g cm^{-3} und n die Anzahl der Atome bzgl. des Komposits eingesetzt werden. Eine Zusammenstellung ausgewählter Elemente und Verbindungen befindet sich in Tab. B.3.

$$a^3 = \frac{M_r}{n\rho N_A} 10^{21} \text{ in nm}^3 \quad (3.12)$$

3.5.1. TIEFENPROFIL

Tiefenaufgelöste Information kann zum einen durch sequenzielles Abtragen (Ionensputtern) der Probenoberfläche und Aufnahmen des zugehörigen XPS Spektrums geschehen (Kap. 3.5.1), oder durch Ausnutzen der winkelabhängigen Detektion von Photoelektronen (Kap. 3.6).

Bei einem Tiefenprofil (durch Ionensputtern) wird zunächst ein XPS Spektrum der unbehandelten Oberfläche aufgenommen. Danach werden aus einer Ionenquelle großflächig geladene Teilchen auf die Probenoberfläche beschleunigt. Beim Auftreffen der Ionen auf die Probe werden

durch lineare Stoßkaskaden²³ Teilchen aus der Oberfläche herausgelöst [Fre95]. Es entsteht ein Abtrag (Erosion) der Oberfläche, abhängig von

- der Bindungsenergie der Oberflächenatome bzw. Art der Kristallstruktur der Oberfläche,
- dem Masseverhältnis von eintreffenden Ionen und Oberflächenatomen,
- der Ionenenergie und Ionenstromdichte,
- der Dauer des Sputterintervalls
- und dem Auftreffwinkel zwischen Ionen und Oberfläche.

Durch Sputterprozesse werden die Atome an der Oberfläche durchmischt und es kann eine vorhandene Kristallstruktur zerstört werden. Infolge dessen bildet sich eine amorphe Oberflächenstruktur [And81]. Es ist ebenfalls möglich, dass Ionen in die Probe implantiert werden und dabei Atome mit in die Tiefe befördern. Besteht die Oberfläche aus Atomen verschiedener Elemente, so kann dies zu stark unterschiedlichen Sputterraten der einzelnen Anteile führen, dem sog. Vorzugssputtern [Shi87]. Da der gesputterte Bereich in der Regel größer als der XPS Messbereich auf der Probe gewählt wird, kann direkt im Sputtergraben gemessen werden. Entsprechend der gewählten Sputterparameter lässt sich so ein Tiefenprofil in definierten Intervallen erstellen. Das Tiefenprofil gestattet eine XPS Untersuchung in quasi unbegrenzter Tiefe, zerstört dabei jedoch die Probe. Wichtige chemische Bindungsinformationen können dadurch verloren gehen.

3.6. WINKELAUFGELÖSTE XPS

Im Gegensatz zum Tiefenprofil durch Ionensputtern ist die winkelaufgelöste XPS²⁴ eine zerstörungsfreie Methode zur Oberflächenanalyse bis in etwa 5 nm Tiefe. Sie basiert wie in Gl. 3.10 bereits beschrieben auf der winkelabhängigen Intensität detektierbarer Photoelektronen. Der Winkel θ wird dabei im vorliegenden Aufbau (Kap. 3.8) durch eine Verkippung der Probe relativ zum Detektor realisiert²⁵. Der Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektor bleibt dabei konstant bei $54,7^\circ$ im Fall einer Doppel-Anode.

Die Abb. 3.10 zeigt ein vereinfachtes Modell zur Flugbahn von Elektronen mit unterschiedlichen Ursprungstiefen, Abb. 3.11 die entsprechende Auswirkung von verschiedenen Detektionswinkeln. Bei einem kleinen Winkel θ erreichen relativ mehr Elektronen mit einem tiefen Ursprung den Detektor, bei einem großen Winkel hingegen ist der relative Anteil von Elektronen mit einem flacheren Ursprung größer.

3.6.1. GRENZEN DER ARXPS

Emittiert ein Elektron unter einem großem Winkel $\theta > 65^\circ$ so können Reflexion, Beugung und elastische Streuung auftreten, die bei einer angenommen konstanten Abklinglänge λ_e und dem SLA-Modell zu größer werdenden Fehler führen können [LTJ01] [Jab02]. Dennoch werden in der vorliegenden Arbeit auch diese Winkel mit gemessen und teilweise untersucht, da sie für eine qualitative Analyse hilfreich sein können²⁶.

Die Abklinglänge der Elektronen eines Elements λ_e bestimmt zudem das Auflösungsvermögen einer obersten Schicht abhängig vom maximalen Winkel θ_{\max} zu einer minimalen Dicke von

²³Aufgrund der geringen Ionenenergie und Substrattemperatur (mit aktiver Kühlung) werden Sputterprozesse wie „thermal spikes“ nicht betrachtet.

²⁴Sie wird im Englischen auch „angle-resolved XPS“ - „ARXPS“ genannt.

²⁵Die Winkeländerung kann auch durch spezielle Analysator Typen erreicht werden.

²⁶Des Weiteren sind neue Analysemodelle für diese Winkel in der Zukunft zu erwarten.

$\lambda_e \cos(\theta_{\max})$ [Cum95]. Die Anzahl der auflösbaren Schichten hängt neben der Abklinglänge²⁷ auch stark von der Anzahl gemessener Winkel n und dem Einfluss der zufälligen Fehler σ_I auf die Signalintensität I ²⁸ ab. Nach CUMPSON [Cum95] kann die Anzahl der maximal unterscheidbaren Schichten v durch Gl. 3.13 bestimmt werden.

$$v \approx 1 + \frac{1}{\pi^2} \ln \left[\frac{2,5\lambda_e}{\lambda_e \cos(\theta_{\max})} \right] \cosh^{-1} \left[\pi(n-1) \left(\frac{I}{\sigma_I} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

Eine erhöhte Anzahl von Messwinkeln n_m führt nicht notwendigerweise zu einer verbesserten Schichtauflösung. Sie kann sich sogar negativ auswirken, indem zusätzliche Messwerte mit einem niedrigen Singal-Rausch-Verhältnis (SNR) in die Lösungsalgorithmen zur Schichtmodellbildung eingebracht werden (Kap. 3.6.2). Gleichmaßen wichtig sind ein gut gewählter Maximalwinkel θ_{\max} (unter Berücksichtigung der elastischen Streuung) sowie entsprechend fein aufgelöste XPS Peaks. In der vorliegenden Arbeit wird eine Auflösung von üblicherweise drei (max. vier) Schichten durch einen bis zu 80° großen Maximalwinkel und bis zu acht Messwinkeln angestrebt.

Die Tiefenauflösung ist bedingt durch das SNR der gemessenen Peaks und mit geschätzten $\Delta z/z \simeq 0,8$ vergleichsweise gering zu Tiefenprofilen mittels Ionensputtern [Cum95].²⁹ Durch eine wesentlich längere Messzeit kann zwar das SNR und damit die Auflösung verbessert werden, jedoch steht dies in keinem entsprechenden Verhältnis, siehe Abb. B.4. Besonders dann nicht, wenn sich die Probenoberfläche durch Oxidation oder Diffusion während der Messung verändern kann (Kap. 5.3.2). Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Elementkonzentration (Gl. 3.9) hängt ebenfalls vom SNR der Peaks und relativen Empfindlichkeitsfaktoren S der Elemente ab (Kap. 3.4).

Es lässt sich feststellen, dass bei der winkelaufgelösten XPS, die Genauigkeiten der Tiefe z der Elemente in der Oberfläche und die der Konzentration c grundsätzlich stark fehlerbehaftet sind. Sie lassen sich zwar durch gute Kalibrierung der Messapparatur, erhöhte Messdauer und nicht zuletzt geeigneter Messparameter verbessern, ist jedoch bei der Analyse der Daten der tendenzielle Verlauf von Tiefe und Konzentration der Elemente wichtiger und aussagekräftiger als die exakten Werte. Verschiedene Methoden und Algorithmen erlauben eine Analyse und Umwandlung dieser Daten in ein Schichtmodell (Kap. 3.6.2).

3.6.2. ALGORITHMEN ZUR SCHICHTMODELLBILDUNG

Die Algorithmen zur Schichtmodellbildung basieren auf den Peak Intensitäten der Elemente I mittels der inversen LAPLACE-Transformation der Gl. 3.6. In der Annahme einer inhomogenen Probenoberfläche (im Gegensatz zu Gl. 3.7) lässt sich das Integral nun nicht ohne Weiteres auflösen, sondern führt mit der Variablenumwandlung $p(\theta) = (\lambda_e \cos(\theta))^{-1}$ zu Gl. 3.14.

$$I(p) = \int_0^\infty c(z) \exp(-pz) dz = \mathcal{L}[c(z); p] \quad (3.14)$$

Die Tiefenverteilung der Elementkonzentration $c(z)$ ist nach der inversen LAPLACE-Transformation für diskrete Messwerte nicht direkt lösbar (Gl. 3.15) [Cum95].

$$c(z) = \mathcal{L}^{-1}[I(p); z] \quad (3.15)$$

²⁷Sie setzt sich aus dem detektierbaren Intervall begrenzt durch die minimale Dicke der obersten Schicht und der maximalen Informationstiefe aus ca. $3\lambda_e$ zusammen.

²⁸Vereinfacht lässt sich das Verhältnis I/σ_I als Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) verstehen.

²⁹Diese Abschätzung gilt jedoch nur, sofern *a priori* keinerlei Information über die Schichtzusammensetzung vorliegen. Sind hinreichend Informationen vorhanden, kann sich die Tiefenauflösung erhöhen.

Die Bestimmung des Konzentrationsprofils $c(z)$ kann allgemein durch eine Anpassung des Schichtmodells an die vorhandenen Messdaten mit Hilfe der Methode kleinster Fehlerquadrate erreicht werden (Kap. 3.6.4). In der Literatur sind drei allgemeine Ansätze zur Lösung dieser Schichtmodelle populär, die dem Modell jeweils unterschiedliche Begrenzungen auferlegen, um trotz der Fehler in den Messdaten eine physikalisch plausible Lösung zu erhalten. Die Anzahl der Freiheitsgrade des gewählten Modells soll dabei nicht größer als die durch die Messdaten vorgegebenen Freiheitsgrade sein.³⁰ Ansonsten könnten beinahe beliebig viele Modelle an die Messdaten angepasst werden.

So begrenzt **Variante A** die jeweilige Schichtausdehnung auf genau einen Punkt und erzeugt daher einen stückweise linearen bzw. *diskreten Konzentrationsverlauf* [Pay99]. Die Tiefenaufklärung wird dabei stark reduziert.

Variante B hingegen sieht *nur einen Extremwert* je Element für den Verlauf des Konzentrationsprofils vor [RN91]. Beide Varianten A und B lassen sich kombinieren, sie sind jedoch anfällig für geringe SNR, Effekte der elastischen Streuung und Inhomogenitäten im Schichtaufbau wie z. B. Inseln (Abb. 3.10) [Cum95] [PR11].

Variante C verfolgt den Ansatz einer möglichst geringen Korrelation der Messdaten im Konzentrationsprofil um zwar rechnerisch mögliche, jedoch überbestimmte Lösungen zu vermeiden. Diese Methode basiert auf der Anwendung der *maximalen Entropie*, die eine Unordnung des Modells beschreibt [SL92] und priorisiert die Lösung des Konzentrationsprofils hin zu einem möglichst simplen Schichtaufbau.

Ein Großteil der in der Literatur vorhandenen Lösungsvarianten wurde in einer vorangegangenen Arbeit von KOZŁOWSKA [Koz05] diskutiert und hinsichtlich ihrer praktischen Einsatzmöglichkeiten evaluiert. Da hinreichende Informationen über die Struktur der Oberflächen bereits im Vorfeld bekannt sind (z. B. Substratstöchiometrie und Prozessierungsschritte), ist ein einfacher Fit von Messdaten und Schichtmodell (Methode kleinster Fehlerquadrate) zu bevorzugen (Kap. 3.6.3 [Cum95]).

3.6.3. ERWEITERTER ANSATZ VON PAYNTER

Der für den Modell-Fit von KOZŁOWSKA [Koz05] gewählte Algorithmus, ein Ansatz von PAYNTER (Variante A) [Pay99], beschreibt zunächst nur einen Deckschicht/Substrat-Verbund mit einem variablen Bedeckungsgrad F (Abb. 3.10), die Intensität für ein Element A berechnet sich nach Gl. 3.16. Ein Hauptvorteil dieses Modells, welches von PAYNTER in einem EXCELTMDatenblatt realisiert wurde (Kap. 3.6.5), liegt im simplen Vergleich (und der parallelen Anpassung) von gemessenen und berechneten Intensitäten sowie den zugehörigen Schichtdicken und Elementkonzentrationen.

$$\frac{I_A}{D\sigma_A J L_A T} = F \left[\int_0^d c_{\text{SiO}_2} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{\text{SiO}_2} \cos(\theta)}\right) dz + \int_0^\infty c_{\text{Si}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{\text{Si}} \cos(\theta)}\right) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{SiO}_2} \cos(\theta)}\right) dz \right] + (1 - F) \int_0^\infty c_{\text{Si}} \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{\text{Si}} \cos(\theta)}\right) dz \quad (3.16)$$

Um den in der Praxis komplexeren Probenstrukturen gerecht zu werden, erweiterte KOZŁOWSKA ET AL. das Modell für Mehrschichtsysteme [Koz+04], welches sich hier erstmals für eine beliebige Anzahl von Schichten zusammengefasst als Gl. 3.17 schreiben lässt. Die atomaren Dichten N_i jeder Schicht i inkl. des Substrats werden entsprechend $N_i = \rho_i/a_i^3$ bestimmt, wobei

³⁰In seiner grundlegenden Arbeit definiert CUMPSON drei Freiheitsgrade pro Element [Cum95].

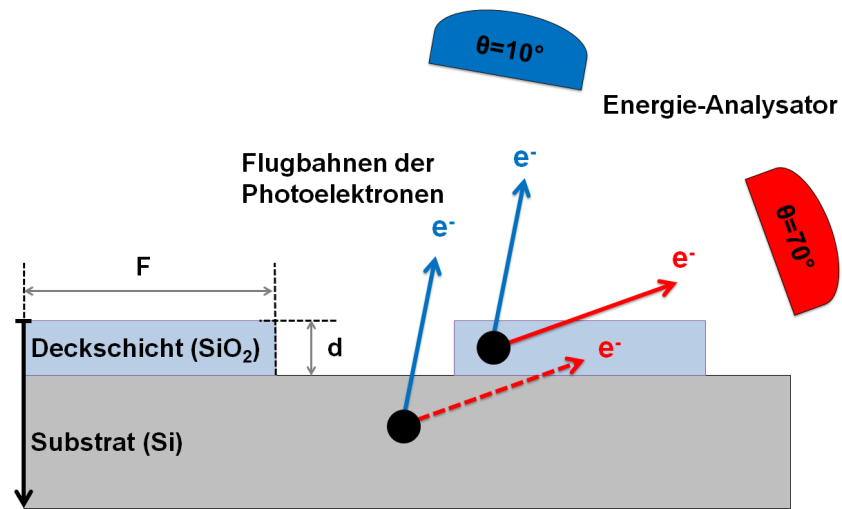


Abbildung 3.10.: Schema der winkelahängigen Photoelektronenemission eines Deckschicht-Substrat-Verbundes am Beispiel von SiO₂ nach [Pay99]

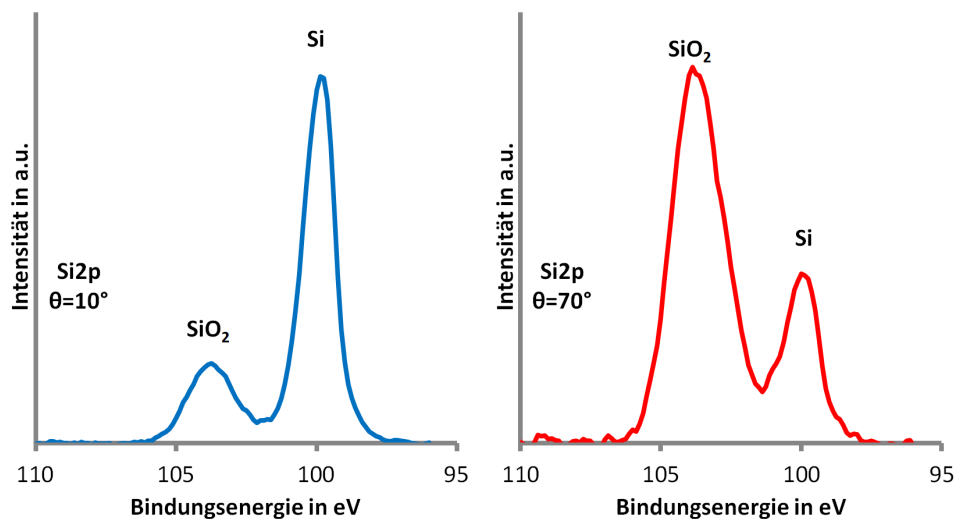


Abbildung 3.11.: Darstellung der Emissionslinien für SiO₂ bei $\theta = 10^\circ$ und $\theta = 70^\circ$

das mittlere Atomvolumen hier auf dem mittleren Volumen der einzelnen Schicht beruht.

$$\begin{aligned} \frac{I_A}{D\sigma_A J L_A T} &= F \sum_{i=1}^m \left[\int_0^{d_i} N_i \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i \cos(\theta)}\right) \prod_{k=1}^{i-1} \exp\left(\frac{-d_k}{\lambda_k \cos(\theta)}\right) dz \right] \\ &+ (1-F) \sum_{i=2}^m \left[\int_0^{d_i} N_i \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i \cos(\theta)}\right) \prod_{k=2}^{i-2} \exp\left(\frac{-d_{k-1}}{\lambda_{k-1} \cos(\theta)}\right) dz \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

mit $d_{i=m} = \infty$ und $m \geq 2$

Im Unterschied zu PAYNTERS Ansatz, wird im Folgenden nicht mit den absoluten Intensitäten gearbeitet, sondern mit den relativen Atomkonzentrationen. Diese sind für die folgende Modellbildung wesentlich praktischer nutzbar. Man errechnet sie durch eine Normierung der Empfindlichkeitsfaktoren S mit den Standard-Abklinglängen λ für reine Elemente³¹. Mit Hilfe der Gl. 3.9 werden dann die entsprechenden Konzentrationen für jedes Element berechnet.

$$\begin{aligned} \frac{I_A}{S_A} \lambda_A &= F \sum_{i=1}^m \left[N_i \lambda_i \left[1 - \exp\left(\frac{-d_i}{\lambda_i \cos(\theta)}\right) \right] \prod_{k=1}^{i-1} \exp\left(\frac{-d_k}{\lambda_k \cos(\theta)}\right) \right] \\ &+ (1-F) \sum_{i=1}^m \left[N_{i+1} \lambda_{i+1} \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{i+1}}{\lambda_{i+1} \cos(\theta)}\right) \right] \prod_{k=1}^{i-1} \exp\left(\frac{-d_{k+1}}{\lambda_{k+1} \cos(\theta)}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

mit $d_{i=m} = \infty$ und $d_{i+1=m} = \infty$ und $m \geq 2$

3.6.4. MODELLIERUNG DER SCHICHTSTRUKTUR

Winkelaufgelöste XPS Messungen liefern zum einen für jeden gemessenen Winkel die entsprechende Atomkonzentration $c_{A-\text{mess}}$, und zum anderen Informationen über die chemischen Verbindungen (Abb. 3.12 (1)). Diese beiden Informationen in Kombination mit dem Basiswissen über die Schichtstruktur³² erlauben es, ein *a priori* Schichtstruktur-Modell zu kreieren (2). Das Modell wird dazu zunächst mit plausiblen Startparametern wie der Anzahl der Schichten i und ihrer Dicke d , der vermutlichen chemischen Zusammensetzung in jeder einzelnen Schicht $c_{A-\text{modell}}$ sowie dem Bedeckungsgrad F der obersten Schicht, bestimmt. Weiterhin ist es nötig, die Parameter $\lambda_{i,A}$, a_i und S_A für jede Schicht festzulegen (3). Um das Modell (4) nun den Messergebnissen anzugleichen, nutzt man die Methode kleinster Fehlerquadrate zwischen den gemessenen und modellierten Atomkonzentrationen. Die Summe aller quadratischen Mittelwerte RMS ³³ wird zusätzlich auf die Anzahl der Winkel i normiert und berechnet sich mit der Anzahl der Elemente j nach [Koz+04] entsprechend Gl. 3.19. Je kleiner diese Summe RMS' ist, desto besser ist die Anpassung des Modells an die Messdaten (5).

$$RMS' = \frac{1}{i} \sum_{k=1}^i RMS = \frac{1}{i} \sum_{k=1}^i \sqrt{\frac{1}{j} \sum_{k=1}^j (c_{\text{modell},k,l} - c_{\text{mess},k,l})^2} \quad (3.19)$$

Wird keine ausreichend gute Anpassung erreicht, so muss das *a priori* Modell an sich überarbeitet und die entsprechenden neuen Parameter eingesetzt werden (6).

³¹Dabei entsteht ein Fehler, der in den folgenden Kapiteln näher erläutert wird.

³²Üblicherweise sind das Substrat sowie die folgenden Prozessierungsschritte bekannt.

³³Der quadratische Mittelwert ist die geeignete Methode, um großer Fehler stärker zu wichten.

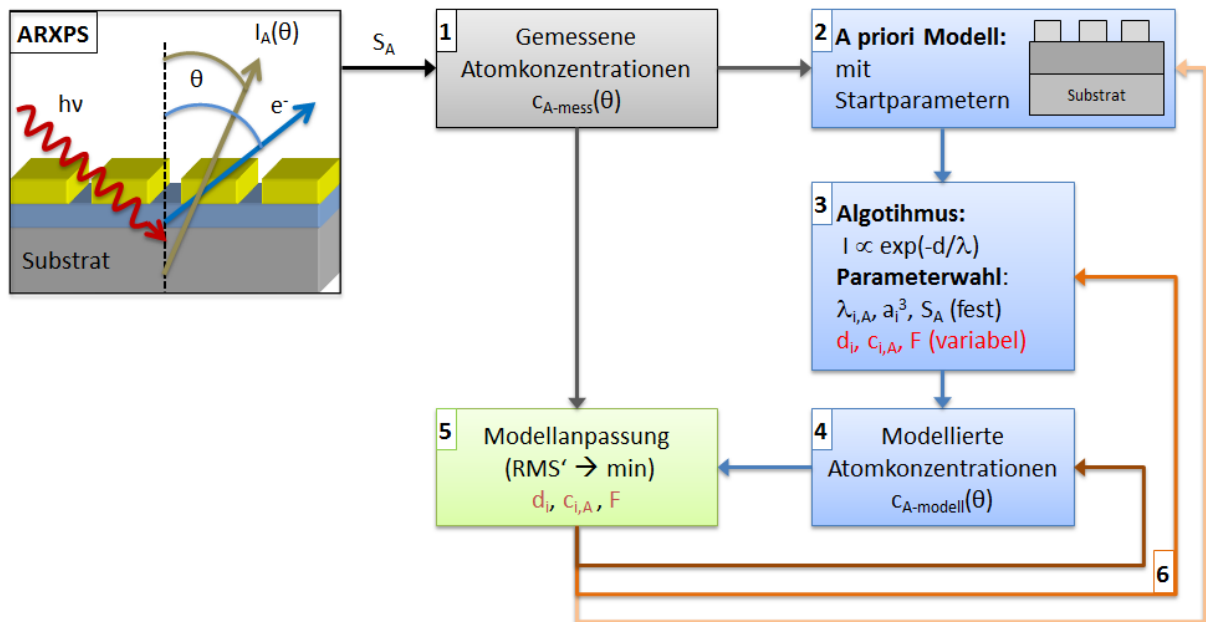


Abbildung 3.12.: Angepasstes Schema zur Modellierung der Schichtstruktur nach [Osw+05] [Koz+04]

ANNAHMEN

Das beschriebene Modell funktioniert mit annehmbaren kleinen Fehlern nur in gewissen Grenzen, die sowohl physikalischer Natur als auch direkt auf der Modellanpassung beruhen.

- Die Beugungseffekte durch eine Kristallinität der Oberfläche sind vernachlässigbar.
- Die Abklinglängen sind konstant und lassen sich durch CS2 hinreichend genau bestimmen.
- Die Winkelabhängigkeit der elastischen Streuung ist vernachlässigbar.
- Die Oberflächenrauheit ist klein gegenüber den Schichtdicken.
- Die Probenoberfläche ist in homogene und uniforme Schichten unterteilt.
- Der Öffnungswinkel des Analysators ist klein.
- Durch die Datenverarbeitung werden keine numerischen Artefakte (z. B. Rundungsfehler) generiert.

3.6.5. IMPLEMENTIERUNG DER SCHICHTSTRUKTUR IN EXCEL™

Zur Implementierung des Modells wurde von PAYNTER [Pay99] ein EXCEL™ Datenblatt vorgeschlagen, da es die Vorteile einer großen Verbreitung, der einfachen Nutzbarkeit und des bereits integrierten nichtlinearen Minimierungsalgorithmus SOLVER³⁴ vereint. Der SOLVER wird mit der Methode „GRG-Nichtlinear“ betrieben, welche für kontinuierlich nichtlineare Sachverhalte geeignet ist. Basierend auf PAYNTERS und KOZŁOWSKAS Arbeiten, verfeinerte ZIER [Zie07] das Programm zu seiner aktuellen Version (Abb. 3.13).

Am Beispiel eines oxidierten Aluminium Substrats mit geringer Kontamination, erkennt man den hell- und dunkelgrünen Bereich, welcher die gemessenen Atomkonzentrationen je Winkel

³⁴<http://www.solver.com/excel-solver-help>

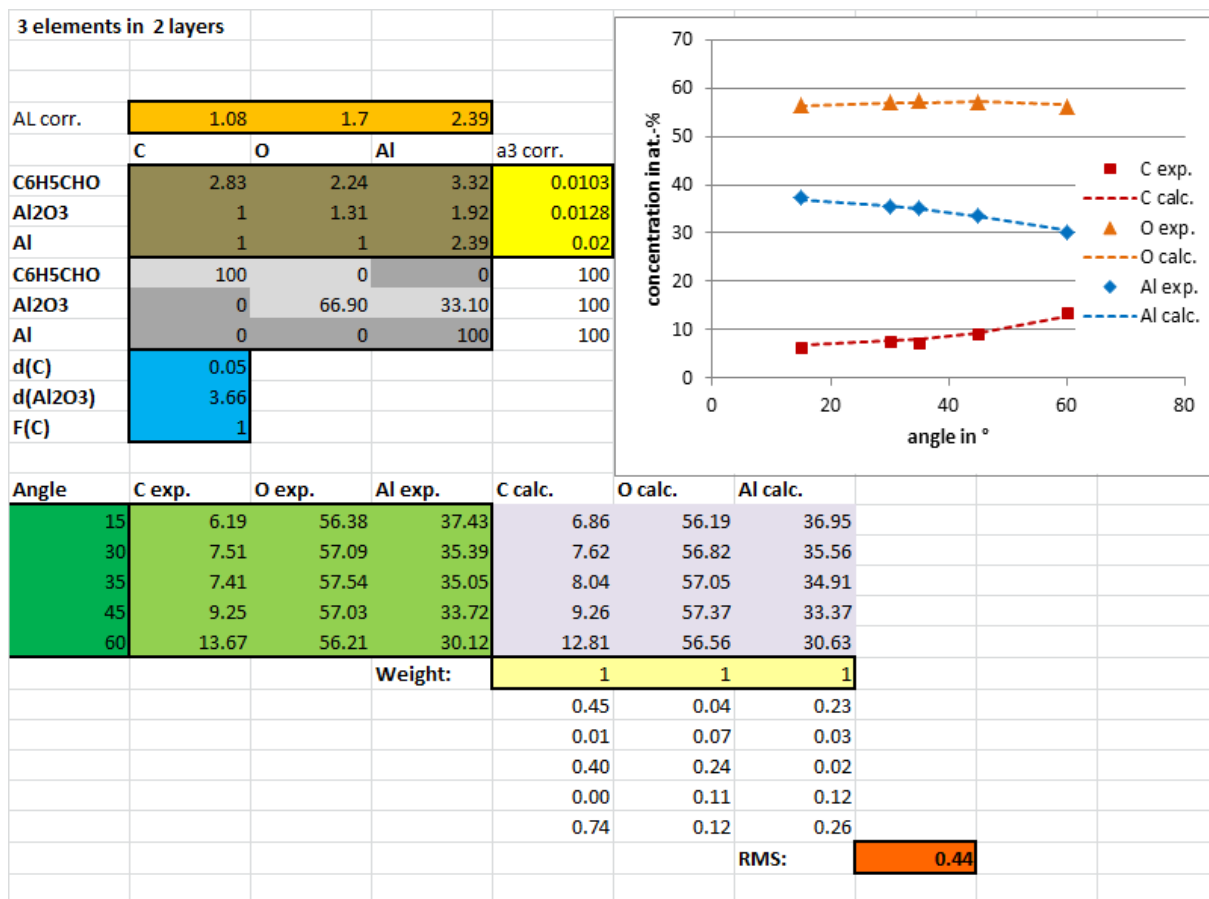


Abbildung 3.13.: Darstellung des EXCEL™ Datenblatts für ARXPS-Modellanpassung am Beispiel von oxidiertem Aluminium

enthält. Im braun gefärbten Bereich befinden sich die Abklinglängen für alle Elemente je Schicht $\lambda_{A,i}$. Im gelben Bereich sieht man die mittleren Atomvolumina a^3 , im orangen Bereich die Korrektur der Empfindlichkeitsfaktoren λ . Die im Modell berechneten Atomkonzentrationen befinden sich in den grauen Feldern, wobei hier hell bzw. dunkel die variablen und fixierten Werte markieren. Blau hinterlegt sind die ebenfalls veränderlichen Schichtdichten d_i und der Bedeckungsgrad F . Der lilafarbene Bereich zeigt die berechneten Atomkonzentrationen je Element und Winkel an c_{modell} . Im rot gefärbten Feld wird der RMS' minimiert. In der rechten oberen Ecke ist eine graphische Darstellung der Anpassung als Diagramm zu sehen. Die Symbole stehen für die Messwerte; gestrichelte Linien für die Modellergebnisse. Ein gut angepasstes Modell lässt sich zudem anhand der Übereinstimmung von Linienverlauf und Symbolen ablesen.

Obwohl das EXCEL™ Datenblatt durch einfache Handhabbarkeit besticht, hat der Minimierungsalgorithmus Schwächen. Der SOLVER findet nur ein *lokales* Minimum für RMS' , basierend auf je einem Satz Startparametern. Sind diese Parameter ungünstig gewählt, können mögliche Nebenlösungen, die nicht der exakten Lösung entsprechen, nur schwer gefunden werden. Zudem konvergiert der SOLVER in einigen Fällen nicht. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass auch das globale Minimum nicht notwendigerweise die physikalisch korrekte Modellanpassung darstellt (Kap. 3.7.2), insbesondere bei großen Freiheitsgraden in den (Modell-)Parametern.

3.7. ARXPSBOX

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind die Schwächen einer Implementierung der Schichtstruktur in EXCEL™ deutlich geworden (Kap. 3.6.5), welche auch durch eine Umgestaltung des Programms nicht hätten umfangreich gelöst werden können. Dementsprechend wurde eine komplett neuartige Implementierung des Modells mit folgenden Zielstellungen in Angriff genommen:

1. Das globale Minimum (RMS) soll für einen Satz von Startparametern gefunden werden.
2. Unabhängig von den Startparametern sollen alle Lösungen für das *a priori* Schichtmodell gefunden werden.
3. Die Rechendauer soll gering sein.
4. Die Eingabe und Auswertung von Daten soll über eine graphische Benutzeroberfläche erfolgen.
5. Es soll ein komfortabler Vergleich der gefundenen Lösungen implementiert werden.
6. Das Programm soll nur geringe finanzielle Kosten verursachen.
7. Die Verbreitungsmöglichkeit des Programms soll groß sein.
8. Die Messdaten sollen sich komfortabel importieren lassen.
9. Es soll eine Speichermöglichkeit für bereits berechnete Modelle erhalten.
10. Eine Diagrammbearbeitung mit Exportfunktion für die Modellanpassung soll enthalten sein.
11. Für die Implementierung zusätzlicher Modelle soll eine modulare Programmstruktur realisiert werden.

Basierend auf früheren Erfahrungen des Autors mit der Umsetzung verschiedener mathematischer Berechnungsmodelle [Vog+12] [Mar+] und den genannten Anforderungen, wurde MATLAB³⁵ als Programmierumgebung gewählt. Die Entscheidung lag in der umfangreichen Auswahl von bereits implementierten robusten Lösungsalgorithmen, einer relativ frei konfigurierbaren Ein- und Ausgabeoberfläche für selbst erstellte Programme sowie in bereits vorhandenen Programmierkenntnissen begründet. Der Name der Software „ARXPSBox“ leitet sich aus der zu Grunde liegenden Analyse von winkelaufgelöster XPS „ARXPS“ und der teilweise modular umgesetzten Struktur „Box“ ab.

EINGABE DER MESSDATEN

Die ARXPSBox bietet verschiedene Möglichkeiten zu Eingabe von Messdaten an. Zunächst können manuell Daten durch eine Auswahlmaske entsprechend der Anzahl der Winkel und Elemente eingegeben werden. Zusätzlich ist es möglich, von MultiPak³⁶ exportierte Dateien (.csv und .txt) direkt zu importieren. Dieser Bereich ist in Abb. 3.14 grün eingerahmt. Die Messdaten werden bereits während der Eingabe im Diagrammfeld graphisch dargestellt.

³⁵Als Alternativen standen Mathematica, Maple und C# in der engeren Auswahl.

³⁶MultiPak ist die Standardanalysesoftware des XPS Herstellers [ULT10].

EINFÜGEN DES SCHICHTSTRUKTURMODELLS

Nach dem Festlegen der Anzahl von Schichten auf dem Substrat können nun die mittleren Atomvolumina (gelb) und die Abklinglängen für die jeweiligen Elemente in jeder Schicht eingefügt werden (braun). Zusätzlich ist die Korrektur der Empfindlichkeitsfaktoren einzufügen (orange).

SETZEN WEITERER STARTPARAMETER

Ein für die Modellierung wichtiger Bereich ist grau umrahmt. Dort werden die Konzentrationen der einzelnen Elemente in jede Schicht eingetragen. Zusätzlich ist es möglich, bestimmte Werte durch das Setzen des Häkchens während der Modellierung zu fixieren. Dies ist auch im blauen Bereich möglich, in welchem die Schichtdicken und der Bedeckungsgrad eingestellt werden.

MODELLANPASSUNG

Zur Modellanpassung stehen in der aktuellen Programmversion 0,99 zwei Modi zur Verfügung: der „Quickshot“ und der „Detailed Solver“. Beide basieren auf demselben Algorithmus (Kap. 3.7.1), der „Quickshot“ ist auf eine Rechendauer von 10 s beschränkt, der „Detailed Solver“ hingegen nicht. Den Verlauf der Lösung kann anhand des Fensters in Abb. 3.15 a) verfolgt werden. Es zeigt die Anzahl der durchgeführten Berechnungen, sowie die gefundenen Lösungen des RMS ³⁷. Dabei ist es jederzeit möglich, die Berechnung zu pausieren oder zu stoppen.

Eine Besonderheit der ARXPSBox befindet sich im rot gerahmten Feld. Es beinhaltet die Anzeige des RMS für die aktuelle Lösung, die Anzeige aller gefundenen Lösungen und einen Schieberegler, mit dem man durch alle Lösungen durchblättern kann. Dabei ändern sich entsprechend die Werte im grauen und blauen Feld sowie in der graphischen Darstellung.

DATENEXPORT

Die ARXPSBox bietet verschiedene Möglichkeiten des Datenexports an. Zunächst können die kompletten Modelleinstellungen und -lösungen in einem MATLAB-Dateiformat gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt wieder geöffnet werden. Ein Export der Lösungen als .csv-Datei ist ebenfalls möglich. Die graphische Darstellung der Modellanpassung (Abb 3.15 b) lässt sich bequem in multiple Datenformate exportieren³⁸. Zudem verfügt die ARXPSBox über ein breites Spektrum an individuellen Gestaltungsmöglichkeiten der Darstellung.

VERBREITUNGSMÖGLICHKEIT

Die Programmierung der ARXPSBox benötigt zunächst eine lizenzierte Vollversion von MATLAB, sowie die „Global Optimization Toolbox“ und die „Optimization Toolbox“. Mit Hilfe eines Compiler Moduls kann die ARXPSBox in eine eigenständige, voll funktionsfähige .exe-Datei überführt werden. Das Ausführen dieser Datei verlangt jedoch kein kostenpflichtiges MATLAB, sondern nur die kostenfreie „Matlab Compiler Runtime“ Umgebung (ähnlich wie bei MultiPak). Somit ist die Grundlage für eine gute Verbreitungsmöglichkeit gegeben.

3.7.1. LÖSUNGALGORITHMUS

Der Lösungsalgorithmus in MATLAB setzt sich aus drei Teilen zusammen, die im Code 3.1 dargestellt sind. Zunächst wird eine Struktur für die Randbedingungen des zu lösenden Modells

³⁷Im Programm wird statt des RMS' vereinfacht RMS geschrieben.

³⁸Mögliche Dateiformate sind u.a. .bmp, .eps, .pdf, .jpg, .tif, .png und .fig.

festgesetzt (*optimset*). Sie legt u. a. Konvergenzintervalle, Iterationsschritte und den internen Lösungsalgorithmus fest. Die zweite Struktur (*createOptimProblem*) beschreibt das zu lösende Problem an sich; die Berechnung des *RMS*. Im dritten und letzten Teil (*GlobalSearch*) wird die Suche nach den globalen Minima u. a. durch Variation der Startparameter definiert.

Vereinfacht beschrieben fängt der Algorithmus zunächst bei den gesetzten Startparametern an und berechnet in deren Umfeld die Lösungen, dann variiert er diese Parameter in den vorgegebene Grenzen durch automatisches „kluges Abschätzen“ anhand der Stetigkeit des Modells und führt auch dort die Suche nach den Minima durch. Die Auswahl des Algorithmus *active-set* mit *fminbnd* beruht auf der stetigen Form des Modells mit ihren festen Randbedingungen, der Suche nach nur einer Lösungsvariablen (*RMS*) und einer zuverlässigen, robusten Konvergenz mit überschaubarer Berechnungsdauer.

Code 3.1: Implementierung des Lösungsalgorithmus in MATLAB

```

Varxps=@(x) minimieremich(x,layer,elemente,winkel,AL,AL_corr,a3_corr_m,
    wBog_m,Pa_v);
opts = optimset('TolFun',1e-9,...
    'TolCon',0.001,...
    'TolX',1e-9,...
    'Diagnostics','off',...
    'FunValCheck','on',...
    'Display','off',...
    'Algorithm','active-set',...
    'FinDiffType','central',...
    'MaxFunEvals',1000000,...
    'MaxIter',100000,...
    'UseParallel','always',...
    'AlwaysHonorConstraints','bounds');
problem = createOptimProblem('fminbnd',...
    'objective',Varxps,...
    'x0',x_null,...
    'Aeq',LA,...
    'beq',LB,...
    'lb',lb,...
    'ub',ub,...
    'options',opts);
gs = GlobalSearch('Display','iter','StartPointsToRun','bounds-ineqs',
    'NumStageOnePoints',50,'NumTrialPoints',1000,'PlotFcns',{
    @gsplotfunccount,@gsplotbestf2});
...
[x,fval,localSolverSuccess,localSolverTotal,allmins] = run(gs,problem);

```

3.7.2. MATHEMATISCHE UND PHYSIKALISCHE LÖSUNG IM VERGLEICH

Wie auch bei der Nutzung de EXCEL™ Datenblatts (Kap. 3.6.5) stellt sich hier die Frage, inwiefern die besten mathematischen Modelllösungen, basierend auf den Annahmen in Kap. 3.6, auch die physikalisch korrekten Modellanpassungen darstellen. Zu diesem Zweck wurden von OSWALD ET AL. [OVE14] Monte-Carlo Simulationen einer festgelegten Schichtstruktur durchgeführt und entsprechende Elementkonzentrationen für verschiedene Winkel berechnet. Diese Werte dienten als Eingangsparameter für eine Modellanpassung mit der ARXPSBox. Mit einem Minimum an Randbedingungen wurden nun Berechnungen durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass obwohl die korrekten Lösungen eine sehr gute Anpassung vorwiesen (zweitbeste), das kleinste *RMS* eine zwar plausible, dennoch falsche Lösung darstellte. Es ist demnach unabdingbar, möglichst viele Randbedingungen bei der Modellanpassung festzusetzen bzw.

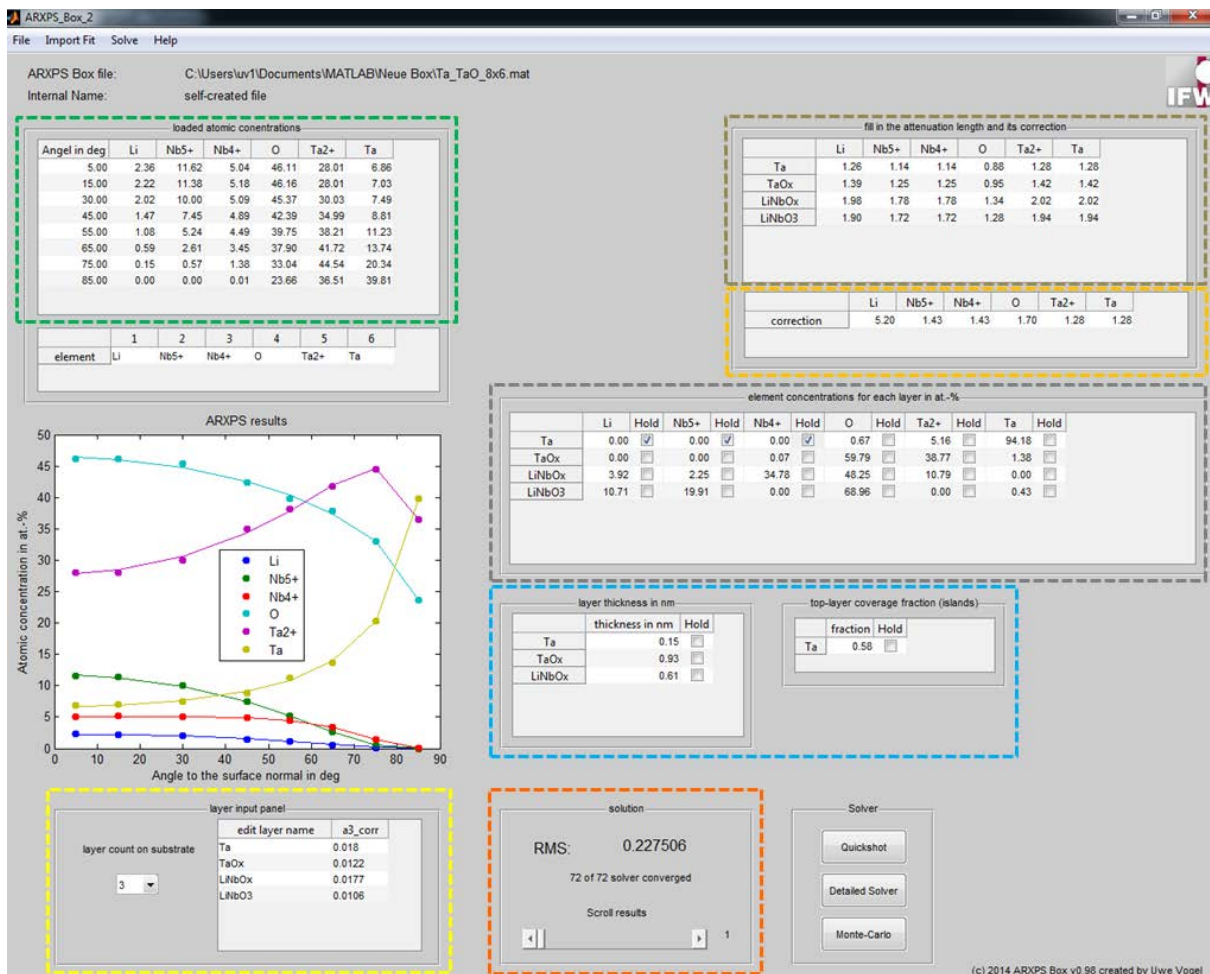


Abbildung 3.14.: Benutzeroberfläche der ARXPSBox - Hauptansicht am Beispiel einer Tantalbeschichtung auf LiNbO₃

kontrolliert zu testen, um ihren Einfluss auf die Lösung abzuschätzen.

BEWERTUNG DER MODELLÖSUNG

Obwohl die Modellösung eine hohe mathematische Genauigkeit suggeriert, werden durch die Annahmen in Kap. 3.6.4 und Kap. 3.6.5 stets systematische Fehler in die Lösung eingebaut. Dies bestätigt den von CUMPSON [CS97] generell als beschränkt postulierten Informationsgehalt der XPS Daten an komplexen Schichtsystemen. Es ist demnach festzuhalten, dass die exakten numerischen Werte weniger belastbar sind, als dass vielmehr ihre Tendenz in der Analyse eine Rolle spielt.

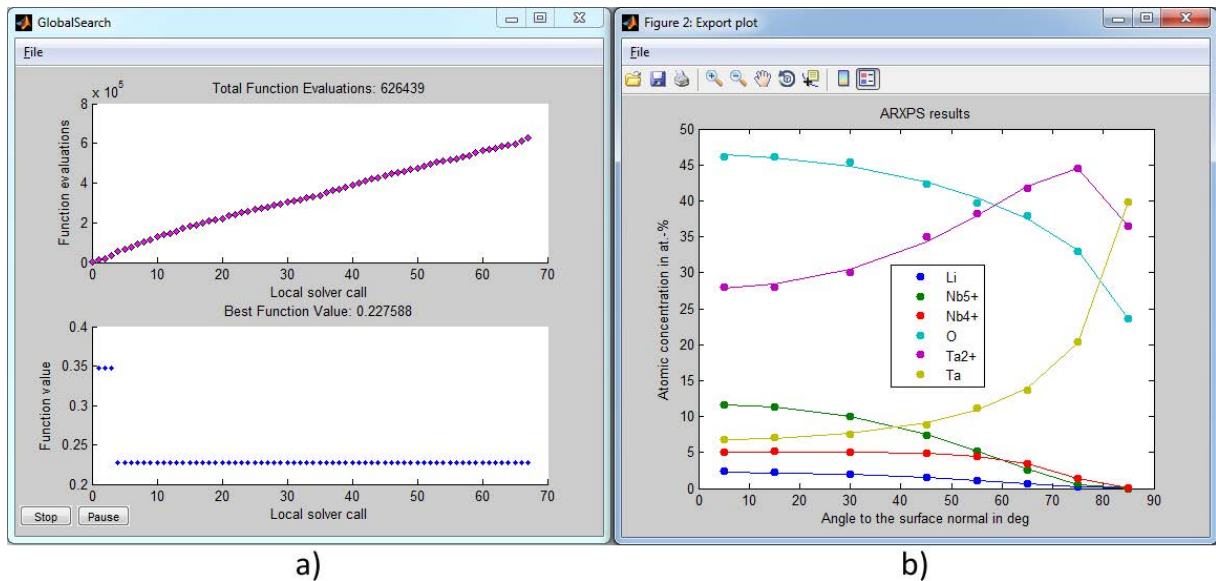


Abbildung 3.15.: ARXPSBox: a) Verlauf der globalen Suche b) Exportfenster für die graphische Modellanpassung

3.8. INSTRUMENTATION

Das in der vorliegenden Arbeit genutzte XPS System soll in diesem Kapitel in seinen technischen Details beschrieben werden [Mou+92]. Es handelt sich dabei um eine Anlage von *Physical Electronics* vom Typ „PHI5600 CI“. Sie ist mit zwei verschiedenen wassergekühlten Röntgenquellen versehen (Abb. 3.16), dem Monochromator (Al $K\alpha$) und der Doppelanodenquelle (Al $K\alpha$ und Mg $K\alpha$)³⁹. Über eine Schleuse (2) werden die zu untersuchenden Proben bei einem Druck p von $\leq 1 \times 10^{-4}$ Pa in die Vakuumkammer eingeführt (9). Dort ist der Basisdruck im Bereich von 1×10^{-8} Pa. Die Probe befindet sich mittig in der Kammer, über die Kamera (5) wird der Fokus der Röntgen- bzw. Ionenquelle und des hemisphärischen Analysators (6) eingestellt. Der Analysator wird mit konstanter Energieauflösung bei einer Passenergie von 29,35 eV betrieben. Der Analysedurchmesser beträgt im minimalen Modus ca. 30 μm mit einem entsprechenden Akzeptanzwinkel des Analysators von $\pm 7^\circ$.

An der Probenbühne befindet sich ein Verkippungsmechanismus, mit dem der Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator automatisch verändert werden kann⁴⁰. Auf diese Weise kann auch der Winkel zur Ionenquelle eingestellt werden. An der Haupt-Vakuumkammer sind zwei weitere Kammern zu Depositions- und Präparationszwecken angebracht, welche über magnetgelagerte Transferstangen erreicht werden können. Sie erlauben eine quasi *in situ* Behandlung und nachfolgende Analyse von Proben ohne eine Unterbrechung des UHV.

³⁹Sofern nicht explizit erwähnt, wird stets die Standardquelle bei 15 kV genutzt.

⁴⁰Der Standard-Detektionswinkel beträgt 45° .

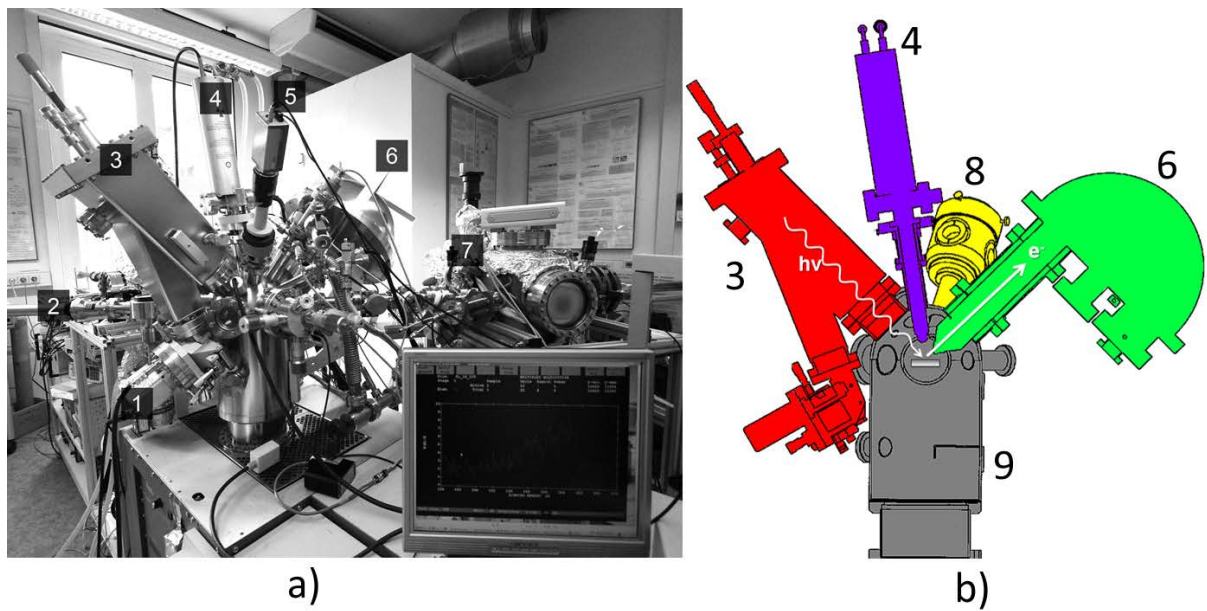


Abbildung 3.16.: Darstellung der PHI 5600 a) Monochromator 1&3, Schleuse 2, Standard-Doppelanodenquelle 4, Kamera 5, Analysator 6 b) Ionenquelle 8, Vakuumkammer 9

4. OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Dieses Kapitel beschreibt verschiedene untersuchte Oberflächenvorbehandlungen bzgl. ihrer Reinigungswirkung und Effekte auf die Substratoberfläche.

AUFBAU DER PROBEHALTERUNG

Die Probenstücke haben eine Länge von 12 mm bis 15 mm bei einer Breite von 8 mm. Sie sind 400 μm dick. Da die Halterungen der Probenträger in der XPS Analysekammer und in den beiden Präparationskammern unterschiedliche Größen unterstützt, ist auch der Probenträger zweigeteilt, siehe Abb. 4.1.

4.1. UNBEHANDELTE OBERFLÄCHE

Es wurden zunächst die unbehandelten Oberflächen der Substrate LiNbO_3 und LiTaO_3 mit ARXPS untersucht. Es zeigt sich, dass beide Substrate wie erwartet mit einer Kontaminationsschicht bedeckt sind. Zudem wird eine Verringerung der Lithiumkonzentration zur Oberfläche hin deutlich (Abb. 4.2). Die chemische Zusammensetzung der Kontamination lässt sich nicht eindeutig beschreiben; ihr Ursprung ist jedoch zum einen durch Reste von Schutzlack beim vorherigen Wafersägen, zum anderen durch atmosphärische Verunreinigungen (organische Kohlenwasserstoffe) bedingt. Für die Modellrechnungen wurde basierend auf den Untersuchungen von KOZLOWSKA [Koz+04] [Koz05] Hydrochinon ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) sowie Benzaldehyd ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$) als Äquivalent für die Kontamination angenommen. Diese Auswahl gründet sich seinem Verhältnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff und aus der Molekülstruktur ableitbaren Parameter für die winkelaufgelösten XPS Untersuchungen. Der hierbei entstehende systematische Fehler wirkt sich lt. KOZLOWSKA in relevantem Maße nur auf die resultierende Kontaminationsschichtdicke aus. Ist die tatsächliche Kontamination im mittleren Volumen größer als die simulierte, so wird die Dicke überschätzt.

Für eine ARXPS Analyse für die Zusammensetzung der Schichtstapel ist es erforderlich, die Substratstöchiometrie genau zu ermitteln. Da eine Oberflächenreinigung die Oberfläche verändern könnte, wurde eine Bruchkante *in situ* hergestellt und auf der Bruchfläche gemessen. Da diese kontaminationsfrei ist, erhält man die bestmögliche gemessene Substratstöchiometrie [Iwa+99]. Dennoch treten Unterschiede zur rechnerischen Stöchiometrie auf.¹ Dies liegt daran, dass die verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren des XPS Systems nur für reine

¹Als rechnerische oder nominelle Stöchiometrie wird in diesem Fall die chem. Zusammensetzung der Substrate zu LiNbO_3 bzw. LiTaO_3 bezeichnet.

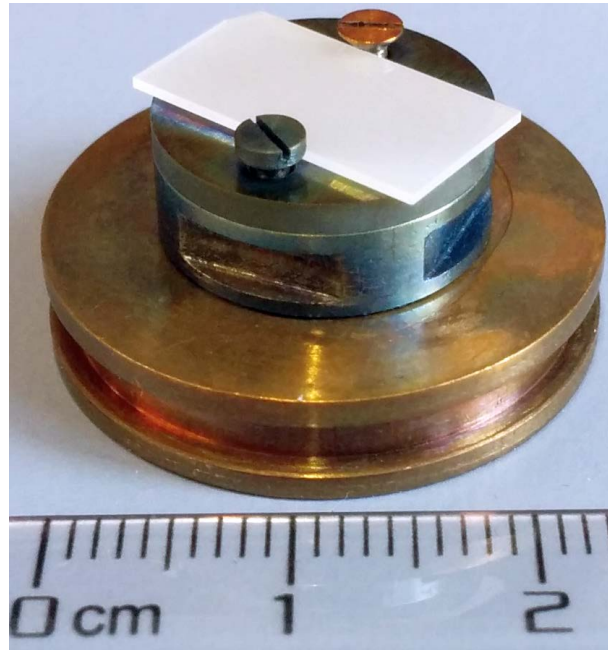


Abbildung 4.1.: Aufbau der Probenhalterung (Träger 1 & 2 und Probe)

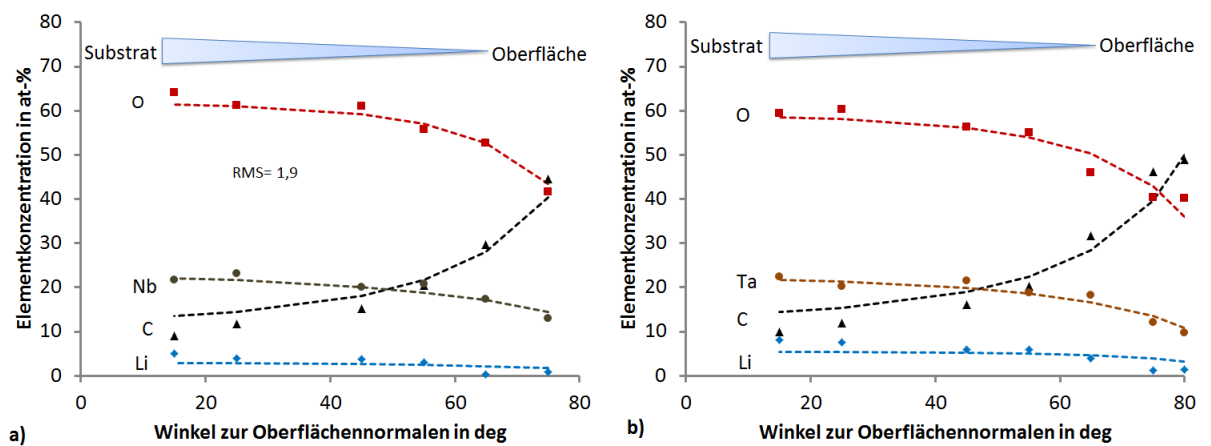


Abbildung 4.2.: ARXPS un behandelter Oberflächen a) LiNbO₃ b) LiTaO₃

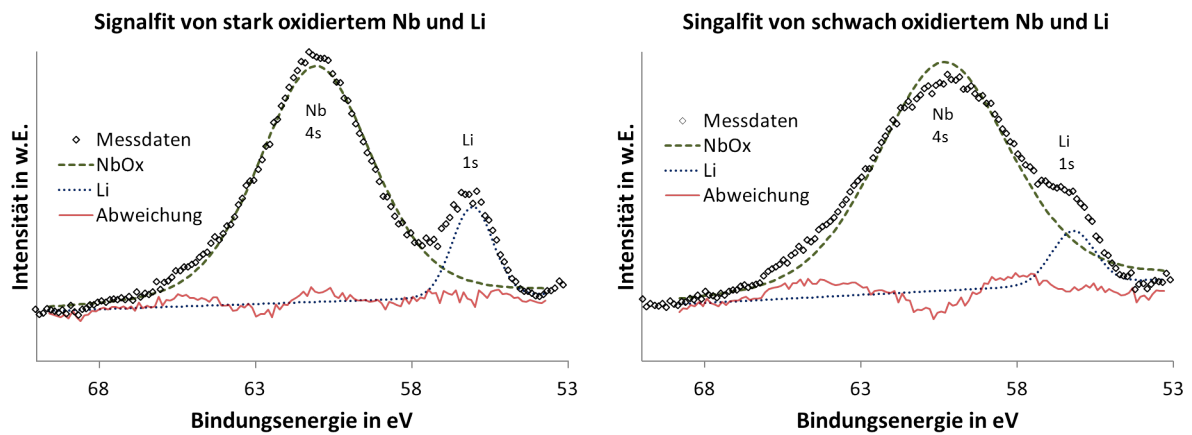


Abbildung 4.3.: Unterscheidung von überlagerten Nb4s und Li1s a) stark oxidiertes Nb b) schwach oxidiertes Nb

Elemente vorliegen, im Materialverbund sind diese jedoch nur bedingt gültig, sodass hier systematische Abweichungen auftreten. Um kompatibel mit anderen Untersuchungen zu sein, wurde im Folgenden keine Korrektur von Empfindlichkeitsfaktoren vorgenommen, sondern mit der experimentell bestimmten Stöchiometrie der Substrate als Basis für die Berechnungen gearbeitet.

Ein weiterer Grund für die veränderte Oberflächenstöchiometrie ist die Eigenschaft des Lithium, welches als Alkalimetall ein sehr reaktiver bzw. flüchtiger [Fie+14] und zusätzlich ein sehr leichter Stoff ist, sodass es während vorgelagerter Prozessschritte (Polieren, Sägen, Auf- und Abtrag von Schutzlack) zu einer Abreicherung an der Oberfläche führen kann. Hinzu kann es zu einer Überlagerung des Nb4s und Li1s Signals im Fall von NbO_x kommen, besonders bei schwach oxidiertem Nb, siehe Abb. 4.3.² Eine Unterscheidung des Li1s Peaks von den Nb4s Peaks kann durch eine Peakfit Prozedur erreicht werden. Diese Prozedur ist jedoch stets fehlerbehaftet und kann die Quantifizierung des Li verfälschen³.

In Tab. 4.1 und 4.2 sind die Schichtmodelle der unbehandelten LN und LT Substrate aufgeführt. In beiden Fällen ist unterhalb einer dünnen Kontaminationsschicht ein Bereich der Abreicherung von Li erkennbar. Sowohl Niob als auch Tantal liegen in den jeweiligen Substraten in einem 5-wertigen Oxidationszustand vor, wie die winkelaufgelöste XPS Analyse in der Abb. 4.4 belegt.

Tabelle 4.1.: Schichtzusammensetzung der unbehandelten LiNbO₃ Oberfläche

Schicht	Dicke	Elementkonzentration in at-%			
		Li	C	O	Nb
Kontamination	0,3 nm	-	80	20	-
Li _x NbO _y	1,6 nm	5	-	68	27
LiNbO ₃	∞	12,1	-	66,7	21,2

²In Abb. 4.3 ist kein Fit dargestellt, sondern die allgemeine Überlagerung beider Spezies angedeutet.

³Da Lithium mit 0,025 den niedrigsten Empfindlichkeitsfaktor aller Elemente hat, wirken sich kleinste Fehler im Spektrum und beim Fit stark auf die Quantifizierung aus.

Tabelle 4.2.: Schichtzusammensetzung der unbehandelten LiTaO₃ Oberfläche

Schicht	Dicke	Elementkonzentration in at-%			
		Li	C	O	Ta
Kontamination	0,2 nm	-	90	10	-
Li _x TaO _y	3,9 nm	4,5	-	81,1	12,4
LiTaO ₃	∞	11,4	-	66,2	22,4

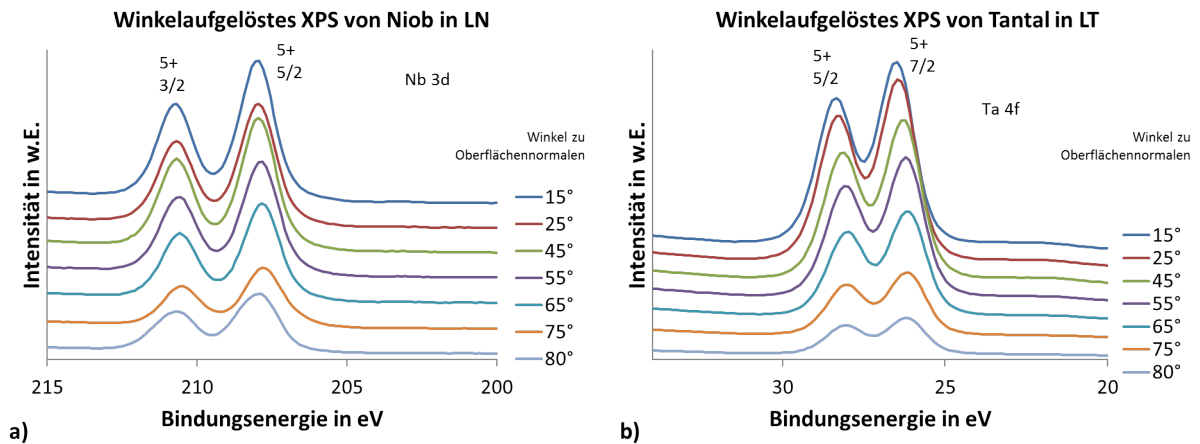


Abbildung 4.4.: Winkelaufgelöste XPS Analyse für unbehandeltes LN und LT a) Niob b) Tantal

OBERFLÄCHENRAUHEIT

Die Oberflächenrauheit wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (Bruker Nanos AFM) im Tapping-Modus (kontaktfrei) bestimmt. Sie liegt bei einem Mittelwert von 0,21 nm für LN und 0,20 nm für LT, siehe Abb. 4.5.

4.2. NASSCHEMISCHE REINIGUNG

Die nasschemische Reinigung hat die Aufgabe Partikel und grobe mechanische Verschmutzungen von der Oberfläche sowie Kontaminationen wie organische Ablagerungen zu entfernen.

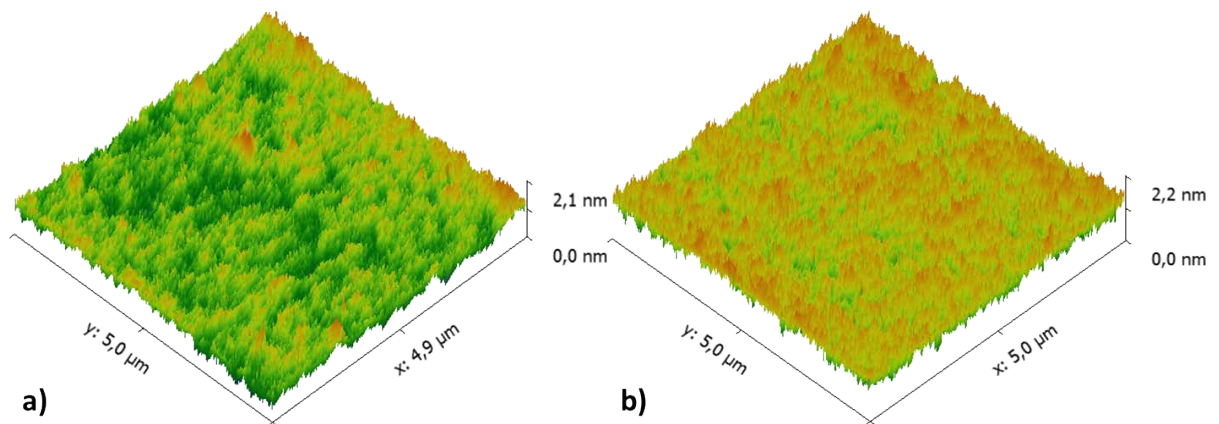


Abbildung 4.5.: Rauheitsbestimmung mittels AFM für a) LN b) LT

Die Menge der kohlenstoffbasierenden Kontaminationen an der Substratoberfläche kann stark variieren, je nach vorangegangener Prozessierung und Lagerung. Aus einer Menge von jeweils zehn untersuchten, unbehandelten Oberflächen von LN und LT ergab sich ein mittlere Kontamination (\bar{K}) von 54,25 at-% bei einer Standardabweichung σ von 21,6 at-%. Um diese Kontaminationen in ihrer Gesamtheit sowie auch in ihren Schwankungen zu reduzieren, wurde zunächst eine Reinigung in Isopropanol bzw. Aceton im Ultraschallbad für 15 min durchgeführt. Danach wurde das Substrat mit deionisiertem Wasser gespült und in das XPS System geschleust. Die Ergebnisse von je fünf Messwerten (je Lösung und Substrat) sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die Reinigung im Ultraschallbad verringert sowohl die Kontamination als auch ihre Schwankung deutlich. Festzuhalten ist dabei, dass Isopropanol die LN Oberfläche eine bessere Reinigung aufweist, als die LT Oberfläche. Das Ultraschallbad in Aceton hingegen weist nur geringe Unterschiede zwischen beiden Substraten auf.

SC-1

Eine weitere in der Industrie gebräuchliche Reinigung basiert auf der RCA-Methode (Radio Corporation of America) und wurde ab 1970 für die Verarbeitung von Silizium-Wafern eingeführt [KP70]. In dieser Arbeit wurde eine spezielle Lösung des SC-1 (standard clean, Phase 1) von 1:1:5 von NH_4OH (Ammoniumhydroxid), H_2O_2 (Wasserstoffperoxid) und H_2O (deionisiertes Wasser) genutzt. Obwohl der SC-1 nur ein Spülen der Oberfläche für 10 min bei ca. 80 °C vorsieht [Ker93], werden die Proben stattdessen im Ultraschallbad behandelt, um die praktische Verfahrenseinheit von Ultraschallbad und gleichzeitiger Erwärmung zu nutzen.⁴ Das Wasserstoffperoxid wirkt hierbei stark oxidierend auf organische Kontaminationen und verringert dadurch die Adhäsionskräfte zwischen ihnen und der Probenoberfläche. Das Ammoniumhydroxid hingegen ist leicht ätzend und verändert die Oberfläche derart, dass eine geringe Unterätzung von Kontaktstellen erreicht werden kann. Infolge dessen heben sich Partikel in die Lösung ab. Zusätzlich wird eine elektrostatische Abstoßung durch die Hydroxidionen zwischen Kontamination und Probenoberfläche realisiert.

Es wird eine deutlich bessere Reinigungswirkung des SC-1 im Gegensatz zu Isopropanol und Aceton erreicht.⁵ Jedoch ist sie als singuläre Behandlungsmethode für die vorgesehenen Ober- und Grenzflächenuntersuchungen nicht ausreichend, sodass weitere Verfahren untersucht werden.

Tabelle 4.3.: Oberflächenkontamination nach Reinigung im Ultraschallbad

	Isopropanol		Aceton		SC-1	
	\bar{K} in at-%	σ in at-%	\bar{K} in at-%	σ in at-%	\bar{K} in at-%	σ in at-%
LiNbO_3	18,25	3,2	23,01	3,2	11,25	4,6
LiTaO_3	30,98	2,9	27,23	3,8	14,71	2,2

4.3. THERMISCHE VORBEHANDLUNG

Die Erwärmung einer unbehandelten Probe im Vakuum wird in diesem Kapitel untersucht. Dabei geht es im Speziellen darum Veränderungen im Substrat und Änderungen der Oberflächenkontamination mit XPS zu untersuchen. Eine erhöhte Temperatur der Substratoberfläche kann u. a. zum Entgasen bzw. zur Desorption von Partikeln und filmartigen Kontaminationen führen.

⁴Dieses Vorgehen ist lt. [Men+89] zulässig.

⁵Auf Silizium wurden bis zu 98 % Oberflächenreinigung nachgewiesen [Ita+93].

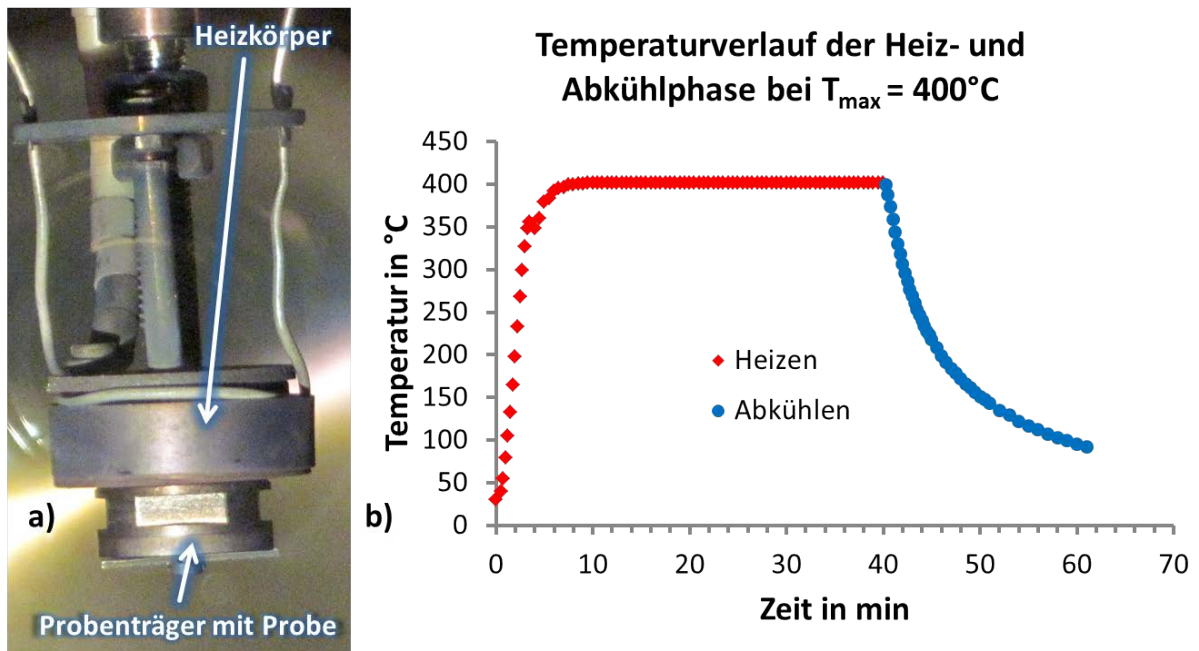


Abbildung 4.6.: Wärmevorbehandlung a) Heizplatte mit montiertem Probenträger b) Temperaturverlauf für Heizen (30 min) und Abkühlen bei $T_{\max} = 400\text{ °C}$

Es standen zwei Methoden zur Verfügung: eine Heizplatte und ein Elektronenemissionsheizer. Ziel der Untersuchung ist eine Verringerung der Kontamination bei unveränderten chemischen Bindungen im Substrat.

Da die original vorhandene Probengabel weder elektrisch noch thermisch von der Transferstange entkoppelt ist, wurde es nötig eine neue Probengabel mit eben diesen Voraussetzungen zu konstruieren, siehe Abb. B.1. Die Gabel besteht dabei aus einer elektrisch leitfähigen, hochtemperaturbeständigen Molybdän-Legierung sowie einer ebenfalls temperaturbeständigen Keramikisolierung.

4.3.1. HEIZPLATTE

Als erste Methode für die Erwärmung einer Probe wird ein Modul mit einer Heizplatte versehen⁶, siehe Abb. 4.6a. Der Probenträger kann dabei mittels Verdrehung einer Nut an den T-förmigen Anker der Heizplatte angebracht werden. Ein zusätzliches Halten durch die Probengabel ist nicht nötig. Erwärmt wird die Heizplatte durch ein Widerstandsheizelement, die Temperatur wird über ein Thermoelement überwacht und durch Stromregelung gesteuert. Die maximal erreichbare Temperatur liegt bei 450 °C. In Abb. 4.6b ist der Anstieg und das Abklingen der Temperatur beispielhaft für eine maximale Temperatur von 400 °C und einer Heizdauer von 30 min dargestellt.

Die Durchführung der Heizexperimente gestaltet sich wie folgt: Zunächst wird der Heizkörper auf Nenntemperatur gebracht und dann der Probenträger darauf verankert. Nach Ablauf der vorgegebenen Heizdauer erlischt die Stromversorgung des Heizelementes, die Temperatur sinkt. Ab einem Grenzwert von 100 °C kann der Probenträger von der Heizplatte entfernt und *in vacuo* zur XPS Kammer transferiert werden.

Die Temperaturbehandlungen bis 400 °C für eine Dauer von 30 min im UHV zeigen weder Auswirkungen in der Oberflächenstöchiometrie, noch der chemischen Bindungen von LN und

⁶Dieses Modul befindet sich in einer zweiten UHV Kammer mit einem Druck stets kleiner 1×10^{-7} mbar.

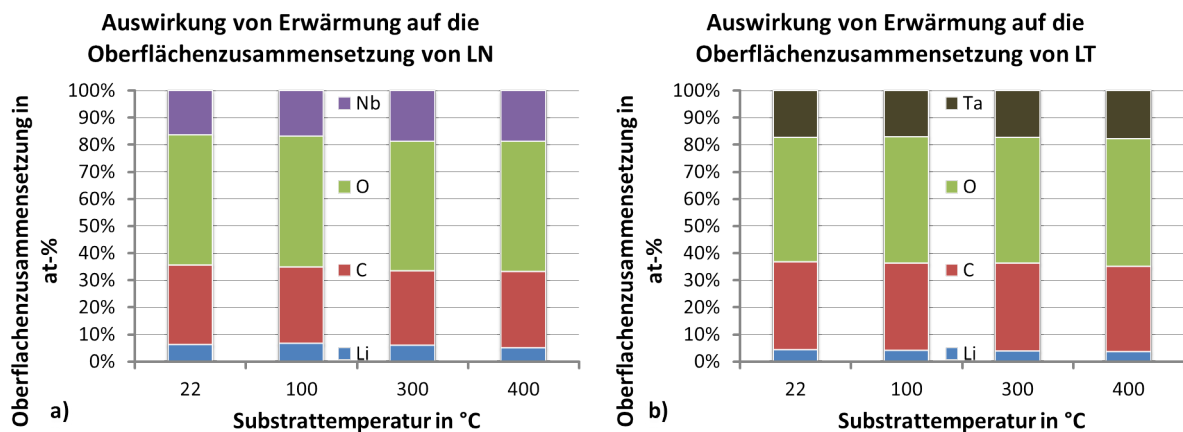


Abbildung 4.7.: Wärmeverbehandlung unbehandelter Substrate bis 400 °C a) LN b) LT

LT, vgl. Abb. 4.7.

Da die Maximaltemperatur der Heizplatte begrenzt ist und keine Auswirkungen auf die Oberflächenstöchiometrie der Substrate festgestellt werden konnte, wird im folgenden Kap. 4.3.2 ein Elektronenemissionsheizer für höhere Temperaturen zum Einsatz kommen.

RE-KONTAMINATION GEREINIGTER OBERFLÄCHEN

Das Heizen (30 min bei 400 °C) einer mit der im später folgenden Kap. 4.5.4 vorgestellten Reinigung behandelten Oberfläche führt jedoch zu einem erneuten Aufkommen von Kohlenstoffkontamination, siehe Abb. 4.8. Die an der Heizplatte und angeschlossenen Verbindungselementen befindliche Kontamination kann durch die erhöhte Temperatur und damit Beweglichkeit die Substratoberfläche erreichen. Da diese durch die vorherige Plasmabehandlung aktiviert wurde, ist sie besonders geeignet, um ankommende Teilchen zu binden. Anderweitige Veränderungen wurden nicht festgestellt.

4.3.2. ELEKTRONENEMISSIONSHEIZER

Als zweite Methode zur Substraterwärmung wurde ein Elektronenemissionsheizer verwendet, da dieser grundsätzlich eine höhere Temperatur als die Heizplatte in Kap. 4.3.1 realisieren kann. Durch Glühemission an einem spiralförmigen Wolframdraht werden Elektronen emittiert und diese mit einer Vorspannung bis zu 4 kV auf die ca. 3 cm entfernte Probengabel gelenkt. Durch die kinetische Energie der Elektronen wird das auf der abgewandten Probenträgerseite befindliche Substrat erwärmt.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Pyrometer, welches auf den Probenträger zielt. Es wurde vorab mit Hilfe eines an der Probenrückseite befestigten Thermoelements kalibriert, siehe Abb. B.2. Im untersuchten Bereich von 300 °C bis 800 °C wurde eine gute, reproduzierbare Übereinstimmung erreicht. Es konnte ebenfalls ein Einfluss der Glühemissionsstrahlung beim Aufheizen auf die Temperaturmessung festgestellt werden; die pyrometrischen Werte streuten stärker.

Im Gegensatz zur Erwärmung durch die Heizplatte, bei welcher die Probe erst bei Nenntemperatur an ihr befestigt wurde, durchläuft die Probe beim Elektronenemissionsheizen die komplette Aufwärmphase.

Da der Wolframdraht infolge verschiedener Beschichtungen innerhalb der Kammer stets

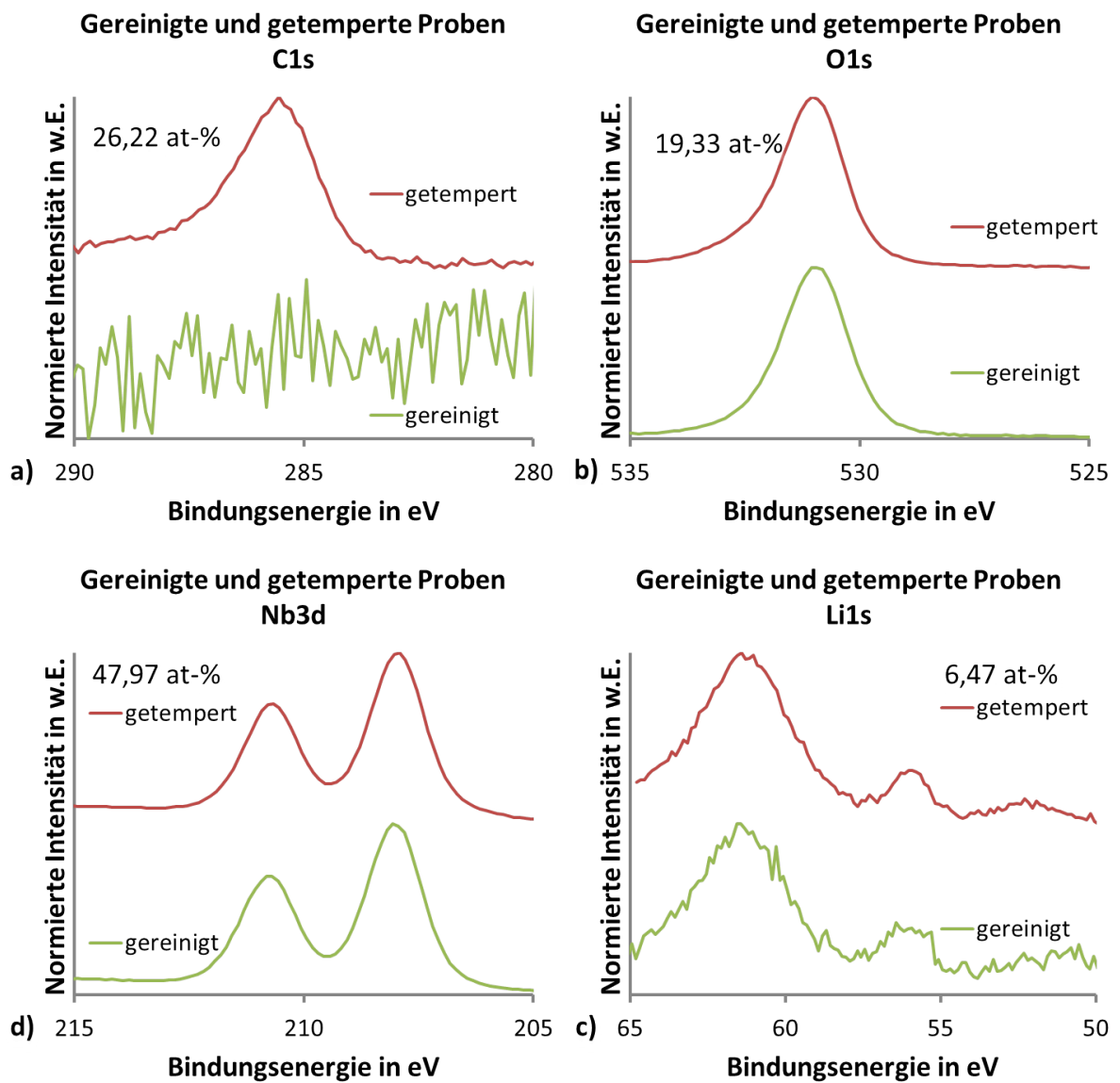


Abbildung 4.8.: XPS Spektren zur Kontaminationszunahme nach gereinigten Proben und anschließendem Tempern a) C1s b) O1s c) Nb3d d) Li1s

auch seine Oberfläche⁷ und sich somit die Emission verändert, ist die (manuelle) Regelung der Temperatur fehlerbehaftet. Dadurch variiert u. a. die Dauer der Aufwärmphase.

Ab einer Temperatur von ca. 700 °C (5 min) zeigen sich Veränderungen in der Zusammensetzung und den chem. Bindungen an der LN Oberfläche. Die auf der unbehandelten Oberfläche befindlichen Kohlenwasserstoffe verdampfen, wie in den Abb. 4.9a,b u. a. anhand der schmaler werdenden Peakformen zu erkennen ist. Die Gesamtheit der Kontamination reduziert sich von ca. 42 at-% auf 7 at-%. Hinzu kommt eine leichte Reduktion des Niob, Abb. 4.9c. Das Li zeigt keine Veränderung.

Ab einer Temperatur von ca. 800 °C für 5 min waren deutliche Verfärbungen bis hin zum Bersten des Substrats erkennbar, Abb. 4.10. Da der nominelle Schmelzpunkt weitaus höher bei 1257 °C [WG85] liegt, sind für das Bersten vermutlich große lokale Temperaturgradienten durch die Probeneinspannung verantwortlich.

4.4. IONENSTRAHL-VORBEHANDLUNG

Im Gegensatz zu der *ex situ* durchgeführten nasschemischen Reinigung in Kap. 4.2 werden die weiteren Oberflächenvorbehandlungen *in situ* durchgeführt.

Zunächst wird ein in der Oberflächenanalytik üblicher Ionenstrahl aus einer Ionenquelle genutzt, die direkt an der XPS Vakuumkammer angebracht ist, (Abb. 3.16). In vorangegangenen Arbeiten wurde sein Nutzen bereits von OSWALD [OB03] und ZIER [Zie+04] demonstriert und soll in dieser Arbeit u. a. detailliert für die Oberflächenbehandlung evaluiert werden. Das Ziel ist dabei eine möglichst gute Verringerung von Oberflächenkontamination (unter 5 at-%) bei unveränderter Oberflächenzusammensetzung des Substrats zu erreichen.

4.4.1. AUFBAU

Ein spezieller, im XPS System integrierter Sputter- und Messmodus wird für die Ionenstrahlreinigung verwendet⁸. Er ermöglicht die sequenzielle Aufnahme von Messdaten und Ionenbestrahlung in wählbaren Zeitintervallen an der Substratoberfläche.⁹ Somit kann eine Veränderung der Oberflächenkontamination abhängig von der Strahldauer untersucht werden. Da die Probe ihre Lage während des gesamten Vorgangs nicht verändert und der Detektor um 15° zum Ionenstrahl geneigt ist, ergibt folgender winkelabhängiger Zusammenhang, Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4.: Detektor- und Ionenstrahlwinkel zur Oberfläche

Detektor	Ionenstrahl
15°	30°
45°	60°

Als Ionenquelle wird ein Modell IQE 12/38 der Firma SPECS GmbH verwendet und die Strahlintensität über ein Nadelventil an der Gaszufuhr (Druckregelung) automatisch gesteuert. Seine Strahlstromdichte kann dabei über 600 $\mu\text{A cm}^{-2}$ auf der Sputterfläche erreichen. Der letzte Fokussierungsschritt des Ionenstrahls auf einen Durchmesser von ca. 1 mm befindet sich ca. 70 mm von der Substratoberfläche entfernt. Die Dauer der Ionenbestrahlung wurde mit 1 min angesetzt, da sie ein guter Mittelwert zwischen der Anlaufzeit des Ionenstrahls bis zur stabilen Strahlstromdichte und einer niedrigen Bestrahlungszeit ist. Ein daraus resultierender geringer

⁷Es wurde während der Untersuchungen in der Kammer u. a. Ti, Ta, TiN, TaN, Al und Cu abgeschieden.

⁸Dieser Modus wird folgend als Profilmessung bezeichnet.

⁹Dies gilt nur bei einem Winkel von 45°.

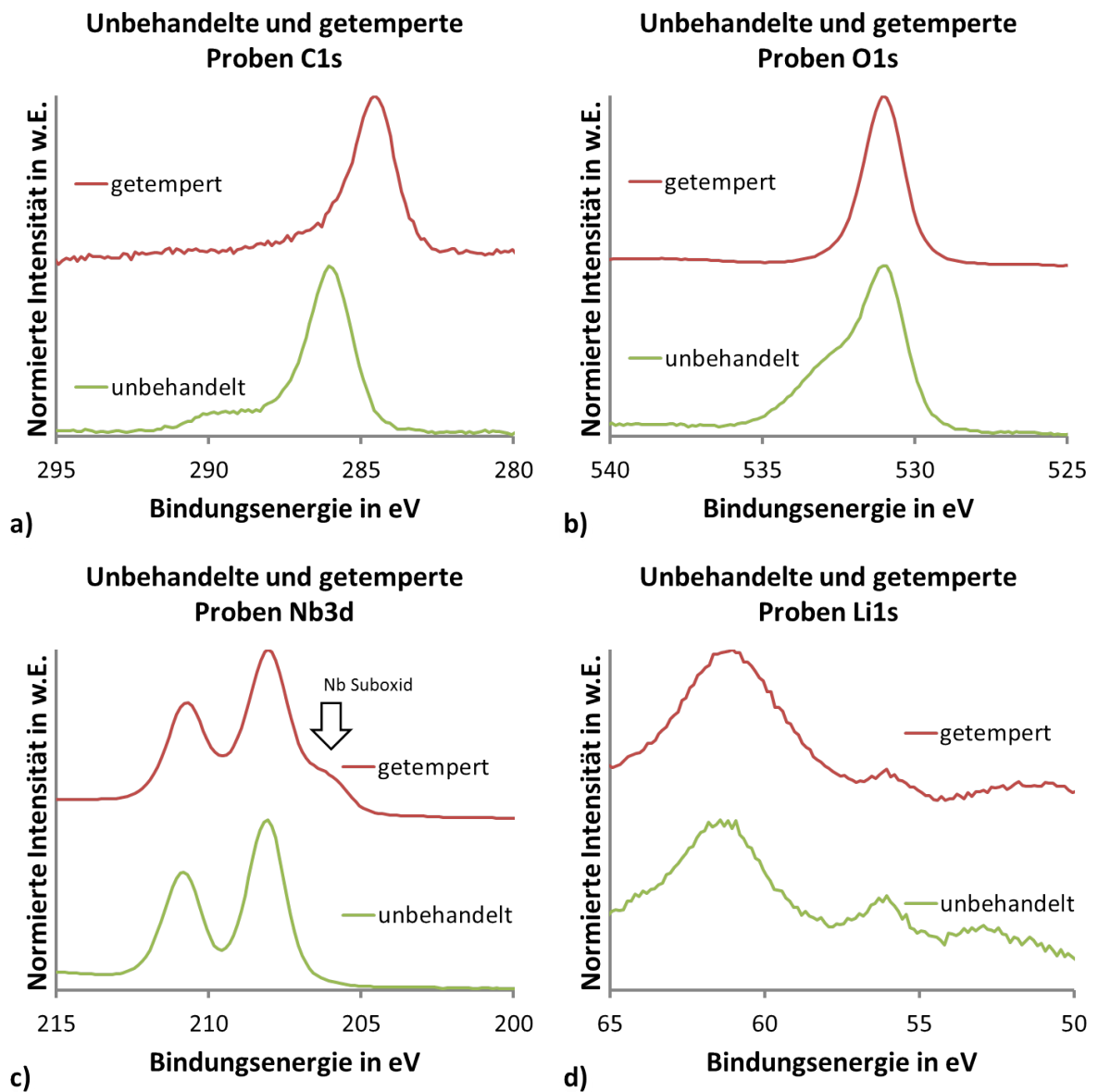


Abbildung 4.9.: Vergleich der chem. Bindungen nach Tempern (700 °C für 5 min) eines unbehandelten LN Substrats



Abbildung 4.10.: Verfärbungseffekt eines bei 800 °C für 5 min getemperten LN Substrates

Abtrag der Oberfläche ist das Ziel um mögliche Schädigungen des Substrats zu minimieren. Neben Argon als Ionengas wurde alternativ Sauerstoff untersucht.

4.4.2. VERÄNDERUNG DER OBERFLÄCHE

Zunächst wurden Standardwerte¹⁰ für die Ionenbestrahlung verwendet. Dabei beträgt die Strahlspannung ca. 4 kV bei einem Detektionswinkel von 45°. ¹¹ Mit den in Tab. 4.4 aufgeführten Parametern wurden LN Oberflächen mit Argon behandelt und die Kontamination sowie die chemischen Zustände des Niob untersucht (Abb. 4.11). Die Abb. 4.12 stellt die Ergebnisse für alle gewählten Parameter gegenüber. Es ist eine Verringerung der Kontamination bei erhöhter Sputterdauer zu erkennen. Die Reinigungswirkung ist bei allen vier Varianten ähnlich ausgeprägt, abhängig von der jeweiligen Startbedingung an der Oberfläche. Nach 3 min ist die Kontamination auf einen Wert unter 10 at-% gesunken.

Gleichzeitig verändern sich Teile des Niob zu niedrigeren Oxidationszuständen. Diese Veränderung wird in den XPS Spektren, die jeweils nach 3 min aufgenommen wurden, deutlich, Abb. 4.13. Neben dem Doppelpeak des 5-wertigen Nb sind ebenfalls Suboxide zu erkennen. Bei 30° und 4 keV ist die Änderung des Niob am deutlichsten, bei gleichem Winkel und halbiertes Strahlenergie, am niedrigsten. Für diese beiden Fälle ist basierend auf der ARXPS Analyse (Kap. 3.6) das Schichtmodell in Tab. 4.6 aufgelistet.

Es bildet sich eine reduzierte Nb Zwischenschicht direkt unterhalb der Substratoberfläche in einem Bereich von etwa 0,7 nm bis 1,5 nm Tiefe, siehe Tab. 4.5¹². Vermutlich durch kristalline Effekte begünstigt können Argonionen ohne Wechselwirkungen in diesen Zwischenbereich gelangen und dort vermehrt die Nb-O Bindungen aufbrechen. Um diese Theorie zu untermauern, wurde das freie Simulationsprogramm SRIM (inkl. TRIM) [BH80] [BE84] [ZZB10] genutzt. Es ermöglicht die Berechnung von linearen Stoßkaskaden mit Hilfe der Monte-Carlo Methode und kann u. a. die Reichweite von Ionen in einem Zielmaterial darstellen. Es realisiert zwar die Modellierung komplexer Targets; diese liegen jedoch stets in einer idealisierten amorphen Version vor. Eine Kristallstruktur von Materialien kann nicht eingebunden werden. Ein Vergleich zwischen den Ionen-Eindringtiefen in dem realen kristallinen und einem simulierten amorphen Substrat kann dennoch abgeschätzt werden [HZM14].

Tabelle 4.5.: ARXPS Schichtmodell für den Argon-Ionenstrahl bei 30° für 2 keV und (4 keV)

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%				
		Li	C	O	Nb(V)	Nb(sub)
Kontamination	0,05 (0,11)	-	61,1 (75,3)	38,9 (24,7)	-	-
Li _x NbO ₃	0,68 (0,72)	8,3 (9,1)	-	65,2 (59,7)	26,5 (31,2)	-
LN-Suboxid	0,75 (0,86)	8,9 (8,0)	-	41,7 (43,8)	4,2 (1,5)	45,2 (46,7)
Substrat	∞	12,1	-	66,7	21,2	-

Die Abb. 4.14 zeigt Simulationsergebnisse der TRIM Software, mit der aufgeführten Verteilung der Ioneneindringtiefen.¹³ Ionen mit niedriger Energie dringen dabei im Mittel weniger tief in die Oberfläche ein als Ionen hoher Energie. Die meisten Ionen mit 2 keV stoppen bei ca. 2,2 nm, bei der doppelten Energie erreichen sie eine Tiefe von ca. 2,6 nm. Damit sind die simulierten Ionenreichweiten circa doppelt so groß wie die Tiefen der durch Sputtern reduzierten Nb Schicht aus Tab. 4.5. Zusätzlich sind diese breit aufgefächert. Jedoch haben

¹⁰Diese basieren auf früheren Erfahrungen von Tiefenprofilanalysen.

¹¹Es wurde ein Feinstrahl genutzt.

¹²Der Bedeckungsgrad wurde auf 1 fixiert.

¹³Es wurden jeweils 1×10^7 Ionen simuliert.

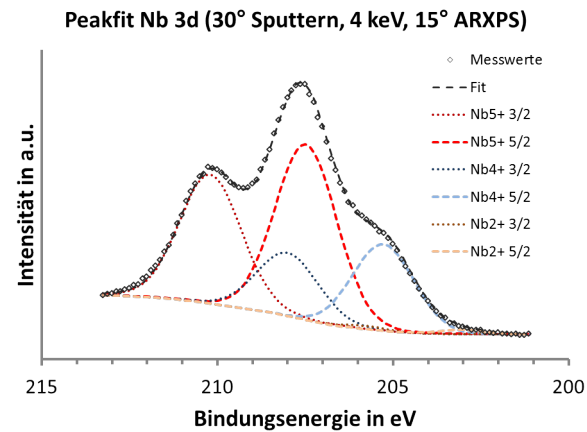


Abbildung 4.11.: Peakfit des Nb3d bei 30° Sputterwinkel, 4 keV und 15° ARXPS Winkel

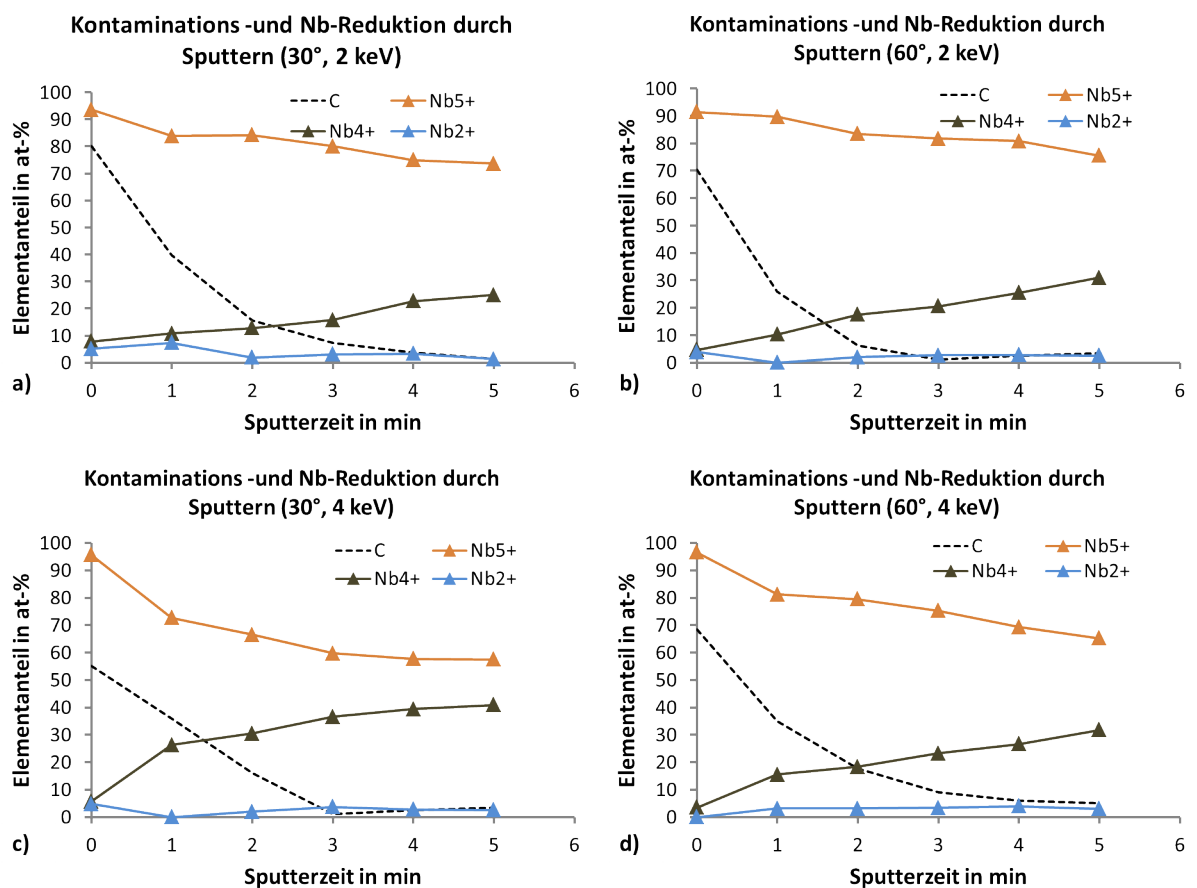


Abbildung 4.12.: Ionenstrahlreinigung auf LN mit Ar-Ionen bei a) 30°, 2 keV b) 60°, 4 keV c) 30°, 2 keV d) 60°, 4 keV

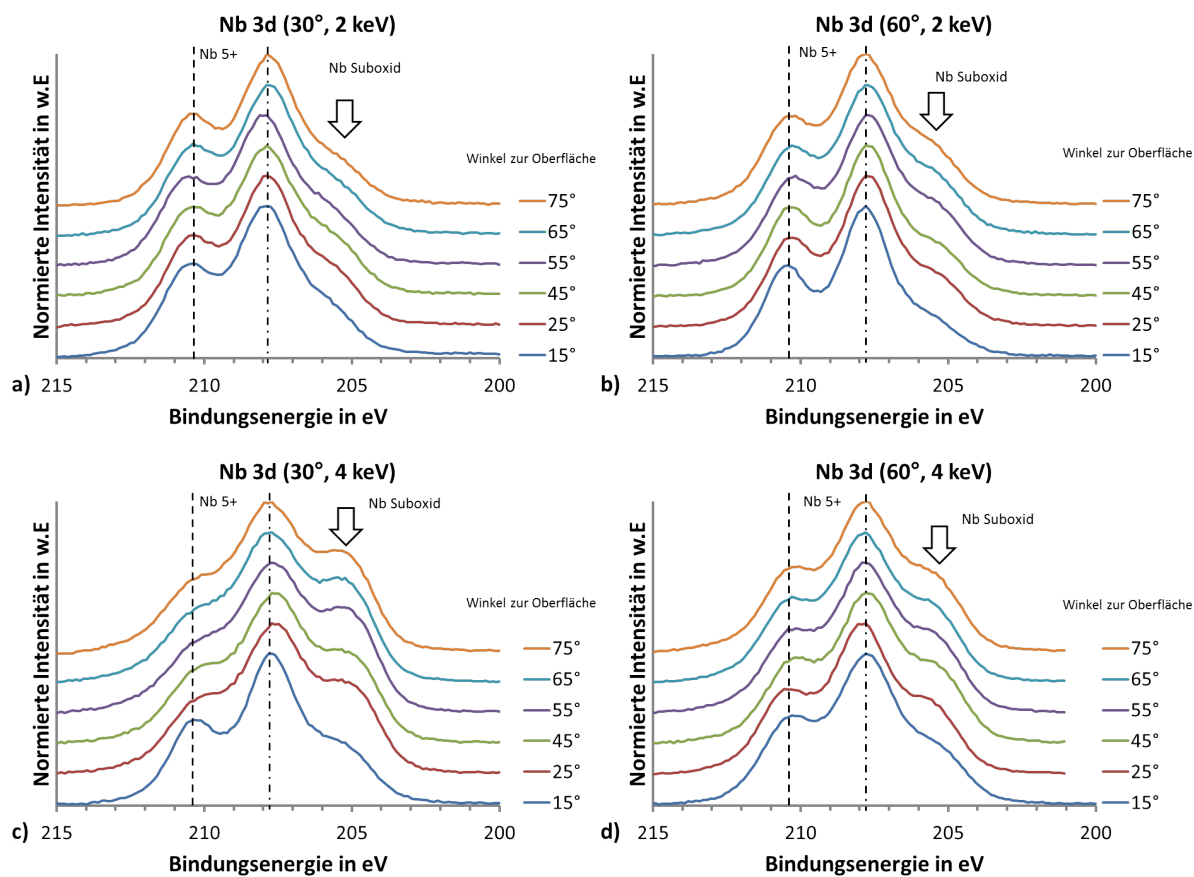


Abbildung 4.13.: ARXPS Spektren auf behandeltem LN mit Ar Ionen bei a) 30°, 2 keV b) 60°, 4 keV c) 30°, 4 keV d) 60°, 4 keV

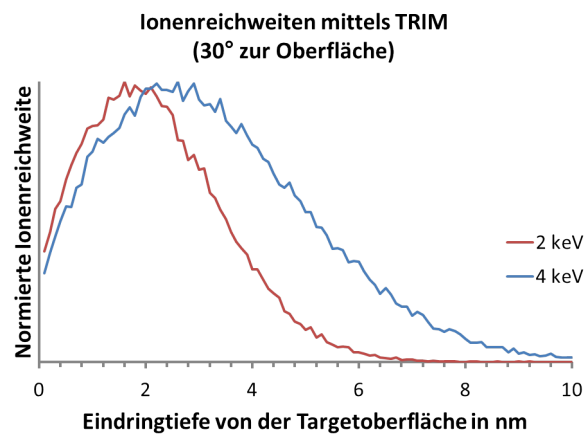


Abbildung 4.14.: Eindringtiefen nach TRIM der Ar-Ionen bei einem Auftreffwinkel von 30° zur Oberfläche im LN

die Ionen bereits auf dem Weg durch das Target infolge von Wechselwirkungen ihre gesamte Energie abgegeben. Der Bereich von Veränderungen an den Nb-O Bindungen im Target liegt somit örtlich vor den simulierten Werten näher an der Oberfläche. Die exakte Lage der Zwischenschicht lässt sich jedoch mit TRIM nicht nachbilden. Gründe dafür sind die ideal glatt angenommene Oberfläche und dass Ionen stets im selben Punkt auftreffen. So können Effekte von Sputtergräben, veränderte Winkel und die Zerstörung der Gitterstruktur auf nachfolgende Ionen nicht erfasst werden.

Die geringe Veränderung des Substrats direkt an der Oberfläche ist durch Gitterführungseffekte erklärbar, aufgrund dessen sich Ionen bis zu einer bestimmten Tiefe mit nur geringen Wechselwirkungen in einem Kristall bewegen können [RO63].¹⁴

Im Folgenden wurde die Annahme untersucht, ob durch einen Wechsel des Ionengases von Argon zu Sauerstoff die Schädigung des Substrates geringer ausfällt bzw. sich eine Re-Oxidation der aufgebrochenen Nb-O Bindungen realisieren lässt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.15 aufgeführt. Es zeigt sich eine ähnliche Reinigungswirkung und Nb-Reduktion wie bei Ar mit steigender Bestrahlungszeit. Das alternative Ionengas Sauerstoff führt demnach zu keiner Verbesserung in Form geringerer Nb-Reduktion.

Neben der Untersuchung des LN Substrats wurde auch LT mit der Ionenstrahlvorbehandlung untersucht. Es ergibt sich kein substanzieller Unterschied zu den Effekten bei LN, einzig der Anteil von stark reduziertem Ta ist leicht erhöht (Abb. 4.17 und 4.16).

RAUHEIT

Der Ionenbeschuss bedingt Veränderungen auf der Substratoberfläche, welche die Rauheit vergrößern [Tag90]. Eine Messung der Rauheit im AFM ist aufgrund der elektrostatischen Feldwirkung des Substrats (und der sehr glatten Probenoberfläche) sowohl im Kontakt-, als auch im kontaktfreien Modus nicht möglich gewesen. Die Cantilever (Messspitzen) des AFM können kaum zerstörungsfrei angenähert werden, da sie sich aufgrund der Feldwirkung zunächst von der Probe wegbiegen, ab einer kritischen Annäherung jedoch plötzlich auf die Probenoberfläche aufzuschlagen scheinen. Zu diesem Zweck wurde neben dem Standard-AFM (Bruker NANOS AFM) noch ein weiteres Gerät (AFM Dimension Icon Bruker GmbH) zur Überprüfung evaluiert, jedoch mit gleichem Ergebnis. Spülungen mit deionisiertem Wasser und Isopropanol, sowie eine Umrandungskontaktierung mit Silberleitlack zum Ladungsabfluss erbringen ebenfalls keine

¹⁴Eine Änderung des Azimuth um 90° brachte keine Veränderung.

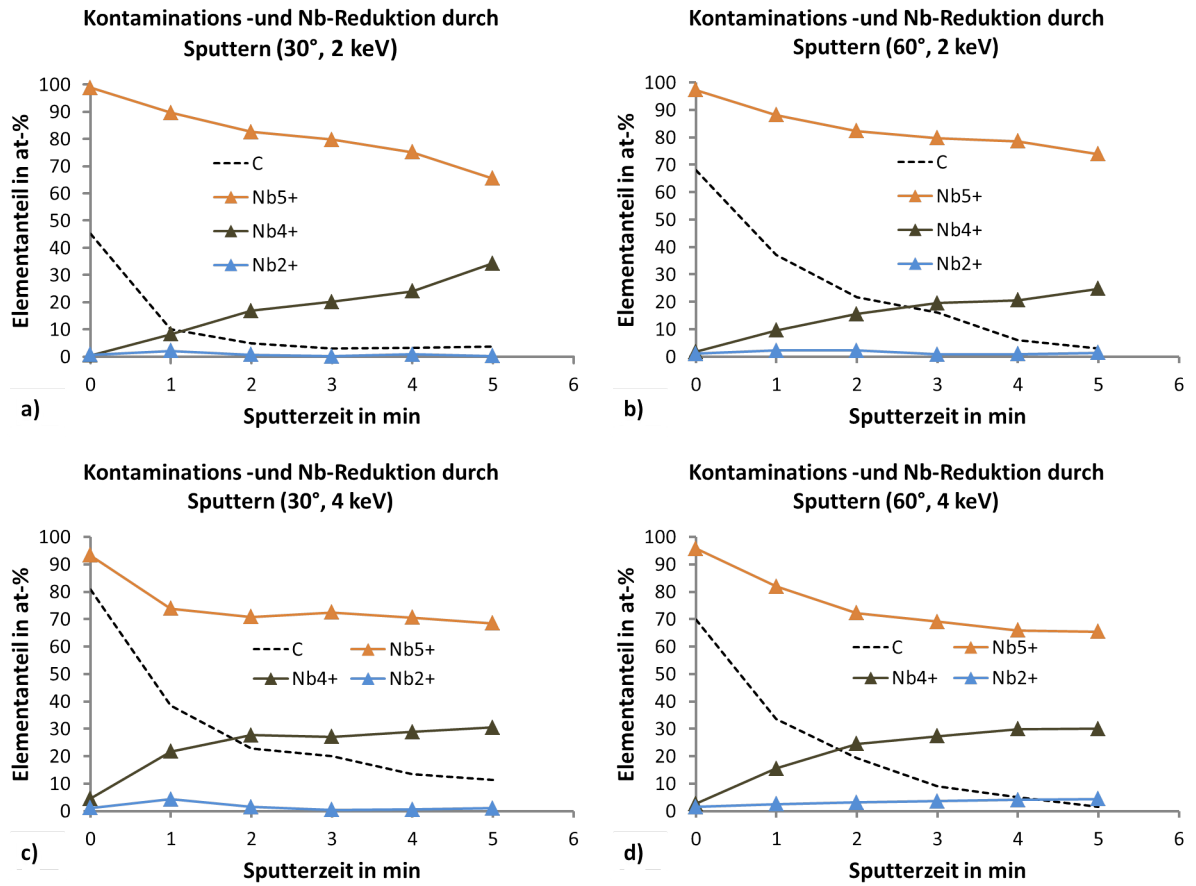


Abbildung 4.15.: Ionenstrahlreinigung auf LN mit O-Ionen bei a) 30°, 2 keV b) 60°, 4 keV c) 30°, 2 keV d) 60°, 4 keV

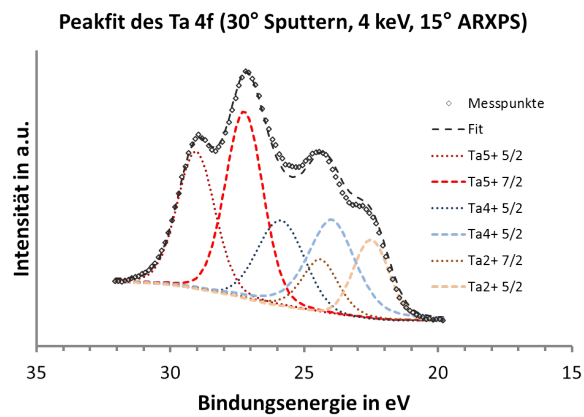


Abbildung 4.16.: Peakfit des Ta4f bei 30° Sputterwinkel, 4 keV und 15° ARXPS Winkel nach 5 min

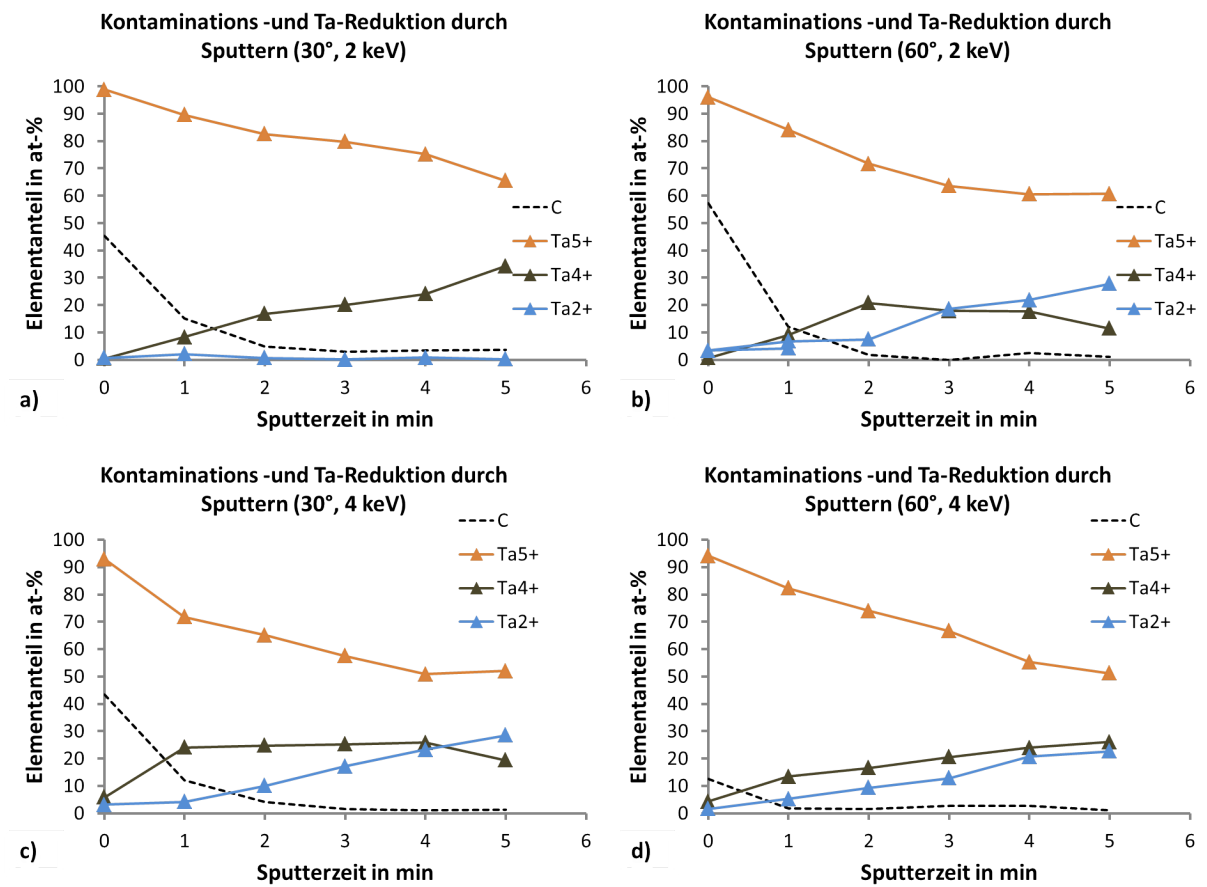


Abbildung 4.17: Ionenstrahlreinigung auf LT mit Ar-Ionen bei a) 30°, 2 keV b) 60°, 4 keV c) 30°, 2 keV d) 60°, 4 keV

Verbesserung. Zusätzlich wurde ein großflächiger Elektronenbeschuss mit einem Ionisationssystem (ILK 4-028-09/2009) zur Ladungsneutralisation getestet. Es bleibt jedoch auch damit bei einer zu starken Feldwirkung, die das zerstörungsfreie Annähern des Cantilevers verhindert.

4.5. PLASMABEHANDLUNG

Da die bisher aufgeführten Vorbehandlungsschritte entweder keine ausreichende Reinigung (Kap. 4.2) oder eine Oberflächenveränderung (Kap. 4.4) zur Folge hatten, wird in diesem Kapitel eine eigens dafür entwickelte und konstruierte Plasmavorbehandlung vorgestellt.

4.5.1. GRUNDLAGEN DER PLASMA-BEHANDLUNG

Dieses Kapitel behandelt Grundlagen zur Vorbehandlung mit RF-Plasmen und ihre Wirkung als Reinigungsschritt sowie Oberflächenaktivierung. Grundlegende Erläuterungen zu Plasmen im Allgemeinen und speziell zu DC-Sputterplasmen sind in Kap. 5.1 aufgeführt.

Ein RF-Plasma ("radio frequent") ist das Plasma eines hochfrequenten, elektrischen Wechselfeldes, das auf den freien Funkfrequenzen von 13,56 MHz bzw. ihren Vielfachen oszilliert. Ab einer Frequenz von mindestens 50 Hz können die schweren Gasionen des Plasmas aufgrund ihrer Masse bzw. Trägheit der Bewegung der viel leichteren Elektronen nicht mehr folgen. Die Elektronen können weiterhin im Plasma oszillieren und vermehrt Gasatome ionisieren, sodass die Plasmarate steigt. Die Gasionen jedoch bewegen sich ladungsgetrieben auf ein elektrisch negatives Potenzial zu, welches das Target darstellt. Dort ankommen können sie entsprechend ihrer Energie und Masse Oberflächenatome herauslösen und eine Reinigung der Oberfläche erreichen, siehe Kap. 5.1. Durch eine überlagerte Gleichspannung (BIAS) können die Gasionen zusätzlich beschleunigt oder abgebremst werden.

Der Hauptvorteil eines solchen Plasmas liegt in der Möglichkeit auch elektrische Isolatoren wie LiNbO_3 und LiTaO_3 als Targetmaterial verwenden zu können, da durch das Wechselfeld keine statische Aufladung erfolgt. Weitere Vorteile sind eine hohe Plasmarate bei geringen Drücken und eine über das BIAS regulierbaren Ionenenergie. Die im folgenden Kap. 4.5.2 vorgestellte Konstruktion realisiert grundsätzlich ein solches Plasma.

OBERFLÄCHENAKTIVIERUNG

Neben der physikalischen Reinigung bzw. Zerstäubung können Plasmen auch Auswirkungen auf die Chemie der Oberfläche haben. So können gesättigte Oberflächenbindungen aufgebrochen und neue funktionelle Gruppen erzeugt werden. Diese Bindungen erschaffen u. a. eine vergrößerte Oberfläche (neben der physikalisch bedingten Aufräumung durch Zerstäubung), die bei einer folgend deponierten Schicht die mechanischen Spannungen verteilen und so eine bessere Haftung erzeugen kann, ohne dabei die Bulk-Eigenschaften¹⁵ zu verändern [Get02] [Bar+12].

Dies wird neben der Wahl des geeigneten Plasmas (DC, RF) durch die Variation seiner Parameter zusätzlich mit Hilfe unterschiedlicher Plasmagase realisiert. Neben Edelgasen wie Argon und Helium können Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, sowie komplexere Molekülverbindungen (Chlorhexafluorid, Schwefelhexafluorid) für Oberflächenmodifikationen verwendet werden [Get02] [Yi+00].

Für die komplexen Molekülverbindungen und Wasserstoff ist die Anlage jedoch technisch ungeeignet. Auf Sauerstoff und Stickstoff¹⁶ wurde verzichtet, da eine Verunreinigung des u. a. in derselben Vakuumkammer vorhandenen DC-Sputtertargets vermieden werden sollte, siehe

¹⁵Als Bulk wird in dieser Arbeit die Gesamtheit einer Probe in drei Dimensionen (Volumen), gesondert von der Oberfläche, bezeichnet.

¹⁶Zur Herstellung von TaN und TiN wird dennoch Stickstoff in die Kammer eingebracht.

Kap. 5.1. Daher findet die Untersuchung der Oberflächenvorbehandlung nur mit den Inertgasen Argon und Helium statt.

Die Behandlung und Analyse der Oberflächen erfolgt *in situ* und möglichst zeitnah mittels XPS, da je nach Umgebungsparametern (z. B.: Atmosphäre, Temperatur) Oberflächenmodifikationen zeitlich instabil sein können. Offene chemische Verbindungen können sich an Luft und sogar im Vakuum wieder sättigen, zusätzlich können auch neue Kontaminationsschichten entstehen.

4.5.2. KONSTRUKTION DER PARALLELPLATTEN-ANORDNUNG

Für die Entwicklung der Plasmaquelle waren einige Voraussetzungen gegeben, die eine möglichst optimale und vielfältige Variation bestimmter Parameter an der vorgesehenen Präparationskammer erlauben.

- Es soll ein stabiles RF-Plasma mit 13,56 MHz erzeugt werden.
- Das erzeugte Plasma soll die Probe komplett erfassen.
- Die Elektrodenkonstruktion muss durch den vorgesehenen CF 40 Flansch¹⁷ passen.
- Es soll eine Justage bzw. Zentrierung zwischen der Probe auf der Probengabel/Transferstange und der Plasmaelektroden möglich sein.
- Der Abstand der Plasmaelektroden muss variabel sein.
- Die Plasmaquelle soll einen breiten Leistungsbereich abdecken.

Zu diesem Zweck wurden in Zusammenarbeit mit der Firma *Roth&Rau GmbH* diese einzelnen Punkte der Parallelplatten-Plasmaquelle implementiert und konstruiert. In Abb. 4.18a ist ein aktives Plasma zwischen den beiden aus Aluminium bestehenden Parallelelektroden und der Probengabel dargestellt. Als zusätzliche Komponente wurde vom Autor ein schwenkbarer Arm in der Plasmakammer entworfen und installiert, welcher die Probengabel auf eine elektrische Masse bzw. BIAS legen konnte. Die Zentrierung der Probe im Plasma erfolgt über einen manuell betriebenen UHV-tauglichen Linearantrieb mit Faltenbalg (Abb. 4.19), mit der die Elektrodenanordnung in der Vakuumkammer horizontal verfahren werden kann. Die Abb. 4.18b zeigt den vereinfachten, schematischen Aufbau dieser Anordnung.

Am Anpassnetzwerk ist ein „AT-200Pro Autotuner“ der Firma *LDG Electronics* angeschlossen, welcher u. a. die Frequenzstabilität und eine möglichst geringe reflektierte Plasmaleistung gewährleistet. Die RF-Quelle wird mit einem „PFG 300 RF“ Generator der Firma *Hüttinger Elektronik GmbH + Co. KG* realisiert. Die gesamte Anordnung ist auf eine maximale Plasmaleistung von 100 W dimensioniert, der Generator arbeitet in Leistungsanpassung.¹⁸ Der Abstand der beiden Plasmaelektroden zur Mittelposition lässt sich separat, jedoch nur bei geöffneter Vakuumkammer verändern. Der maximale Abstand beider Elektroden zueinander beträgt ca. 70 mm, ihr Durchmesser ca. 20 mm.

4.5.3. VARIATION DER PLASMAPARAMETER

Dieses Kapitel beschreibt die Auswirkung der Plasmavorbehandlung auf die Substratoberfläche.

¹⁷Standardisierte Ultrahochvakuum-Dichtung „CONFLAT“

¹⁸Höhere Leistungen würden ein zusätzliches Kühlsystem der Elektroden erforderlich machen.

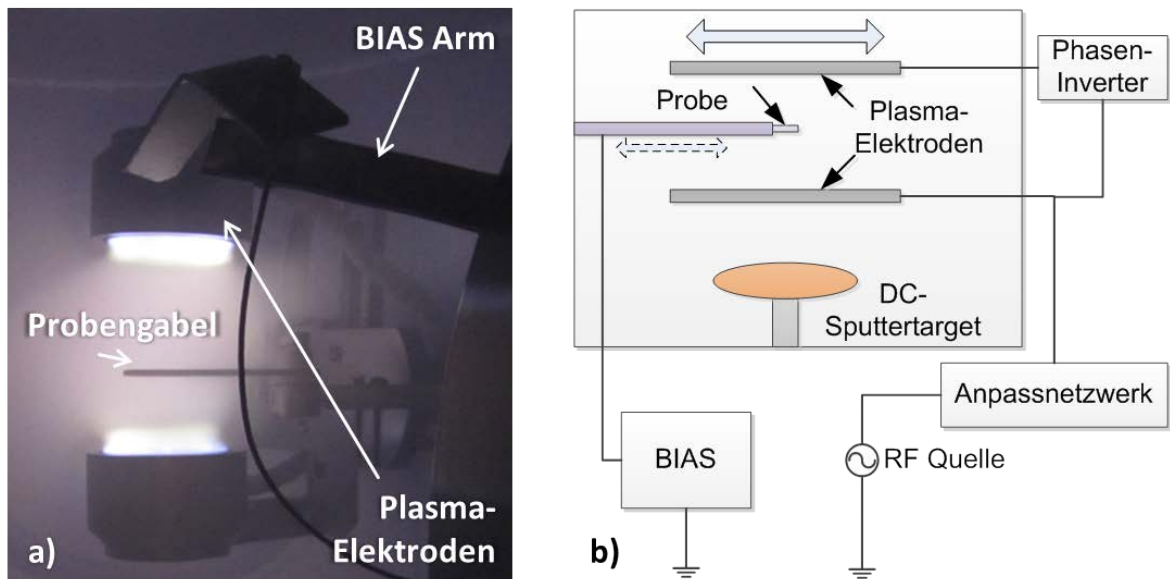


Abbildung 4.18.: Parallelplatten-Anordnung mit Transferringabel in der Präparationskammer a) mit aktivem Plasma b) Schema mit Ansteuerung

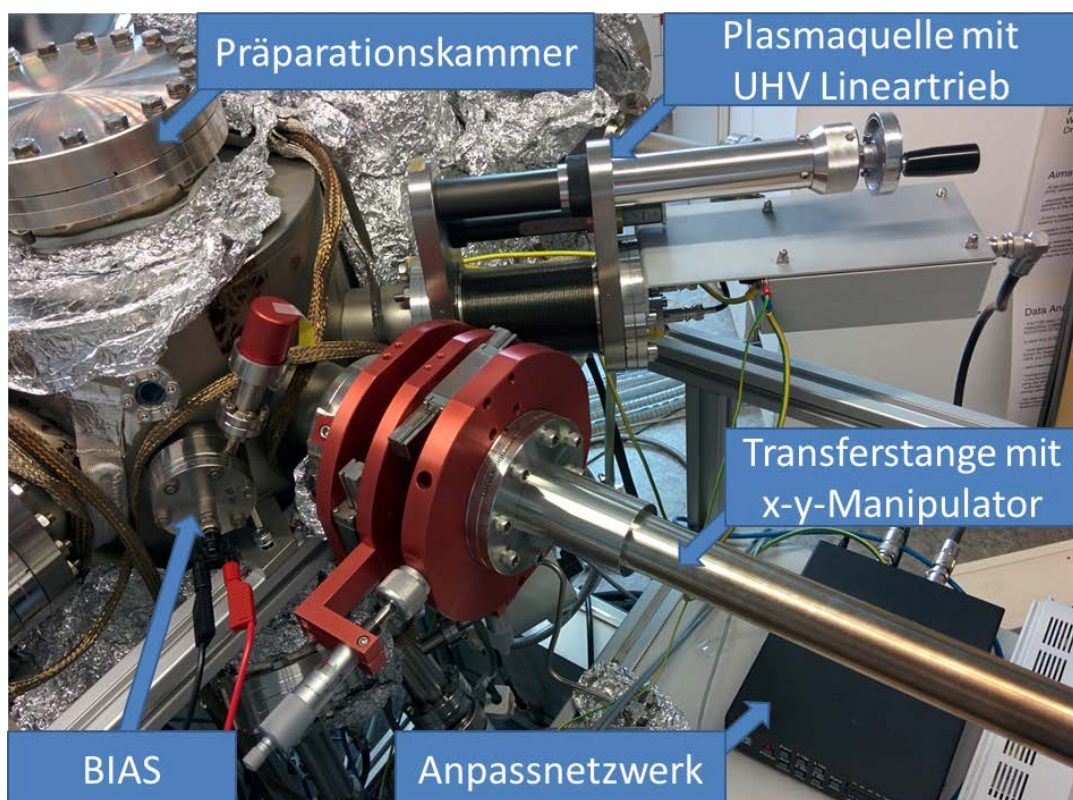


Abbildung 4.19.: Plasmaquellen-Anschluss an der Präparationskammer inkl. Anpassnetzwerk, BIAS Anschluss und Transferstange inkl. x-y-Manipulator

INITIALISIERUNG

Bedingt durch die technischen Voraussetzungen wurde die Plasmabehandlung folgendermaßen standardmäßig initialisiert: Die Plasmaelektroden befinden sich in der Vakuumkammer in einem Basisdruckbereich von 1×10^{-7} Pa, die Probe auf der Gabel/Transferstange in der Zuführung zur benachbarten Kammer. Das Plasma wird mit den Initialisierungsparametern in Tab. 4.6 gezündet, um einen Lawineneffekt der Stoßionisation zu erreichen. Brennt das Plasma stabil, können Leistung und Druck innerhalb der Grenzen weiter angepasst werden. Die untere Grenze ergibt sich durch Mindestleistung bzw. -druck für den Lawineneffekt der Stoßionisation, die obere Grenze durch Bogenentladungen (ARcing) zwischen den Elektroden und ihren Abschirmungen sowie nicht vorhandener aktiver Kühlung. Sind diese Parameter eingestellt, wobei Druck und Leistung weitgehend unabhängig voneinander sind, werden Probe und Plasma mittig in der Kammer justiert und ggfs. der Schwenkarm zur elektrischen Probenkontaktierung angebracht.

Tabelle 4.6.: Grenzparameter des Plasmas

	Initialisierung	untere Grenze	obere Grenze
Arbeitsdruck	5 Pa	0,5 Pa	30 Pa
Plasmaleistung	75 W	10 W	100 W

REINIGUNG UND REDUKTION

Die Plasmabehandlung lässt sich anhand der elektrischen Beschaltung der Probe(ngabel) in zwei Bereiche gliedern: in den Floating-Modus und den BIAS-Modus.

FLOATING-MODUS

Zunächst wurde sie elektrisch fließend (floatend) im Plasma untergebracht. Da die Elektronen im Plasmaminneren oszillieren, erreichen nur wenige von ihnen die Elektroden bzw. die Probenoberfläche. Die Gasionen können jedoch aufgrund ihrer Trägheit dem Wechselfeld nicht folgen und daher den Plasmabereich verlassen. Diese Bewegung erfolgt ausgehend von ihrem ursprünglichen Impuls größtenteils ungerichtet, da von den Elektroden keine ausreichende elektrostatische Anziehung ausgeht.

Um die Auswirkung dieser Plasmabehandlung zu analysieren, wurde die Probenoberfläche von Lithiumniobat nach verschiedenen Leistungen und Vorbehandlungszeiten untersucht. In Abb. 4.20 sind die Ergebnisse für die im XPS detektierten Elemente aufgeführt. Neben den Substratelementen und Kohlenstoff als organischer Kontaminationsanteil sind noch zusätzlich Aluminium, Tantal und Stickstoff erkennbar. Aluminium kommt in der Kammer als Elektrodenmaterial der Plasmaanordnung (und als Material des Schwenkarmes) vor, Tantal und Stickstoff hingegen sind Reste von vorherigen Beschichtungen, die sich u. a. auch an der Probengabel befinden. Es findet demnach durch das Plasma eine Querkontamination der Probenoberfläche durch Sputtereffekte an den Elektroden und der Probengabel statt.

Weder war es durch Anpassung der Leistung, des Drucks noch durch die Behandlungszeit möglich, die normale Kohlenstoffkontamination und die Querkontamination gleichermaßen zu reduzieren. Ein qualitativer Unterschied zwischen sequenzieller und stetiger Vorbehandlungsdauer aufgrund möglicher Anfangseffekte im Plasma¹⁹ ist nicht erkennbar (Abb. 4.21a). Es findet keine chemische Veränderung des Niob statt (Abb. 4.21b).

¹⁹z.B: durch zeitabhängige Temperatur- oder Feldverläufe durch elektrische Aufladungen

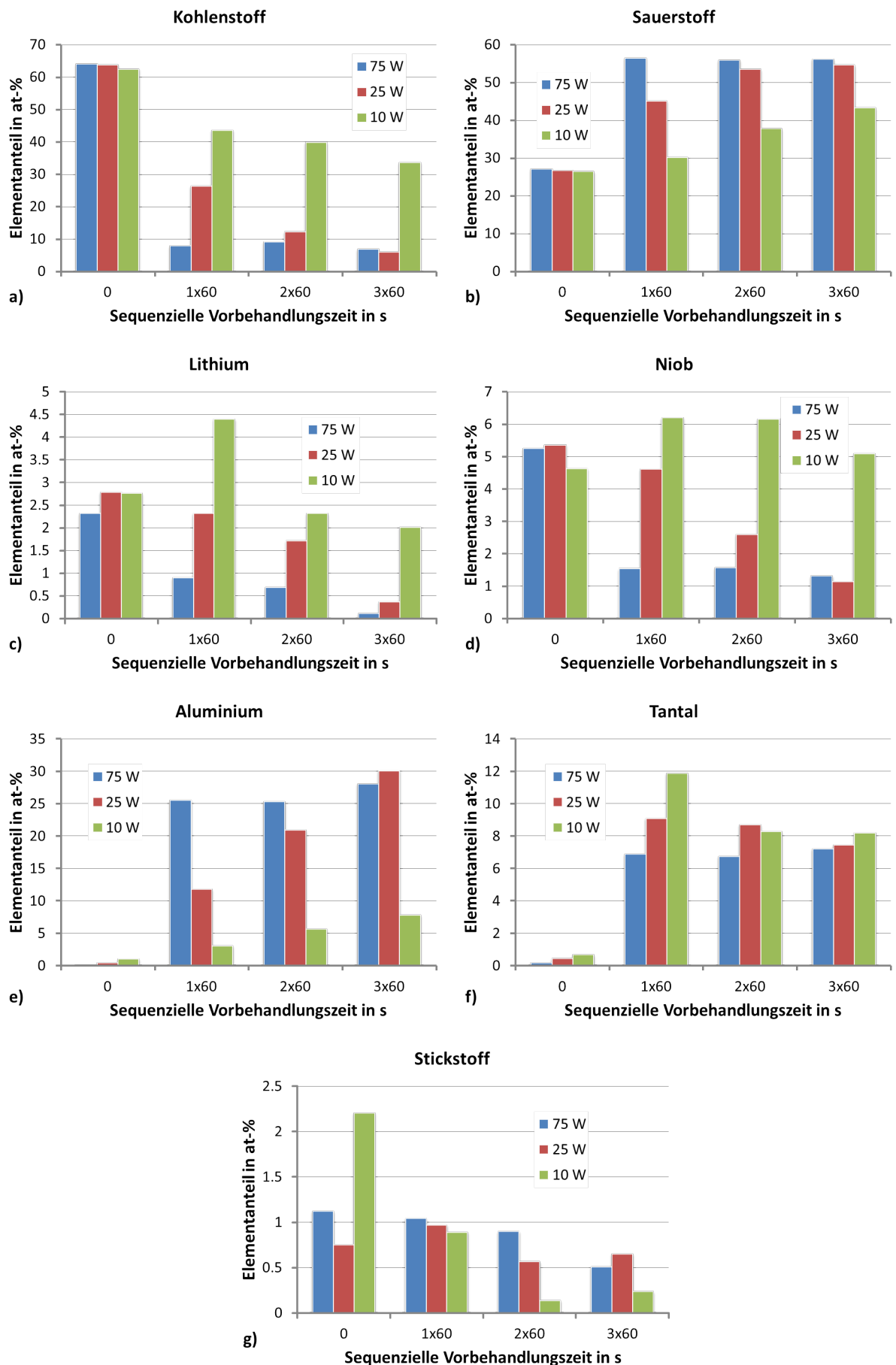


Abbildung 4.20.: Auswirkung der Plasmavorbehandlung (floating) auf die Oberflächenstöchiometrie von LN a) C b) O c) Li d) Nb e) Al f) Ta g) N

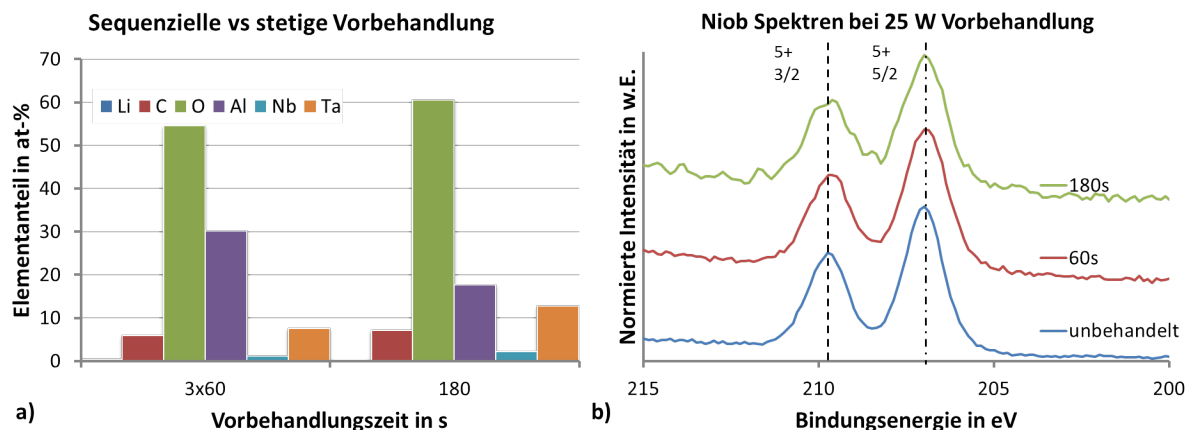


Abbildung 4.21.: Plasmavorbehandlung (floating) a) sequenziell vs stetig b) Niob Spektren bei 25 W stetig

BIAS-MODUS

Um die Gasionen des Plasmas gezielter auf die Probenoberfläche zu leiten (bzw. Sputtern von Elektrodenmaterial zu verhindern) und ihre Energie zu steuern, wurde eine zusätzliche negative Vorspannung (BIAS) über einen Schwenkarm an die Probengabel angelegt, Abb. 4.18a. Es wurde ein BIAS von 50 V und 100 V ebenfalls an LN Substraten stichprobenartig untersucht. Abb. 4.22 stellt den kumulativen Anteil der Kontaminationselemente (C, Ta, Al) in Abhängigkeit der Behandlungsdauer und -leistung (15 W, 25 W und 75 W) dar²⁰.

Es ist damit bei bestimmten Parametern möglich, einen Anteil der Querkontamination unter 10 % zu erreichen, z. B. bei einem BIAS von 100 V und geringer Plasmaleistung. Ein BIAS von 50 V hingegen reicht bei vergleichbaren Zeiten nicht um die Kohlenstoffkontamination ausreichend zu reduzieren und Querkontamination zu verhindern. Der Grund für eine trotz BIAS teilweise erhöhte Aluminiumkontamination liegt im Schwenkarm begründet. Er besteht selbst aus Aluminium und befindet sich in relevanter Plasmanähe, sodass er auch als Kontaminationsquelle dienen kann.

Daher ist es zwar möglich die Oberflächenkontamination auf einen akzeptablen Wert unter 10 % zu reduzieren, aufgrund der großen Streuung und möglicher chemischer Veränderungen an der Substratoberfläche ist eine Kontrollmessung nach der Plasmavorbehandlung in jedem Fall nötig.

4.5.4. HELIUM

Da das grundsätzliche Problem von Kontaminationen und chemischen Veränderungen trotz Floating-Modus und BIAS-Modus nicht hinreichend beseitigt werden konnte, wurden weitere Überlegungen hinsichtlich der Optimierung weiterer Parameter vorgenommen. Als theoretisch vielversprechend erschien die Verringerung der Sputterausbeute Y . Die elektrischen Parameter sind dabei eine Möglichkeit der Manipulation von Y , eine andere ist die Änderung der Masse der Gasionen. Nach Gl. 4.1 ist die Sputterausbeute rein elementarer Targets durch Auftreffen eines Gasions näherungsweise nach SIEGMUND [Sig69] von der Masse der Gasionen abhängig²¹. Dabei ist a eine Materialpaarung-beschreibende Konstante, m_i die Masse der Gasionen und m_t die Masse der Targetionen. Helium ist das zweit-leichteste Element und hat im Vergleich zu Argon nur ein Neuntel an Masse. Obwohl die Gl. 4.1 stark vereinfacht ist und besonders

²⁰Nicht gekennzeichnete Balken sind mit einem BIAS von 100 V beaufschlagt.

²¹Sie gilt näherungsweise in einem Winkelbereich von 60° bis 80° zur Oberfläche.

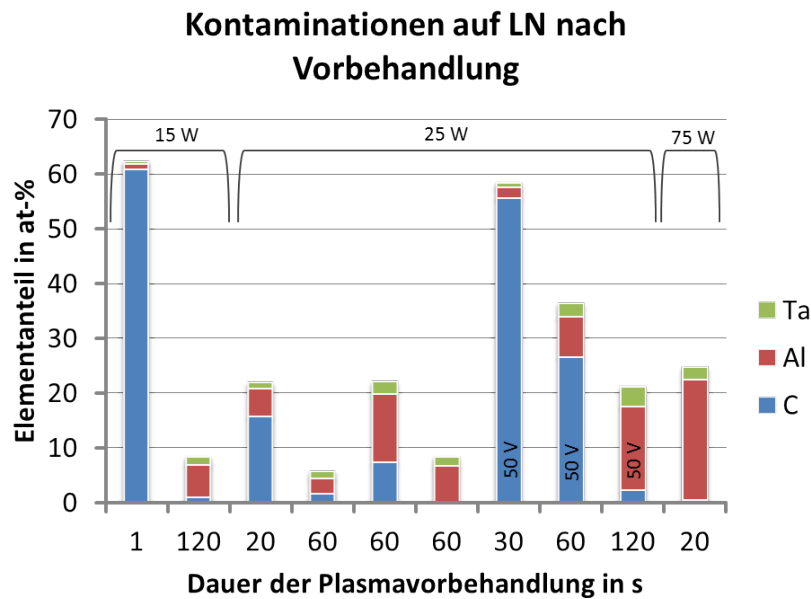


Abbildung 4.22.: Kontaminationsanteil auf Ar-Plasma vorbehandelten LN Proben (mit BIAS)

bei komplexen oxidischen Substraten weitere Effekte (z.B.: Vorzugssputtern) auftreten können, dient sie jedoch als gedankliche Basis für folgende Untersuchungen mit Helium.

$$Y = \frac{3a}{\pi^2} \frac{m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E_i}{U} \quad (4.1)$$

Mit Hilfe von TRIM-Berechnungen (siehe Kap. 4.4) wurde zunächst der Effekt auf die Sputterausbeute von Argon und Helium auf LN und LT theoretisch untersucht.²² Dabei galt die Annahme eines senkrecht zur Oberfläche eintreffenden Ionenstrahls mit einer Energie von 100 eV, analog zum BIAS im Plasma. Den Ergebnissen zu Grunde liegt die Berechnung voller Stoßkaskaden, die resultierenden Sputterausbeuten sind in Abb. 4.23 dargestellt.

Es zeigt sich zunächst eine Verringerung der gesamten Sputterausbeute beim Helium um knapp 50 %. Dies kann auch bei den einzelnen Elementen beobachtet werden, lediglich Niob bzw. Tantal liegen bei einer Ausbeute nahe Null. Da beides Elemente hoher Masse sind, können sie nur schwer von Helium aus dem Atomverbund herausgeschlagen werden. Zwischen den beiden Substraten gibt es jedoch kaum Unterschiede, LT hat jedoch eine leicht höhere Sputterausbeute zu verzeichnen. Eine mögliche Ursache dafür ist die größere Dichte von LT ($7,46 \text{ g cm}^{-3}$) im Vergleich zu LN ($4,65 \text{ g cm}^{-3}$), welche Stoßkaskaden näher an der Oberfläche bedingt. Es folgt eine Erhöhung der Sputterausbeute sowie eine Verringerung der Implantationen gleichermaßen. Diese theoretische Abschätzung deutet auf eine wesentliche Verbesserung der Plasmavorbehandlung hin, sodass folgend Helium statt Argon als Plasmagas verwendet wird.

In der Plasmaanordnung liegt der tatsächliche BIAS an der Substratoberfläche niedriger als die an die Probengabel angelegten (und zur Berechnung genutzten) 100 V, da ein Teil des elektrischen Feldes vom isolierenden Substrat abgeschirmt wird bzw. ein Teil des elektrischen Potentials bereits darüber abfällt.²³ Über die gesamte Probengabel fließt ein konstanter Strom

²²In der TRIM Datenbank sind die Substrate mit ihren relevanten Materialparametern (wie Bindungsenergien) bereits vorhanden.

²³Eine Abschätzung wird aufgrund der komplexen Geometrie und erwartbar wenig Ergebnisänderung nicht vorgenommen.

Vergleich der Sputterausbeuten von Ar und He auf LN und LT

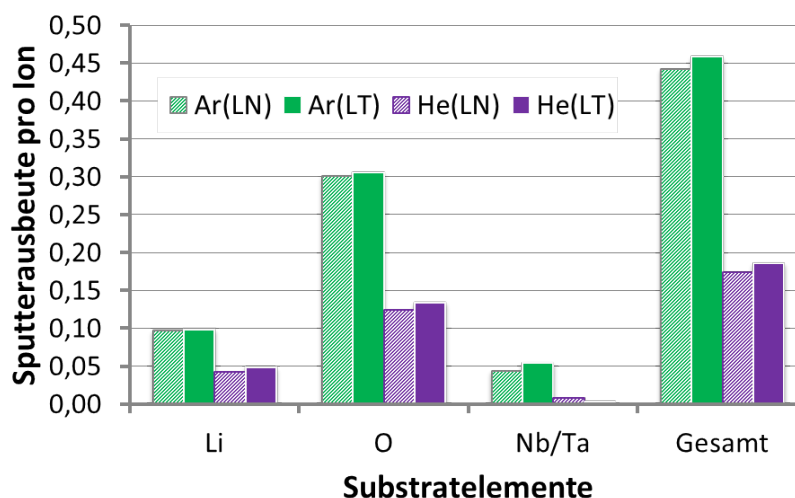


Abbildung 4.23.: Vergleich der Sputterausbeute von Ar und He auf LN und LT bei einer Ionenenergie von 100 eV

von ca. 25 mA. Die Auswirkung der durchgeführten Plasmareinigung ist anhand von 16 LN Substraten in Tab. 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7.: Oberflächenzusammensetzung des LN nach Helium Plasma

	Elementkonzentration in at-%					
	Li	C	O	Al	Ta	Nb
Mittelwert	8,5	0,1	66,2	0	0,1	25,5
Mittlere Abweichung	0,6	0,2	1,1	0	0,1	0,7

Es ist eine deutliche Verringerung aller Kontaminationen bis hin zur XPS Nachweisgrenze zu verzeichnen. In vielen Fällen konnte gar keine Verunreinigung mehr festgestellt werden, in den restlichen nur eine verschwindend geringe, siehe Tab. B.1. Zusätzlich findet keine Reduktion des Niob bzw. Tantal an der Substratoberfläche statt. Der Unterschied zwischen der Plasmabehandlung mit Argon und Helium wird anhand der winkelaufgelösten XPS Analyse in Abb. 4.24 nochmals verdeutlicht. Im Fall a) befinden sich sowohl Kohlenstoff als auch Aluminium auf der Probenoberfläche. Im Gegensatz dazu sind im Fall b) nur noch die Substratelemente im XPS zu erkennen. Es werden keinerlei Kontaminationen auf der Oberfläche detektiert. Im Tiefenbereich der ARXPS liegt zudem eine beinahe homogene Elementverteilung vor.

RAUHEIT

Eine Messung der Oberflächenrauheit nach der Plasmavorbehandlung ist aufgrund der Ausführungen in Kap. 4.4.2 ebenfalls nicht möglich. Sie wird jedoch im Bereich der unbehandelten Substrate vermutet, siehe Kap. 4.1, da keine Veränderung an der Substratchemie erkennbar ist.

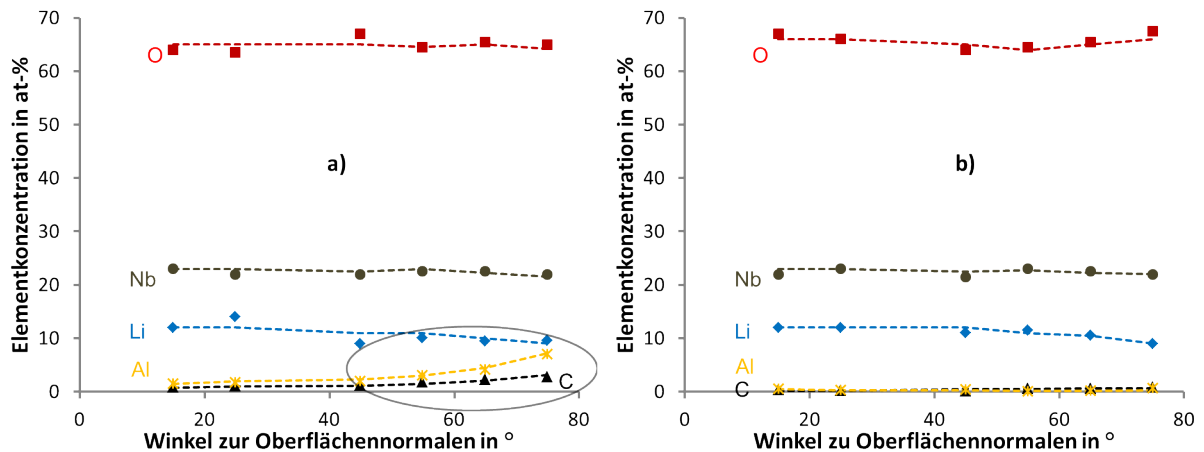


Abbildung 4.24.: Unterschied der Plasmareinigung zwischen a) Argon und b) Helium

4.6. ZUSAMMENFASSUNG - OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG

Die Oberflächenvorbehandlung besteht im optimalen Fall aus mehreren Schritten. Zunächst einer *ex situ* stattfindenden chem. Reinigung bzw. Spülung zur Partikelreduktion und einer *in situ* Oberflächenreinigung. Eine simple Reinigung in Isopropanol bzw. Aceton ist gegenüber der SC-1 aufgrund geringeren Aufwands jedoch ähnlicher Ergebnisse zu bevorzugen. Für rein elementare Oberflächen wäre eine Ionenstrahlreinigung denkbar, jedoch kann auch diese die Gitterstruktur (u. a. durch Implantation von Argon) des Elements beeinflussen. Komplexere Substrate können dagegen mit dem vorgestellten RF-Plasma gereinigt werden.

Die Plasmareinigung im BIAS-Modus mit Helium Ionen ermöglicht eine optimal gereinigte, jedoch unveränderte Substratstöchiometrie, obwohl mögliche Implantationen von Helium und Kontamination durch Wasserstoff mit XPS per se nicht nachgewiesen werden können. Eine Analyse mit, und der Transport zu möglichen alternativen Untersuchungsmethoden wie SIMS (Sekundärionenmassenspektroskopie) oder LEIS (Niederenergetische Ionenstreuungsspektroskopie), ist jedoch aufgrund von neuerlicher Kontamination an Atmosphäre nicht sinnvoll. Eine Vorbehandlung durch Erwärmung ist nicht notwendig, da die nasschemische Reinigung in Kombination mit der Plasmavorbehandlung bereits optimale Ergebnisse erzielt, einige Substrate jedoch bei mittleren Temperaturen bereits Bindungs- sowie Eigenschaftsänderungen erfahren.

Mit diesem vorgestellten Plasmabehandlungsverfahren kann nun die Grenzflächenuntersuchungen durchgeführt werden, ohne dass störende Kontaminationen sie beeinflussen.

5. IN SITU MODELLSCHICHTEN

Anhand von *in situ* hergestellten und mit ARXPS analysierten Modellschichten soll die Grenzflächenausbildung für Materialsysteme mit den Substraten LiNbO_3 (LN) und LiTaO_3 (LT) für metallische Titan- und Tantal-schichten (Kap. 5.3), sowie für ihre Nitride untersucht werden (Kap. 5.4). Die folgenden Abschnitte behandeln zunächst die einzelnen Grundlagen der Abscheidetechnologie, gefolgt von der Grenzflächen- und Schichtanalyse. Zusätzlich wird ihre zeitliche Stabilität im Vakuum sowie ihr thermisches Verhalten betrachtet.

5.1. HERSTELLUNG DER SCHICHTEN

Die metallischen Tantal- und Titanschichten werden durch DC Magnetronspütern in der Präparationskammer (Abb. 4.18 b) und Abb. 5.1), die Nitridschichten mittels reaktivem Spütern hergestellt.

5.1.1. GRUNDLAGEN DES MAGNETRON SPÜTERNS

Beim Gleichstrom- bzw. DC Spütern wird zwischen dem zu deponierenden Material (Target) und der zu beschichtenden Oberfläche (Substrat) eine hohe Gleichspannung angelegt (im Gegensatz zum RF-Plasma, Kap. 4.5.1). Das Target bildet dabei die negative, das Substrat die positive Elektrode. Durch Stoßionisation des im Zwischenraum befindlichen Gases (meist Argon), entstehen positiv geladene Ionen und Elektronen. Die Ionen bewegen sich aufgrund des elektrischen Feldes zum Target und können dort Oberflächenatome durch Stoßkaskaden herauslösen¹.

Ein Spezialfall ist das Magnetron Spütern, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Zusätzlich zum elektrischen Feld ist ein magnetisches Feld hinter dem Target angebracht, welches die Elektronen auf spiralförmige Bahnen² nahe an der Targetoberfläche führt. Eine dadurch erhöhte Ionisation des Plasmagases führt zu einer erhöhten Spüter bzw. Beschichtungsrate bei geringeren Prozessdrücken. Geringere Prozessdrücke sind u. a. eine Bedingung für eine hohe Dichte bzw. geringe Porösität der abgeschiedenen Schichten [Tho74].

Zur Herstellung der Nitridschichten wird reaktives Spütern genutzt. Neben dem Arbeitsgas Ar wird zusätzlich N_2 als Reaktivgas in die Beschichtungskammer eingelassen. Beide Gase werden im Plasma ionisiert und tragen zum Spüterprozess bei. Der N_2 kann sowohl am Target, im Plasma und am Substrat mit den gesputterten Targetatomen reagieren und neue Verbindungen

¹Andere Effekte wie Implantation, „thermal spikes“ werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

²Bedingt durch die Lorentz-Kraft.

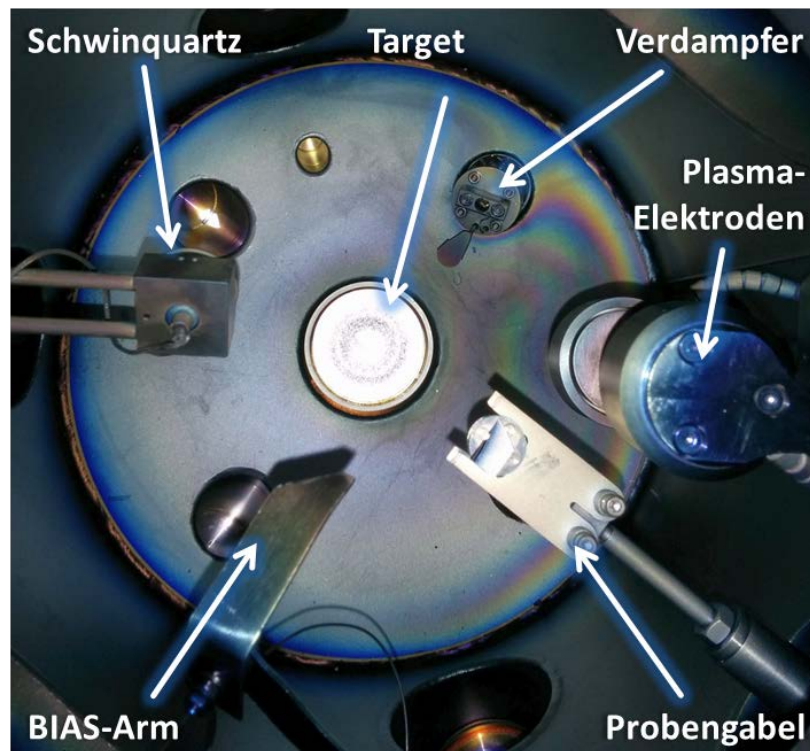


Abbildung 5.1.: Draufsicht in die Präparationskammer

am Substrat erzeugen. Das Verhältnis zwischen Arbeitsgas und Reaktivgas bestimmt dabei maßgeblich die Schicht-Stöchiometrie (Kap. 5.4) [Cha80].

5.1.2. EXPERIMENTELLE UMSETZUNG

Die verwendete Magnetron Quelle kann mit scheibenförmigen Targets eines Durchmessers von einem Zoll ausgerüstet werden. Rückseitig ist eine Wasserdurchlaufkühlung installiert, um eine Erwärmung des Targets zu minimieren. Die Plasmaleistung wird durch einen Generator MDX 500 der Firma *Advanced Energy* im Bereich bis 500 W realisiert³. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt ca. 35 cm.

Abb. 5.1 zeigt eine Draufsicht auf die Beschichtungskammer mit der Targetposition mittig sowie seitlich verteilt die Probengabel, die Plasmaanordnung, den BIAS-Arm, den Schwingquartz zur Schichtdickenmessung und den thermischen Verdampfer. Für die DC Magnetronbeschichtung wird die Probengabel mit der Probe kopfüber über dem Target positioniert.

Eine ursprünglich installierte, bewegliche Blende zum temporären Abschirmen der Probe vor gesputterten Targetatomen wurde zu diesem Zweck evaluiert. Sie war jedoch zur Abschirmung ungeeignet, da auch mit vorgefahrener Blende Targetatome die Probenoberfläche erreichten. Vermutlich wurden Targetatome an den Kammerwänden auf die Probe reflektiert. Da auch eine überarbeitete Blendenkonstruktion mit wesentlich größerem Durchmesser (10 cm) und geringerem Abstand zur Probe (ca. 2 cm) die Targetatome nicht am Auftreffen auf die Probe hinderte, wurde ein neuer Ansatz erprobt. Dabei befindet sich die Probengabel auf der Transferstange innerhalb des Transferrohres zur benachbarten XPS Analysekammer etwa 80 cm von der Beschichtungsposition entfernt. Innerhalb dieser schmalen Röhre von ca. 35 mm Durchmesser konnten keine gesputterten Targetatome (auf der Probe) nachgewiesen werden.

³Der Generator wird in Leistungsregelung betrieben.

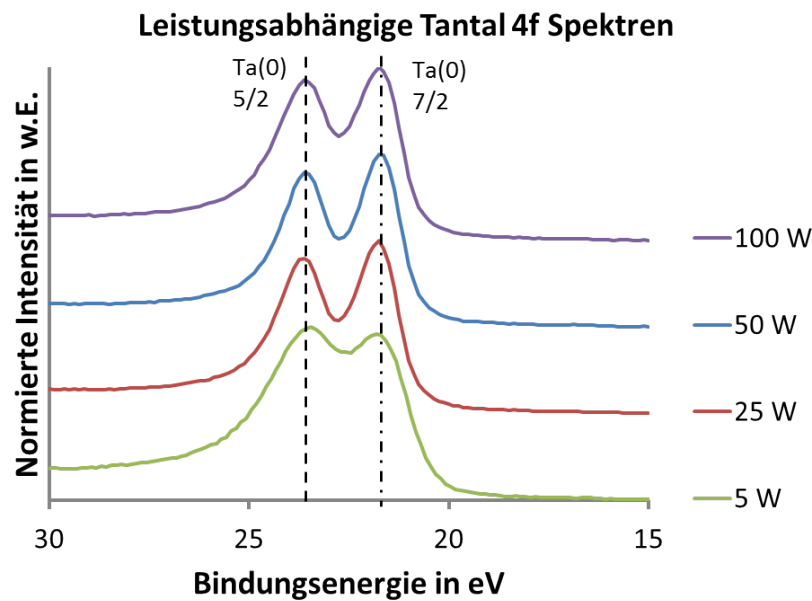


Abbildung 5.2.: Leistungsabhängigkeit der Tantal Spektren bei 1 Pa für 300 s

Nachteilig an dieser Methode ist der Zeitaufwand (bis zu max. 2 s) beim Einfahren der Transferstange in die Beschichtungskammer zur Endposition, da währenddessen schon einige Targetatome die Probenoberfläche erreichen. Dementsprechend sind die folgenden Beschichtungszeiten insbesondere für kurze Zeiten fehlerbehaftet.

5.2. SCHICHTWACHSTUM VON TANTAL UND TITAN

Die Beschichtung wurde mit Argon als Sputtergas in einem Bereich von 5 W bis 100 W durchgeführt. Eine höhere Leistung würde zum einen die Targetkühlung überlasten und zum anderen zu sehr kurzen Beschichtungszeiten führen. Diese wären jedoch bei einer angestrebten maximalen Schichtdicke von 5 nm kaum umsetzbar.⁴

Geringe Leistungen führen zwar zu einer (gewollt) niedrigeren Beschichtungsrate, bedingen jedoch bei hochreaktiven Materialien wie Ta und Ti bereits eine Oxidation selbiger während des Beschichtungsprozesses aufgrund des Sauerstoffrestanteils in der Vakuumkammer. Dieser wurde mit einem Massenspektrometer bei Basisdruck mit ca. 0,5 % und bei Arbeitsdruck mit ca. 1,3 % bestimmt.⁵ In Abb. 5.2 sind die Ta Spektren bei Leistungen von 5 W bis 100 W dargestellt. Deutlich erkennbar ist bei der geringsten Leistung eine Verbreiterung des Doppelpeaks mit zusätzlichen Suboxiden, siehe Tab. 5.1. Obwohl nur ein geringer Teil des Ta tatsächlich oxidiert ist, befindet sich ein deutlicher Sauerstoffanteil adsorbiert auf der Substratoberfläche [Vog+15]. Daher wurden als Standard-Beschichtungsparameter eine Leistung von 100 W bei einem Druck von 1 Pa gewählt um eine möglichst reine und sauerstofffreie Schicht zu gewährleisten.

Die Abb. 5.3 zeigt die mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Schwingquarz ermittelten Beschichtungsraten von Ta ($0,24 \text{ nm s}^{-1}$) und Ti ($0,11 \text{ nm s}^{-1}$). Die Homogenität der Schichten wird im nächsten Kapitel 5.2.1 diskutiert.

⁴Die Grenze von 5 nm bezieht sich auf die Tiefenauflösung der XPS Analyse.

⁵Die kompletten Anteile sind in Tab. B.2 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 5.1.: Leistungsabhängige Oberflächenstöchiometrie der Tantal Spektren bei 1 Pa für 300 s

Leistung in W	Elementkonzentration in at-%		
	O	Ta (0)	Ta(Suboxid)
5	20,6	76,2	3,1
25	4,2	93,7	2,2
50	1,5	96,4	2,1
100	0,7	98,4	0,9

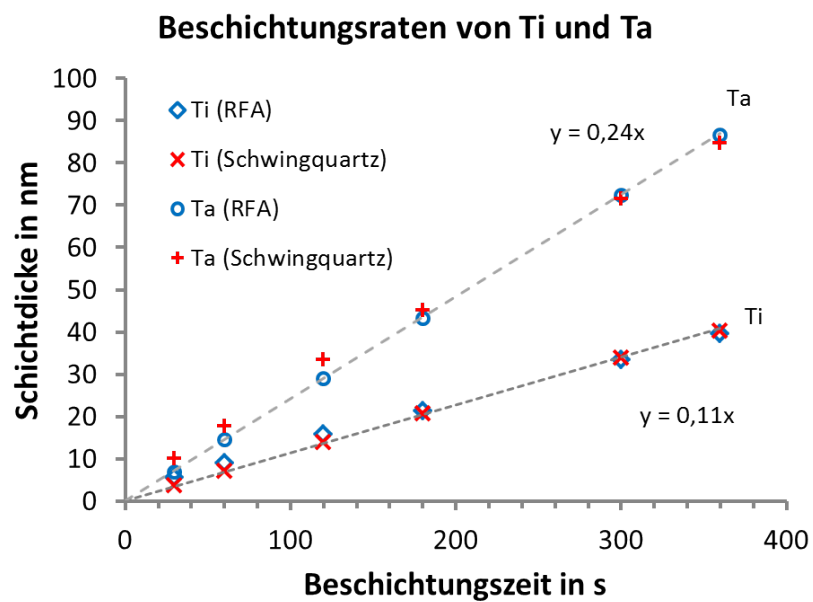


Abbildung 5.3.: Beschichtungsrate von DC-gesputtertem Titan und Tantal (100 W, 1 Pa)

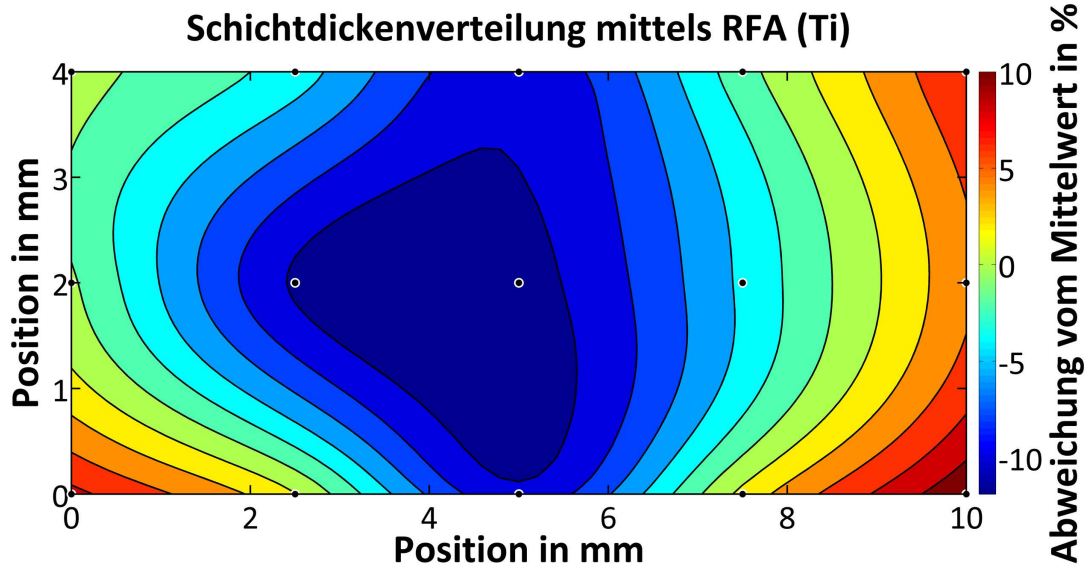


Abbildung 5.4.: Schichtdickenverteilung von gesputtertem Titan (30 s) auf einer Probenoberfläche inkl. prozentualer Abweichung vom Mittelwert

5.2.1. HOMOGENITÄT

Die Homogenität der abgeschiedenen Schichtdicken wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Analyse durchgeführt (RFA). Dazu wurde entlang der Längsachse der Probe (vgl. Abb. 4.1) eine Matrix von 5 mal 3 Messpunkten aufgenommen. Die Abb. 5.4 zeigt diese Messpunkte als schwarze Kreise. Jeder Messpunkt (mit einem Durchmesser von ca. 1 mm) enthält dabei 10 einzelne Messwerte. Über das gesamte Raster ergibt sich ein Schichtdickenmittelwert, von dem die einzelnen Punkte eine prozentuale Abweichung aufweisen. Die Farbskala in Abb. 5.4 verdeutlicht diese Verteilung über das Messraster. Sie wurde durch eine Anpassung mit der „thin-plate spline“ Methode erreicht⁶, welche besonders für dünne Metallschichten eine physikalische Basis darstellt [Boo89]. Es lässt sich deutlich erkennen, dass in der Mitte der Probe die Schichtdicke tendenziell geringer ist als am Rand. Weiterhin deutet sich eine radiale Verteilung der Schichtdicke von der Probenmitte aus an. Eine Zusammenstellung in Abb. 5.5 bestätigt dies auch für verschiedene Beschichtungszeiten sowie für die Beschichtung mit Tantal, siehe B.3. Die jeweils kürzeste Zeit zeigt eine leicht höhere Schwankung in der Schichtdicke im Vergleich zu den längeren Beschichtungszeiten. Dies wird später anhand der Oberflächenrauheit und des Schichtwachstums in Kap. 5.5 diskutiert.

Die Inhomogenität der Schichtdicken kann durch die Einspannung der Probe mittig der Längsachse (Abb. 4.2) und damit einhergehenden Abschattungseffekten für ankommende Teilchen hervorgerufen werden. Im Bereich des XPS-Messflecks (ca. 1 mm Durchmesser) kann demnach die Schichtdicke um einen niedrigen einstelligen Prozentwert variieren. Da die XPS Messungen meist auf der Probenmitte stattfinden, liegt dort eine leicht geringere Schichtdicke vor, als nominell angenommen.

5.2.2. CHEMISCHE STABILITÄT VON TANTAL UND TITAN IM VAKUUM

Um die Stabilität von Ti und Ta Dünnschichten auf den piezoelektrischen Substraten LN und LT zu evaluieren, wurden zunächst dickere Referenzschichten auf gereinigten Siliziumsubstraten analysiert. Dazu wurden je 100 nm des Metalls abgeschieden und ihre Oberflächenstöchiome-

⁶Die TPS Methode wurde mit Matlab umgesetzt, siehe B.1.

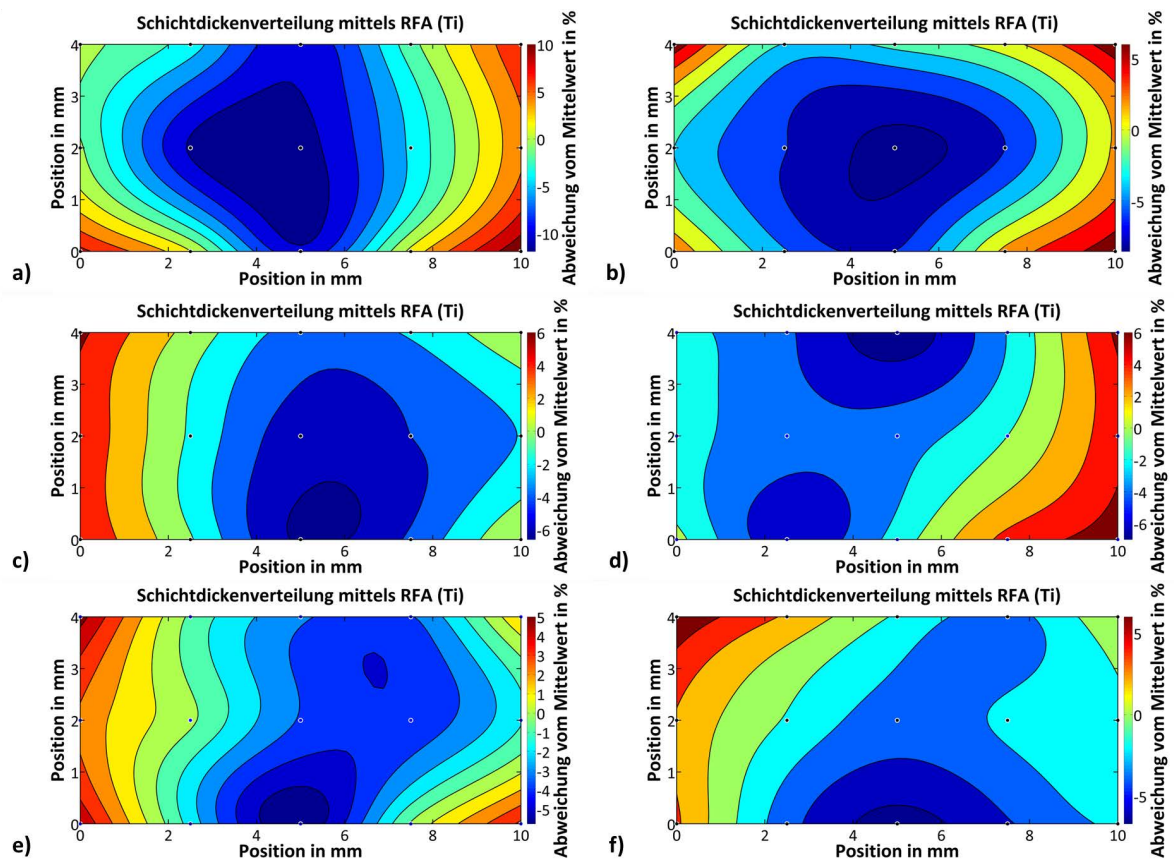


Abbildung 5.5.: Schichtdickenverteilung Titan - prozentuale Abweichung vom Mittelwert bei verschiedenen Beschichtungszeiten a) 30 s b) 60 s c) 120 s d) 180 s e) 300 s f) 360 s

trie über eine Zeitdauer von bis zu 12 h im Vakuum bei einem Druck von kleiner 1×10^{-9} mbar bestimmt. Die Abb. 5.6 zeigt die XPS Spektren für a) Ti und b) Ta nach verschiedenen Zeitintervallen, beginnend direkt nach der Beschichtung. Es zeigt sich, dass sowohl bei Ti als auch bei Ta kaum eine Veränderung im Spektrum stattfindet. Beide liegen in ihren metallischen Zuständen vor. Da sich der chem. Zustand des Metalls trotz Zunahme des O kaum ändert, kann von Adsorption ohne Oxidation ausgegangen werden [Vog+15]. Dabei dissoziiert H_2O bei Raumtemperatur in H^+ und OH^- und lagert sich an der Oberfläche an. Physisorption, basierend auf VAN-DER-WAALS-Kräften, kann nicht bestätigt werden, da diese nur bei geringeren Temperaturen vorkommt und im O1s Spektrum ein H_2O Signal bei 536 eV erkennbar sein müsste.

5.2.3. ADSORPTION

Der Nachweis von Adsorption wird zusätzlich zu den entsprechenden XPS Spektren, die keine chemische Oxidation aufweisen, über den zeitlichen Verlauf von O und Ta bzw. Ti geführt, um ferner eine allgemeine Aussage über die Stabilität dieser Oberflächen im UHV zu gewinnen. Die Abb. 5.7 zeigt in den (farbigen) Linien den Verlauf der im XPS gemessenen Oberflächenkonzentrationen über einen Bereich von mehreren Stunden. Im Vergleich beider Oberflächen fällt die deutlich stärkere Belegung von O auf Ti im Vergleich zu Ta auf. Die gemessene Konzentration von O erreicht nach etwa 12 h ein Maximum von ca. 37 at-%. Adsorption findet auch auf Ta statt, jedoch in wesentlich abgeschwächter Form.

Zur Anpassung der Messwerte wird das Modell von LANGMUIR [Lan32] zur Adsorption von Teilchen an Oberflächen verwendet. In seiner vereinfachten Form im Gleichgewichtszustand (Kap. B.6) (Gl. 5.1) stellt Θ den Bedeckungsgrad der Oberfläche, K_L den Langmuir-Koeffizient in $1/\text{Pa}$ und p den Druck in Pa im umgebenen Medium dar.

$$\Theta = \frac{K_L \cdot p}{1 + K_L \cdot p} \quad (5.1)$$

Wird die thermische Zustandsgleichung idealer Gase näherungsweise auf die im Vakuum vorhandenen Restgase bzw. den O angewandt (Gl. 5.2), so ergibt sich bei konstanter Temperatur T und konstantem Volumen V mit Hilfe der BOLTZMANN-Konstante k_B eine Proportionalität von Druck zur Teilchenzahl N .

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \rightarrow p \sim N \quad (5.2)$$

Da die Gesamtanzahl der Teilchen, welche auf die Oberfläche treffen, durch die mittlere Flächenstoßrate im Vakuum (proportional zu p) und den betrachteten Zeitraum beschrieben werden kann, ist eine Umwandlung von Gl. 5.1 zu Gl. 5.3 möglich [AP06]. Die entsprechende Sättigungskonzentration von O an der Ti Oberfläche im zu erreichenden Gleichgewicht wird durch C_{sat} in % beschrieben.

$$c = \frac{K \cdot C_{\text{sat}} \cdot t}{1 + K \cdot t} + n \quad (5.3)$$

Dabei ist c die O-Konzentration auf der Oberfläche, K der Sortptions-Koeffizient in $1/\text{min}$, n die Anfangskonzentration direkt nach der Beschichtung bzw. nach der ersten Messung und t die Zeit in min. Die Tab. 5.2 fasst die angepassten Parameter zusammen.⁷ Streng genommen gilt Gl. 5.1 nur für den Gleichgewichtszustand zwischen Adsorption und Desorption. Dennoch lässt sich die zeitabhängige Konzentration mit diesem Term näherungsweise beschreiben [Low+04].

Rechnerisch liegt die Sättigungskonzentration für Ti knapp doppelt so hoch als für Ta, wie es sich auch in den Messkurven andeutet. Der Koeffizient ist hingegen annähernd gleich.

⁷Die Anpassung an die Messwerte wurde mit Origin OriginLab®realisiert.

Tabelle 5.2.: Parameter für die Messwertanpassung

	Titan	Tantal
C_{sat}	41,28 at-%	23,32 at-%
K	$2,81 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^{-3}$
n	7	1

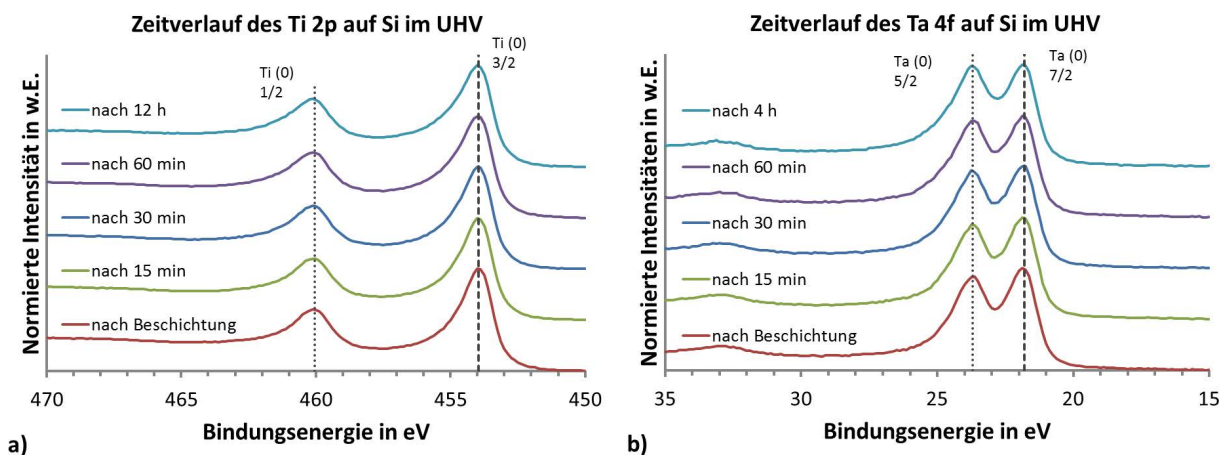


Abbildung 5.6.: XPS Spektren im Zeitverlauf von gesputtertem a) Ti b) Ta auf Si im UHV

Es lässt sich sowohl anhand der XPS Spektren, als auch des Zeitverlaufs in Gl. 5.3 und Abb. 5.7 feststellen, dass in diesen Druck- und Zeitbereich Ta bzw. Ti auf Si weitgehend chemisch stabil sind und der Anteil O maßgeblich durch Adsorption bestimmt wird. Zusätzlich bestätigt sich die enorme Getterwirkung des Ti, selbst im UHV [Jou08].

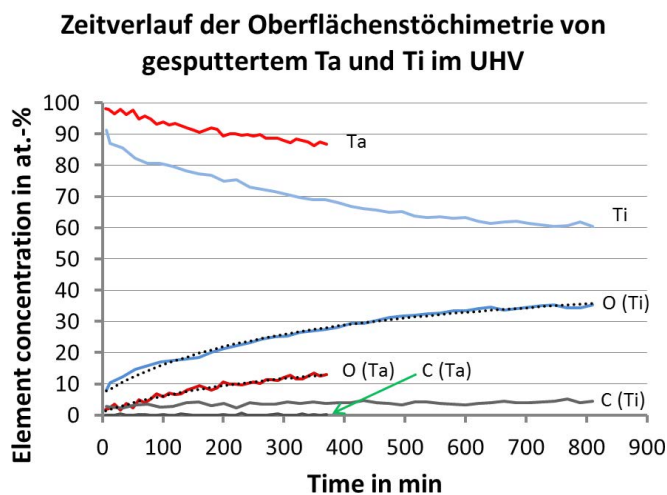


Abbildung 5.7.: Zeitverlauf der Oberflächenstöchiometrie von gesputtertem Ta und Ti im UHV

5.3. GRENZFLÄCHENAUSBILDUNG

Die Grenzfläche zwischen den piezoelektrischen Substraten und den gesputterten Metallschichten wird in diesem Kapitel mit Hilfe von ARXPS untersucht. Als Strategie zur Untersuchung soll folgendes Schema gelten:

Für die Analyse der Grenzflächen der einzelnen Substrat-Schicht-Kombinationen wird zunächst (nach der Plasmareinigung) ihr Aufwachsen anhand einiger Messwerte mit steigenden Beschichtungszeiten untersucht. Die Zeiten, respektive die Schichtdicken, werden so gewählt, dass möglichst eine simultane Detektion von Substrat und Deckschicht erreicht wird und somit der komplette Schichtverbund abgebildet werden kann. Dies entspricht einer maximalen Schichtdicke von ca. 5 nm. Aus den allgemeinen Kenntnissen über den Schichtverbund (Substrat und Beschichtungsmaterial) und den gemessenen ARXPS Daten inkl. der einzelnen beobachteten chem. Zustände wird ein *a priori* **Schichtmodell der Grenzfläche** erzeugt, welches für die Anpassung des im Kap. 3.6 aufgeführten Algorithmus⁷ bereitgestellt wird. Anhand eines typischen Schichtaufbaus soll die Analyse detailliert dargestellt, für die anderen Beschichtungszeiten analog durchgeführt und überprüft werden. Daraus wird ein **Parameterverlauf**⁸ des physikalisch plausiblen Schichtmodells⁹ bzw. die Grenzflächenausbildung über verschiedene Zeiten und Schichtdicken realisiert. Um eine Aussage der jeweiligen Substrat-Schicht-Kombination über ihre Eignung als Barrierschicht treffen zu können, wird sowohl ihre zeitliche als auch ihre thermische Stabilität untersucht. Im ersten Fall werden die Grenzflächen in einem Abstand von bis zu mehreren Stunden (im UHV) erneut mit ARXPS auf mögliche Veränderungen hin analysiert. Für den zweiten Fall stehen eine Heizplatte und ein Elektronenemissionsheizer für die ebenfalls im UHV stattfindende Temperaturbehandlung bis zu 600 °C zur Verfügung, nach derer mittels ARXPS ebenfalls mögliche Veränderungen detektiert werden können. Als charakteristisches Merkmal für die thermische Stabilität der Grenzfläche wird dabei die **Grenztemperatur** definiert, bis zu der keine chem. Veränderungen auftreten.

Ein Vergleich der einzelnen Substrat-Schicht-Kombinationen hinsichtlich des Schichtwachstums und ihrer Barriereigenschaften wird in Kap. 5.5 diskutiert und die Ergebnisse zusammengefasst.

5.3.1. TANTAL AUF LITHIUMNIOBAT

Dieser Abschnitt behandelt die Ta Beschichtung auf LN. Zur Bestimmung der Grenzflächen zeigt die Abb. 5.8 ARXPS Daten inkl. ihrer Modellanpassung nach verschiedenen Beschichtungszeiten. Neben einem deutlichen O Anteil, sind auch Li, Ta und Nb aufgeführt. Die Konzentration aller Elemente außer Ta verringert sich zur Oberfläche hin, bei Nb und besonders bei Li bishin zu Detektionsgrenze.¹⁰ Für die Metalle Ta und Nb wurden mittels Peakfit auch unterschiedliche chem. Zustände berücksichtigt (vgl. Kap. 4.4.2). So werden das metallische Ta(0) und seine vorkommenden Oxide Ta(II-IV), beim Nb die chem. Bindung im Substrat Nb(V) und seine Suboxide Nb(II-IV) unterschieden. Ab einer Beschichtungsdauer von 5 s lassen sich die einzelnen chemischen Zustände des Nb im XPS Spektrum jedoch nicht mehr hinreichend genau quantifizieren.

Der Ablauf der Modellbildung für die ARXPS Rechnungen mit den Start- und Randbedingungen aus Kap. 3.6.4 wird in diesem Abschnitt ausführlich dargelegt und für die nachfolgenden Beschichtungen analog durchgeführt, jedoch kompakter dargestellt.

Die Substratstöchiometrie für LN wird aus den Voruntersuchungen zu Substratreinigung als bekannt angenommen (Kap. 4.1). Im nächsten Schritt werden die winkelabhängige Gesamtstö-

⁸Schichtdicken, Bedeckungsgrad, ggfs. Zusammensetzung

⁹Im Folgenden wird dafür verkürzt der Begriff „Schichtmodellverlauf“ genutzt.

¹⁰Schwankungen bei der Quantifizierung von Li aufgrund geringer Nachweisempfindlichkeit (und SNR) können zu deutlichen Fehlern in der Analyse führen.

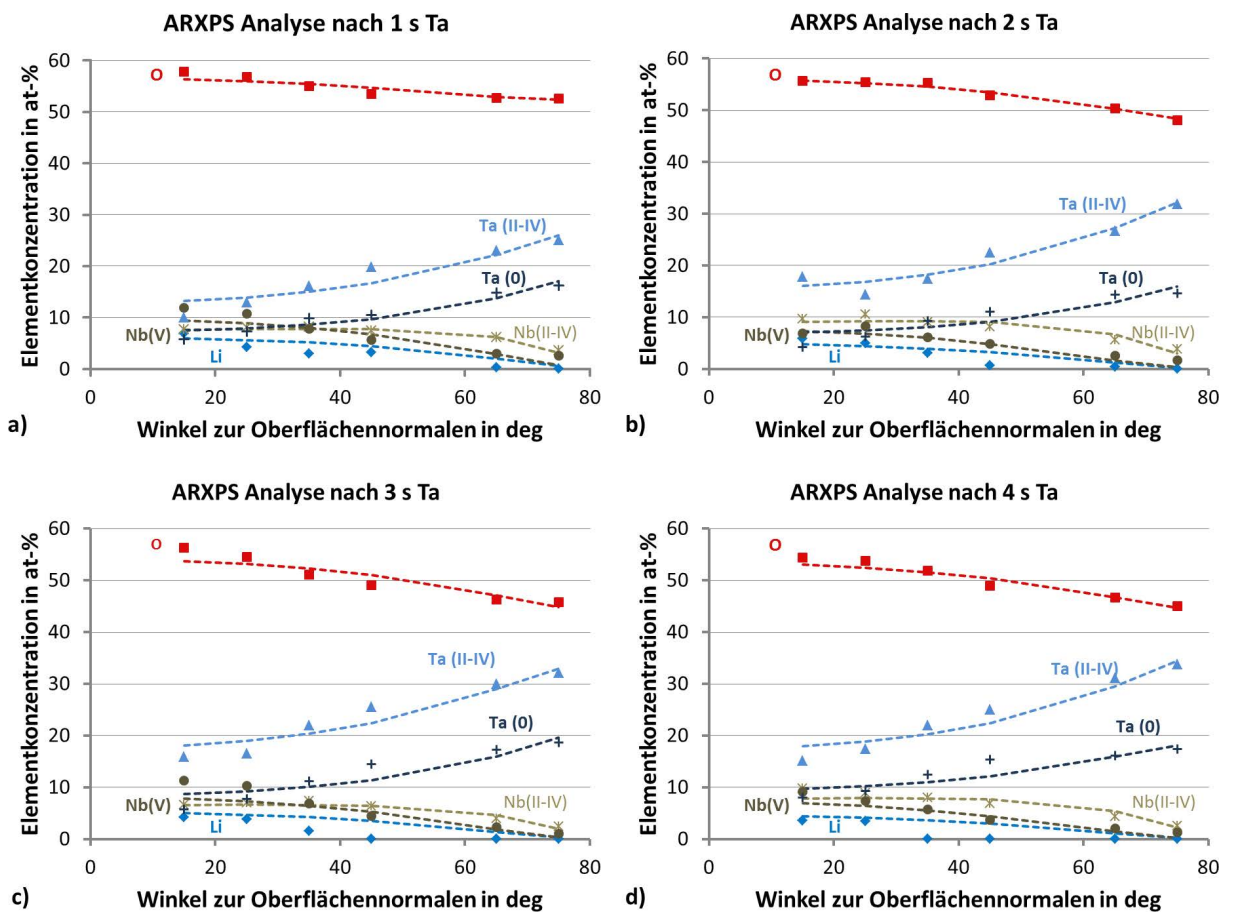


Abbildung 5.8.: ARXPS Analyse nach Ta Beschichtung von a) 1 s b) 2 s c) 3 s d) 4 s auf LN

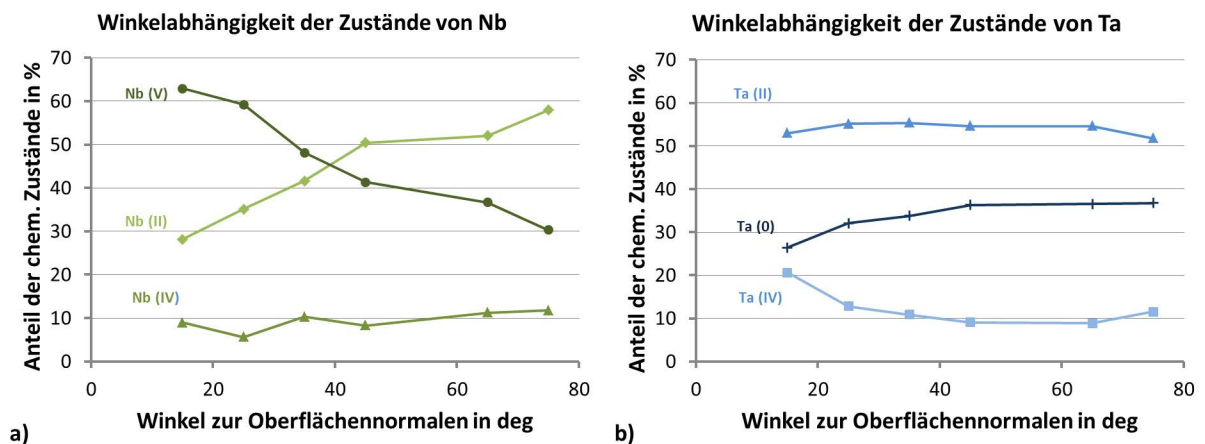


Abbildung 5.9.: Winkelabhängigkeit der chem. Zustände von Ta und Nb nach 3 s Ta auf LN

chiometrie und die Anteile der jeweiligen chemischen Zustände hinzugefügt. Da mit größerem Winkel die Anteile niederwertiger Nb Oxidationszustände zunehmen, vgl. Abb. 5.9a, wird oberhalb des Bulk-Substrats eine Zwischenschicht angenommen, die an O im Vergleich zum LN Substrat verarmt ist. Obwohl sich im Spektrum des Ta neben dem metallischen auch oxidische Zustände finden, ist keine vergleichbar starke Winkelabhängigkeit zu vorhanden, vgl. Abb. 5.9b. Dies deutet zunächst auf eine Ta Mischschicht oberhalb der reduzierten Nb Schicht hin. Da der Sauerstoff für die Ta Oxidation jedoch nicht in ausreichender Menge aus dem Vakuum stammen kann, siehe Kap. 5.2.2, muss das LN Substrat seine Quelle sein. Dies korreliert mit der O Verarmung in der darunter liegenden Schicht.

Da für die hier verwendete Modellrechnung homogene Schichten ohne Konzentrationsgradienten nötig sind, muss das metallische vom oxidischen Tantal getrennt werden. Dementsprechend befindet sich metallisches Ta oberhalb der Ta Oxidschicht. Die geringe Winkelabhängigkeit des Ta deutet darauf hin, dass die obere Schicht nicht komplett geschlossen ist.

Die Anzahl der Schichten im Modell und ihre grundlegende Zusammensetzung werden nun mit weiteren Randbedingungen für die Modellberechnung versehen. So werden in einer Schicht nicht vorkommende Elemente bzw. chemische Zustände zum Anteil Null fixiert.¹¹ Für die Modellberechnung werden nun alle Schichten und Randbedingungen dem Lösungsalgorithmus in Gl. 3.18 zugefügt und damit die noch freien Parameter (Schichtdicken, Bedeckungsgrad, Elementkonzentrationen) für das Schichtmodell angepasst.

Anhand der oben geführten Diskussion lassen sich die ARXPS Daten mit einer dreilagigen Modellschicht auf dem Substrat mit einer metallischen und einer oxidischen Tantalschicht auf dem teilweise reduzierten Substrat beschreiben, siehe Tab. 5.3. Den Sauerstoff für seine Oxidation erhält Tantal vom LN Substrat. Die oberste Schicht bedeckt den Schichtstapel nur zu knapp einem Viertel mit Ta(0).

Der Verlauf der Parameter (Schichtdicke, Bedeckungsgrad) für dieses Schichtmodell bis zu 10 s Beschichtungsdauer („Schichtmodellverlauf“) ist in Abb. 5.10 zu sehen. Bis zu 5 s ist es noch möglich, die Substrat Zwischenschicht im Gesamtmodell aufzulösen; für die folgenden Zeiten ist sie gestrichelt (konstant) dargestellt.¹² Für höhere Zeiten sind nur noch die Ta-basierenden Schichtdicken aufgeführt. Es zeigt sich zunächst ein gleichmäßiges Ansteigen der Schichtdicken bei einem ähnlichen Bedeckungsgrad um 25 %. Der Anteil metallischen Tantals nimmt im weiteren Verlauf zu, ebenso der Bedeckungsgrad. Ab ca. 30 s Beschichtungsdauer (etwa 7 nm) wird im XPS kein oxidisches Ta mehr detektiert. Es wächst nur noch rein metallisches Ta auf.

¹¹Ggfs. kann es nötig sein Elementkonzentrationen größer Null zu fixieren.

¹²Bei den folgenden Analysen wird dies analog gestrichelt dargestellt.

Tabelle 5.3.: ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ta (3 s) auf LN

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%					
		Li	O	Nb(V)	Nb(IV-II)	Ta(0)	Ta(II-IV)
Ta (f=23 %)	0,7	-	-	-	-	100	-
TaO _x	0,9	-	70,7	-	-	-	29,3
Li _x NbO _y	0,4	-	33,5	-	66,5	-	-
Substrat	∞	12,1	66,7	21,2	-	-	-

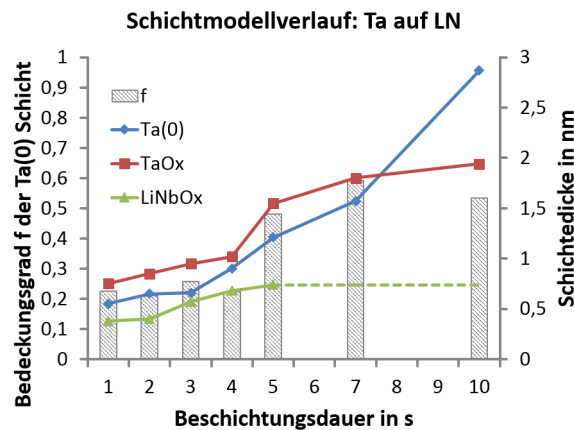


Abbildung 5.10.: Schichtmodellverlauf: Ta auf LN

ZEITSTABILITÄT

Die Stabilität der abgeschiedenen Ta Schichten soll zunächst zeitabhängig untersucht werden. Dazu sind in Abb. 5.11 beispielhaft die XPS Spektren einer Beschichtung von 10 s in verschiedenen Zeitabständen aufgeführt. In dem erfassten Zeitraum im UHV sind keine chem. Veränderungen im Vergleich zur Grenzfläche direkt nach der Beschichtung festzustellen. Die Ta Schichten auf LN sind zeitlich stabil.

TEMPERATURSTABILITÄT

Das Temperaturverhalten der Grenzflächen wird mit der Heizplatte in Abb. 4.6 und des Elektronenemissionsheizer im UHV untersucht. Die beschichtete Probe wird auf der Heizplatte 30 min lang bei 400 °C und mit dem Elektronenemissionsheizer bei ca. 600 °C im UHV geheizt. Die Abb. 5.12 vergleicht die Ta Spektren bei Raumtemperatur (RT) mit denen erwärmter Schichten. Es lässt sich kaum eine Veränderung sowohl in der Lage der Spektren als auch der Winkelabhängigkeit feststellen. Es findet lediglich eine leichte Verbreiterung der Peaks bei höherwertigen Oxiden in Verbindung mit einem geringen Aufkommen von Kohlenstoffkontamination statt.

In den Nb Spektren zeigt sich keine Veränderung, siehe Abb. 5.13. Daher folgt, dass die gesputterten Ta Schichten und die Grenzflächen auf LN in diesem Temperaturbereich (bis zur Grenztemperatur von 600 °C) thermisch stabil sind. Der Kontaminationsanteil (C) auf der Oberfläche steigt sowohl bei der Heizplatte, als auch bei dem Elektronenemissionsheizer, auf bis zu 10 at-% an. Er bleibt deutlich geringer als bei der Temperaturbehandlung von plasmagereinigten LN Substraten (ohne Beschichtung), siehe Abb. 4.8.

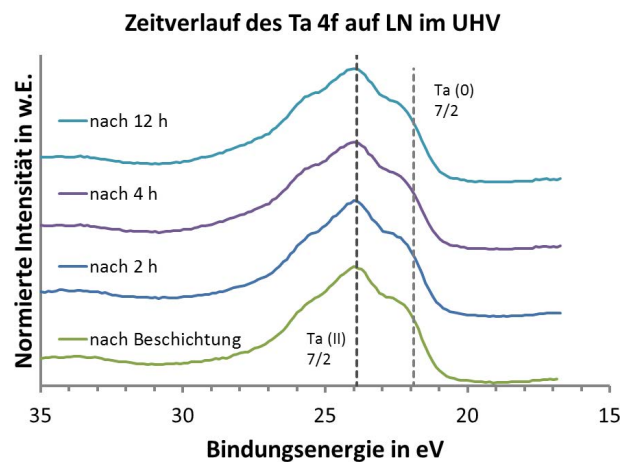


Abbildung 5.11.: Zeitstabilität der Ta Beschichtung von 10 s auf LN im UHV

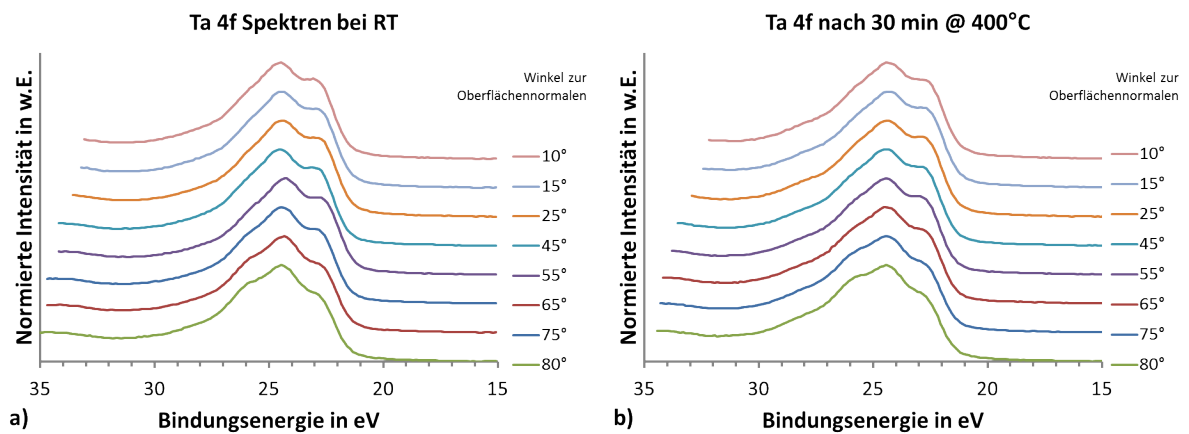


Abbildung 5.12.: Vergleich der Ta Spektren (5 s) bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 400 °C

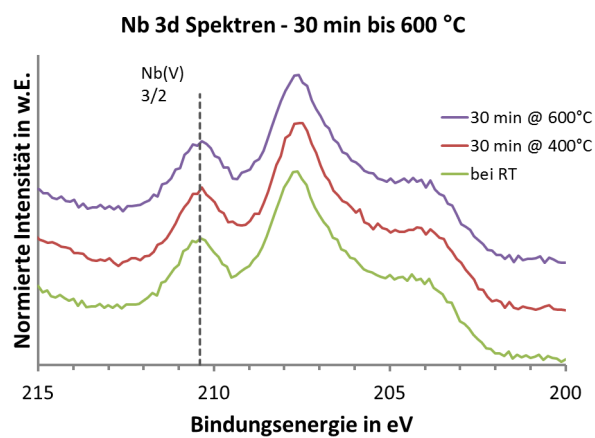


Abbildung 5.13.: Vergleich der Nb3d Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 400 °C und 600 °C

5.3.2. TITAN AUF LITHIUMNIOBAT

In diesem Kapitel wird die Grenzfläche zwischen dem LN Substrat und einer deponierten Ti Schicht untersucht. Die Beschichtung erfolgt dabei mit den gleichen Parametern wie für Ta, jedoch mit veränderten Beschichtungsdauern bedingt durch eine geringere Sputterrate des Ti (Kap. 5.2). Neben der ARXPS Analyse und dem Schichtmodell(-verlauf) werden ebenfalls die zeitliche und thermische Stabilität untersucht. Da speziell bei der zeitlichen Stabilität der Grenzfläche Unterschiede zwischen einzelnen Beschichtungen trotz nominell gleicher Beschichtungsparameter auftreten können, werden nachfolgend zwei separate Fälle betrachtet. Fall A zeigt zunächst eine stabile, Fall B eine zeitlich veränderliche Grenzfläche, welche im späteren Verlauf genauer diskutiert werden, vgl. Abb. 5.16.

FALL A

Die Betrachtung der Grenzfläche folgt dem gleichen Schema, wie in Kap. 5.3 darstellt, die aufgenommen ARXPS Daten und die XPS Spektren bilden ihre Grundlage.

Ähnlich der Grenzfläche von Ta auf LN (Kap. 5.3.1) wird das Nb des Substrats durch die deponierten Ti Atome reduziert. Es bildet sich ein TiO_x Mischoxid mit O aus dem Substrat. Die ARXPS Daten in Abb. 5.14 a) zeigen das entsprechende Anwachsen des Nb Suboxids in Bereichen nahe der Oberfläche. Parallel dazu ist der Anteil metallischen Ti(0) an der Schichtoberfläche größer als in tiefer liegenden Bereichen 5.14 b), sodass sich ein Schichtaufbau einer metallischen Ti Schicht, gefolgt von einem TiO_x durch die Reduktion des Substrats ergibt.¹³ Die gestrichelten Linien in Abb. 5.14 c) zeigen die rechnerische Anpassung des in Tab. 5.4 dargestellten Schichtmodells an die ARXPS Daten (Punkte). Die oberste Schicht besteht aus metallischen Ti(0), welche jedoch nur zu ca. zwei Drittel geschlossen ist. Der Schichtmodellverlauf über eine Beschichtungsserie von 2 s bis 30 s ist in Abb. 5.15 dargestellt und zeigt eine ähnliche Tendenz wie für die Beschichtung von Ta auf LN (Abb. 5.10). Der Bedeckungsgrad f nimmt mit steigender Beschichtungsdauer zu, die beiden Ti und TiO_x Schichten wachsen beinah parallel in ihren Schichtdicken. Der reduzierte Substratbereich bleibt hingegen lange unverändert und steigt erst bei 30 s an. An dieser Stelle vermag das Modell (Li_xNbO_y) ungenau sein, da es sich neben Nb3d auf das Li1s Signal beruft, dieses jedoch ein geringes SNR¹⁴ aufweist und stark auf kleinste Messschwankungen reagiert (Kap. 4.1).

Tabelle 5.4.: ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ti (15 s) auf LN - Fall A

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%					
		Li	O	Nb(V)	Nb(sub)	Ti(0)	Ti(sub)
Ti (f=69 %)	1,31	-	-	-	-	100	-
TiO_x	1,68	-	77,4	-	-	-	22,6
Li_xNbO_y	0,25	0	30,1	-	69,9	-	-
Substrat	∞	12,1	66,7	23,2	-	-	-

FALL B

Trotz nominell nahezu gleicher Beschichtungsparameter kann es auf zwei gleichen Substraten zu einer zeitlich unterschiedlichen Ausbildung der Grenzfläche kommen. Dies zeigt die Abb. 5.16 in einem Vergleich der Ti2p Spektren nach einer Beschichtungsdauer von 15 s. In Fall A (links) liegt

¹³Erkennbar an der geringen Verschiebung des Ti Peaks

¹⁴Signal-to-Noise-Ratio: Signal-Rausch-Verhältnis

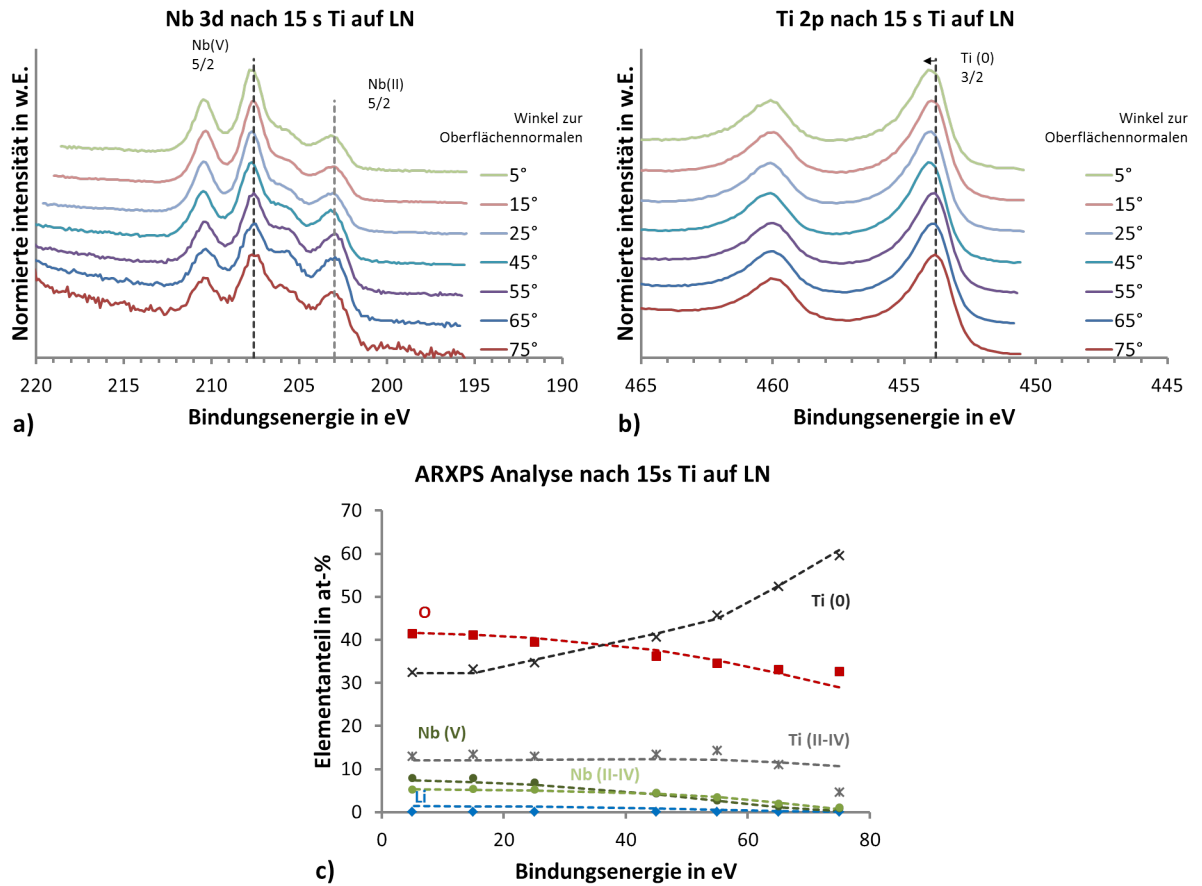


Abbildung 5.14.: Vergleich der ARXPS Spektren (Fall A) von a) Nb3d und b) Ti2p, sowie der zugehörigen ARXPS Analyse von 15s Ti Beschichtung auf LN

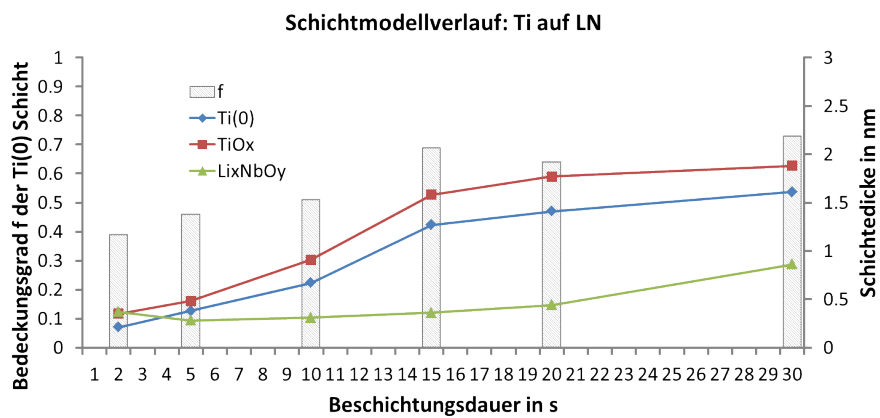


Abbildung 5.15.: Schichtmodellverlauf Fall A: Ti auf LN

das Ti in hohem Maße im metallischen Zustand vor und bleibt über einen längeren Zeitraum trotz geringfügiger Oxidation weitgehend stabil. Im Fall B (rechts) ergibt sich jedoch eine Veränderung der chem. Zustände des Ti zu einer schnelleren und deutlichen Oxidation¹⁵ bis hin zu höherwertigen Mischoxiden.¹⁶ Da dies bereits innerhalb der minimalen sinnvollen Messdauer des ARXPS von etwa 2 h liegt, ist eine qualitative Aussage des Schichtaufbaus schwierig, eine quantitative Analyse gar unmöglich. Beide Fälle A und B erreichen im betrachteten Zeitraum von bis zu 24 h verschiedene chem. Endzustände der Ti Bindungen.

Um dennoch eine qualitative Aussage über den Schichtaufbau im Fall B treffen zu können, stellt Abb. 5.17 den winkelaufgelösten XPS Verlauf der einzelnen Elemente¹⁷ von O1s, Ti2p, Nb3d und Li1s nach a) 2 h und b) 24 h dar. Nach der ersten Messung zeigt sich ein erwartbarer Verlauf von ansteigendem Ti und gleichzeitigem Verringern von Nb zur Oberfläche hin. Der O bleibt über den gesamten Winkelverlauf beinahe konstant und deutet durch gleiche Konzentration wie Ti an der Oberfläche auf die Bildung eines TiO hin. Dies ändert sich über einen dargestellten Zeitraum von 24 h nach der Beschichtung, Abb. 5.17 b). Es ist ein beinahe paralleler, jedoch um etwa 25 at-% versetzter Verlauf von O und Ti zu erkennen, was auf ein TiO₂ hinweist. Der Anteil des Nb hat sich leicht verringert, wobei sein grundsätzlicher Verlauf im Vergleich zu Abb. 5.17 a) gleich bleibt. Dies bestätigt sich auch in den XPS Spektren des Nb, die keine zeitliche Veränderung aufweisen. Ein Unterschied liegt jedoch im Spektrum des Li, welches nach 24 h detektierbar ist.

Die Ursache dafür kann ein Diffundieren des Li hin zur Oberfläche aufgrund seiner hohen Mobilität [SG03], oder eine Verringerung der Gesamtschichtdicke auf der LN Oberfläche sein. Andernfalls würde sich das Li außerhalb der Detektionstiefe des XPS mit ca. 5 nm befinden. Da eine Diffusion von Ti in LN bereits standardmäßig für die Herstellung von optischen Lichtwellenleitern Anwendung findet [Atu+05a] [Fie+14] [Kal+03]¹⁸, wird auch in diesem Fall eine Interdiffusion von Ti in LN unter der Bildung von TiO_x und einer Ti-Nb-Li Mischschicht angenommen, vgl. Kap. 5.5.

URSACHEN FÜR FALL A UND FALL B

Es können verschiedene Auslöser für das Auftreten der unterschiedlichen Fälle A und B in Betracht gezogen bzw. ausgeschlossen werden. Die Vorbehandlungsprozedur ist bei beiden Fällen nominell gleich und bringt nahezu keine Unterschiede zu Tage, vgl. Kap. 4.6. Der Basis- und Arbeitsdruck bei der Beschichtung, sowie die Restgaszusammensetzung ist ebenfalls vergleichbar. Die elektrischen Beschichtungsparameter sind in beiden Fällen identisch, Kap. 5.2.¹⁹ Obwohl die einstellbaren Prozessparameter in beiden Fällen nominell gleich sind, kann eine unterschiedliche Mikrostruktur der Oberflächen (z.B: Textur und Körngröße) nach der Vorbehandlung bzw. Beschichtung nicht ausgeschlossen werden.

Die Proben sind zwar elementar identisch und stammen vom selben Hersteller, jedoch von unterschiedlichen Wafern. Möglicherweise besitzen diese intrinsische Unterschiede, die ein verändertes Schichtwachstum bedingen. Auf Nachfrage beim Hersteller konnten allerdings weder Unterschiede in der Waferprozessierung, noch während der Lagerung benannt werden. Lediglich die Lagerdauer im eigenen Labor unterscheidet sich um etwa drei Monate (in einer Waferbox). Eine weitere direkte Reproduktion der Ergebnisse für Fall B an dem ursprünglichen Wafer ist nicht möglich, da der entsprechende Wafer bereits verbraucht war. Stichproben von zwei weiteren Wafern bestätigten tendenziell den Fall A.

¹⁵Ein kompletter Peakfit mit verschiedenen TiO_x Zuständen ist in Abb. B.5 aufgeführt.

¹⁶Es entfallen etwa zwei Drittel der untersuchten Beschichtungen auf Fall A, ein Drittel auf Fall B.

¹⁷Einzelne chem. Zustände werden nicht differenziert dargestellt.

¹⁸Dies geschieht industriell bei Temperaturen bis zu 1000 °C

¹⁹Da sämtliche Beschichtungsparameter gleich sind, wird auch die Temperatur gleich angenommen.

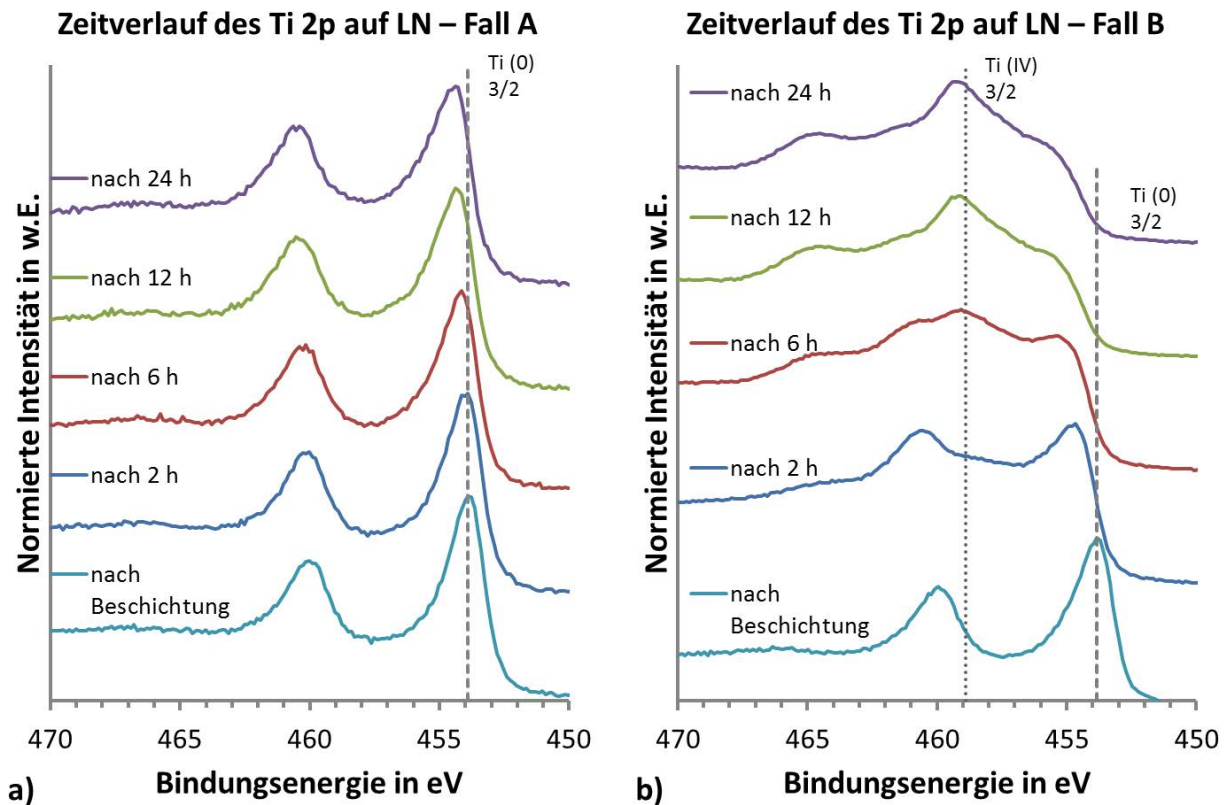


Abbildung 5.16.: Vergleich unterschiedlicher Zeitverläufe bei nominell gleichen Beschichtungsparametern 15 s a) stabil b) instabil

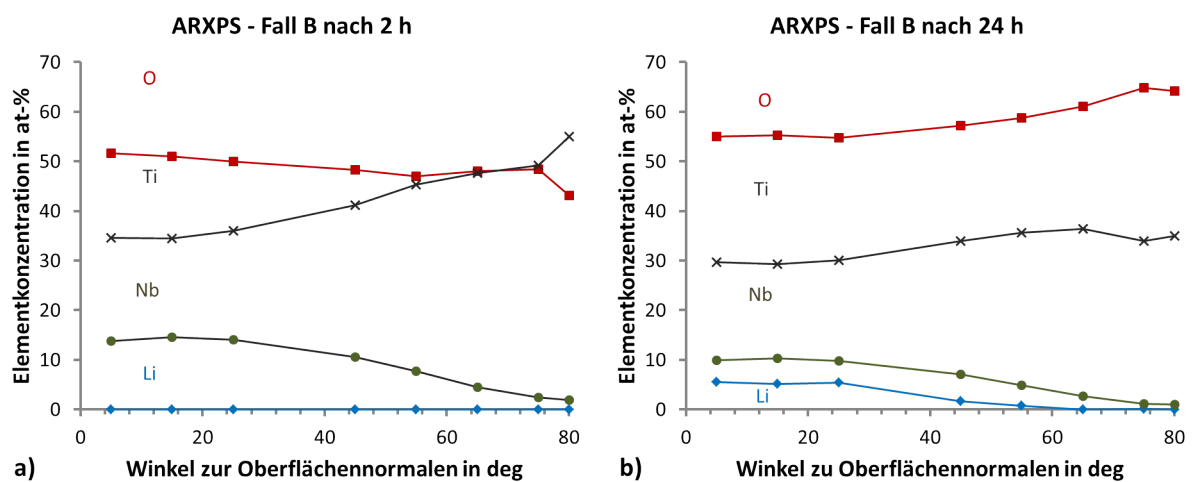


Abbildung 5.17.: ARXPS Verlauf einer Ti Beschichtung (15 s, Fall B) auf LN nach a) 2 h , b) 24 h

Einen weiteren zusätzlichen Einfluss kann die Einspannung der Probe in den Probenträger haben, Abb. 4.1. Wird die Probe durch die Schraubenfixierung stark mechanisch verspannt (ohne dabei zu bersten), so kann sich aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaft des LN eine elektrische Spannung (bzw. Ladungsverschiebung) an der Oberfläche ausbilden, die das Schichtwachstum zu beeinflussen vermag [SS10] [Yun+07] [SGS10] oder gar eine Oxidation, respektive eine Diffusion von Ti in das Substrat begünstigen kann [Atu+05b] [Atu+05a]. Eine zur Kontrolle bewusst eingesetzte starke Einspannung (durch Anziehen der Schrauben in Abb. 4.2) vor und während der Beschichtung erbrachte jedoch keine Begünstigung von Fall B.²⁰

Der Fall B wird somit mangels weiterer Reproduzierbarkeit und denen im vorliegenden Rahmen nicht bestimmbarer Ursachen nicht weiter verfolgt. Die Analyse des Temperaturverhaltens fokussiert erfolgt daher nur für Fall A.

TEMPERATURSTABILITÄT

Da sich der Temperatureinfluss auf die Schichtzusammensetzung im Fall B mit dem zeitlichen Einfluss überschneiden und somit eine Analyse verhindern kann, beschränkt sich die Untersuchung der Temperaturstabilität auf Beschichtungen des Fall A. Dazu zeigt Abb. 5.18 den Verlauf der XPS Spektren von a) Nb3d und b) Ti2p bei einer Erwärmung von 30 min bis zu 400 °C. Bis 300 °C zeigen beide Spektren kaum eine Veränderung zu jenen bei Raumtemperatur (RT), die Schicht bleibt stabil. Ab 400 °C verändern sie sich jedoch deutlich. So zeigt das Nb eine starke Ausprägung eines Suboxids, gleichermaßen steigt der Anteil oxidischen Ti zu einer Mischoxidverbindung. Der O dafür stammt zum einen aus dem Substrat (erkennbar an der Nb Reduktion), zum anderen aus dem Restgasanteil im UHV (Tab. B.2) [Jou08]. Die Grenzfläche ist somit nur bis zur Grenztemperatur von 300 °C stabil.

5.3.3. TANTAL AUF LITHIUMTANTALAT

Das Besondere an der Grenzfläche von Ta und LT ist die Wechselwirkung der deponierten Ta Schicht mit einem bereits im Substrat vorhanden Element. Daraus resultiert jedoch auch eine geringere Aussagekraft der XPS Spektren, da eine Unterscheidung zwischen Substrat-Ta und Schicht-Ta nur indirekt über die Oxidationszustände möglich ist. Es wird angenommen, dass diese Grenzfläche aufgrund potenziell geringerer Wechselwirkungen homogener ausfällt als bei den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Kombinationen.

Die Beschichtung von Ta auf LT erfolgt analog der Beschichtungsparameter wie für das LN Substrat. Beispielhaft für die Ausbildung der Grenzfläche zeigt Abb. 5.19 a) die winkelaufgelösten Ta4f Spektren und b) die ARXPS Daten inkl. der Modellanpassung.²¹ Tief unter der Oberfläche bei einem Winkel von 15° ist das Ta(V) des Substrats erkennbar, näher zur Oberfläche hin nimmt der metallische Anteil des aufgesputterten metallischen Ta(0) zu, entsprechend nimmt der Anteil des O ab. Dies zeigt sich ebenfalls in den ARXPS Daten in Abb. 5.19 b). Darauf basierend ergibt das Schichtmodell in Tab. 5.5 eine Reduktion des Substrat-Ta durch die auftreffenden Ta Atome, welche eine Suboxidschicht mit dem O aus dem Substrat heraus (ähnlich zur Beschichtung von Ta auf LN) bilden.

Die oberste Schicht besteht aus metallischem Ta(0), ist jedoch nur zur Hälfte geschlossen. Im Unterschied zur Ta Beschichtung auf LN ist der reduzierte Substratbereich deutlich stärker ausgedehnt, die Grenzfläche damit homogener. Im Schichtmodellverlauf in Abb. 5.20 a) ist ein stetiges Aufwachsen von Ta auf der Oberfläche, sowie die Bildung der TaO_x Zwischenschicht erkennbar. Eine weitere, genaue Auflösung des reduzierten Substratbereichs (Li_xTaO_y) ist jedoch nicht möglich.

²⁰Eine Lockerung der Standardeinspannung führt beim Kippen des Probenträgers zum Herausfallen der Probe.

²¹Das Ta(sub) fasst die Ta-Suboxide, bestehend aus Ta(IV) und Ta(II), zusammen (Abb. 4.16).

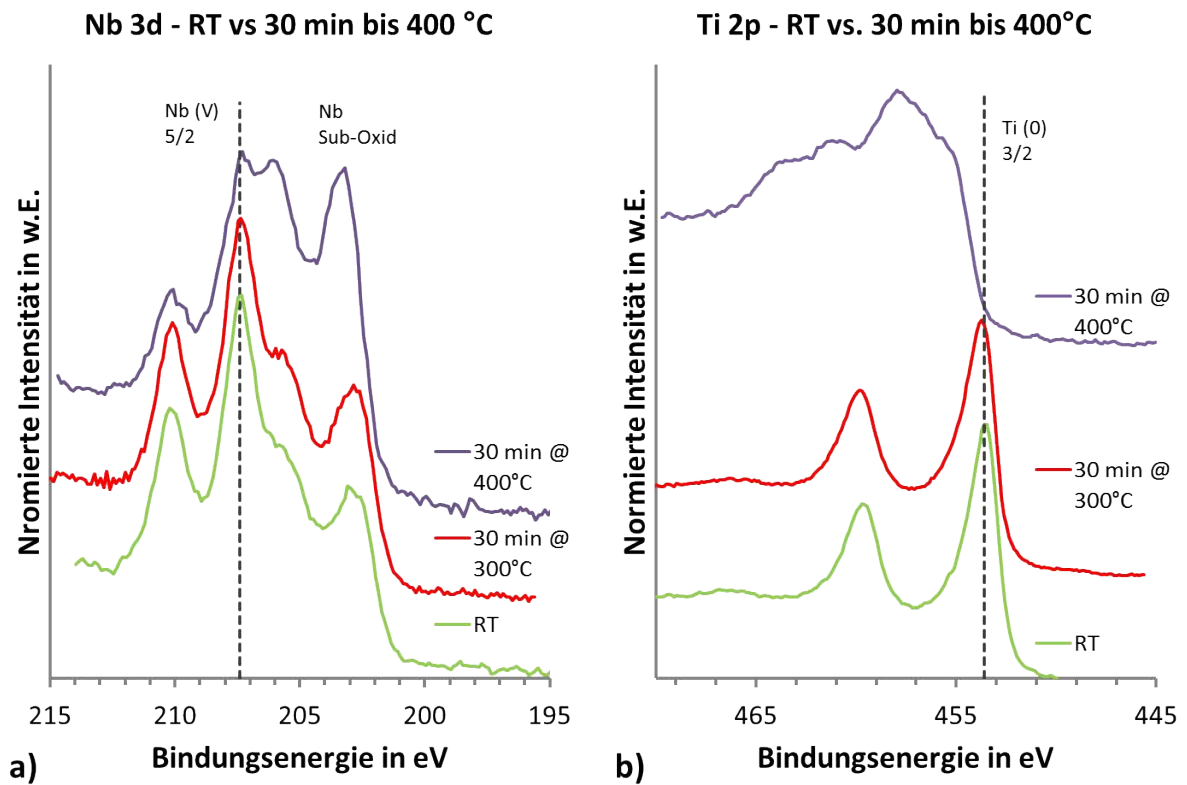


Abbildung 5.18.: Vergleich der a) Nb 3d und b) Ti 2p Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 300 °C und 400 °C (15 s Beschichtung)

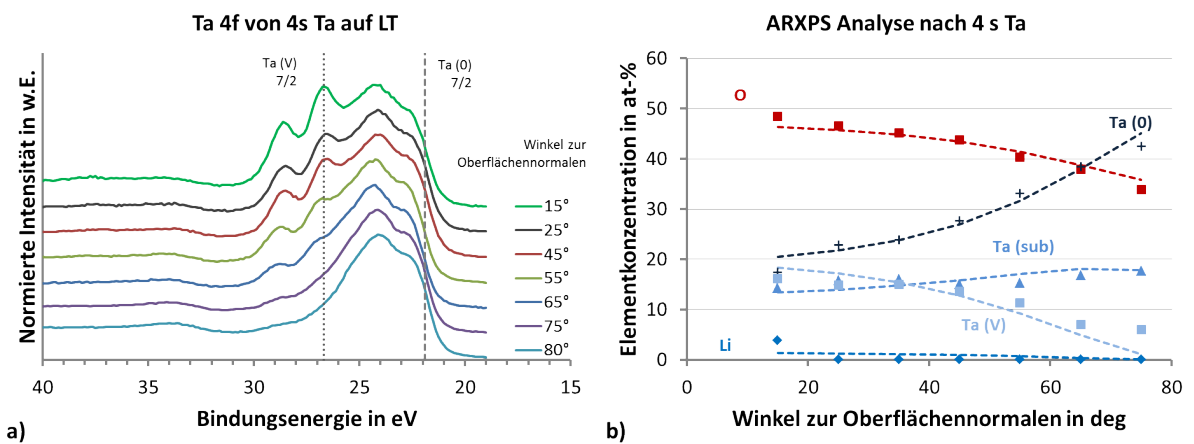


Abbildung 5.19.: 4 s Ta Beschichtung auf LT a) Ta4f Spektren b) ARXPS Analyse

Tabelle 5.5.: ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ta (4 s) auf LT

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%				
		Li	O	Ta(0)	Ta(sub)	Ta(V)
Ta (f=47 %)	0,8	-	-	100	-	-
TaO _x	1,3	-	76,9	-	23,1	-
Li _x TaO _y	36,8	7,4	69,4	-	-	23,2
Substrat	∞	11,4	66,2	-	-	22,4

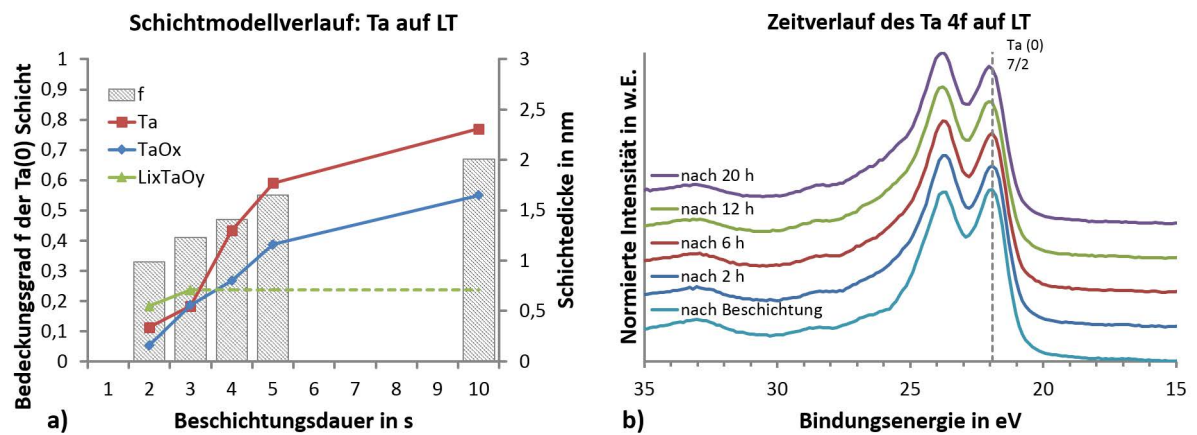


Abbildung 5.20.: a) Schichtmodellverlauf: Ta auf LN b) Zeitverlauf des Ta4f Spektrums nach einer Beschichtung von 10 s

ZEITSTABILITÄT

Den typischen Zeitverlauf einer Ta Beschichtung (10 s) zeigt Abb. 5.20 b). Es findet lediglich eine geringe Oxidation des Ta im UHV über einen Zeitraum von mehreren Stunden (bis zu 20 h) statt, erkennbar an der leichten Verschiebung und einer Verbreiterung der Ta4f Peaks. Aufgrund der Besonderheit dieser Substrat-Schicht-Kombination und ihrer potenziell geringen Aussagekraft wurde keine Temperaturuntersuchung durchgeführt.

5.3.4. TITAN AUF LITHIUMTANTALAT

Zur Vervollständigung der gesputterten Metallschichten beleuchtet dieser Abschnitt die Grenzfläche zwischen Ti und LT. Die Beschichtung erfolgt analog der Parameter aus Kap. 5.3.2. Dafür werden zunächst wieder die ARXPS Daten und der Verlauf einzelner Elemente evaluiert. Die starke Winkelabhängigkeit des Ta in Abb. 5.21 a) und die ARXPS Analyse b) deuten auf eine aktive Grenzfläche ähnlich der anderen Metall-Substratkombinationen (Ti-LN nur mit Einschränkungen) hin. Das Schichtmodell in Tab. 5.6 enthält eine reduzierte Substratschicht, gefolgt von einer oxidierten Metallschicht. Als oberste Schicht liegt reines Ti(0), welches nur zu einem gewissen Anteil geschlossen ist.

Der Verlauf des Schichtmodells über verschiedene Beschichtungsdauern ähnelt denen vorheriger Metall-Substrat-Verbunden. Es zeigt sich in Abb. 5.22 zunächst eine nicht-geschlossene metallische Deckschicht, gefolgt von einer TiO_x Zwischenschicht, wobei der O für die Oxidation wiederum vom Substrat her stammt. Die beiden oberen Schichten wachsen beinahe parallel in ihren Dicken auf, der Bedeckungsgrad nimmt zu. Die reduzierte Substratschicht lässt sich bei höheren Schichtdicken jedoch nur bedingt auflösen und ist infolge dessen teilweise gestrichelt gezeichnet.

ZEITSTABILITÄT

Sowohl die Ta Spektren in Abb. 5.23 a) als auch die Ti Spekten b) zeigen eine stabile Grenzfläche ohne nennenswerte chem. Veränderungen über einen Zeitraum von 20 h im UHV.

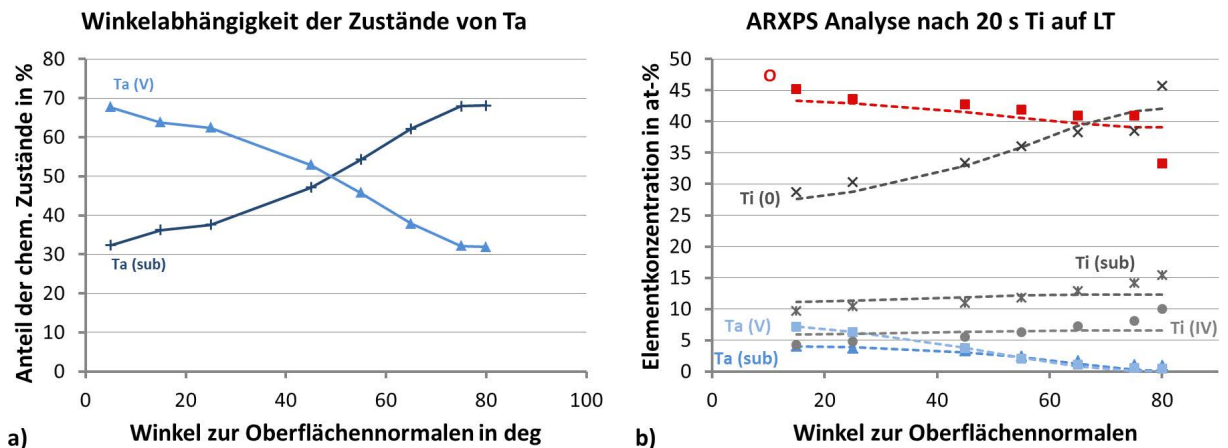


Abbildung 5.21.: Ti Beschichtung (20 s) auf LT a) Winkelabhängigkeit der chem. Zustände von Ta b) ARXPS Analyse

Tabelle 5.6.: ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ti (20 s) auf LT

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%						
		Li	O	Ti(0)	Ti(sub)	Ti(IV)	Ta(sub)	Ta(V)
Ti (f=49 %)	1,9	-	-	100	-	-	-	-
TiO _x	2,4	-	69,4	-	19,9	10,7	-	-
Li _x TaO _y	0,7	0	64,3	-	-	-	35,7	-
Substrat	∞	11,4	66,2	-	-	-	-	22,4

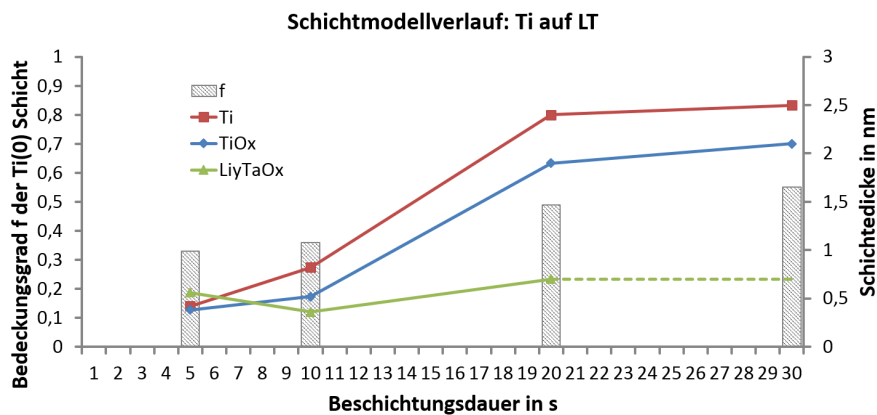


Abbildung 5.22.: Schichtmodellverlauf: Ti auf LN

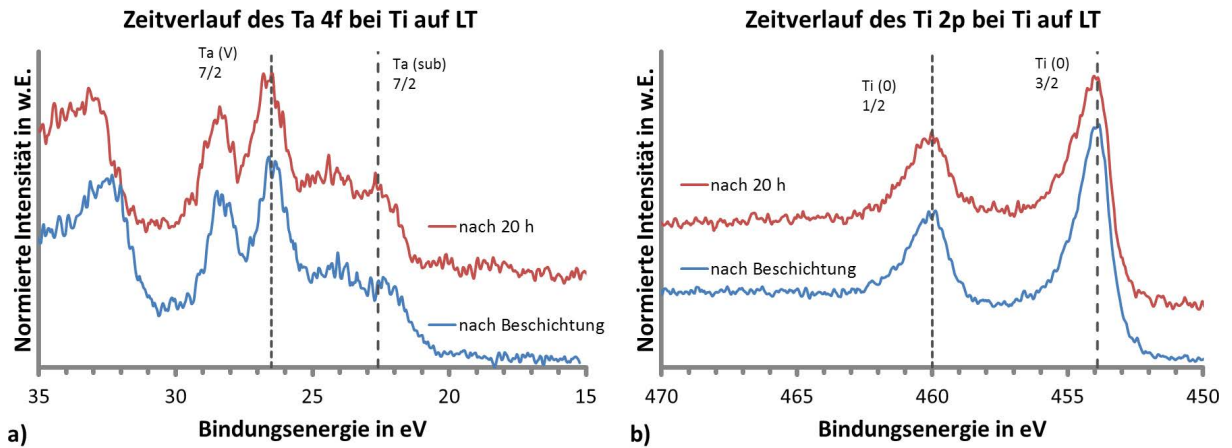


Abbildung 5.23.: Zeitstabilität der Ti Beschichtung von 20 s auf LT im UHV von a) Ta4f b) Ti2p

TEMPERATURSTABILITÄT

Die Erwärmung der Ti Beschichtung auf einem LT Substrat führt bis zu einer Temperatur von 300 °C für 30 min zu keiner Veränderung, eine Erhöhung auf 400 °C zeigt jedoch einen Wandel der Bindungen beider Metalle, Abb. 5.24. Die deutlichste Veränderung zeigt sich beim Ti: Das metallische Ti(0) verschwindet komplett und oxidiert zu verschiedenen höherwertigen Ti(II-IV). Dabei nimmt es den O vom Substrat, da parallel ein deutlicher Anstieg des Ta Suboxids zu verzeichnen ist. Zusätzlich bildet sich zur normalen Kohlenstoffkontamination bei Erwärmung noch ein kleiner Anteil TiC_x .

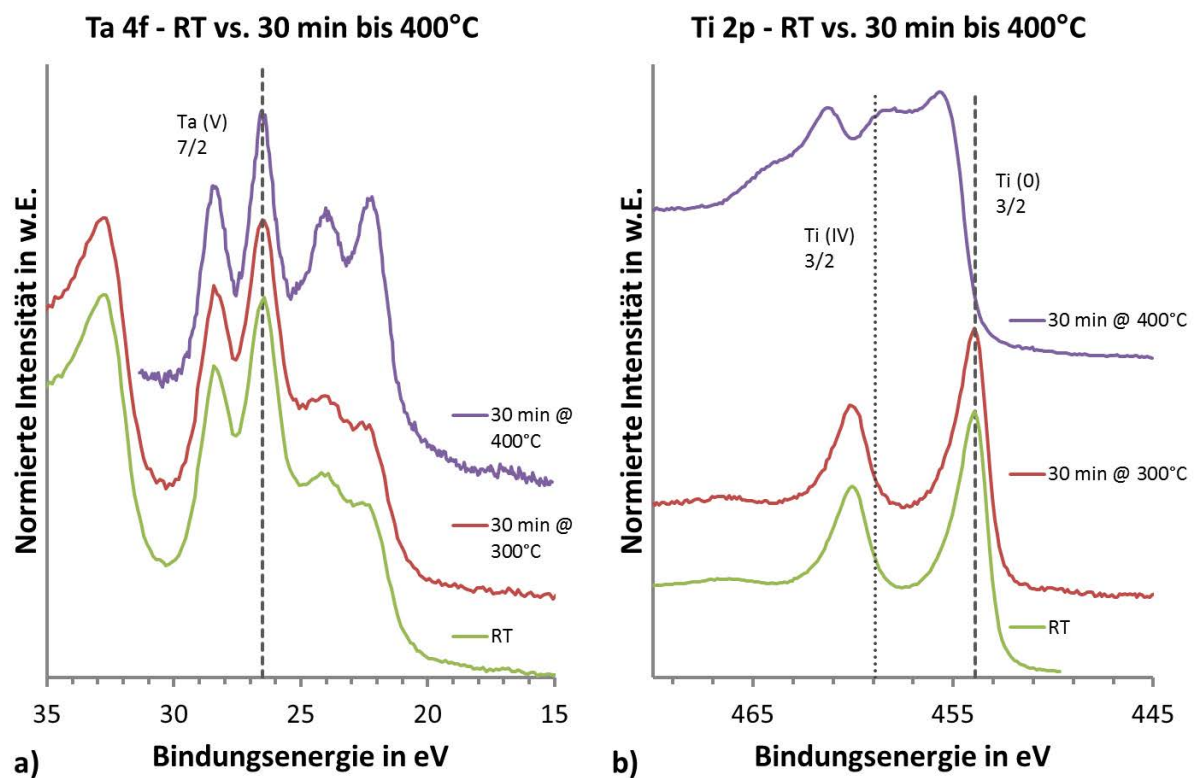


Abbildung 5.24.: Vergleich der a) Ta4f und b) Ti2p Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 300 °C und 400 °C

5.4. SCHICHTWACHSTUM VON TANTALNITRID UND TITANNITRID

In diesem Kapitel wird das Wachstum und die zeitliche sowie thermische Stabilität von TaN und TiN Schichten auf Lithiumniobat untersucht. Der Versuchsablauf erfolgt analog dem Schema aus Kap. 5.3.

Zusätzlich wird vorher eine Stöchiometriebestimmung der deponierten Nitridschichten auf Siliziumproben durchgeführt. In einer (nominell) *stöchiometrischen* Schicht liegt dabei das Ta bzw. Ti in einem Atomverhältnis von 1 zum N vor. Ist das Verhältnis ungleich 1, ist die Elementzusammensetzung *nicht-stöchiometrisch*.²²

GRUNDLAGEN DES REAKTIVEN SPUTTERNS

Das reaktive Sputtern unterscheidet sich vom herkömmlichen Sputtern durch die Zugabe eines oder mehrerer Reaktivgase (in diesem Fall N₂) zum Ar. Es wird dabei im Entladungsraum durch Ionisation chem. aktiviert, sodass verschiedene Reaktionen mit den Metallatomen stattfinden können. Diese Reaktionen laufen zeitlich parallel, jedoch lokal unterschiedlich ab [Cha80].

So finden auf der Targetoberfläche gleichzeitig zwei konkurrierende Prozesse statt: Ein Abtrags- und ein Beschichtungsprozess. Die N Ionen reagieren mit den Metallatomen der Targetoberfläche sodass eine Metall-Nitrid-Schicht aufwächst. Gleichzeitig jedoch können auftreffende Ionen (N und Ar) zur Emission von Targetatomen führen.

Ein weiterer Prozess ist die Reaktion von Reaktivgasteilchen mit kondensierten Metallatomen an der Substratoberfläche, ähnlich dem Prozess an der Targetoberfläche. Wichtig ist dabei, dass diese Reaktionen nicht nur während des Betriebs der Sputterquelle aktiv sind, sondern solange weiterlaufen wie Reaktivgasteilchen auf die Oberfläche treffen.²³

Eine Reaktion von Metallatomen mit N Ionen im Gasraum findet ebenfalls statt, jedoch wird mindestens ein Dreifach-Stoß von Teilchen zur Ableitung der frei werdenden Bindungsenergie benötigt. In einem Druckbereich von 1 Pa ist die mittlere freie Weglänge mit ca. 5 mm zwar gering genug für Mehrfach-Stöße von Teilchen auf dem Weg zwischen Target und Substrat; der Beitrag zum Schichtwachstum auf der Substratoberfläche bleibt jedoch vernachlässigbar [SST90].

Das sich einstellende Gleichgewicht dieser drei Prozesse bestimmt die Stöchiometrie der abgeschiedenen Metall-Nitrid-Schicht und wird durch das Verhältnis von Inert- und Reaktivgas bestimmt. Das Verhältnis von Ar und N₂ wirkt sich zum einen direkt auf die Sputterausbeute an der Targetoberfläche aus. Ein höherer Anteil Ar erhöht die Sputterausbeute. Zum anderen verstärkt sich der Aufbau einer unter-stöchiometrischen Metall-Nitrid Schicht bis hin zu stöchiometrischen Nitrids mit steigendem Stickstoffanteil [SS89]. Infolge dessen ist der Prozess durch das Sputtern des Metall-Nitrids und nicht des Metalls gekennzeichnet. Es wird somit ein Metall-Nitrid auf die Substratoberfläche abgeschieden. Da die Sputterrate des Nitrids jedoch geringer als die des Metalls ist, verringert sich auch die Beschichtungsrate. Steigt der Stickstoffanteil weiter an, so kann es auch zur Bildung eines über-stöchiometrischen Nitrid kommen.

Mit dem Aufwachsen der elektrisch isolierenden Metall-Nitrid Schicht auf der Targetoberfläche erhöht sich auch der Spannungsabfall über der Schicht, welcher zu einer verminderten Ionenenergie und damit Sputterrate führt. Dem entgegen wirkt die Leistungsregelung der Plasmaquelle, indem sie die Spannung am Target erhöht und das geschlossene Aufwachsen der Nitridschicht durch vermehrtes Sputtern stark verzögern kann.²⁴

²²Für den Fall kleiner 1 wird der Begriff *unter-stöchiometrisch*, für größer 1 *über-stöchiometrische* verwendet.

²³Das gilt ebenso, wenn auch vermindert, für den Zeitraum des Abpumpens der Vakuumkammer.

²⁴Ansonsten würde das Plasma zusammenbrechen, sobald die gesamte Spannung über der Metall-Nitrid Schicht abfällt. Das ist in der vorliegenden Arbeit nicht geschehen.

EVALUIERUNG EINER STÖCHIOMETRISCHEN SCHICHTABSCHIEDUNG

Die Herstellung von Metall-Nitriden erfolgt in derselben Vakuumkammer, in der auch die Beschichtung mit den reinen Metallen vorgenommen wurde; es gelten dieselben technologischen Randbedingungen. Zur Abscheidung stöchiometrischer TaN und TiN Schichten wurde zunächst eine Variation des gesamten Parameterraums untersucht. Entscheidend für den reaktiven Sputterprozess ist u. a. das Gasflussverhältnis von Ar zu N₂, siehe Kap. 5.4. Ein höherer Anteil N₂ bedingt grundsätzlich einen größeren Stickstoffanteil in der abgeschiedenen Schicht. Die Stöchiometrie wurde mit XPS anhand der Ti2p (bzw. Ta4f) und des N1s Peaks bestimmt. Sie ist jedoch fehlerbehaftet, da sie von Empfindlichkeitsfaktoren reiner Elemente ausgeht. In einer chem. Bindung liefern diese (u. a. auf Grund anderer Dichten) jedoch Ergebnisse, die in Extremfällen bis zu 100 % abseits der tatsächlichen Quantifizierung liegen können [Sea93].²⁵

Die Tab. B.4 listet den Parameterraum zur Beschichtung von TiN mit ca. 100 nm auf. Trotz verschiedener Abscheidebedingungen ergibt sich stets ein Ti:N Verhältnis von ca. 0,7. Es liegt der Schluss nahe, dass das Target bereits beim „Einsputtern“ in kritischem Maße eine Nitridschicht bildet. Das Einsputtern beschreibt einen Zeitraum von 60 s währenddessen das Sputterplasma bereits brennt ohne dass sich das Substrat in der Beschichtungsraum befindet. Damit wird das Target vor der eigentlichen Beschichtung auf gleichmäßige Temperatur gebracht und Anfangseffekte verhindert. Infolge dessen wird jedoch eine bereits vorhandene Metall-Nitrid Verbindung gesputtert und die Schichtstöchiometrie zeigt kaum Abhängigkeiten vom Gasflussverhältnis, was sich bereits in früheren Arbeiten von OSWALD andeutete [OO10]. Für Standard-Beschichtungen wird ein Ar:N₂ Verhältnis von 1:2 gewählt, da sich bei diesen Parametern anlagenbedingt der höchste Gasfluss von insgesamt 30 sccm realisieren lässt.

Weitgehend unabhängig der Oberflächenkontamination lässt sich mit WDX²⁶ eine Vergleichsmessung der Stöchiometrie vornehmen. Dazu wird ein TiN Standard zum Kalibrieren des WDX genutzt und anschließend mit den eigenen abgeschiedenen Schichten verglichen, siehe Tab. 5.7. Beim WDX ist das atomare Verhältnis von Ti und N nahe 1, im Gegensatz von XPS mit 0,7.

Da bei XPS Analysen die Bindungszustände einen Einfluss auf die Energien der Photoelektronen [BS90] [Sco76] [Hes06] sowie die chem. Zusammensetzung Auswirkungen auf die tatsächlichen Empfindlichkeitsfaktoren haben [Sea93], beim WDX jedoch die charakteristische Röntgenstrahlung der Elektronen(-schalen) betrachtet werden, sind diese Ergebnisse für die Stöchiometriebestimmung zu bevorzugen. Für die folgenden Untersuchungen wird somit ein annähernd stöchiometrisches TiN angenommen.

Tabelle 5.7.: Vergleich der TiN Stöchiometrie XPS - WDX

	Ti in at-%	N in at-%	Verhältnis (σ)
XPS	31	69	0,7 (0,05)
WDX	53	47	1,1 (0,08)

Da mangels eines TaN Standards keine WDX Kalibrierungsmessungen durchgeführt werden konnten, die Ergebnisse im XPS aber denen von standardfreien Vergleichsmessungen TiN stark ähneln sowie aufgrund früherer Arbeiten an der Beschichtungsanlage [Zie07] wird auch für das abgeschiedene TaN bei einem Verhältnis (Ar:N₂) von 1:2 ebenfalls eine stöchiometrische Zusammensetzung angenommen.²⁷

²⁵Mangels geeigneter Standards (u. a. kontaminationsfrei) konnte keine Kalibrierung der Empfindlichkeitsfaktoren am XPS durchgeführt werden.

²⁶Für die Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie wurde ein „Inca Wave 700“ Detektor von *Oxford Instruments* genutzt.

²⁷Basierend auf dem Verlauf der N1s Lage bei einem veränderten Gasgemisch.

Die Bindungsenergie N1s der abgeschiedenen TaN wird mit 397,2 eV bestimmt. Das zugehörige Ta4f 7/2 liegt bei 25,3 eV und ist in guter Übereinstimmung mit Werten in der Literatur bei 25,1 eV \pm 0,2 eV für Ta4f bzw. 397,0 eV \pm 0,4 eV für N1s [Wil+07] [Zie+05] [Lam+08].

Für die TiN Schichten befindet sich das N1s bei 397,2 eV und Ti2p 5/2 bei 455,2 eV. Beide liegen damit in den in der Literatur diskutierten Bereichen von N1s 397,1 eV \pm 0,3 eV bzw. von Ti2p 5/2 455,5 eV \pm 0,4 eV [Whi+14] [ST92] [Mar+99].

5.4.1. TANTALNITRID AUF LITHIUMNIOBAT

Die Analyse deponierter TaN Schichten kann sich durch zusätzliche N-basierenden Verbindungen im Vergleich zu den rein metallischen Schichten stark unterscheiden. Eine Herausforderung ist dabei neben der Standardüberlagerung von Doppel-Peaks bei Nb3d, Ta4f und Ti2p für verschiedene Oxidationszustände (in Verbindung mit O) die zusätzliche Ausbildung von N-basierten Oxidationsstufen. In der Annahme einer einfachsten NbO_xN_y Mischschicht müssten somit mindestens sechs teilweise frei konfigurierbare Peakfit Kurven (Kap. 3.3.1) an die Messdaten angepasst werden. Liegt eine nur leicht komplexere chem. Bindung bzw. Struktur vor, sind ohne Weiteres auch bis zu 10 Peakfit-Kurven für die Nachbildung der Messwerte eines Spektrums nötig. Dies kann jedoch zu einer Überbestimmung bzw. zu Mehrfachlösungen führen. Betrachtet man weiterhin die Linienbreite der Mg K α Röntgenanregung mit 0,7 eV, die dem FWHM zu Grunde liegt (vgl. Kap. 3.3) und die Streuung der nominellen Bindungsenergien in der Literatur (Kap. 5.4) mit bis zu typischerweise \pm 0,4 eV, ergibt sich eine Unsicherheit, die sich nur durch die Beurteilung der physikalischen Grenzen oder geeigneter Standards²⁸ vermindern lässt. Die folgenden Analysen legen daher den Fokus auf die Konformität der Lösungen hinsichtlich ihrer Randbedingungen und weniger auf die Evaluierung der exakten chem. Wertigkeit. Durch die im vorherigen Kap. 5.4 gewonnene Erkenntnis über die stöchiometrische Zusammensetzung der deponierten Schichten auf Si, wird dies auch für LN Substrate zunächst angenommen.

In einer stöchiometrischen TaN Verbindung liegen sowohl Ta als auch N in einem dreiwertigen Oxidations- bzw. Reduktionszustand vor. Die Abb. 5.25 zeigt zunächst die Interpretation der Spektren von a) N1s c) Ta4f sowie die zugehörigen Winkelabhängigkeiten der chem. Zustände b) und d) für eine TaN Beschichtung auf LN von 20 s. Das XPS Spektrum des N1s wird zusätzlich von einem Ta4f 3/2 Signal überlagert [ULT10], sodass ein Peakfit nötig ist, um die vorhandenen (Ta)-N und (Ta)-N-O zu extrahieren. Neben dem stöchiometrischen TaN wird bei der Beschichtung zusätzlich O in die Stickstoffverbindungen eingebaut [Lam+08] [Wil+07]. Ein Teil davon stammt vom reduzierten Substrat (Abb. 5.26 a)), ein weiterer Teil vom Restgas im Vakuum bedingt durch die Beschichtungsdauer (Tab. 5.1) und Verunreinigungen im N₂ Gaszufluss.²⁹ Daher scheint zunächst auch über das gesamte Schichtsystem O vorhanden zu sein, Abb. 5.25. Er nimmt u. a. bedingt durch Adsorption zur Oberfläche hin geringfügig zu. Zusätzlich zeigt sich auch im Ta Spektrum (Abb. 5.25 c) und d)) ein stetiger Anstieg von chem. gebundenen O nahe der Oberfläche. Zusätzlich tritt noch ein niederwertiger gebundenes Ta-sub als Mischverbindung im Spektrum auf, welches in der Tiefe zwar sehr schwach ausgeprägt ist, jedoch zu Oberfläche hin leicht ansteigt.

Das Substrat verändert sich durch die Beschichtung mit TaN und wird ebenfalls reduziert, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei rein metallischen Depositionen. Die vor der Beschichtung bereits adsorbierte Monolage N kann durch auftreffenden gesputterte Ta Atome in die Oberfläche hineingestoßen werden und sich dort einlagern bzw. vorhandene Bindungen aufbrechen und neue erzeugen. Eine Mischschicht von NbO_xN_y kann die Folge sein. Ein Teil des Substrat-O kann zudem auch durch das reaktive (noch freie) Ta zu TaO_xN_y gebunden werden [Lam+08]. Obwohl der O im ARXPS Schichtmodell (Tab. 5.8) innerhalb des TaN nicht einge-

²⁸Diese sind für XPS schwierig zu bestimmen, vgl. Kap. 5.4.

²⁹Es wird 5N Stickstoff verwendet.

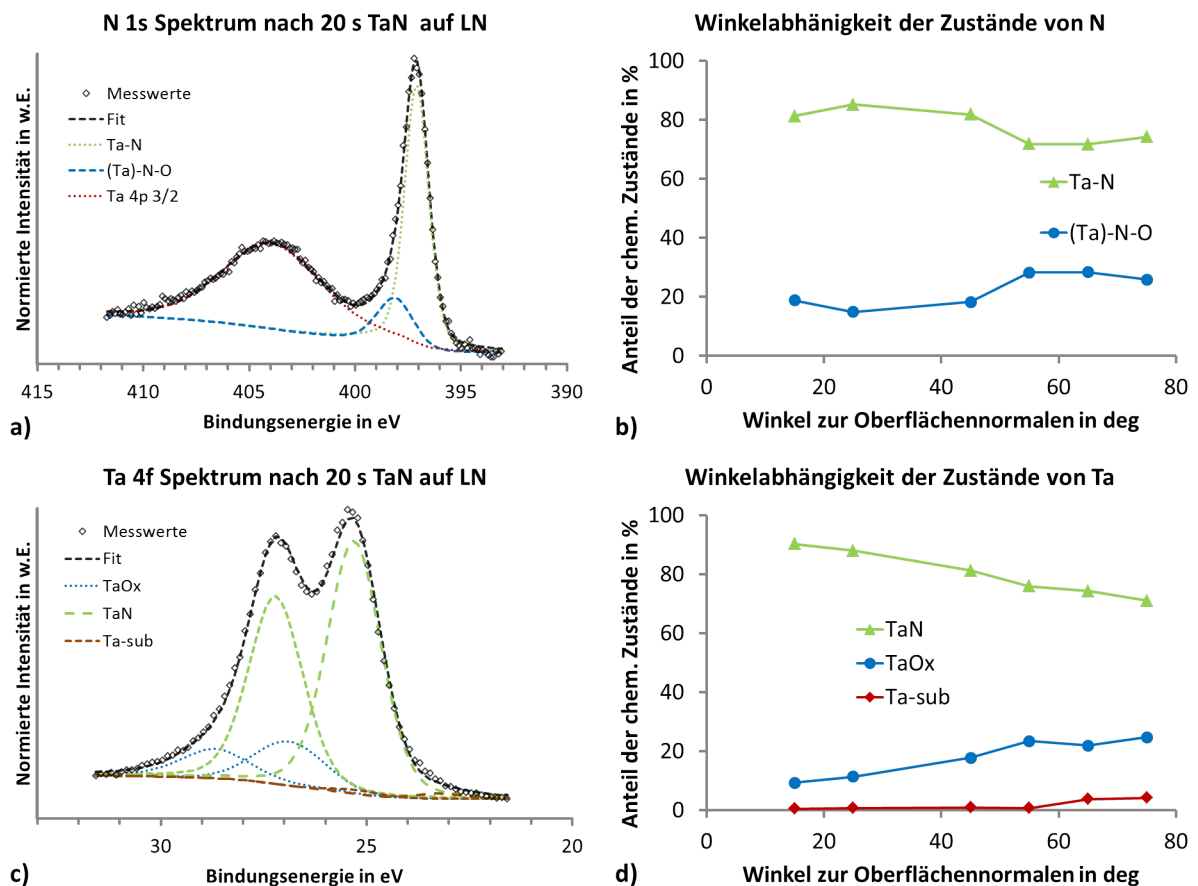


Abbildung 5.25.: Charakterisierung der TaN Beschichtung auf LN a) N1s Spektrum b) Winkelabhängigkeit N1s c) Ta4f Fit d) Winkelabhängigkeit Ta4f 20 s TaN

schränkt wird, favorisiert der Modellalgorithmus aufgrund des O Minimums in Abb. 5.26 b) stets eine sauerstofffreie Zwischenschicht. Ein darin manuell erzwungener Anteil O führt hingegen zur Auflösung der oberen TaNO_x Schicht im Modell.³⁰ Das Argument für eine dünne, separate TaNO_x Deckschicht liefert die ARXPS Analyse in Abb. 5.26 b). Sie bildet durch den nahezu parallelen Verlauf von Ta und N das stöchiometrische Schichtwachstum über einen großen Bereich ab, der zur Oberfläche ansteigende O in b) sowie in Abb. 5.25 b) und d) die oberste TaNO_x Schicht.

Die Beschichtungsreihe wird in Abb. 5.27 bis zu einer Dauer von 60 s dargestellt. Man erkennt einen beinahe linearen Anstieg der TaN Schicht, bedeckt von einem in der Schichtdicke kaum veränderlichen TaNO_x . Dies legt den Schluss nah, dass der O zur Bildung dieser Schicht hauptsächlich aus Adsorption stammt. Die Dimension der reduzierten Substratschicht lässt sich nur bei sehr geringen Beschichtungsdauern bestimmen und ist aufgrund des niedrigen SNR bei Li fehlerbehaftet.³¹

ZEITSTABILITÄT

Die Stabilität der Schichten über einen Zeitraum von 8 h im UHV wird in Abb. 5.28 anhand der Spektren von a) Nb3d b) Ta4f und c) N1s dargestellt. Da keine Veränderung der Spektren zu verzeichnen ist, bleibt das Schichtsystem stabil.

³⁰Die Schichtdicke tendiert dabei gegen Null.

³¹In den anderen Fällen liegt sie deutlich über der physikalischen Grenze von 5 nm.

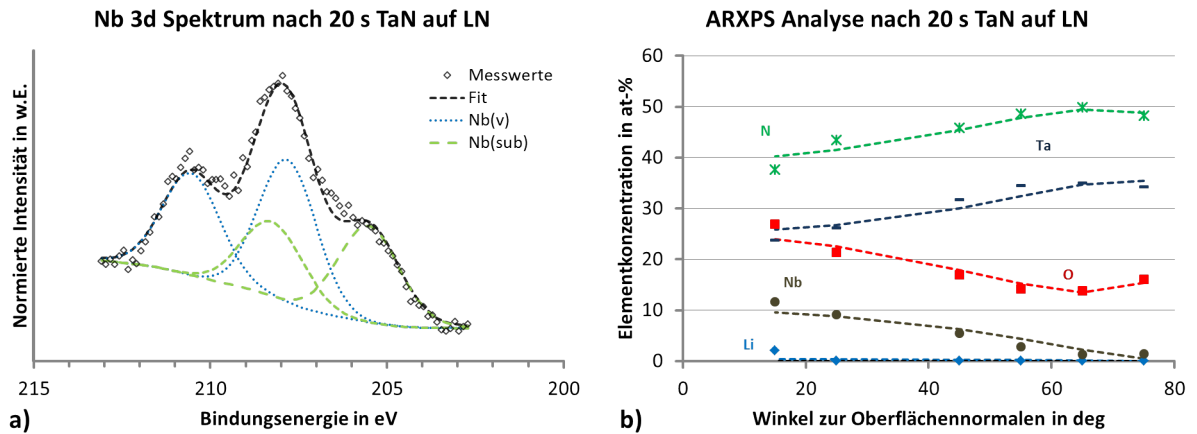


Abbildung 5.26.: Charakterisierung der TaN Beschichtung auf LN a) Nb3d Spektrum bei 45° b) ARXPS Analyse für 20 s TaN

Tabelle 5.8.: ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von TaN (20 s) auf LN

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%					
		Li	C	O	N	Ta	Nb
TaNO _x (f=100 %)	0,2	-	-	37,3	38,6	24,1	-
TaN	1,1	-	-	-	57,0	43,0	-
Li _x NbO _y	3,2	2,1	-	71,9	-	-	26,0
Substrat	∞	12,1	-	66,7	-	-	21,2

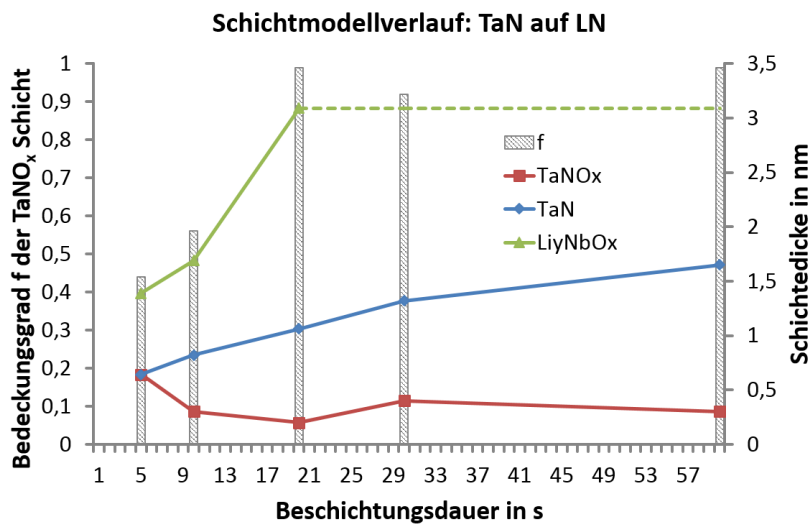


Abbildung 5.27.: Schichtmodellverlauf: TaN auf LN

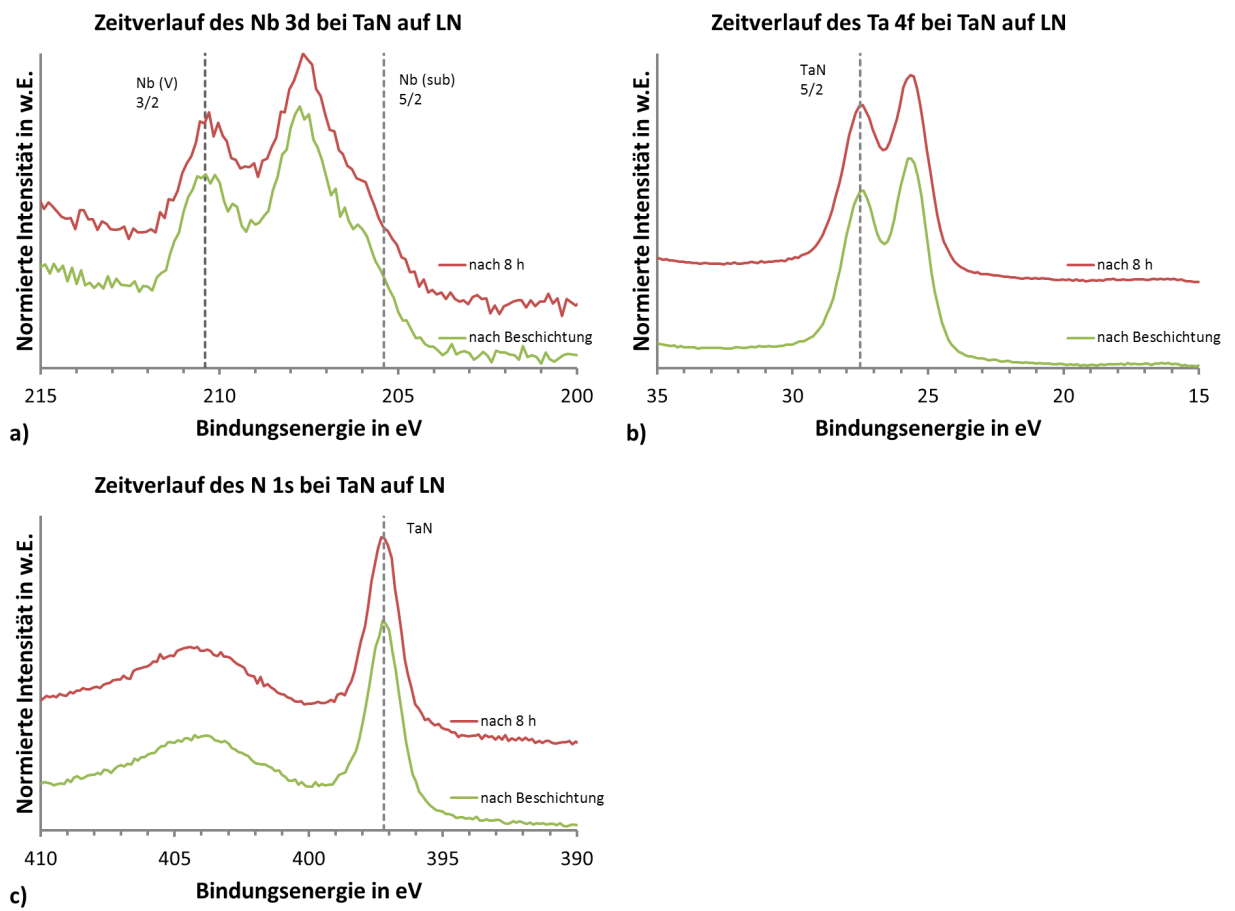


Abbildung 5.28.: Zeitstabilität der TaN Beschichtung von 20 s auf LN im UHV von a) Nb3d b) Ta4f c) N1s

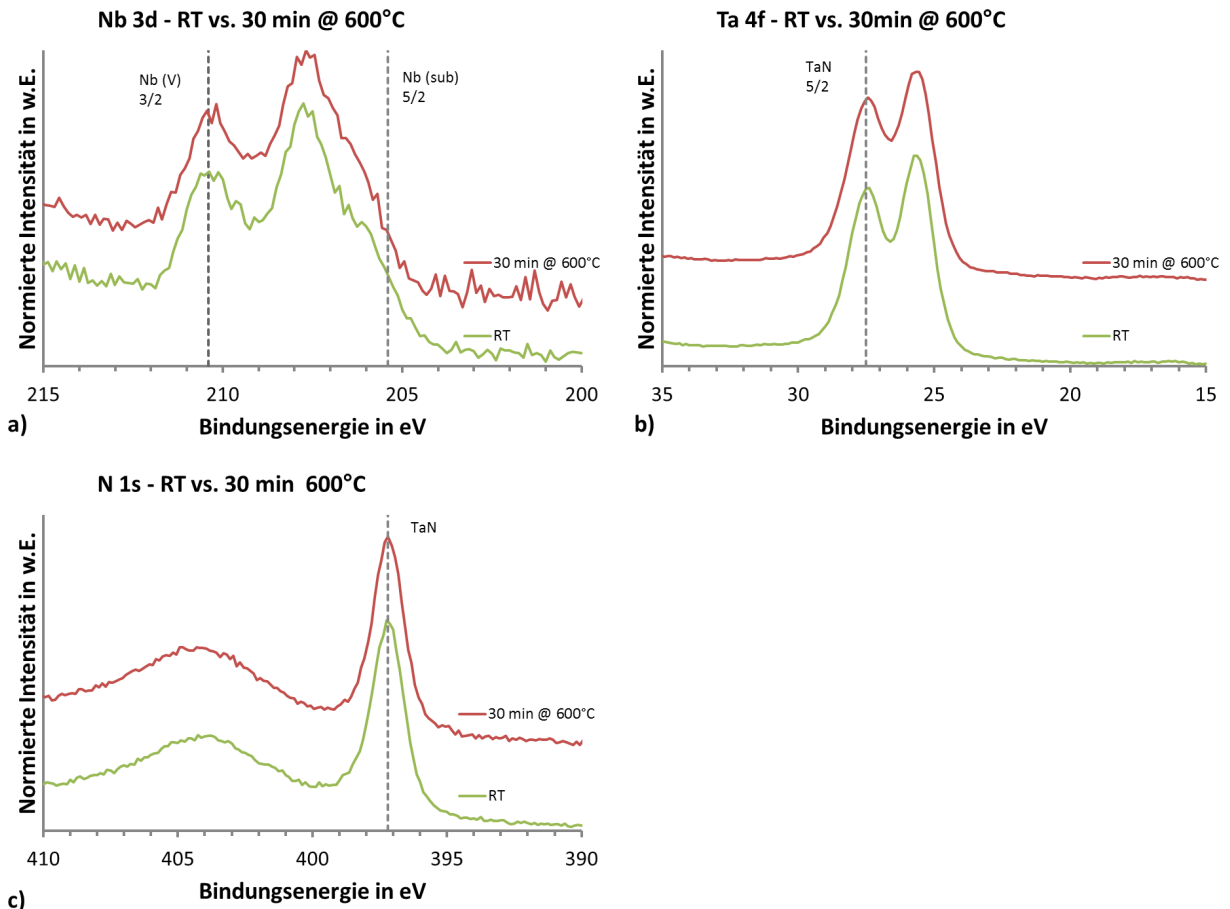


Abbildung 5.29.: Vergleich der TaN Beschichtung von 20 s auf LN im UHV von a) Nb3d b) Ta4f c) N1s Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 600 °C

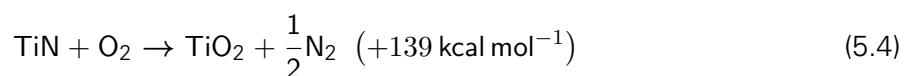
TEMPERATURSTABILITÄT

Anhand der XPS Spektren in Abb. 5.29 von a) Nb3d b) Ta4f und c) N1s wird ein Vergleich von dem Schichtsystem bei Raumtemperatur (RT) und nach einer dreißigminütigen Heizperiode von 600 °C durchgeführt. Man erkennt keine signifikante Änderung (mit Ausnahme eines geringen Anstiegs der Kontamination) in den Spektren: Das Schichtsystem bleibt stabil.

5.4.2. TITANNITRID AUF LITHIUMNIOBAT

Die Untersuchung von TiN Schichten mittels XPS ist ein in der Literatur stark diskutiertes Thema. Insbesondere beim Ti2p Spektrum liegen die Interpretation der einzelnen Peaklagen stark auseinander, speziell bei der zusätzlichen Überlagerung der *shake-up* Peaks [ST92] [Mar+99] [JP12] [Whi+14].

Obwohl TiN Schichten thermodynamisch stabil sind, erzeugen sie selbst-passivierende Oberflächen von mit Hilfe von O (aus der Atmosphäre) mit Energiegewinn nach Gl. 5.4 [ST92].



Eine Besonderheit zeigt das deponierte TiN auf LN dadurch, dass es bereits innerhalb einer kurzen Zeitdauer von etwa 1 h zu Veränderungen im Ti2p Spektrum kommt (wie später in Abb. 5.32 a) gezeigt wird).³² Da diese Veränderung nur zu einer leicht oxidischen Oberfläche tendiert

³²Die sinnvolle minimale Messdauer für ARXPS beträgt 2 h.

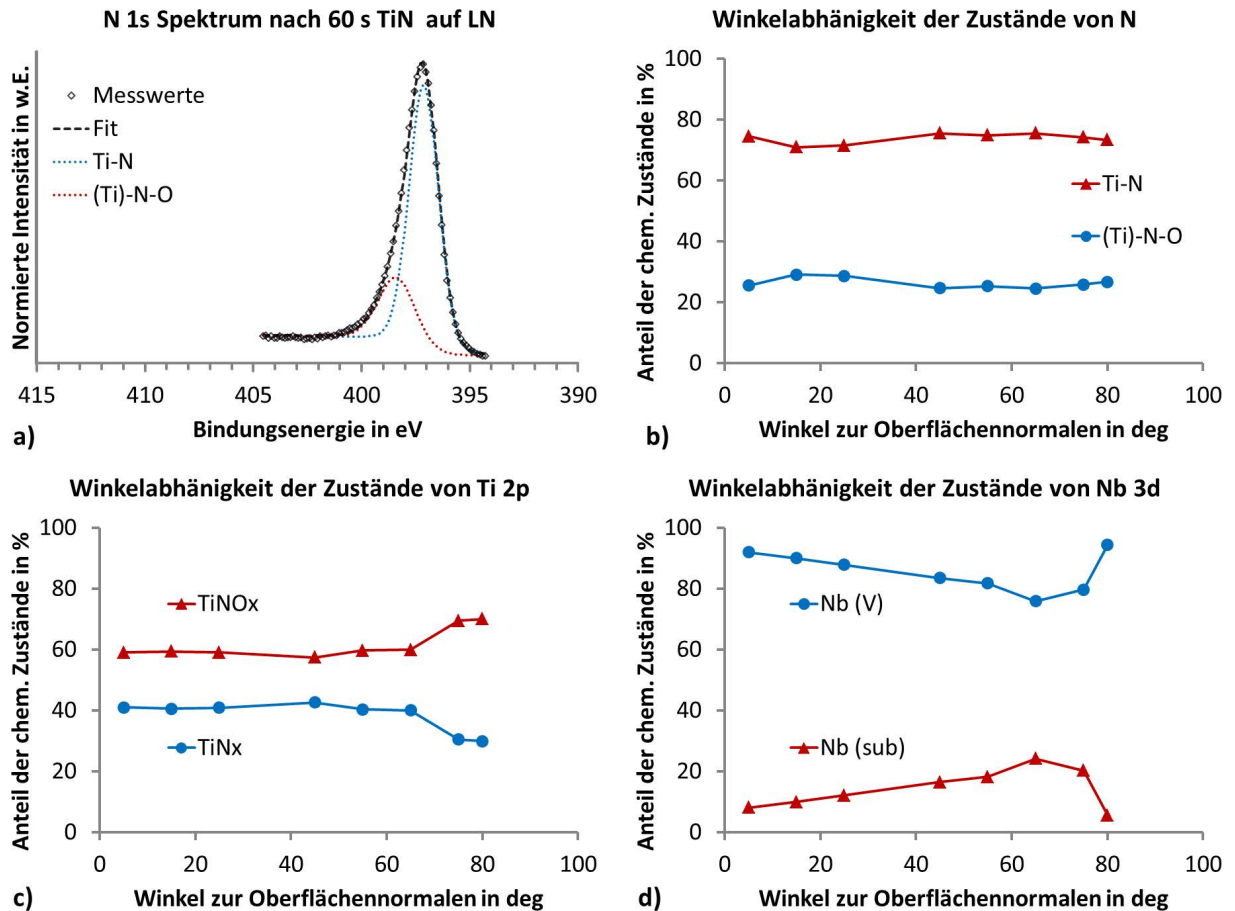


Abbildung 5.30.: Charakterisierung der TiN Beschichtung auf LN für 60 s a) N1s Spektrum und Winkelabhängigkeit für b) N1s c) Ti2p d) Nb3d

und nicht die enormen Ausmaße wie bei reinem Ti auf LN (Kap. 5.3.2) annimmt, ist eine ARXPS Analyse unter der Berücksichtigung potenziell größerer Fehler dennoch möglich.

Die ARXPS Analyse wird folgend anhand der TiN Beschichtung auf LN inkl. der komplexen Modellbildung und unter Einbeziehung geeigneter Randbedingungen ausführlich diskutiert, da die „Standardmethodik“ aus den vorherigen Schichtsystemen an ihre Grenzen stößt.

Analog zur Analyse des TaN auf LN wird der Peakfit für N1s über den gesamten Winkelraum durchgeführt. Es zeigt sich neben der Bildung des TiN wiederum eine zweite Verbindung (Ti)-N-O, siehe Abb. 5.30 a). Da der Verlauf der N1s Zustände über den Winkelraum nahezu konstant ist b), deutet dies auf die Existenz von O im gesamten Schichtsystem hin. Hinzu kommt die leichte Reduktion des Nb oberhalb des Substrats in d). Der gesamte winkelaufgelöste Elementverlauf wird in Abb. 5.31 a) dargestellt.

Zunächst wird ein Schichtmodell vergleichbar zu Tab. 5.8 für Ti angepasst. Dabei werden nur diejenigen Elemente in den jeweiligen Schichten zugelassen, die nicht durch ein „-“ markiert sind. Sonstige Randbedingungen werden zunächst (außer die Substratstöchiometrie) nicht gesetzt.

Die Lösung für dieses Modells I ist in Tab. 5.9 aufgeführt. Es zeigt einige nicht-plausible Zusammensetzungen, besonders in der reduzierten Substratschicht. Das Li1s ist deutlich zu stark vertreten³³, das Nb(sub) hingegen zu wenig. Daher wird anhand der Stöchiometrie beider Elemente bei kleinen Winkeln ihr Verhältnis (von ca. 1:2) als Randbedingung in den Modellalgorithmus eingefügt. Da in der reduzierten Schicht weniger O und damit mehr Nb

³³Die Quantifizierung von Li1s ist generell stark fehlerbehaftet, siehe Kap. 4.1

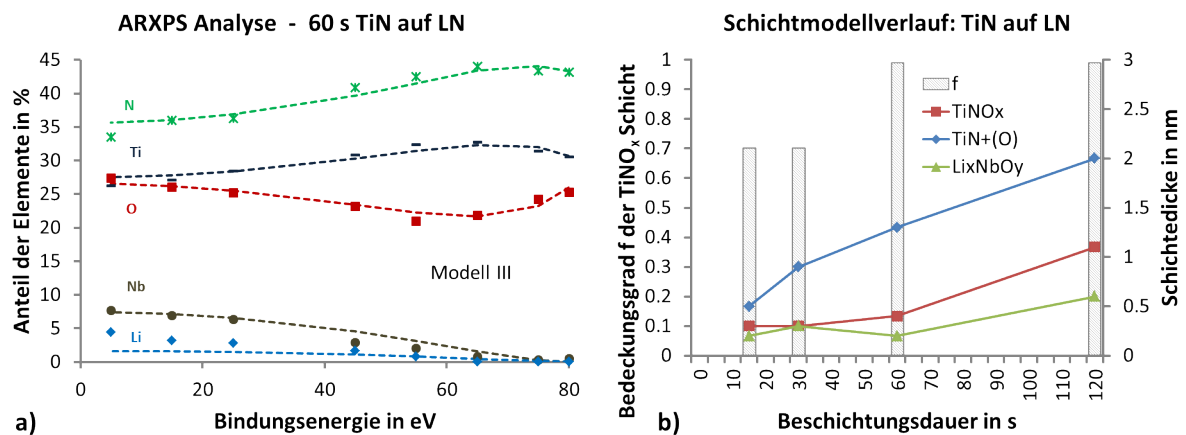


Abbildung 5.31.: TiN auf LN: a) ARXPS Analyse einer TiN Beschichtung auf LN für 60 s nach Modell III b) Schichtmodellverlauf

(und Li) vorhanden sein muss, ist der Nb(sub) Anteil größer als in Nb(V) im Substrat.³⁴ Die darauf erfolgte Lösung spiegelt Modell II wieder. Sie zeigt physikalisch plausiblere Werte als Modell I, jedoch ist hier der O Verlauf unzureichend berücksichtigt. Nach Abb. 5.30 c) ist in einem weiten Bereich O im Schichtstapel vorhanden. In Modell II ist er jedoch in der TiN Schicht bisher verboten. Im Modell III wird dies nun mit in die Simulation eingebaut. Zusätzlich wird die Stöchiometrie der Li_xNbO_y Schicht fixiert und ggf. manuell angepasst, um eine stabilere Lösung durch Begrenzung der freien Parameter zu gewährleisten. Das Modell III enthält nun physikalisch korrekt in allen Schichten O.

Die eigentliche TiN Schicht besteht zu etwa einem Drittel aus Ti, der Rest sind O und N, ähnlich der obersten TiNO_x Schicht. Es stellt sich somit die Frage, ob beide Schichten tatsächlich physikalisch getrennt betrachtet werden müssen, oder doch als eine gesamte Schicht vorliegt. Diesen Fall beschreibt Modell IV. Es zeigt eine etwa gleichmäßige Verteilung aller drei Elemente in der obersten Schicht, die im Vergleich zu den anderen Modellen auch die größte Schichtdicke aufweist. Die Anpassung von Modell IV an die Messwerte (RMS) ist jedoch deutlich schlechter als bei den vorherigen Modellen, da es den O Anstieg zur Oberfläche hin nicht entsprechend abbilden kann, siehe Abb. 5.31 a). Daher wird das Modell III als physikalisch zutreffende Anpassung für die Schichtanalyse verwendet.

Der generell hohe Anteil von O in dem gesamten Schichtverbund stammt aus dem Restgas im Vakuum und liegt in der relativ langen Beschichtungsdauer begründet (vgl. Kap. 5.1.2). In Abb. 5.2 wurde bereits die Auswirkung der Sputterleistung und damit auch Beschichtungsrate auf den Anteil eingebauten Sauerstoffs dargestellt. Da die Beschichtungsrate von TiN die geringste von allen anderen vorgestellten Schichten (Ta, Ti, TaN) ist, wird besonders viel O während der Abscheidung eingebaut. Dies schlägt sich in einem hohen Sauerstoffanteil in der TiN Schicht nieder. Den Verlauf der Schichtparameter für unterschiedliche Beschichtungsdauer bis zu 120 s zeigt Abb. 5.31 b).

Es zeigt sich an dieser Stelle, dass die Wahl geeigneter Randbedingungen und Startparameter einen deutlichen Einfluss auf die Anpassung des Schichtmodells an die ARXPS Daten hat. Ungünstige oder gar falsche Randbedingungen sind oft erst im sukzessiven Verlauf der Modellbildung als solche erkennbar. Neben der mathematischen Genauigkeit der Lösung (RMS) spielt auch die Konformität (und physikalische Plausibilität) des Modellverlaufs u. a. für verschiedene Beschichtungszeiten eine entscheidende Rolle.

³⁴Dafür werden verschiedene Startstöchiometrien zur Modellanpassung gewählt.

Tabelle 5.9.: Entwicklung des Schichtmodell für die Beschichtung von TiN (60 s) auf LN

Schicht	Dicke in nm	Elementkonzentration in at-%					
		Li	O	N	Ti	Nb (V)	Nb (sub)
TiNO _x (f=100 %)	0,5	-	44,4	31,9	23,7	-	-
TiN	0,7	-	-	54,8	45,2	-	-
Li _x NbO _y	0,7	28,7	67,1	-	-	-	4,2
Substrat	∞	12,1	66,7	-	-	21,2	-
Modell I	RMS:	0,7					
TiNO _x (f=100 %)	0,8	-	40,1	25,7	34,2	-	-
TiN	0,7	-	-	46,3	53,7	-	-
Li _x NbO _y	2,2	12,0	60,1	-	-	-	27,9
Substrat	∞	12,1	66,7	-	-	21,2	-
Modell II	RMS:	0,9					
Ti(N)O _x (f=100 %)	0,2	-	53,0	19,1	27,9	-	-
TiN+(O)	1,3	-	24,7	33,7	41,6	-	-
Li _x NbO _y	0,2	12,0	60,1	-	-	-	27,9
Substrat	∞	12,1	66,7	-	-	21,2	-
Modell III	RMS:	0,8					
TiNO _x (f=98 %)	2,1	-	30,1	32,3	37,6	-	-
Li _x NbO _y	0,7	12,0	60,1	-	-	-	27,9
Substrat	∞	12,1	66,7	-	-	21,2	-
Modell IV	RMS:	1,4					

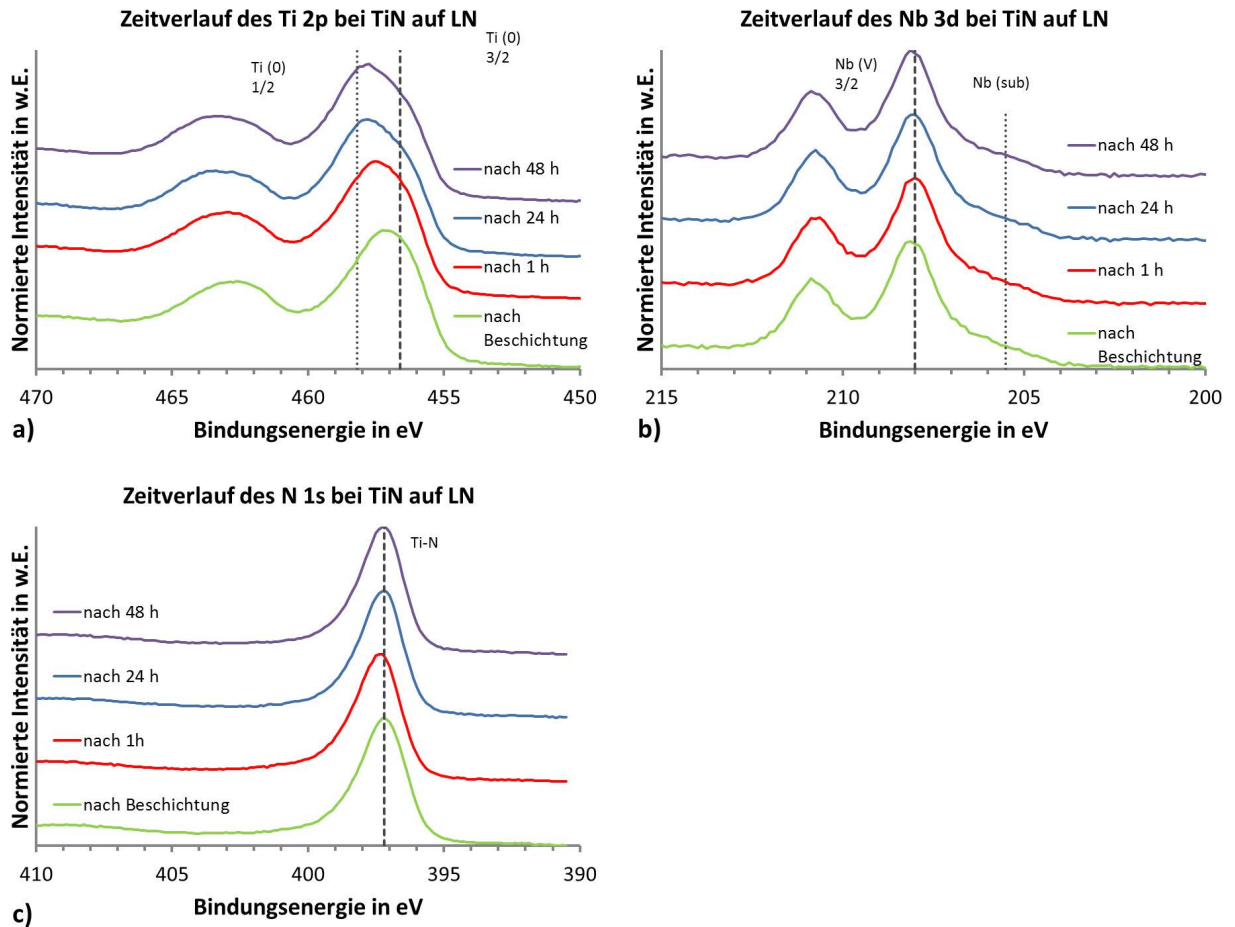


Abbildung 5.32.: Zeitstabilität der TiN Beschichtung von 60 s auf LN im UHV von a) Ti2p b) Nb3d c) N1s Spektren

ZEITSTABILITÄT

Die Zeitstabilität des Schichtverbundes wird anhand der XPS Spektren in Abb. 5.32 untersucht. Sie wurden nach einer Beschichtung von 60 s TiN in unterschiedlichen Zeitabständen im UHV aufgenommen. Das Ti Spektrum in a) zeigt eine rasche, geringfügige Veränderung bzw. Verschiebung der Peaks zu oxidischem TiNO_x . Danach bleibt das Ti mindestens 48 h stabil. Das Nb b) und der N c) hingegen zeigen über den gesamten untersuchten Zeitraum keine Veränderung in ihrer Peakform und -lage. Dieses Verhalten ist durch eine Adsorption und teilweise Chemisorption von O aus dem Restgas des UHVs an das TiN nach Gl. 5.4 zu erklären.

TEMPERATURSTABILITÄT

Die Untersuchungen zur Temperaturstabilität abgeschiedener TiN Schichten auf LN werden ebenfalls im UHV und bis 600°C durchgeführt. Dazu zeigt die Abb. 5.33 die Spektren von a) Ti b) Nb und c) N bei Raumtemperatur und den Vergleich zu Proben, die für 30 min erwärmt wurden. Alle drei Spektren zeigen keine Unterschiede zwischen Raumtemperatur und 600°C . Das Schichtsystem ist thermisch stabil.

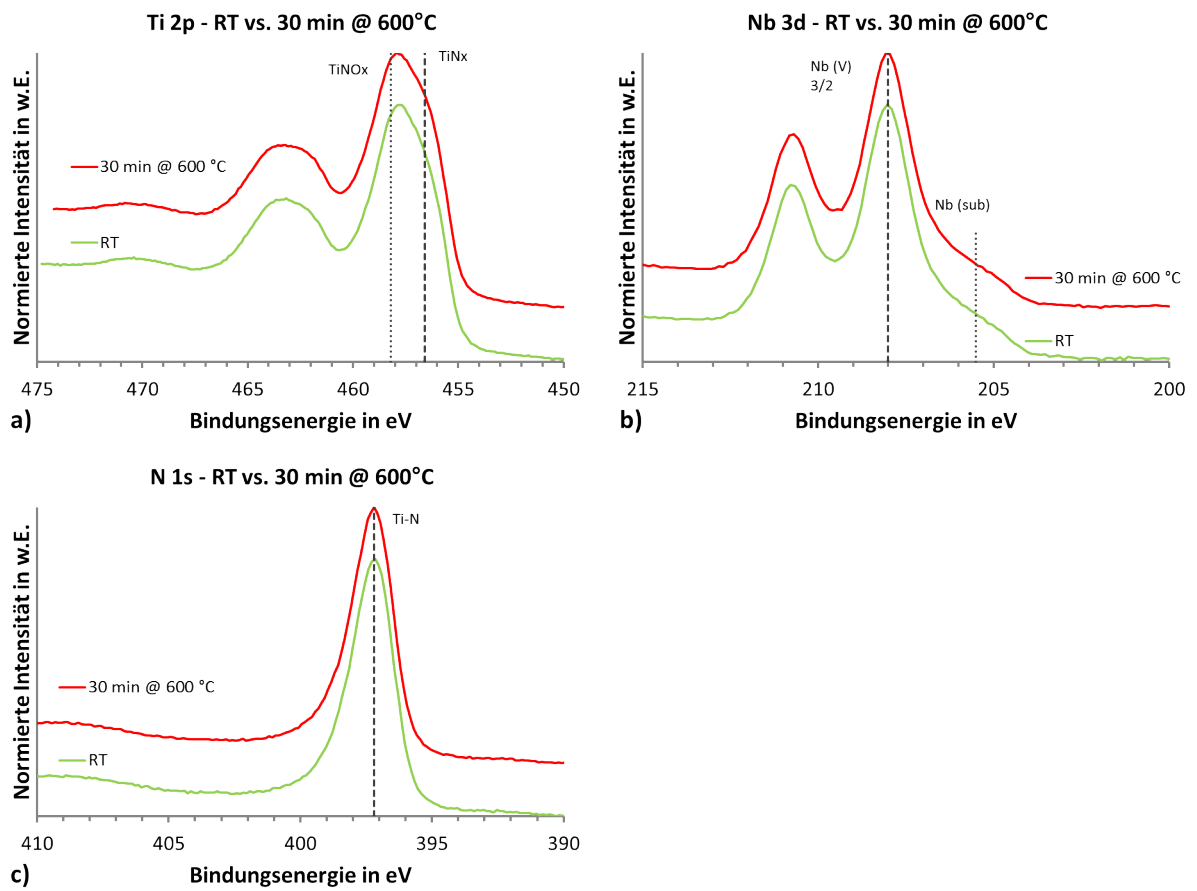


Abbildung 5.33.: Vergleich der TiN Beschichtung von 60 s auf LN im UHV von a) Ti2p b) Nb3d c) N1s Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 600 °C

5.5. ZUSAMMENFASSUNG DER IN SITU MODELLSCHICHTEN

Dieses Kapitel beschreibt und diskutiert das Schichtwachstum der metall- und metallnitrid-basierten Schichten auf den Oxidsubstraten Lithiumniobat und Lithiumtantalat und fasst die wichtigsten Erkenntnisse zusammen.

OBERFLÄCHENRAUHEIT UND SCHICHTWACHSTUM

Das Wachstumsverhalten der vorgestellten Schichten auf den Substraten LiNbO_3 und LiTaO_3 wird ebenfalls mit Hilfe der Oberflächenrauheit (AFM) untersucht. Dies geschieht jedoch *ex situ* an Luft und kann daher nicht den genauen Zustand der Schicht nach der Abscheidung wiedergeben. Die zeitliche Stabilität (Oxidation und Diffusion) der Schichten sowie Oberflächenkontaminationen können einen gewissen Einfluss auf die Oberfläche haben.

Es wird im kontaktlosen Modus (Tapping) über eine Fläche von $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ gemessen und die RMS-Rauheit bestimmt. Aus den einzelnen Messungen wird der Median gebildet und über die Beschichtungsdauer dargestellt (Abb. 5.34). Die Fehlerbalken geben den absoluten Bereich gemessener Rauheiten an. Die gestrichelte Linie bildet den Verlauf des Medians anhand einer quadratischen Abhängigkeit nach.³⁵ An dieser Stelle wäre ein Vergleich zur Rauheit plasmabehandelter Oberflächen interessant, ist jedoch aufgrund der Ausführungen in Kap. 4.4.2 nicht möglich.

Obwohl ein Inselwachstum aufgrund der Auflösung des AFM nicht direkt messbar wäre, würde sich infolge dessen die Gesamtrauheit der Oberfläche vergrößern. So erkennt man besonders bei geringen Beschichtungsdauern (Abb. 5.34 a-d) eine relativ hohe Rauheit. Dies würde auf ein anfangs stattfindendes VOLMER-WEBER-Wachstum (Inselwachstum) hindeuten [VW26]. Im Verlauf längerer Beschichtung nimmt die Rauheit jedoch ab, sodass sich die Schichten schließen und ein lagenweises FRANK-VAN-DER-MERWE-Wachstum dominieren könnte [FV49]. Bei höheren Beschichtungsdauern nimmt die Rauheit großteils wieder zu.

Eine andere mögliche Erklärung für die Anfangsrauheit wäre, bedingt durch die zu Beginn sehr geringe Schichtdicke, auch ein Nivellieren der *a priori* Substratrauheit von LN(0,21 nm) bzw. LT(0,20 nm) und im folgenden Verlauf absinkenden Oberflächenrauheit.

Die beschriebenen systematischen Tendenzen lassen sich zwar aus den Verläufen der Rauheiten vermuten, aufgrund der ausgeprägten Fehlerbalken ist jedoch auch ein anderer (z. B. konstanter) Verlauf möglich. Ein systematischer Unterschied zwischen den einzelnen Schicht- bzw. Substratverbänden ist nicht erkennbar. Daher lässt sich zwar ein anfängliches Inselwachstum in Übereinstimmung mit den ARXPS Modellen (Abb. 5.35) deuten, jedoch nicht eindeutig belegen.

Es zeigt sich, dass sowohl Ta als auch Ti beim Auftreffen auf die Substratoberflächen das Substrat derart verändern, dass sie die Nb-O bzw. Ta-O Verbindungen aufbrechen und den O für ihre eigene Oxidbildung verwenden. Dies kann zum einen durch die größere Bildungsenthalpie von Ti bzw. Ta mit O im Vergleich zu LiMeO_3 (Lithium-Metall-Oxid) geschehen [Gme73]. Zwar ist beispielsweise die Bildungsenthalpie im Nb_2O_5 -Verbund mit $\Delta H_f = 1901\ \text{kJ mol}^{-1}$ größer als die von TiO mit $\Delta H_f = 517\ \text{kJ mol}^{-1}$, jedoch ist für das Auflösen einer einfachen NbO Verbindung eine geringere Enthalpie von nur $\Delta H_f = 406\ \text{kJ mol}^{-1}$ nötig. Zum anderen können ankommende Atome durch ihre kinetische Energie³⁶ auch in die Substratoberfläche eindringen, die dort vorhandenen Bindungen aufbrechen und neue erzeugen. Beide Prozesse können parallel ablaufen, die vermutliche Dominanz des ersten Prozesses spiegelt sich auch in der Diskretisierung des Modells (Kap. 3.6.2ff) wieder.

³⁵Sie stellt in diesen Diagrammen keinen physikalischen Zusammenhang dar, sondern bietet nur einen optischen deutlicheren Verlauf an.

³⁶Die kinetische Energie der auftreffenden Atome wird mit einer Größenordnung von 10 eV abgeschätzt [Vog+12].

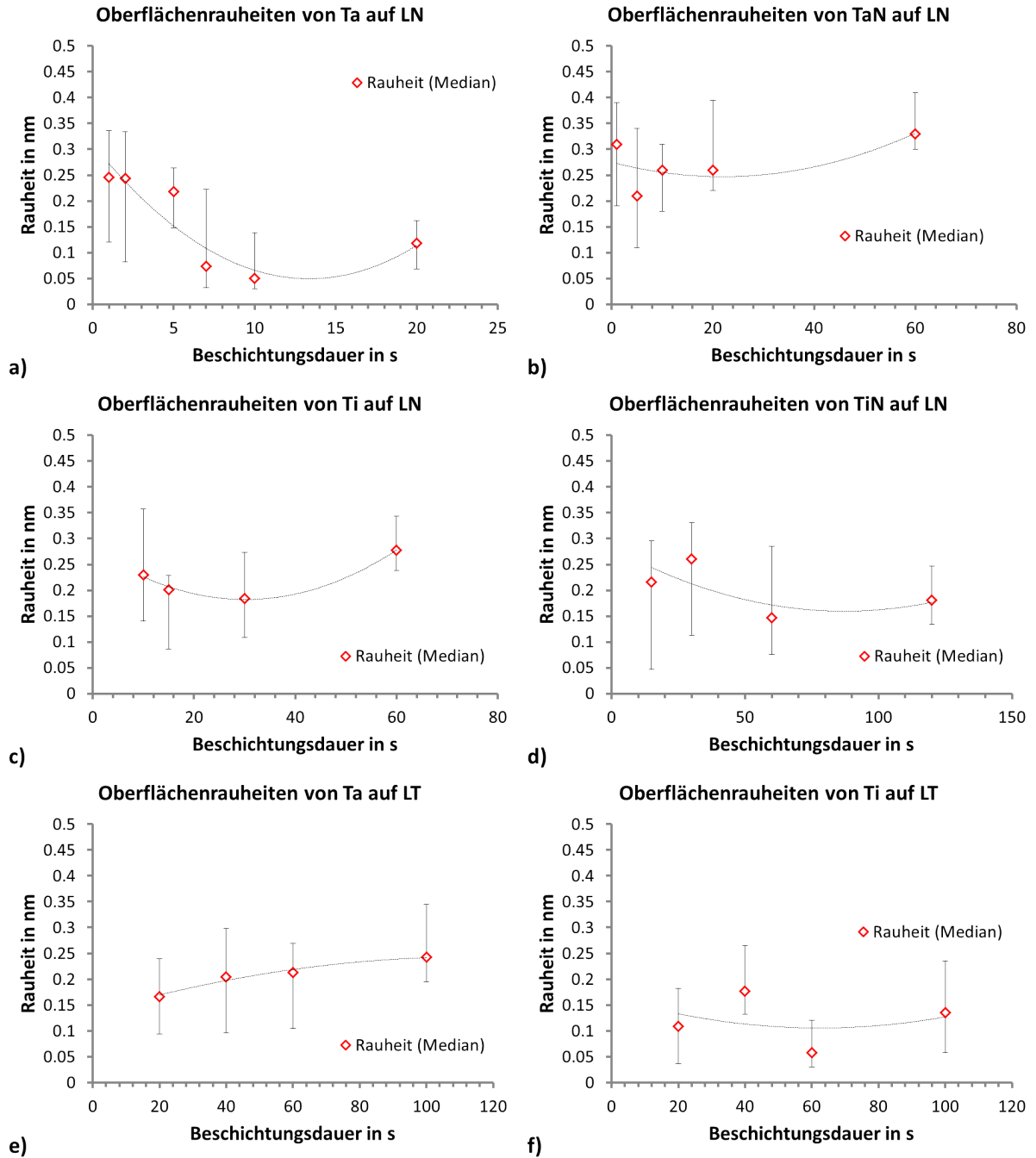


Abbildung 5.34.: Oberflächenrauheit (Median) abgeschiedener Schichten auf je drei Proben mit mehreren Messungen a) Ta/LN b) TaN/LN c) Ti/LN d) TiN/LN e) Ta/LT f) Ti/LT

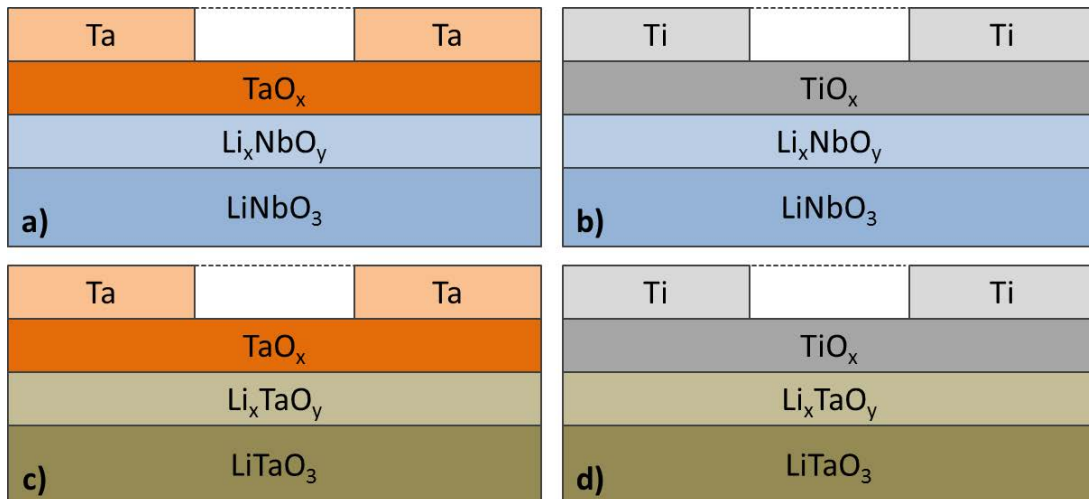


Abbildung 5.35.: Schema des Schichtaufbaus bei Deposition von a) Ta auf LN b) Ti auf LN c) Ta auf LT d) Ti auf LT

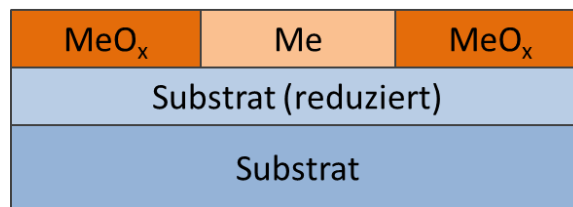


Abbildung 5.36.: Schema eines 2-lagigen Schichtaufbaus bei Deposition von Metall auf Substrat

Statt der Modellierung separater MeO_x und Me^{37} lässt sich bei geringen Schichtdicken grundsätzlich auch eine Mischschicht bei relativ guter Modellanpassung darstellen, siehe Abb. 5.36. Bei größeren Schichtdicken wächst jedoch nur noch Me auf, es entsteht eine geschlossene Schicht. Da ein Konzentrationsgradient in der einzelnen Schicht vom Modell nicht erfasst wird (Kap. 3.6.2ff), ergeben separate Metall- und Metalloxidschichten eine bessere konforme Modellanpassung.

Beim Schichtwachstum von Metall-Nitrid Schichten (MeN_x) fällt die Reduktion des Substrats durch den Verlust von O wesentlich geringer aus, da sich das Ta und Ti ebenfalls mit dem N des Prozessgases verbinden kann. Beim Ta geschieht dies derart, dass eine sauerstofffreie TaN Schicht modelliert werden kann, siehe Abb. 5.37 a). Das Ti hingegen bindet in der Zwischenschicht sowohl O als auch N b), da durch die langen Beschichtungsdauern mehr O aus dem Restgas in diese Schicht eingebaut werden kann.

An dieser Stelle sollten die Unterschiede zwischen den beiden Nitrid-Grenzflächen bzw. ihre Modellbildung aufgrund der großen Unsicherheiten in der Bestimmung der chem. Zustände jedoch nicht überbewertet werden, wie die Ausführungen in Kap. 5.4.1 belegen.

ZEIT- UND TEMPERATURSTABILITÄT

Das Zeitverhalten der abgeschiedenen Schichten ist ein wichtiger Aspekt bei folgenden Prozessierungsschritten. Besteht eine zu große Pause zwischen ihnen, so könnte sich währenddessen die Oberfläche der Schicht bereits verändert haben und zu anderen Aufwuchsmodi oder Eigenschaften der Folgeschichten führen.

³⁷Me...Metall, MeO_x ...Metalloxid

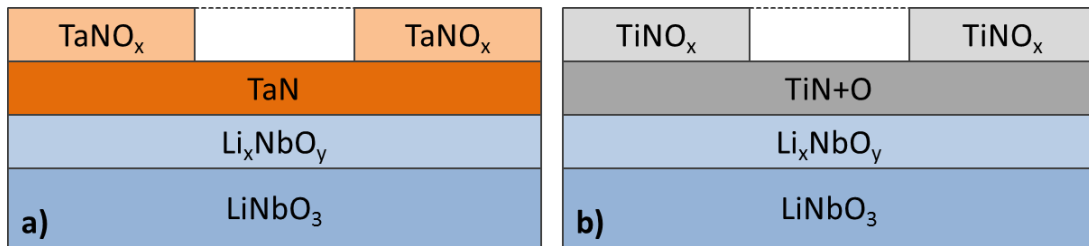


Abbildung 5.37: Schema des Schichtaufbaus bei der Deposition von a) TaN auf LN und b) TiN auf LN

Die Zeitstabilität der Schichtverbunde wurde im UHV über einen Zeitraum von min. 8 h bis max. 48 h untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass der Schichtaufbau grundsätzlich bei allen untersuchten Kombinationen gleich bleibt. Lediglich bei Ti auf LN ergibt sich teilweise (Fall B) eine Zeitabhängigkeit hin zu einer Interdiffusion der Schichten (Kap. 5.3.2). In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch keine dezidierte Ursache dafür festgestellt werden. Kleinste Abweichungen in den Prozessparametern und damit u. a. in der Mikrostruktur beider Fälle können jedoch große Auswirkungen auf das Schichtsystem haben (vgl. Kap. 6.3.1).

Bei allen Schichten lässt sich zusätzlich eine leichte Adsorption von O und geringer Oxidation aus dem Restgas des UHV erkennen, vgl. Abb. 5.7. Daher sollen auch weiterhin mögliche zeitliche Veränderungen bei aufeinander folgenden Prozessschritten mit beachtet werden. Dies trifft auch für die hergestellten Nitridschichten zu, die zwar thermodynamisch stabil sind, dennoch unter Energiegewinn oxidieren können (Gl. 5.4).

Das Temperaturverhalten der deponierten Schichten liefert eine grundlegende Aussage für ihre Stabilität (siehe Kap. 2.2) sowohl an der Grenzfläche, als auch bei folgenden Prozessierungsschritten. Die Proben wurden jeweils für 30 min³⁸ bis zu 600 °C erhitzt und das Eintreten der chem. Veränderung bestimmt. Die Tab. 5.10 führt die Grenztemperatur auf, bei der das Schichtsystem gerade noch keine Veränderung aufweist bzw. stabil ist. Als Hauptmerkmal dafür wird die chem. Bindung des Substratmetalls (Nb bzw. Ta) definiert. Veränderungen an der obersten Schicht sind zum Großteil beschleunigte Oxidation (Kontamination) aus dem Restgas im UHV. Das Ti Schichtsystem weist mit 300 °C die geringste thermische Stabilität aller aufgeführten Systeme auf, das Ta und die Nitridschichten mit mindestens 600 °C hingegen die höchste. Die Änderung der chem. Bindung des Substratmetalls (und des Ti) liegt in der temperaturbedingt verstärkten Diffusion von Ti in LN(LT) Oberflächen begründet. Dieses Verhalten wird in der Literatur bereits ab 400 °C beschrieben und bestätigt die erhaltenen Ergebnisse [Kal+03] [Atu+05a].³⁹ Speziell bei den hier vorliegenden Li-abgereicherten Substratoberflächen (Kap. 4.1) bilden sich Diffusionspfade im Kristallgitter (Korngrenzendiffusion, Kap. 2.3) aus, welche insbesondere die Diffusion von Ti begünstigen [Bir93]. Dies kann ebenfalls ein Grund für das teilweise besondere Zeitverhalten der Ti/LN Schichten sein.

Die anderen Schichtsysteme bleiben in dem untersuchten Temperaturbereich weitgehend stabil, da sie wie bei TaN und TiN bereits gebunden sind oder wie bei Ta (aufgrund seiner hohen Masse) den Diffusionspfaden nicht entsprechend gut folgen können.

³⁸Die Zeitspanne von 30 min wurde als signifikantes Temperaturplateau im Vergleich zu Aufwärm- und Abkühlzeit gewählt, Kap. 4.3.

³⁹Je nach Kristallschnitt u. a. zur Veränderung der optischen Eigenschaften der Oberflächen.

Tabelle 5.10.: Übersicht der Grenztemperatur (30 min) für die chem. Stabilität der Grenzfläche

	Ta	Ti	TaN	TiN
LiNbO ₃	600 °C	300 °C	600 °C	600 °C
LiTaO ₃	-	300 °C	-	-

6. SCHICHTSTAPELANALYSE ZUR TEXTURBILDUNG VON ALUMINIUM

Mit den Erkenntnissen der *in situ* Modellschichten aus Kap. 5 soll nun das Schichtwachstum bzw. der Einfluss der Zwischenschicht auf die Texturbildung von Aluminiumschichten im Schichtverbund mit Lithiumniobat-Titan-Aluminium realisiert und untersucht werden. Die dafür benötigten Schichten sollen in der Cluster-Beschichtungsanlage Creavac® Creamet 350 Cl6 („CARMEN“) hergestellt (Kap. 6.1) und im Folgenden hauptsächlich mit XPS bzw. EBSD¹ charakterisiert werden (Kap. 6.3). Dazu wurde für die XPS Analyse zunächst ein *in vacuo* Transfersystem für den bidirektionalen Transport entwickelt und evaluiert (Kap. 6.2).

6.1. HERSTELLUNG DER METALLISIERUNG

Die gewählte Beschichtungsmethode ist das Elektronenstrahlverdampfen, da dieses Verfahren häufig industriell zur Herstellung von SAW Metallisierungen genutzt wird. In der CARMEN soll es erstmalig für die Herstellung dieser texturierten Schichten genutzt werden.

Die Beschichtung von Al und Ti erfolgt durch Elektronenstrahlverdampfen² bei einem Arbeitsdruck $\leq 1 \times 10^{-6}$ mbar. Der Abstand zwischen Schmelztiegel und Substrat beträgt ca. 70 cm. Der von Kühlwindungen umschlossene Schmelztiegel (1/4 Zoll Durchmesser und Höhe) besteht aus TiC, gefüllt mit 99,995 %igem Ti bzw. 99,999 %igem Al.³ Die Proben können während der Beschichtung ggfs. rotieren.⁴ Für Ti liegt die Beschichtungsrate im Bereich von maximal $0,1 \text{ nm s}^{-1}$, für Al zwischen $0,1 \text{ nm s}^{-1}$ und 1 nm s^{-1} , manuell geregelt über die Variation der Elektronenstahlleistung und einen Schwingquarz-Schichtdickenmonitor. Die Rate wird dabei über den Stromfluss bzw. die Spannung und den Verlauf des Elektronenstrahls auf dem Verdampfungsmaterial eingestellt (Kap. 6.3).

Die Probengeometrie entspricht jenen aus Kap. 4.1 sowie einigen 12 mm mal 12 mm großen Substraten mit einer Dicke von 400 μm . Die Probenoberfläche wird jeweils mit der SC-1 Reinigung präpariert (Kap. 4.2).

¹Electron backscatter diffraction - Elektronenrückstreubeugung

²Es wird ein Verdampfer „EV M-6“ der Firma Ferrotec GmbH verwendet.

³Das Verdampfungsmaterial wird vor dem Einsatz in der CARMEN aus mehreren Pallets in einem Hochleistungsvakuumofen zu einem soliden Block im Tiegel geschmolzen.

⁴Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt dabei 10 U min^{-1} .

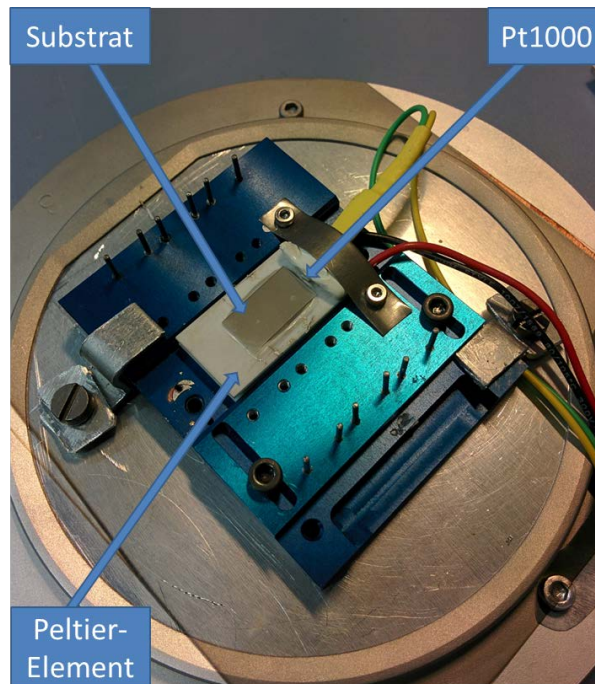


Abbildung 6.1.: Aufbau der Temperaturregelung mit Peltier-Element mit aufgeklebtem (Silberleitlack) Substrat und Temperatursensor Pt1000

SUBSTRATTEMPERATUR

Für temperaturabhängige Untersuchungen wird ein separater Aufsatz für die Standard-Carrier entwickelt. Kernstück ist ein 2 W Peltier-Element, auf dessen Oberseite das zu beschichtende Substrat mit Silberleitlack befestigt wird. Die Unterseite dient als thermische Masse. Zur Temperaturüberwachung bzw. -regelung wird ein Messwiderstand (Pt1000) mit einer Toleranzklasse $B = \pm(0,3 K + 0,005 T)$ verwendet.

Aufgrund des speziellen Aufbaus bzw. elektrischen Kontaktierung ist in diesem Fall keine Rotation des Carriers möglich.

6.2. IN VACUO TRANSFERSYSTEM

Zur chem. Analyse der abgeschiedenen Schichtstapel ist wiederum XPS eine geeignete Lösung, jedoch besteht keine *in vacuo* Verbindung⁵ zwischen der CARMEN und dem XPS. Ein Transport von Ti (bzw. Al) Oberflächen in Atmosphäre würde jedoch sofort zu einer Oxidation und Verunreinigung führen, sodass eine chem. Analyse keine belastbaren Erkenntnisse liefern könnte. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein *in vacuo* Transfersystem zwischen dem XPS System (Kap. 3.8) und CARMEN entwickelt und seine Anwendbarkeit evaluiert [Vog+15].

6.2.1. TRANSFERSYSTEM

Als Transferkammer soll ein bereits vorhandenes Modell PHI 04-110 dienen⁶, welches an das XPS System angebracht werden kann, siehe Abb. 6.2 rechts. Die linke Seite des Bildes

⁵In Vacuo beschreibt den ununterbrochenen Transport zwischen Beschichtung und Analyse einer Probe im Vakuum.

⁶Von diesem Modell sind zwei beinahe identische Ausführungen vorhanden.

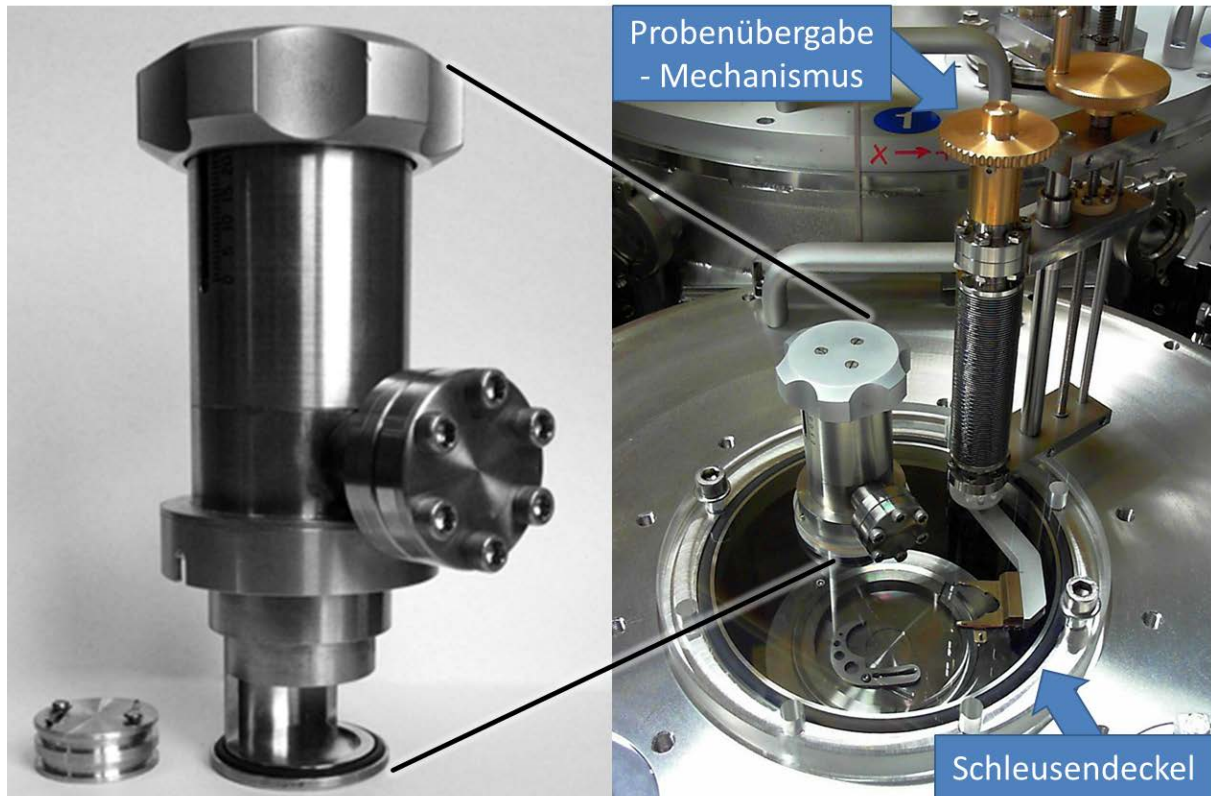


Abbildung 6.2.: Transferkammer mit speziellem Probenträger

zeigt die geöffnete Transferkammer inkl. Probenträger, das rechte Bild den fertigen Aufbau im Schleusendeckel der CARMEN. Bei der Entwicklung und Konstruktion des Gesamtsystems wurden folgende Randbedingungen mit der hausinternen Forschungstechnik geklärt und von ihr hauptsächlich umgesetzt:

- Die Transferkammer soll in den transparenten Schleusendeckel der CARMEN integriert bzw. ein entsprechend neuer Deckel konstruiert werden.
- Das Handlingsystem soll auf Probenträger des XPS Systems angepasst sein.
- Es soll ein bidirektionaler Transfer zwischen Transferkammer und der Schleuse der Beschichtungsanlage CARMEN realisiert werden.
- Der Probenträger soll auf dem Carrier-System der Beschichtungsanlage CARMEN derart verankert sein, dass ein „Kopfüber-Drehen“ möglich ist.
- Die Halterung soll nicht-magnetisch und bis min. 200 °C temperaturstabil sein.

DRUCKSTABILITÄT

Für die Evaluierung des Transfers wird zunächst der zeitabhängige Druck in der Transferkammer ohne und mit zusätzlicher mobiler Ionengetterpumpe⁷ untersucht. Wie in Abb. 6.3 ersichtlich, erhöht sich der Druck innerhalb der Transferkammer rapide innerhalb von ca. 8 min auf etwa 5×10^{-2} mbar und steigt dann langsamer bis zu ca. 1×10^{-1} mbar über einen Gesamtzeitraum von 30 min. Mit angeschlossener Pumpe verringert sich der Druck hingegen leicht zu

⁷Die genutzte Pumpe hat ein Saugvermögen von 2 l s^{-1} .

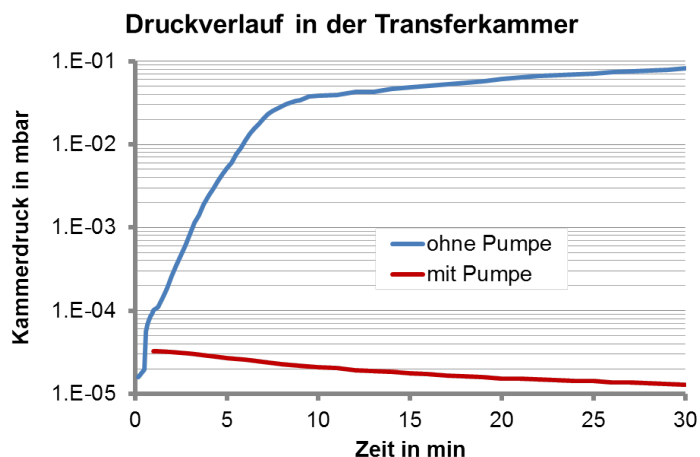


Abbildung 6.3.: Druckverlauf in der Transferkammer ohne und mit angeschlossener mobiler Ionengetterpumpe

1×10^{-5} mbar. Der Transport ohne Pumpe nimmt mindestens 3 min, mit Pumpe mindestens 10 min in Anspruch.

6.2.2. KONTAMINATION UND OXIDATION

Oberflächen aus hoch reaktivem metallischen Ti sind aufgrund ihrer „Getter-Wirkung“ stark anfällig für Oxidation bzw. Adsorption. Daher wird Ti im UHV auch als Getter-Material⁸ verwendet [Jou08]. Die Evaluierung des Transfersystems bzgl. Kontamination und Oxidation erfolgt anhand von 100 nm dicken Ti Schichten auf gereinigten Si Substraten mit thermischem Oxid. Diese wurden zum einen in der CARMEN mittels Elektronenstrahlverdampfen (Kap. 6.1), zum anderen in der Präparationskammer mittels DC Sputtern hergestellt (Kap. 5.1.2).

Um mögliche Veränderungen der Ti Oberfläche beim Transfer analysieren zu können, wird zunächst das Verhalten im UHV der XPS Kammer separat betrachtet. Die dafür bereits in Kap. 5.2.2 diskutierten Ergebnisse weisen auf eine Adsorption von O auf der Ti Oberfläche hin. Im nachfolgend untersuchten Zeitbereich kann *a priori* von bis zu 15 at-% Sauerstoffbelegung ausgegangen werden. Weitere mögliche Veränderungen an der Oberfläche liegen demnach im Transfer begründet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Transfermodi hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für kontaminationsarme Oberflächen untersucht. Für die folgenden Analysen wird eine Auswahl in Tab. 6.1 näher vorgestellt.⁹ Der Modus 1 zeigt das Beschichtungsergebnis ohne Transfer im XPS auf. Im Modus 2 wird von der CARMEN aus eine deponierte Ti Schicht zum XPS transferiert. Beim Modus 3 wird in einer Ar Atmosphäre (5N) von knapp 1 bar transferiert, Modus 4 ist der Referenztransfer an Luft. Für die einzelnen Modi zeigt Abb. 6.4 die entsprechenden Ti2p Spektren.

Der Unterschied zwischen den beiden Referenzmodi 1 und 4 ist deutlich und zeigt die Notwendigkeit eines *in vacuo* Transfersystems auf. Ein Transport an Luft führt zu einer sofortigen Oxidation der Ti Oberfläche und verhindert somit eine adäquate oberflächensensitive Analyse. Im Modus 2 ist hingegen kaum eine Veränderung im Ti zum Modus 1 erkennbar, es bleibt weitgehend metallisch. Jedoch nimmt der O bzw. C durch Adsorption an der Oberfläche

⁸Ein solches Material bindet die im UHV vorhandenen Restgasteilchen und verringert somit die entsprechenden Partialdrücke.

⁹Die komplette Untersuchung aller Transfermodi ist in [Vog+15] aufgeführt.

Vergleich der Ti Spektren für Transfer

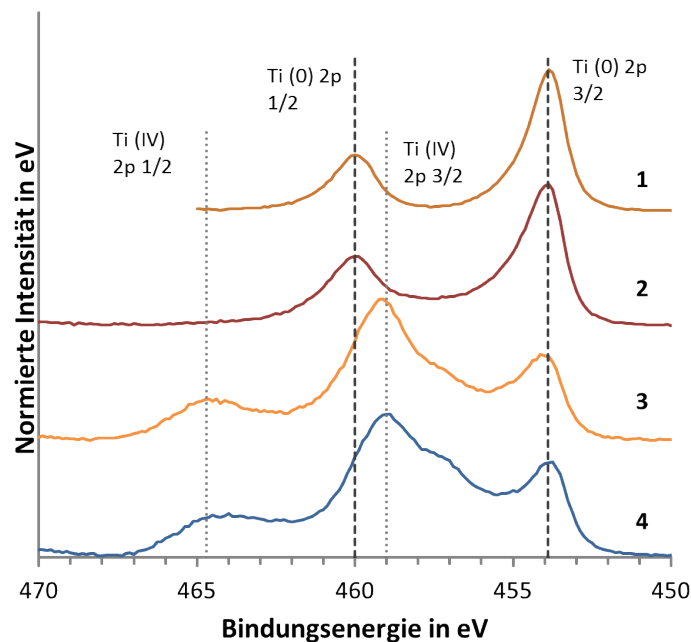


Abbildung 6.4.: Vergleich der Ti 2p Spektren für verschiedene Transfermodi

deutlich zu.¹⁰ Obwohl Modus 3 unter Schutzgas (Ar) transferiert wird, oxidiert die Ti Oberfläche deutlich und beinahe identisch zum Transport an Luft. Der Partialdruck liegt bedingt durch die Reinheit des Ar (5 ppm) etwa eine Größenordnung über der von Modus 2. Dies genügt offenbar für eine chem. Oxidation des Ti. Bemerkenswert ist zudem die deutlich verringerte Kohlenstoffkontamination.

Für hochreaktive Oberflächen ist das Transfersystem unter der Bedingung möglichst kurzer Transferdauer geeignet. Der Transport in Schutzgas lohnt sich nur bei ohnehin passiven Oberflächen, bietet hierbei jedoch den Vorteil einer potenziell geringeren Oberflächenkontamination. Der Anschluss einer zusätzlichen mobilen Pumpe an die Transferkammer führt zu keiner Verringerung der Oxidation bzw. Kontamination [Vog+15].

Die in der CARMEN deponierten Schichten können mit dem entwickelten Transfersystem de-rart kontaminations- und oxidationsarm transferiert werden, sodass im XPS qualitative Analysen möglich sind.

Tabelle 6.1.: Beschreibung verschiedener Transfermodi ohne zusätzliche Pumpe

Modus	Prozess	Zeit	Konzentration in at-%			Verhältnis O/Ti
			C	O	Ti	
1	<i>in vacuo</i>	kein Transfer	1	5	94	0,1
2	<i>in vacuo</i>	3 min	20	42	38	1,1
3	in Ar	3 min	3	61	36	1,7
4	an Luft	3 min	19	52	29	1,8

¹⁰Der nominelle Partialdruck O₂ liegt bei ca. 1×10^{-4} mbar, zusätzlich wirkt das Eindiffundieren von Atmosphäre in die Transferkammer mit ca. 20 % O₂.

6.3. SCHICHTWACHSTUM UND TEXTURBILDUNG FÜR TITAN-ALUMINIUM METALLISIERUNG

Ziel dieses Abschnitts ist es Schichten mit einer Al[111] Texturbildung (Kap. 2.3) durch geeignete Parametervariation während der Schichtabscheidung in der CARMEN herzustellen und anschließend mit EBSD, XPS und AFM zu analysieren. Als freie Parameter lassen sich zunächst die Beschichtungsraten und die Schichtdicken (in Grenzen) variieren. In Kap. 6.3.2 wird zusätzlich der Temperatureinfluss auf das Schichtwachstum untersucht.

Als Zwischenschicht wird Ti mit einer nominellen Dicke von 10 nm (basierend auf Abb. 2.5), die Al Schicht wird mit 300 nm und 400 nm dimensioniert.¹¹ Die Beschichtung erfolgt mit Raten r von $0,05 \text{ nm s}^{-1}$ bis etwa 1 nm s^{-1} . Ihr Maximum (besonders bei Al) ist durch das Auftreten von sog. Spratzern aus der Schmelze begrenzt. Sie entstehen beim Elektronenstrahlverdampfen durch eine (kurzzeitig) lokale Erhöhung der Temperatur der Schmelze und können damit ein explosionsartiges Herausschleudern von noch teilweise flüssigen Tröpfchen hervorrufen [Lah+12]. Erreichen diese die Substratoberfläche, verhindern sie das reguläre Schichtwachstum. Die maximale Rate für Ti ist durch das Realisieren der nominellen Schichtdicke von nur 10 nm begrenzt.

Die Tab. 6.2 listet die gewählten Raten für Al und Ti als Mittelwerte auf. Sie unterliegen während des Prozesses jedoch größeren Schwankungen, welche kurzzeitig bis zu 100 % gerade bei den geringen absoluten Raten betragen können. An dieser Stelle muss festgehalten werden, dass eine systematische Variation der Raten aufgrund dieser Schwankungen kaum realisierbar ist. Ursachen dafür können die bereits erwähnten Spratzer und eine ungleichförmige Erwärmung des Verdampfungsmaterials im Tiegel sein. Um dies zu verhindern, werden verschiedene Modulationen des Auftreffortes des Elektronenstrahls auf dem Verdampfungsmaterials zur gleichförmigeren Temperaturverteilung getestet. So ist es möglich neben einer Standard punktförmigen Erwärmung u. a. auch Kreis- bzw. LISSAJOUS-Verläufe zu erzeugen [Fer03]. Je nach Größe des Verlaufs muss dabei die Leistung des Elektronenstrahls angepasst werden, um die oben definierten Raten zu erreichen. Trotz mehrerer Versuche mit verschiedenen Modulationen konnten die Ratenschwankungen jedoch nicht in nennenswertem Maße beeinflusst bzw. verringert werden. Daher wird weiterhin die punktförmige Erwärmung genutzt.

6.3.1. TEXTURUNTERSUCHUNG AN DER ALUMINIUM SCHICHT

Trotz der großen Ratenschwankungen ist es möglich Texturunterschiede in den deponierten Al Schichten zu erzielen (Tab. 6.2). Obwohl sich ein direkter Zusammenhang zwischen den Raten und der Texturbildung nicht darstellen lässt, sind zwei dieser Parametersätze farblich hervorgehoben und markieren die höchste (grün) und niedrigste (grau) erreichte Al Textur. Im Folgenden war es möglich, ungeachtet der unterschiedlich starken Schwankungen während der Beschichtungen, sondern mit dem Fokus auf die mittleren Raten¹², Schichtstapel mit der entsprechend hohen bzw. niedrigen Textur in zwei von drei Fällen nachzubilden.¹³ Es ist daher nicht auszuschließen, dass die mittlere Beschichtungsrate einen signifikanteren Anteil an der Texturbildung hat als die kurzfristigen Ratenschwankungen.

Die Textur des Al als oberste Ebene des (LN-Ti-Al) Schichtstapels wird mit EBSD untersucht und anhand von Polfiguren mit Hilfe des MUD¹⁴ charakterisiert. Dazu wird über ein Ober-

¹¹Die Schichtdicke des Aluminiums hat in diesem Bereich lt. Kap. 2.3 keine Auswirkung auf die Textur.

¹²speziell für diese beiden Fälle

¹³Weitere Beschichtungen waren im Verlauf der Arbeit an der Anlage nicht vorgesehen.

¹⁴Der MUD (multiples of uniform density) ist ein statistischer Vergleichsfaktor zwischen einer Vorzugsorientierung und einer angenommenen Gleichverteilung der restlichen Körner. Ein hoher Wert indiziert eine Textur mit großer Vorzugsorientierung.

Tabelle 6.2.: Texturausbildung Al{111} in Abhängigkeit der mittleren Beschichtungsraten

Rate in nm s^{-1}		MUD
Ti	Al	
0,05	0,20	26
0,05	0,35	21
0,05	0,30	34
0,08	0,15	22
0,08	0,25	10
0,10	1,00	11
0,15	0,15	22
0,50	0,50	9

flächenraster von $5\ \mu\text{m}$ mal $5\ \mu\text{m}$ die Vorzugsorientierung der Kristallstruktur analysiert und indiziert.¹⁵

Die Abb. 6.5 stellt die Beschichtung mit geringer Textur (oben-grün) der Beschichtung mit hoher Textur (unten-grau) gegenüber. Sie zeigt in a) und c) die resultierenden Polfiguren für die Al Schicht, die TEM Aufnahmen¹⁶ in b) und d) jeweils rechts davon einen Schnitt durch den gesamten Schichtstapel. In a) ist kaum eine Vorzugsorientierung, sondern eher eine fasrige Textur zu erkennen. Im Gegensatz dazu erscheinen in c) drei markante Punkte im Abstand von etwa 120° , welche Ebenen von Al(111)[1-10] (weiß gestrichelt) abbilden. Zwischen diesen Punkten, im Abstand von 60° deuten sich, wenn auch schwach, drei weitere Punkte bzw. eine Ebenen von Al(111)[-110] (grau gepunktet) an. Dies ist ein Hinweis für die Bildung einer Zwillingstruktur (Kap. 2.3). In den beiden TEM Aufnahmen lässt sich jedoch kaum ein Unterschied in der Al Schicht erkennen, da selbst die Hochtextur¹⁷ relativ schwach ausgeprägt ist. Die verschiedenen Schichtdicken haben nach Kap. 2.3 keinen Einfluss.

Zur Bestimmung der Ursachen für die Texturbildung wird eine Analyse der Ti Zwischenschicht mit EELS¹⁸ an TEM-Lamellen von den beiden Schichtstapeln durchgeführt (Abb. 6.6). Der Vergleich von a) und c) zeigt die leicht unterschiedliche Struktur sowohl im Al als auch in der Ti Zwischenschicht. So sind in c) Grenzflächen und Textur deutlicher erkennbar. Der Pfeil markiert den Scanbereich und die Richtung des EELS Linienescans. Sie ist in Abb. 6.6 jeweils rechts dargestellt. Das Ti ist als Zwischenschicht in beiden Fällen an der Grenzschicht zum LN teilweise oxidiert.¹⁹ Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen von Ti-Oxidation mit O aus dem Substratmaterial (Kap. 5.5). Im Vergleich beider Spektren b) und d) zeigt sich diesbezüglich kein nennenswerter Unterschied in der Reichweite der Oxidation in die Ti Schicht hinein. Im dem hier gezeigten texturierten Fall ist die gesamte Ti Zwischenschicht jedoch um knapp 2 nm dicker. Gemäß der Abb. 2.5 sollte dies keine Auswirkungen haben auf die unterschiedliche Texturbildung haben.

Eine direkte Texturuntersuchung (XRR, RHEED²⁰) der Ti Zwischenschicht auf den Substraten kann nicht durchgeführt werden, da diese an Luft sofort oxidiert und damit das Ergebnis verfälscht. Um zumindest chem. Informationen über die Ti Grenzfläche zu erhalten, wird daher zur Oberflächenanalyse eines Ti(10 nm)/LN Schichtstapels die Probe mit dem *in vacuo*

¹⁵20 kV, Clustergröße 5° , Halbwertsbreite 10°

¹⁶Transmissionselektronenmikroskopie

¹⁷Obwohl diese Textur nicht so stark ausgeprägt ist wie in der Literatur, wird zur Abgrenzung gegenüber der geringen Textur im weiteren Verlauf vereinfacht der Begriff „Hochtextur“ verwendet.

¹⁸EELS: electron energy loss spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)

¹⁹Frühere Vermutungen von einer Sauerstoffanreicherung an der Ti/Al Grenzfläche bestätigen sich nicht.

²⁰XRR: X-ray reflectometry (Röntgenreflektometrie), RHEED: reflection high-energy electron diffraction (beugungsbedingte Reflexion hochenergetischer Elektronen)

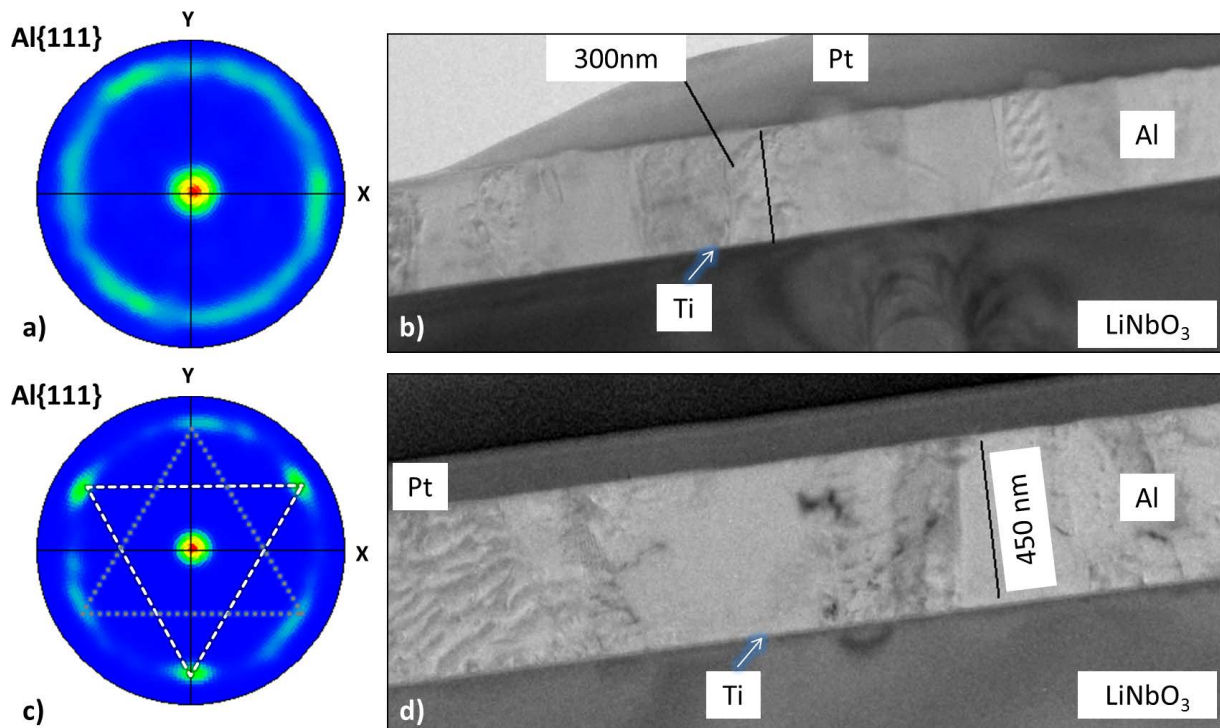


Abbildung 6.5.: Vergleich von Vorzugsorientierung (Polfiguren) von Al und TEM Aufnahmen des LN/Ti/Al Schichtstapels mit a) & b) geringer Textur (10-grau) c) & d) hoher Textur (34-grün) von Al{111}

Transfersystem zum XPS überführt. Die Abb. 6.7 a) zeigt den Vergleich zweier aufgedampfter Ti Oberflächen auf LN, die jeweils mit den Beschichtungsparametern für unterschiedliche Al Texturbildung hergestellt wurden (Tab. 6.2 grau und grün). In beiden Fällen ist eine leichte Oxidation des Ti zu erkennen, bedingt durch den Transferprozess (Kap. 6.2.2). Ein chem. Unterschied ist jedoch nicht erkennbar.

Das Sputter(-tiefen)profil eines texturierten Al[111]/Ti/LN Schichtstapels zeigt die Abb. 6.7 b). Zunächst wurde mit einer hohen Abtragsrate die 300 nm dicke Al Schicht entfernt, im Bereich der Ti Schicht und darüber hinaus eine geringere Abtragsrate gewählt. Es lässt sich damit die Grenzfläche von Al/Ti in hinreichender Genauigkeit bestimmen, jedoch ist durch das Aufbrechen der chem. Bindungen bzw. Mikrostruktur, das atomare Durchmischen²¹ und Aufladungseffekten des LN die Tiefeninformation begrenzt. Somit bietet das XPS Tiefenprofil im Vergleich zur TEM und EELS Analyse (Abb.6.6) keine zusätzlichen Informationen.

Weil es aufgrund der Schwankungen in der Beschichtungsrate kaum möglich ist, den Parameterbereich hinsichtlich einer noch stärker ausgeprägten Textur detailliert zu variieren (sofern möglich), wird stattdessen als weiterer Einflussparameter im folgenden Abschnitt zusätzlich die Oberflächentemperatur manipuliert.

6.3.2. TEMPERATUREINFLUSS

Die Oberflächentemperatur wirkt sich auf die Beweglichkeit der ankommenden Beschichtungsatome auf der Oberfläche und damit ihrer Möglichkeit einen energetisch günstigen Anlagepunkt zu erreichen aus. Eine hohe Temperatur bedingt dabei eine erhöhte Oberflächendiffusion der Adatome, zusätzlich fördert sie das Zusammenfließen von bereits gebildeten Clustern (Koaleszenz). Damit ergibt sich eine geringe Relaxationszeit τ_R . In Gl. 6.1 wird dieser Zusam-

²¹Die leichten Al Atome werden weit in den Bereich der Ti Zwischenschicht befördert und überlagern sie.

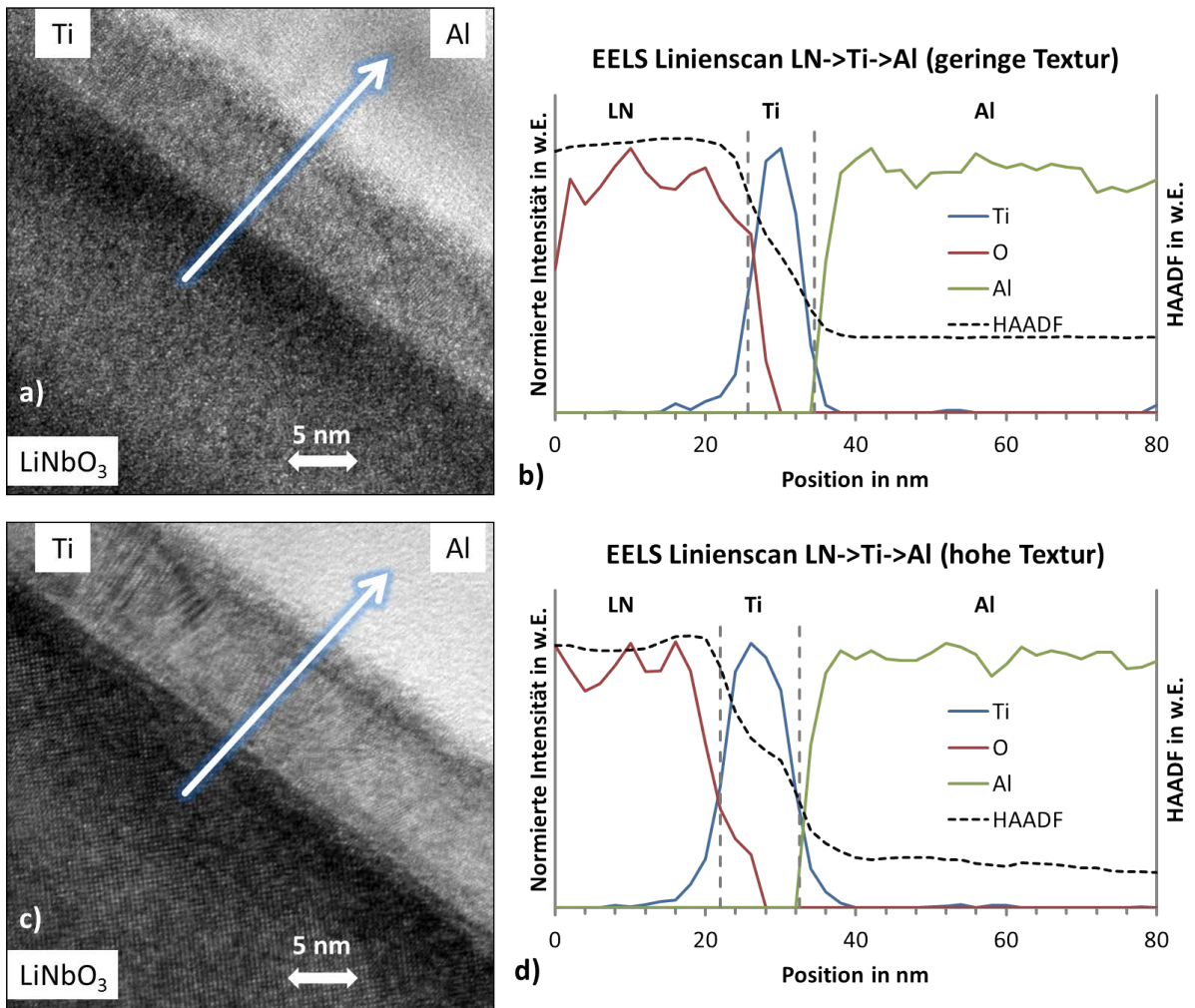


Abbildung 6.6.: Analyse der LiNbO₃/Ti/Al Schichtstapel a) TEM: geringe Textur b) EELS: geringe Textur c) TEM: hohe Textur d) EELS: geringe Textur

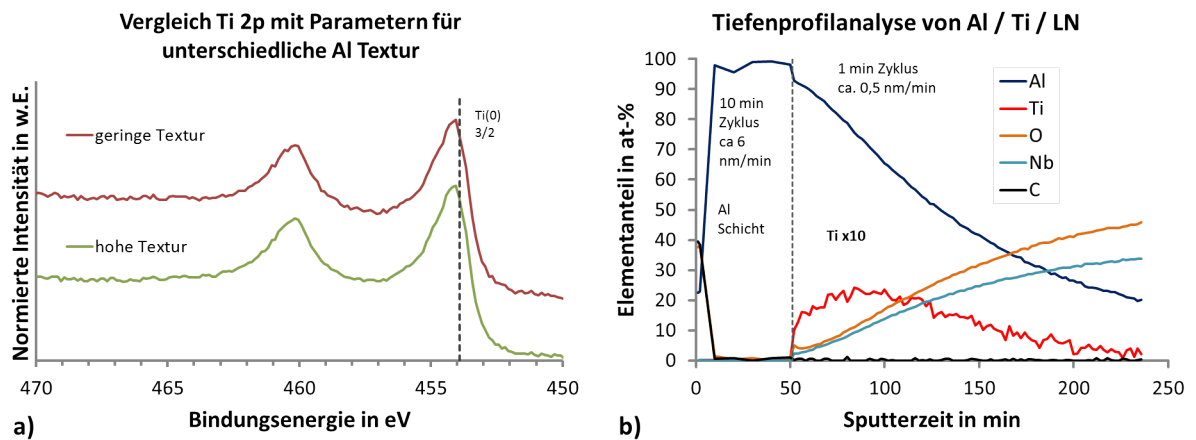


Abbildung 6.7.: XPS Untersuchung der a) Ti Grenzfläche, hergestellt mit Beschichtungsparametern für geringe und hohe Textur (Tab. 6.2) b) Tiefenprofil des hochtexturierten Al[111] / Ti / LN Schichtstapels

menhang anhand der Diffusion D mit der Elementarladung q , der BOLTZMANN-Konstante k und der absoluten Temperatur T , sowie der Länge L als mittlere Wegstrecke zwischen Auftreff- und Anlagerungspunkt der Adatome dargestellt. Da das Verhältnis von Relaxationszeit und Bedeckungszeit τ_B das (epitaktische) Wachstum von Schichten beeinflusst (Kap. 2.3 [Cho69]), die Bedeckungszeiten jedoch durch die Schwankungen in der Rate nicht hinreichend genau steuer- bzw. reproduzierbar sind, wird sie in den folgenden Untersuchungen nicht verändert (Tab. 6.2 grün).

Stattdessen soll eine variable Oberflächentemperatur untersucht werden, da sie grundsätzlich gleichwertig zu einer veränderten Beschichtungsrate wirkt [Cho69] [Cha80].

$$\tau_R = \frac{L^2}{D} \text{ und } \tau_B = \frac{a}{r} \text{ mit } D \sim \exp \frac{-q}{kT} \quad (6.1)$$

Die Temperatur während der Beschichtung wird mit Hilfe des Aufbaus in Abb. 6.1 verwirklicht. Als nominelle Werte werden die Grenztemperaturen von 5 °C und 80 °C eingestellt. Die untere Temperatur wird als ausreichender Abstand zum Gefrierpunkt des Wassers (bei Normaldruck) gewählt, die obere Temperatur rangiert im Bereich der max. Betriebsparameter des Peltier - Elements. Sowohl bei der Beschichtung mit Ti, als auch mit Al wird das Temperaturmanagement gleichermaßen durchgeführt und für Al in Abb. 6.8 dargestellt. Es zeigt den Temperaturverlauf beim Aufwachsen der Al Schicht für die beiden Grenztemperaturen und den Standard-Fall (RT). Die untere Temperatur ist bis zu einer Schichtdicke von gut 100 nm stabil, danach hat sich der gesamte Aufbau bereits so stark erwärmt, dass die Temperatur nicht mehr gehalten werden kann. Am Ende der Beschichtung bei 300 nm ist beinahe der Wert für den Standard-Fall erreicht. Die obere Temperatur kann jedoch über die gesamte Beschichtung konstant gehalten werden.

Die mittleren Beschichtungsraten entsprechen denjenigen für die bereits realisierte Hochtextur mit 0,05 nm s⁻¹ (Ti) und 0,30 nm s⁻¹ (Al)²², eine Rotation ist hingegen in diesem Fall durch den speziellen Aufbau nicht möglich (Kap. 6.1).

In keinem der drei hier untersuchten Fälle hat sich eine Vorzugsorientierung herausgebildet (Abb 6.9). Dies ist bemerkenswert, da zumindest bei Raumtemperatur die nominellen Beschichtungsparameter für die Textur aus Tab. 6.2 gleich sind, nur unterschieden durch die Rotation der Probe bzw. des Carriers.²³

Als Ursache für das Fehlen einer Hochtextur wird daher die fehlende Rotation der Proben während des Beschichtungsprozesses angenommen. Durch spezifische Lage von Oberflächenstufen des Substrats (basierend auf dem Kristallschnitt, Abb. 2.6) kann es ohne eine Probenrotation zu Abschattungseffekten an den Kanten und somit zu kolumnaren und porösen Schichten kommen [MD69] [Gue84]. Da zusätzlich die Teilchenenergie beim Elektronenstrahlverdampfen mit etwa 1 eV gering und zudem die Oberflächentemperatur auf der Probe relativ zur Schmelztemperatur niedrig ist, findet nur eine geringe Oberflächendiffusion statt [Cha80]. Sie ist nicht ausreichend um solche Stufeneffekte auszugleichen.²⁴

Die Abschattungseffekte an den Stufen können durch eine Rotation der Probe verringert werden.²⁵ Der Einfluss der Temperatur auf die Texturbildung kann daher an dieser Stelle nicht belegt werden. Die Rauheit der Oberfläche nimmt jedoch mit steigender Temperatur zu (Abb. 6.10), weil dadurch ein dichteres und grobkörnigeres Wachstum stattfinden kann [MD69].

²²Soweit dies durch die manuelle Steuerung der Raten möglich ist.

²³Der pyroelektrische Effekt im LN kann durch die Generierung von Oberflächenladungen ebenfalls Auswirkungen auf das Schichtwachstum haben. Aufgrund der geringen Probenfläche wird er hier allerdings nicht weiter betrachtet [WG85].

²⁴Stufeneffekte jedoch können u. U. vorteilhaft für das Wachstum von texturierten Schichten sein, vgl. Kap 2.3.

²⁵In der aktuellen Literatur ist bisher kein dezidierter Vergleich für das Aufwachsen dieses Schichtstapels unter Berücksichtigung der Probenrotation aufgeführt.

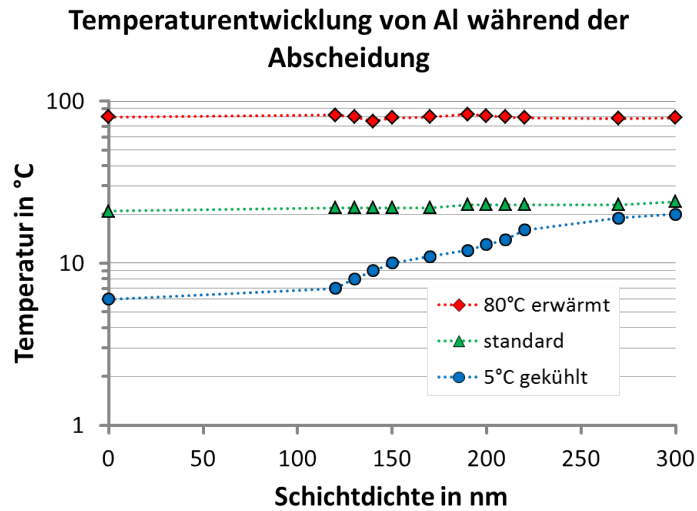


Abbildung 6.8.: Temperaturentwicklung während der Abscheidung von Al (blau) auf nominell 5 °C gekühlt, (grün) ohne Temperaturmanagement, (rot) auf nominell 80 °C erwärmt

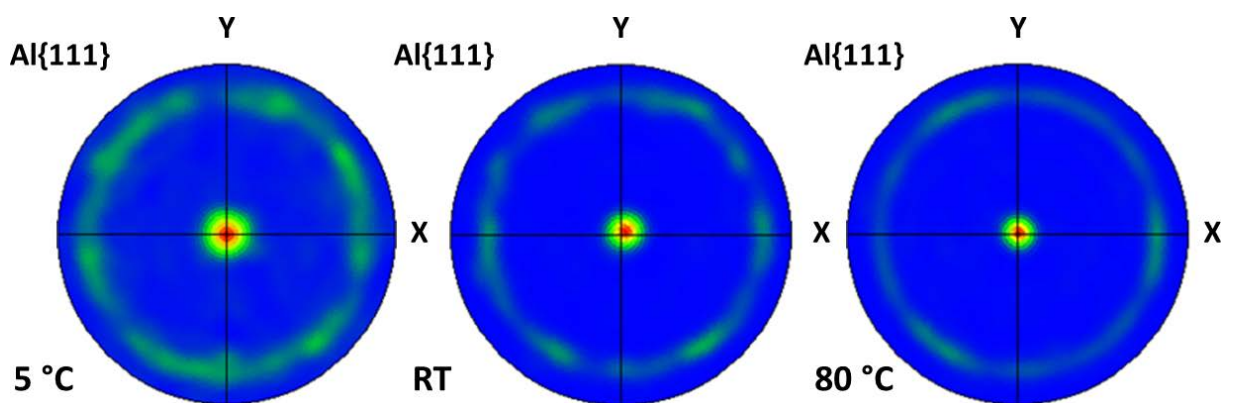


Abbildung 6.9.: Texturuntersuchung der Al Schichten bei verschiedenen Beschichtungstemperaturen anhand von Polfiguren

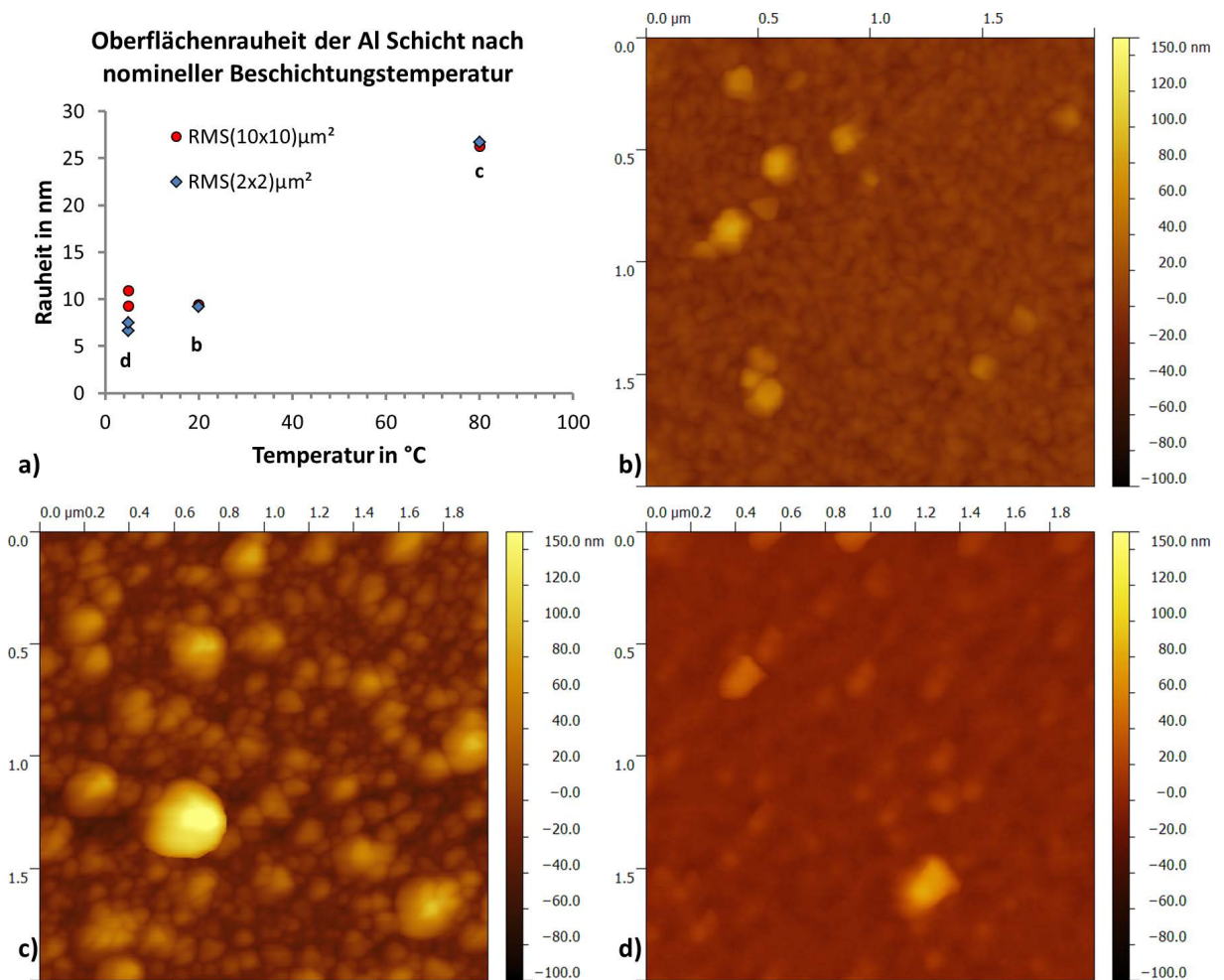


Abbildung 6.10.: Rauheitsanalyse der Al Oberflächen nach nominellen Beschichtungstemperaturen a) Übersicht und AFM Aufnahmen b) 5 °C c) 80 °C d) standard

6.4. ZUSAMMENFASSUNG - SCHICHTSTAPELANALYSE

Ziel dieses gesamten Kapitels war die erstmalige Herstellung und Analyse von hochtexturierterem Al[111] in Al/Ti/LN Schichtstapeln mittels Elektronenstrahlverdampfen in der Cluster-Beschichtungsanlage CARMEN (Kap. 6.1).

Über eine Variation der Beschichtungsrate sowohl von Ti als auch Al (in einem engen Parameterfenster) konnte die Bildung einer Al[111] Orientierung mit schwacher Zwillingstruktur in der Beschichtungsanlage reproduzierbar realisiert werden (MUD = 34, Tab. 6.2). Allerdings ist sie viel geringer ausgeprägt als vergleichbare Literaturstellen, die eine Al[111] Orientierung weit über 90 % indizieren [KM95] [Nüs+11]. Dies kann durch die teilweise großen Schwankungen der Raten während der Beschichtung bis zu 100 % bedingt sein, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht wesentlich (durch Anpassung der Elektronenstrahlverläufe) verringert werden konnten.

Als zusätzlicher Parameter wurde daher die Oberflächentemperatur während der Beschichtung zwischen 5 °C und 80 °C mit Hilfe eines Peltierelements moduliert²⁶ (Kap. 6.1). In diesem Temperaturbereich ist zwar keine Abhängigkeit der Texturbildung, jedoch der Oberflächenrauheit (Abb. 6.10), erkennbar. Beschichtungen mit höherer Temperatur weisen tendenziell auch eine größere Rauheit der Al Schicht auf. Eine Temperatur von über 200 °C, wie sie teilweise in der Literatur als vorteilhaft beschrieben wird [Nüs+11], war im Rahmen vorliegenden Arbeit anlagentechnisch nicht umsetzbar.

Die Ursachen für eine Texturbildung wurden anhand von TEM, EELS und XPS-Analysen (*in vacuo* Transfer) am Schichtstapel untersucht. Es konnten damit jedoch keine definitive Erkenntnisse darüber gewonnen werden. Sowohl die Elementkonzentrationen in den einzelnen Schichten (Abb. 6.6), als auch die chem. Bindungen und Grenzflächen mit niedriger bzw. hoher Textur weisen keine nennenswerten Unterschiede auf (Abb. 6.7). Wie bereits im Kap. 2.3 erwähnt, herrscht auch in der Literatur zu den Ursachen keine Einigkeit. Nach den bisherigen Untersuchungen wird eine Kombination aus der Beschichtungskinetik (Relaxations- & Bedeckungszeit), Substrat(-oberfläche) und der Materialkombination angenommen (Kap. 2.3).

Da sich bei nominell gleichen Beschichtungsparametern, jedoch unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit (Null bzw. 10 U min⁻¹) auch die Texturbildung stark unterscheidet, ist in der vorhandenen Beschichtungsanlage nach bisherigen Erkenntnissen zusätzlich eine Probenrotation für die Herstellung der Texturen nötig um Abschattungseffekte durch Oberflächenstufen (oder Inselwachstum) zu vermindern.²⁷

²⁶Die nominelle Beschichtungsrate war dabei entsprechend der der höchsten Textur fixiert.

²⁷Eine systematische Variation der Rotationsgeschwindigkeit war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

7. ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die grundlegenden Eigenschaften von Barrierschichten (Titan, Tantal, Titannitrid, Tantanitrid), speziell die ihrer Grenzflächen auf Lithiumniobat und Lithiumtantalat zu untersuchen und ein besseres Verständnis zur Texturbildung des Aluminiums im Metallisierungssystem zu gewinnen (Abb. 1.1). Da das Thema der Textur in der Literatur teils kontrovers diskutiert wird, sich jedoch größtenteils auf die mikrostrukturellen Wechselwirkungen¹ im Schichtverbund beschränkt (Kap. 2), wurde der Fokus in dieser Arbeit auf die grundlegenden chemischen Zusammenhänge (zwischen Substrat und Barrierschicht) gelegt.

CHEMISCHE OBERFLÄCHENANALYSE

Für eine chemische Analyse von dünnen Schichten (bis zu 5 nm) wurde hauptsächlich die röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) in ihrer winkelaufgelöste Variante genutzt (Kap. 3). Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich die Standard-Analysemethodik zur Erstellung eines Schichtmodells als teilweise ungenügend heraus, da der mathematische Ansatz zur Modellbildung selten alle (physikalisch) möglichen Lösungen erfassen kann (Kap. 3.6.4). Daher wurde ein erweiterter Ansatz basierend auf mathematisch stabileren Algorithmen mit einer kompletten Lösungsschar entwickelt und in MATLABTM umgesetzt (Kap. 3.7) [OVE14] [Vog+14]. Damit ist es möglich, aus einer Vielzahl erhaltener Modelllösungen die physikalisch plausiblen zu erkennen und die Analysemöglichkeiten der ARXPS zu erweitern.

SUBSTRATVORBEHANDLUNG

Da solch dünne Barrierschichten hohe Anforderungen an die Kontaminationsfreiheit der Substratoberfläche stellen, um eine homogene Bedeckung zu erreichen, wurden zunächst Oberflächenreinigungsschritte untersucht. Dafür kamen verschiedene *ex situ* Varianten der nass-chemischen Reinigung in einem Ultraschallbad zum Einsatz. Im Vergleich der Reinigungsmittel Isopropanol, Aceton und einer Mischlösung SC-1², stellte sich letzteres als hierbei beste Methode mit einer mittleren Restkontamination von Kohlenwasserstoffen von ca. 11 % bis 15 % heraus (Kap. 4.2). Die SC-1 Behandlung ist somit zwar geeignet um gröbere Verunreinigungen der Oberfläche zu entfernen, für die folgende Deposition der Barrierschichten jedoch nicht ausreichend. Daher wurden zwei weitere Vorbehandlungsvarianten *in situ* durchgeführt.

¹Gitterkonstanten, epitaktisches Wachstum etc.

²Der Standard Clean 1 ist ein in der Mikroelektronik industriell eingesetztes Verfahren zur Reinigung von Waferoberflächen.

Die erste Variante basiert auf einem Beschuss der Oberfläche durch einen Ionenstrahl mit einer Energie von ca. 2 keV bis 5 keV unter verschiedenen Einschlagwinkeln (Kap. 4.4). Es zeigte sich, dass durch den Ionenbeschuss die Oberfläche zwar von Kohlenstoffkontaminationen befreit werden konnte, die hochenergetischen Ionen jedoch eine Schädigung der chemischen Bindungen (insbesondere beim Sauerstoff) in der Oberfläche hervorrufen. Diese Oberflächenmodifikation ist für eine exakte Untersuchung der Grenzflächenausbildung zwischen einem stöchiometrischen Substrat und Barrierschicht daher ungeeignet.

Infolge dessen wurde der Fokus auf einen niederenergetischen Ionenbeschuss gelegt, welcher nur die Kontaminationen entfernt, ohne die Substratoberfläche chemisch zu verändern. Als eine dafür geeignete Methode wurde eine *in situ* Plasmavorbehandlung entwickelt (Kap. 4.5). Die Probe wird dabei zwischen zwei Elektroden positioniert und einem RF-Plasma³ für kurze Zeit ausgesetzt. Der Einsatz von Helium statt Argon als Plasmagas führt aufgrund seiner geringeren Masse und damit niedrigen Sputterausbeute zu einem selektivem Entfernen von Kohlenstoffkontaminationen⁴, ohne die Substratoberfläche zu verändern [Vog+14].

HERSTELLUNG UND ANALYSE DER BARRIERESCHICHTEN

Auf diesen von Kontaminationen befreiten Substratoberflächen konnten die Modellschichten der Barrierematerialien mittels DC Magnetronspütern abgeschieden werden. Zunächst wurde eine Parametervariation zur Abscheidung möglichst reiner (sauerstoffarmer) Metallschichten, sowie ihre Schichtdickenverteilung untersucht. Mit einer entsprechend hohen Beschichtungsrate (Leistung) konnte ein mindestens 98 %iger Metallanteil bei einer Schichtdickenschwankung über die Probenoberfläche von unter 10 % erreicht werden.

Da es sich bei Titan und Tantal um sehr reaktive Metalle handelt, war eine Abschätzung der chemischen Stabilität im Vakuum hinsichtlich Oxidation notwendig. Es wurde nachgewiesen, dass sowohl Titan als auch Tantal (in geringerem Maße) zur Adsorption von Sauerstoff-Spezies auf der Oberfläche aus dem Restgas neigt, eine chemische Oxidation⁵ jedoch kaum stattfindet (Kap. 5.2.2) [Vog+15].

Zur Untersuchung der Grenzflächenausbildung wurden nur wenige Nanometer Titan bzw. Tantal sowie ihre Nitride auf Lithiumniobat und Lithiumtantalat abgeschieden. Anhand von Beschichtungsserien mit steigender Schichtdicke wurde mit Hilfe von winkelaufgelöster XPS und den darin enthaltenen chemischen Informationen ein Schichtmodell für diese Ausbildung der Grenzflächen erstellt (Kap. 5.3).

Die Grenzflächen der deponierten Metalle auf Lithiumniobat und Lithiumtantalat bilden sich fast alle nach einem ähnlichen Schema aus: So nutzen die ankommenden Metallatome aufgrund ihrer hohen Energie und Reaktivität Teile des Substratsauerstoffs zur eigenen Oxidbildung. Es entsteht somit auf dem stöchiometrischen Substrat eine an Sauerstoff reduzierte Substratschicht mit einer aufliegenden Metalloxidschicht. Oberhalb dieser Schicht wächst metallisches Tantal bzw. Titan auf (Kap. 5.5).

Im Fall der Nitridschichten blockiert der Stickstoff während des Beschichtungsprozesses großteils die Sauerstoffreduktion des Substrats. Stattdessen bildet sich direkt auf der Oberfläche ein Metallnitrid aus, die von einer gering mit Sauerstoff⁶ versetzten Metallnitridschicht bedeckt wird. Aufgrund der höheren Reaktivität von Titan gegenüber Tantal weist die Titanitridbeschichtung einen generell höheren Anteil Sauerstoff in den Schichten auf.

Die Stabilität der Grenzflächen im Vakuum wurde zeitlich bis zu 48 h, als auch unter Temperatureinfluss bis zu 600 °C für je 30 min untersucht. Es wurde gezeigt, dass bis auf die Titanbeschichtungen sämtliche untersuchten Grenzflächen sowohl im zeitlichen Rahmen, als auch

³RF = Radio Frequency

⁴Reproduzierbar bis unterhalb der XPS Nachweisgrenze für Kohlenstoff

⁵im untersuchten Zeitraum von bis zu 12 h

⁶aus dem Restgas des Vakuums

nach der Temperaturbehandlung keine chemischen Veränderungen aufweisen (Kap. 5.5). Einzig die Titanschichten auf Lithiumniobat und Lithiumtantalat sind nur bis 300 °C stabil. Ab 400 °C tritt eine Durchmischung der Grenzflächen durch eine zusätzliche Reduktion des Substrats und Oxidation der deponierten Metallschicht auf. Bei der Wahl einer geeigneten Barrierschicht für eine SAW Metallisierung kann daher Titan einen entscheidenden Nachteil aufweisen.

Durch die in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen wurden grundlegende Erkenntnisse über Tantal- und Titan-basierenden Dünnschichten auf Lithiumniobat und Lithiumtantalat gewonnen.

SCHICHTSTAPELANALYSE ZUR TEXTURBILDUNG VON ALUMINIUM

Als abschließenden Arbeitsschritt wurden Schichtstapel bestehend aus Lithiumniobat, Titan und Aluminium zur Untersuchung der Texturbildung im Aluminium hergestellt. Das Ziel war das erstmalige Erzeugen von texturierten Aluminiumschichten in einem für die SAW Elektroden üblichen Schichtstapel in der vorhandenen Beschichtungsanlage (Kap.6.1). Die Herstellung erfolgte durch Elektronenstrahlverdampfen⁷. Sie konnte jedoch nur in einem begrenzten Maße gesteuert werden, da die Beschichtungsrate instabil und wenig reproduzierbar war.

Dennoch konnten Texturunterschiede im Aluminium realisiert werden. Die Gegenüberstellung unterschiedlich stark texturierter Schichten ergab in der Elementzusammensetzung an den jeweiligen Grenzflächen keinen Unterschied (Abb. 6.6). Dies galt ebenso für Untersuchungen der Titan Oberflächen vor den folgenden Aluminium Beschichtungen (Abb. 6.7). Daher wird für die unterschiedliche Texturbildung ein kinetisch bestimmter Prozess angenommen.

Außerdem wurde zusätzlich der Temperatureinfluss während einer stationären Abscheidung untersucht. Trotz nominell gleicher Beschichtungsparameter konnte keine Al[111] Orientierung analog zur rotierenden Anordnung erzeugt werden (Kap. 6.3.2). Dies führt zu der Annahme, dass neben den geeigneten Beschichtungsparametern eine Probenrotation nötig ist, um Abschattungseffekte durch Oberflächenstufen (oder Inselwachstum) zu vermindern. In der einschlägigen Literatur ist bisher kein dezidierter Vergleich zwischen rotierenden und statischen Proben für die Texturbildung von Al[111] in der SAW Metallisierung vorhanden (Kap. 2.3).

Da die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente eine deutliche Textur im Aluminium erzeugen konnten, die Untersuchungen an den Grenzflächen unterschiedlicher Textur jedoch kaum Unterschiede aufzeigten, sollte zukünftig ein Vergleich von Rotationsgeschwindigkeit in Verbindung einer (reproduzierbaren) Beschichtungsrate bei verschiedenen Temperaturen⁸ das Verständnis und die Herstellung dieser SAW Metallisierung verbessern.

⁷Mit und ohne Probenrotation

⁸bzw. höheren Temperaturen bis mindestens 200 °C

A. DANKSAGUNG

Diese Arbeit wäre ohne die fachliche, organisatorische und auch moralische Unterstützung von vielen Personen in und außerhalb des Instituts kaum in dieser Form zustande gekommen. Ich danke ihnen allen, im Speziellen möchte ich einige namentlich hervorheben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Steffen Oswald für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit über den gesamten Zeitraum, die interessanten und fruchtbaren Diskussionen und Einblicke in die Kniffe der Forschungslandschaft.

Ich danke Prof. Jürgen Eckert für die Möglichkeit am IFW meine Promotionsarbeit an diesem spannenden Themengebiet (DFG OS 115/8-1) durchführen zu können und für die Begutachtung der Arbeit.

Ich danke Prof. Gerald Gerlach für die Begutachtung dieser Arbeit.

Ich danke Erik Brachmann für die Unterstützung bei den Arbeiten an der Beschichtungsanlage CARMEN.

Ich danke dem gesamten SAW-Team für die großen und kleinen Hilfestellungen, Denkanstöße und Diskussionen.

Mein Dank gilt außerdem Katja Bergmann und Dr. Gemming für das Korrekturlesen der schriftlichen Arbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung und den Halt über diese herausfordernde Zeit bedanken.

B. ANHANG

B.1. MESSDATEN HELIUMPLASMA

Tabelle B.1 führt anhand von 16 mit Helumplasma behandelten und vermessenen Lithiumniobat Proben die Oberflächenstöchiometrie auf.

Tabelle B.1.: Messdaten von He-Plasmabehandlung auf LN

	Elementkonzentration in at-%					
	Li	C	O	Al	Ta	Nb
Mittelwert	8,5	0,1	66,2	0	0,1	25,5
Mittlere Abweichung	0,6	0,2	1,1	0	0,1	0,7
	8,46	0	66,55	0	0	24,99
	7,37	0	67,27	0	0	25,36
	7,66	0	68,27	0	0	24,35
	9,65	0	65,33	0	0	25,11
	9,27	0	65,26	0	0	25,47
	8,28	0,46	65,76	0	0	25,50
	7,92	0	68,20	0	0	23,88
	9,58	0,52	65,23	0	0	24,68
	8,70	0,69	64,28	0	0,4	25,93
	8,78	0	65,75	0	0,14	25,33
	7,97	0	66,62	0	0	24,41
	8,30	0	68,64	0	0,56	22,51
	7,36	0	66,32	0	0,36	25,95
	8,87	0	64,98	0	0	26,15
	9,43	0	64,93	0	0,16	25,49
	8,44	0	65,84	0	0,04	25,68

B.2. KONSTRUKTIONSZEICHNUNGEN

Die Konstruktionszeichnungen in Abb. B.1 zeigen die Entwürfe der neuen Probengabel.

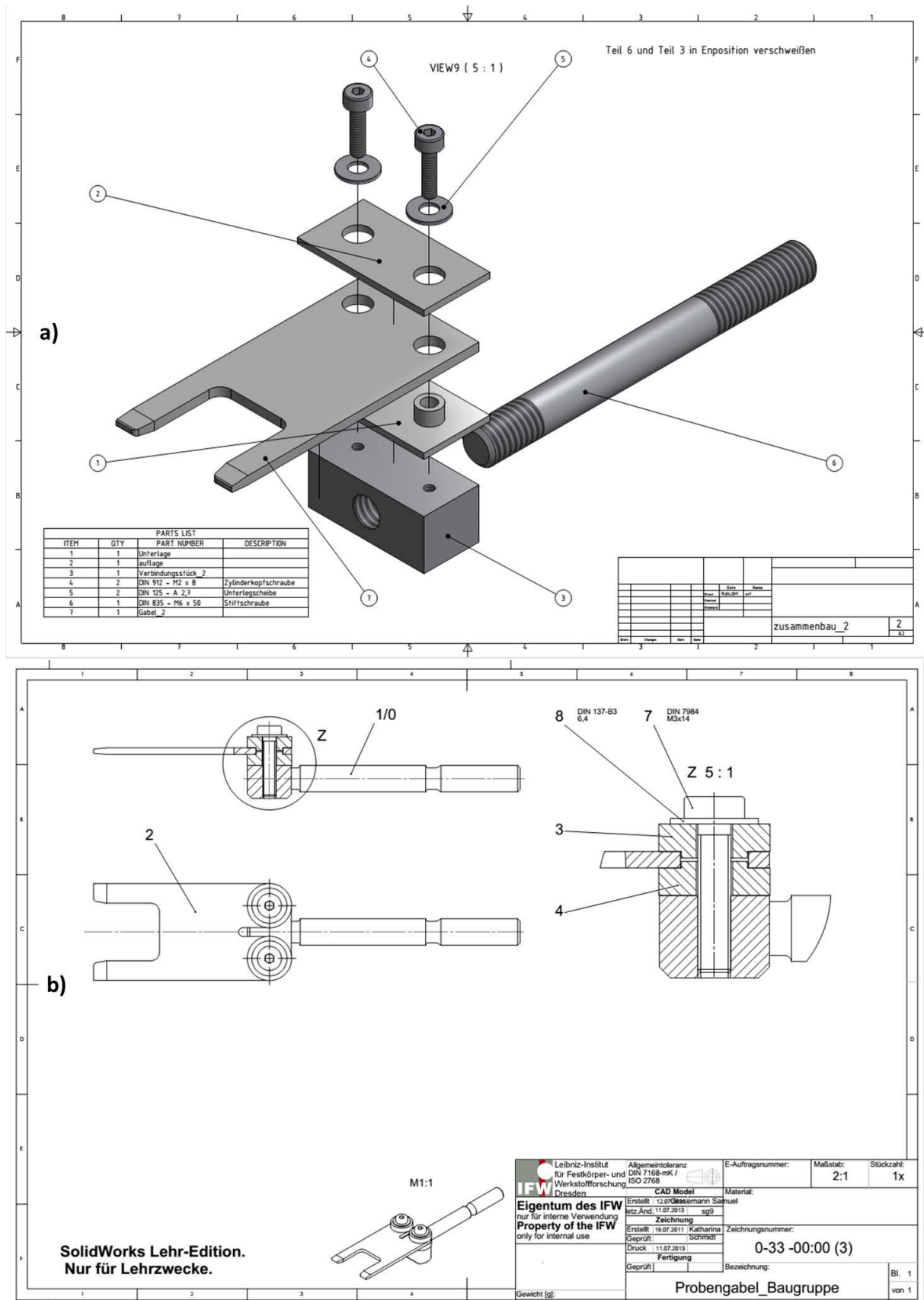


Abbildung B.1.: Konstruktion der Probengabel a) Eigenentwurf b) überarbeiteter Entwurf

B.3. KALIBRIERUNG DES PYROMETER

Die Abb. B.2 stellt die Kalibrierung bei Erwärmung als auch bei Abkühlung dar. Der Messbereich des Pyrometers *Bartec Thermophil INFRAplus Typ R 2510* beginnt bei 300 °C, sein Spektralbereich liegt bei 8 µm bis 14 µm.

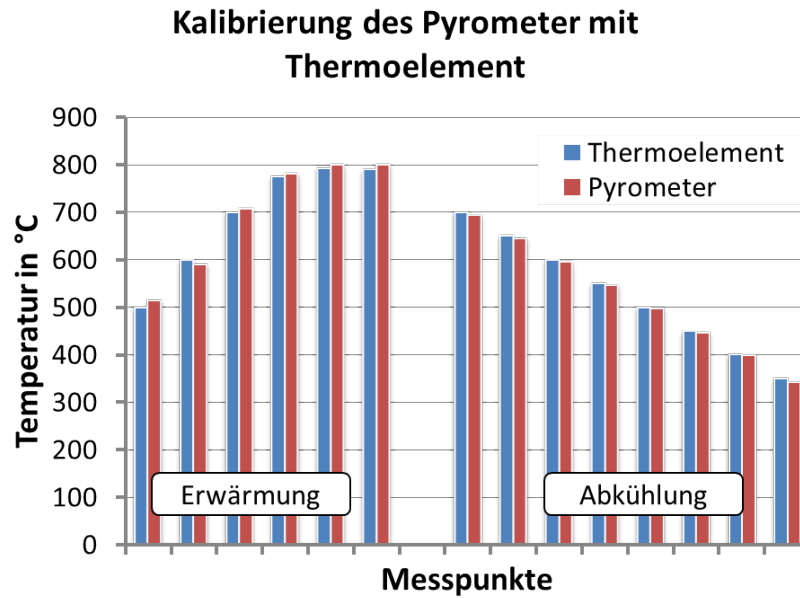


Abbildung B.2.: Temperaturkalibrierung des Pyrometer mit einem Thermoelement

B.4. SCHICHTDICKENVERTEILUNG - DC SPUTTERN

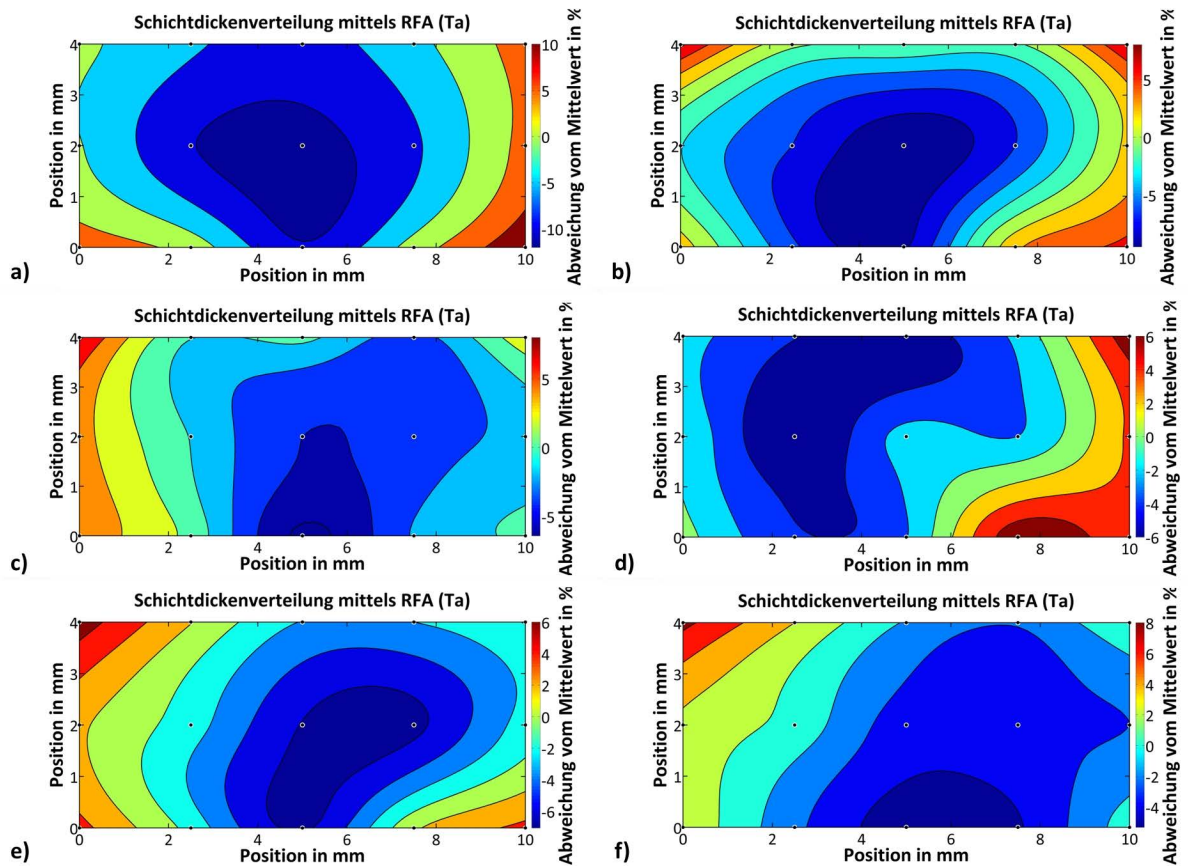


Abbildung B.3.: Schichtdickenverteilung Tantal - prozentuale Abweichung vom Mittelwert bei verschiedenen Beschichtungszeiten a) 30 s b) 60 s c) 120 s d) 180 s e) 300 s f) 360 s

Code B.1: Erstellung der Konturdiagramme zur Schichtdickenverteilung (Auszug)

```
[xData, yData, zData] = prepareSurfaceData( a, b, d );
ft = fittype( 'thinplateinterp' ); %Thin Plate Spline
opts = fitoptions( ft );
opts.Normalize = 'on';
[fitresult, gof] = fit( [xData, yData], zData, ft, opts );
figure( 'Name', 'thinplateinterp' );
h = plot( fitresult, [xData, yData], zData, 'Style', 'Contour' );
...
```

B.5. RESTGASANTEIL UND PARTIALDRÜCKE

Der Restgasanteil in der Vakuumkammer wurde mit einem Quadropol-Massenspektrometer (Faraday-Detektor) „QME 200“ der Firma *Balzers*. Die Ergebnisse sind in Tab. B.2 aufgelistet.

Tabelle B.2.: Restgasanteile in der Vakuumkammer

Spezies	Basisdruck 1×10^{-6} Pa	Arbeitsdruck 1 Pa
Ar	0,0 %	93,5 %
CO ₂	2,7 %	0,5 %
H ₂	32,3 %	0,4 %
H ₂ O	44,2 %	2,2 %
C _x H _y	1,5 %	1,1 %
N ₂ /CO	18,8 %	1,0 %
O ₂	0,5 %	1,3 %

B.6. LANGMUIR-SORPTIONSISOTHERME

Die Langmuir-Sorptionsisotherme beschreibt den Gleichgewichtszustand von Adsorption und Desorption und basiert u.a. auf folgenden Annahmen:

- Die Adsorption findet nur bis zu einer Monolage statt.
- Es gibt keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Adsorptionsteilchen.
- Die Oberfläche ist energetisch homogen.
- Es existiert eine Sättigungskonzentration kleiner als 100 %.
- Es gibt nur eine Art von Adsorptionsteilchen.
- Die Adsorptionsisotherme gilt nur für eine Temperatur (RT).

B.7. ABKLINGLÄNGEN UND VOLUMINA

In Tab. B.3 sind die Abklinglängen, ihre Korrekturlängen und mittlere Volumina für ausgewählte Elemente und Verbindungen aufgelistet. Für nicht-stöchiometrische oder gemischte Zusammensetzungen kann das arithmetische Mittel mehrerer benachbarter stöchiometrischer Verbindungen genutzt werden.

Tabelle B.3.: Abklinglängen, Korrekturlängen und Atomvolumina ausgewählter Elemente und Verbindungen

Spezies	Volumen in nm ³	Abklinglänge in nm								
		Li1s	Nb3d	Ta4f	Ti2p	O1s	C1s	Si2p	N1s	Al2p
LiNbO ₃	$1,06 \times 10^{-2}$	1,91	1,72	1,94	1,38	1,28	1,61	1,84	1,46	1,88
LiTaO ₃	$1,05 \times 10^{-2}$	2,30	2,07	2,35	1,66	1,54	1,94	2,22	1,76	2,27
Ta	$1,81 \times 10^{-2}$	1,26	1,14	1,28	0,94	0,88	1,08	1,22	0,99	1,24
TaO	$1,26 \times 10^{-2}$	1,32	1,20	1,35	0,98	0,91	1,13	1,28	1,03	1,56
TaO ₂	$1,18 \times 10^{-2}$	1,45	1,31	1,48	1,07	0,99	1,24	1,41	1,13	1,44
Ta ₂ O ₅	$1,28 \times 10^{-2}$	1,58	1,43	1,62	1,16	1,08	1,35	1,53	1,23	1,56
TaC	$1,15 \times 10^{-2}$	1,28	1,16	1,31	0,94	0,88	1,09	1,24	1,00	1,26
TaN	$1,13 \times 10^{-2}$	1,26	1,14	1,29	0,93	0,87	1,08	1,22	0,98	1,25
Ti	$1,77 \times 10^{-2}$	2,01	1,82	2,06	1,47	1,37	1,71	1,95	1,55	1,99
TiO	$1,07 \times 10^{-2}$	1,84	1,66	1,88	1,33	1,24	1,55	1,78	1,41	1,81
TiO ₂	$1,04 \times 10^{-2}$	1,94	1,75	1,99	1,41	1,31	1,64	1,88	1,49	1,92
Ti ₂ O ₃	$1,06 \times 10^{-2}$	1,91	1,72	1,95	1,38	1,29	1,61	1,85	1,46	1,88
TiC	$1,01 \times 10^{-2}$	1,83	1,65	1,87	1,33	1,24	1,55	1,78	1,41	1,81
TiN	$9,50 \times 10^{-3}$	1,76	1,58	1,79	1,28	1,19	1,49	1,70	1,35	1,73
C ₆ H ₆ O ₂	$9,90 \times 10^{-3}$	3,05	2,74	3,12	2,19	2,03	2,56	2,95	2,32	3,01
C ₆ H ₆ COH	$1,16 \times 10^{-2}$	3,36	3,02	2,41	3,44	2,24	2,83	3,25	2,56	3,22
Al	$1,66 \times 10^{-2}$	2,43	2,19	2,48	1,76	1,64	2,05	2,35	1,86	2,40
Al ₂ O ₃	$8,60 \times 10^{-3}$	1,95	1,76	1,99	1,41	1,31	1,65	1,89	1,49	1,92
Si	$2,00 \times 10^{-2}$	2,58	2,33	2,64	1,88	1,75	2,19	2,50	1,99	2,55
SiO ₂	$1,51 \times 10^{-2}$	2,59	2,33	2,65	1,87	1,74	2,19	2,51	1,98	2,55
Korrekturlänge in nm		5,20	1,43	1,28	1,47	1,70	1,08	2,50	0,98	2,39

B.8. BESCHICHTUNGSPARAMETER TITANNITRID UND TANTALNITRID

Tabelle B.4.: Parametersatz für die Stöchiometrieevaluierung von TiN und TaN

Verhältnis Ar:N ₂	Druck in Pa	Leistung in W	Verhältnis Ti:N	Verhältnis Ta:N
0,2	1	100	0,70	0,68
0,2	1	100	0,67	0,62
1	1	100	0,69	0,67
2	0,5	100	0,67	0,65
2	1	100	0,84	0,65
2	1	100	0,66	0,78
2	5	100	0,64	0,69
3	1	100	0,65	0,77
4	1	100	0,66	0,75
4	1	100	0,73	0,67
4	1	100	0,67	0,70
4	1	100	0,68	0,71
4	1	200	0,67	0,62
8	0,5	100	0,75	0,68
8	5	100	0,69	0,68
8	1	100	0,75	0,73
8	1	100	0,66	0,71
10	0,5	100	0,71	0,66
10	1	100	0,65	0,67

B.9. TIEFENAUFLÖSUNG

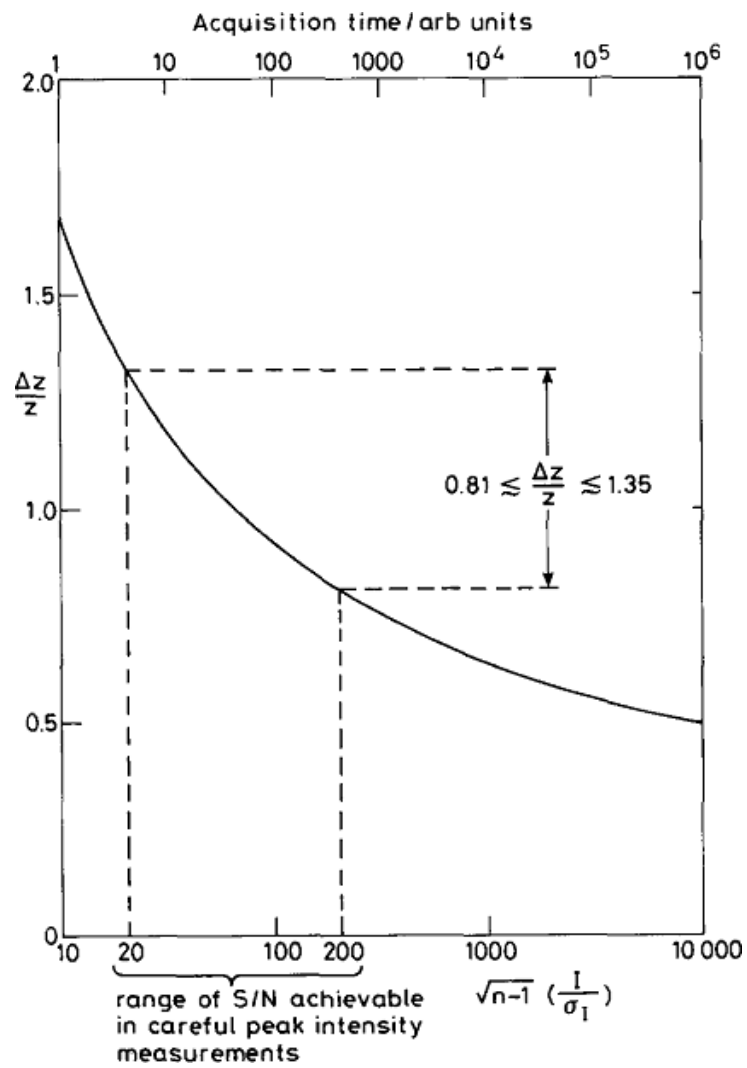


Abbildung B.4.: Relative Tiefenauflösung als eine Funktion des SNR (Bild aus [Cum95])

B.10. TITAN PEAKFIT

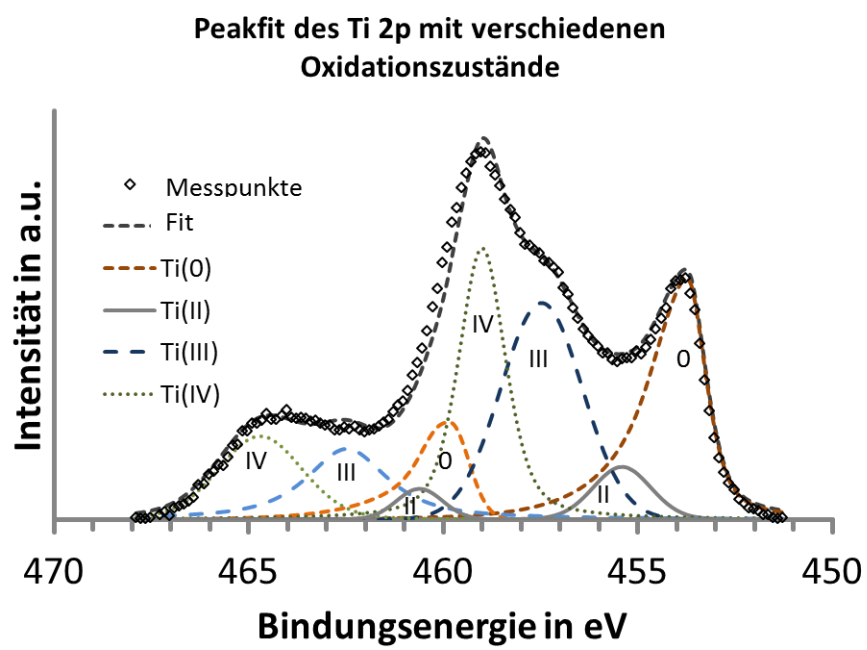


Abbildung B.5.: Peakfit des Ti2p mit verschiedenen Oxidationszuständen

LITERATUR

- [Abr+73] S. C. Abrahams, E. Buehler, W. C. Hamilton und S. J. Laplaca. „Ferroelectric Lithium Tantalate .3. Temperature-Dependence of Structure in Ferroelectric Phase and Paraelectric Structure at 940 Degrees K“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34.3 (1973), S. 521–532. ISSN: 0022-3697. DOI: 10.1016/0022-3697(73)90047-4.
- [ABT98] M. Adamik, P. B. Barna und I. Tomov. „Ultrasharp textures in Al/Ti layered structures“. In: *Surface & Coatings Technology* 100.1-3 (1998), S. 338–340. ISSN: 0257-8972. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00645-2.
- [AM86] S. C. Abrahams und P. Marsh. „Defect Structure Dependence on Composition in Lithium-Niobate“. In: *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 42 (1986), S. 61–68. ISSN: 0108-7681. DOI: 10.1107/S0108768186098567.
- [And81] H. H. Andersen. *Sputtering by particle bombardment, Band 1*. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, 1981. ISBN: 3540105212 9783540105213.
- [AP06] Peter Atkins und Julia de Paula. *Elements of Physical Chemistry*. 6. Aufl. Oxford University Press, 2006. ISBN: 978-0-19-960811-9.
- [Atu+05a] V. V. Atuchin, T. I. Grigorieva, I. E. Kalabin, V. G. Kesler, L. D. Pokrovsky und D. I. Shevtsov. „Comparative analysis of electronic structure of Ti: LiNbO₃ and LiNbO₃ surfaces“. In: *Journal of Crystal Growth* 275.1-2 (2005), E1603–E1607. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.176.
- [Atu+05b] V. V. Atuchin, I. E. Kalabin, V. G. Kesler und N. V. Pervukhina. „Nb 3d and O 1s core levels and chemical bonding in niobates“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 142.2 (2005), S. 129–134. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.eispec.2004.10.003.
- [Bar+12] H. C. Barshilia, A. Ananth, J. Khan und G. Srinivas. „Ar + H₂ plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates“. In: *Vacuum* 86.8 (2012), S. 1165–1173. ISSN: 0042207X. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.10.028.
- [BE84] J. P. Biersack und W. Eckstein. „Sputtering Studies with the Monte-Carlo Program Trim.Sp“. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 34.2 (1984), S. 73–94. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/Bf00614759.

- [Bek99] D. L. Beke. „Title, Authors, Preface“. In: *Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1)*. Hrsg. von D. L. Beke. Bd. 33B1. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Springer Berlin Heidelberg, 1999. Kap. 1, S. 1–8. ISBN: 978-3-540-62391-5. DOI: 10.1007/10542761_1.
- [BH80] J. P. Biersack und L. G. Haggmark. „A Monte-Carlo Computer-Program for the Transport of Energetic Ions in Amorphous Targets“. In: *Nuclear Instruments & Methods* 174.1-2 (1980), S. 257–269. ISSN: 0029-554X. DOI: 10.1016/0029-554x(80)90440-1.
- [Bie+10] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson und R. S. C. Smart. „Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn“. In: *Applied Surface Science* 257.3 (2010), S. 887–898. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [Bir93] D. P. Birnie. „Analysis of Diffusion in Lithium-Niobate“. In: *Journal of Materials Science* 28.2 (1993), S. 302–315. ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/Bf00357800.
- [Boh13a] N. Bohr. „On the Constitution of Atoms and Molecules“. In: *Philosophical Magazine* 26.155 (1913), S. 857–875. ISSN: 1478-6435. DOI: 10.1080/14786441308635031.
- [Boh13b] N. Bohr. „On the Constitution of Atoms and Molecules“. In: *Philosophical Magazine* 26.153 (1913), S. 476–502. ISSN: 1478-6435. DOI: 10.1080/14786441308634993.
- [Boh13c] N. Bohr. „On the Constitution of Atoms and Molecules“. In: *Philosophical Magazine* 26.151 (1913), S. 1–25. ISSN: 1478-6435. DOI: 10.1080/14786441308634955.
- [Boo89] F. L. Bookstein. „Principal Warps - Thin-Plate Splines and the Decomposition of Deformations“. In: *Ieee Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 11.6 (1989), S. 567–585. ISSN: 0162-8828. DOI: 10.1109/34.24792.
- [BS90] D. Briggs und P. Seah. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990. ISBN: 9780471920816.
- [Cha80] B. Chapman. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. Wiley, 1980. ISBN: 9780471078289.
- [Cho69] K. Chopra. *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill, 1969. ISBN: 978-0070107991.
- [CS97] P. J. Cumpson und M. P. Seah. „Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments“. In: *Surface and Interface Analysis* 25.6 (1997), S. 430–446. ISSN: 0142-2421 1096-9918. DOI: 10.1002/(sici)1096-9918(199706)25:6<430::aid-sia254>3.0.co;2-7.
- [Cum93] P. J. Cumpson. „Elastic-Scattering Corrections in Aes and Xps .1. 2 Rapid Monte-Carlo Methods for Calculating the Depth Distribution Function“. In: *Surface and Interface Analysis* 20.8 (1993), S. 727–741. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.740200818.
- [Cum95] P. J. Cumpson. „Angle-Resolved Xps and Aes - Depth-Resolution Limits and a General Comparison of Properties of Depth-Profile Reconstruction Methods“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73.1 (1995), S. 25–52. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(94)02270-4.
- [Cum97] P. J. Cumpson. „Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. III. Behaviour of Electron Transport Mean Free Path in Solids for Kinetic Energies in the Range 100 eV<E<400 eV“. In: *Surface and Interface Analysis* 25.6 (1997), S. 447–453. ISSN: 0142-2421 1096-9918. DOI: 10.1002/(sici)1096-9918(199706)25:6<447::aid-sia272>3.0.co;2-q.

- [EHW99] A. G. Evans, J. W. Hutchinson und Y. Wei. „Interface adhesion: Effects of plasticity and segregation“. In: *Acta Materialia* 47.15-16 (1999), S. 4093–4113. ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00269-4.
- [Ein05] A. Einstein. „Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view“. In: *Annalen Der Physik* 17.6 (1905), S. 132–148. ISSN: 0003-3804.
- [Fai03] N. Fairley. *XPS lineshapes and Curve Fitting in Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chichester UK: IM Publications, 2003.
- [Fer03] Ferrotec. *Electron Beam Power Supplies & Evaporation Controllers*. 2003.
- [Fie+14] P. Fielitz, G. Borchardt, S. Ganschow, R. Bertram, R. A. Jackson, H. Fritze und K. D. Becker. „Tantalum and niobium diffusion in single crystalline lithium niobate“. In: *Solid State Ionics* 259 (2014), S. 14–20. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.02.005.
- [Fre95] H. Frey. *Vakuumbeschichtung 1*. Düsseldorf: VDI, 1995. ISBN: 978-3-18-401311-0.
- [FV49] F. C. Frank und J. H. Van der Merwe. „One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 198.1053 (1949).
- [Get02] J.D. Getty. „How plasma-enhanced surface modification improves the production of microelectronics and optoelectronics“. In: *Chip Scale Review* (2002).
- [GK07] T. Gries und K. Klopp. *Füge- und Oberflächentechnologien für Textilien*. 1. Aufl. VDI-Buch. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007, S. 276. ISBN: 978-3-540-37227-1. DOI: 10.1007/978-3-540-37228-8.
- [Gme73] L. Gmelin. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. 8. Berlin, 1967-1973. DOI: DOI:10.1002/ijch.196300025.
- [Gue84] K. H. Guenther. „Microstructure of vapor-deposited optical coatings“. In: *Applied Optics* 23.21 (1984), S. 3806. ISSN: 0003-6935 1539-4522. DOI: 10.1364/ao.23.003806.
- [GW90] W. H. Gries und W. Werner. „Take-Off Angle and Film Thickness Dependences of the Attenuation Length of X-Ray Photoelectrons by a Trajectory Reversal Method“. In: *Surface and Interface Analysis* 16.1-12 (1990), S. 149–153. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.740160129.
- [Hal88] W. Hallwachs. „Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 269.2 (1888), S. 301–312. ISSN: 00033804 15213889. DOI: 10.1002/andp.18882690206.
- [Her87] H. Hertz. „Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 267.8 (1887), S. 983–1000. ISSN: 00033804 15213889. DOI: 10.1002/andp.18872670827.
- [Hes+13] R. Hesse, M. Weiss, R. Szargan, P. Streubel und R. Denecke. „Comparative study of the modelling of the spectral background of photoelectron spectra with the Shirley and improved Tougaard methods“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 186 (2013), S. 44–53. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.eispec.2013.01.020.
- [Hes06] R. Hesse. „Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierungsmittels mathematisch-numerischer Verfahren - Entwicklung und Test einer Bearbeitungs- und Analyse-Software“. Diss. 2006.

- [HG94] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Vieweg+Teubner Verlag, 1994. ISBN: 9783519130475.
- [HSS93] T. Hong, J. R. Smith und D. J. Srolovitz. „Impurity effects on adhesion: Nb, C, O, B, and S at a Mo/MoSi₂interface“. In: *Physical Review B* 47.20 (1993), S. 13615–13625. ISSN: 0163-1829 1095-3795. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.13615.
- [HZM14] H. Hofsass, K. Zhang und A. Mutzke. „Simulation of ion beam sputtering with SDTrimSP, TRIDYN and SRIM“. In: *Applied Surface Science* 310 (2014), S. 134–141. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.152.
- [ISO13] ISO. *ISO 18115-1:2013 Surface Chemical Analysis*. 2013.
- [Ita+93] M. Itano, F. W. Kern, M. Miyashita und T. Ohmi. „Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process“. In: *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* 6.3 (1993), S. 258–267. ISSN: 08946507. DOI: 10.1109/66.238174.
- [Iwa+99] R. J. Iwanowski, M. Heinonen, I. Pracka, J. Raczynska, K. Fronc und J. W. Sobczak. „Application of in situ surface scraping for extracting bulk component of XPS signal - example of LiNbO₃ and GaSb“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 286.1-2 (1999), S. 162–166. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/S0925-8388(98)01000-7.
- [Jab02] A. Jablonski. „The electron attenuation length revisited“. In: *Surface Science Reports* 47.2-3 (2002), S. 33–91. ISSN: 01675729. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00031-6.
- [Jou08] K. Jousten. *Handbook of Vacuum Technology*. Bd. 1. Wiley, 2008. ISBN: 9783527407231.
- [JP12] D. Jaeger und J. Patscheider. „A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 185.11 (2012), S. 523–534. ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/j.eispec.2012.10.011.
- [JS68] R. I. Jennrich und P. F. Sampson. „Application of Stepwise Regression to Non-Linear Estimation“. In: *Technometrics* 10.1 (1968), S. 63–&. ISSN: 0040-1706. DOI: 10.2307/1266224.
- [Kal+03] I. E. Kalabin, T. I. Grigorieva, L. D. Pokrovsky, D. V. Sheglov, D. I. Shevtsov und V. V. Atuchin. „Nanofaceting of LiNbO₃ X-cut surface by high temperature annealing and titanium diffusion“. In: *Optics Communications* 221.4-6 (2003), S. 359–363. ISSN: 0030-4018. DOI: 10.1016/S0030-4018(03)01537-2.
- [Kam+93] A. Kamijo, T. Mitsuzuka, Y. Yamamoto, K. Tomotsune und S. Tamichi. „Application of Ion-Beam-Sputtered Al Films to Ultrathin Surface-Acoustic-Wave Devices“. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 32.5B (1993), S. 2346–2350. ISSN: 0021-4922. DOI: 10.1143/Jjap.32.2346.
- [Ker93] W. Kern. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. New York: William Andrew Publishing/Noyes, 1993. ISBN: 978-0-8155-1331-5.
- [KI97] K. Kamoshida und Y. Ito. „Highly preferred (111) texture aluminum-copper films formed with argon plasma treatment of the titanium underlayer and their electromigration endurance as interconnects“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 15.4 (1997), S. 961–966. DOI: 10.1116/1.589515.
- [KM95] A. Kamijo und T. Mitsuzuka. „A Highly Oriented Al[111] Texture Developed on Ultrathin Metal Underlayers“. In: *Journal of Applied Physics* 77.8 (1995), S. 3799–3804. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.358555.

- [KMB98] D. B. Knorr, S. M. Merchant und M. A. Biberger. „Development of texture in interconnect thin film stacks“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 16.5 (1998), S. 2734–2744. ISSN: 1071-1023. DOI: 10.1116/1.590265.
- [Koz+04] M. Kozłowska, R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, R. Hubner und K. Wetzig. „Quantitative ARXPS investigation of systems with ultrathin aluminium oxide layers“. In: *Surface and Interface Analysis* 36.13 (2004), S. 1600–1608. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/Sia.1988.
- [Koz05] M. Kozłowska. „Winkelaufgelöste XPS: Optimierung der mathematischen Modellierung und deren experimentelle Überprüfung“. Diss. 2005.
- [KP70] W. Kern und D. A. Puotinen. „Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology“. In: *Rca Review* 31.2 (1970), S. 187–&. ISSN: 0033-6831.
- [Lah+12] S. Lahiri u. a. „Comparative study of evaporation using DC and AC filament electron guns“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 390 (2012), S. 012016. ISSN: 1742-6588 1742-6596. DOI: 10.1088/1742-6596/390/1/012016.
- [Lam+08] P. Lamour, P. Fioux, A. Ponche, M. Nardin, M. F. Vallat, P. Dugay, J. P. Brun, N. Moreaud und J. M. Pinvidic. „Direct measurement of the nitrogen content by XPS in self-passivated TaN(x) thin films“. In: *Surface and Interface Analysis* 40.11 (2008), S. 1430–1437. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/Sia.2919.
- [Lan32] I. Langmuir. „Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption“. In: *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932), S. 2798–2832. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/Ja01346a022.
- [LCE98] D. M. Lipkin, D. R. Clarke und A. G. Evans. „Effect of interfacial carbon on adhesion and toughness of gold/sapphire interfaces“. In: *Acta Materialia* 46.13 (1998), S. 4835–4850. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/s1359-6454(98)00071-8.
- [Li+05] D. M. Li, F. Pan, J. B. Niu und M. Liu. „Ion bombardment-induced high orientation of Al/Ti films for surface acoustic wave device applications“. In: *Journal of Electronic Materials* 34.7 (2005), S. 1053–1058. ISSN: 0361-5235. DOI: 10.1007/s11664-005-0095-4.
- [Low+04] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas und M. Thommes. In: 16 (2004). ISSN: 1567-827X. DOI: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [LTJ01] T. S. Lassen, S. Tougaard und A. Jablonski. „Practical correction procedures for elastic electron scattering effects in ARXPS“. In: *Surface Science* 481.1-3 (2001), S. 150–162. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01025-1.
- [Mar+] U. Marschner, A. Jahn, E. Starke, N. Lui, U. Vogel, C. Wenzel, U. Merkel und A. B. Flatau. „Conductor width independence case of the self-resonance quality factor of semiadditive planar coils on a magnetoelastic substrate“. In: *Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems*. DOI: 10.1117/12.847762.
- [Mar+99] J. F. Marco, A. C. Agudelo, J. R. Gancedo und D. Hanzel. „Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray (Phohesion) test: an evaluation by XPS“. In: *Surface and Interface Analysis* 27.2 (1999), S. 71–75. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/(Sici)1096-9918(199902)27:2<71::Aid-Sia469>3.3.Co;2-7.
- [MD69] B. A. Movchan und A. Demchish. „Study of Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide“. In: *Physics of Metals and Metallography-Ussr* 28.4 (1969), S. 83–&.

- [Men+05] S. Menzel, M. Pekarcikova, M. Hofmann, T. Gemming und K. Wetzig. „Material transport in Al-metallizations of power-loaded SAW structures“. In: *Applied Surface Science* 252.1 (2005), S. 215–217. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.020.
- [Men+89] V. B. Menon, L. D. Michaels, R. P. Donovan und D. S. Ensor. „Effects of Particulate Size, Composition, and Medium on Silicon-Wafer Cleaning“. In: *Solid State Technology* 32.3 (1989), S7–S12. ISSN: 0038-111X.
- [Mit92] T. Mitsuzuka. „Highly Preferred [111] Texture in Al Films Deposited on Ultrathin Metal Underlayers“. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 31.9A (1992), S. L1280–L1283. ISSN: 0021-4922.
- [Mou+92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Bd. 40. Perkin Elmer Eden Prairie, MN, 1992.
- [Nak+03] O. Nakagawara, M. Saeki, M. Watanabe, K. Inoue, T. Hagi, T. Makino und S. Arai. „Epitaxially grown aluminum films with titanium intermediate layer on theta rotated Y-X LiNbO(3) piezoelectric single crystal substrates“. In: *Journal of Crystal Growth* 249.3-4 (2003), S. 497–501. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)02221-2.
- [Nüs+11] R. Nüssl, C. Senft, D. Beckmeier, T. Jewula, W. Ruile, T. Sulima, W. Hansch und I. Eisele. „Growth of highly textured aluminum films on LiTaO₃ with optimized titanium intermediate layers“. In: *Thin Solid Films* 519.22 (2011), S. 8154–8160. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.235.
- [Nüs+14] R. Nüssl, T. Jewula, W. Ruile, T. Sulima und W. Hansch. „Correlation between texture and mechanical stress durability of thin aluminum films“. In: *Thin Solid Films* 556 (2014), S. 376–380. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.003.
- [OB03] S. Oswald und S. Baunack. „Comparison of depth profiling techniques using ion sputtering from the practical point of view“. In: *Thin Solid Films* 425.1-2 (2003), S. 9–19. ISSN: 0040-6090. DOI: PiiS0040-6090(02)01097-0Doi10.1016/S0040-6090(02)01097-0.
- [OO10] S. Oswald und F. Oswald. „Application of angle-resolved X-ray photon electron spectroscopy for interface and layer growth studies demonstrated on Ti/Ta-based films deposited on SiO(2)“. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396.8 (2010), S. 2805–2812. ISSN: 1618-2642.
- [Osw+05] S. Oswald, R. Reiche, M. Zier, S. Baunack und K. Wetzig. „Depth profile and interface analysis in the nm-range“. In: *Applied Surface Science* 252.1 (2005), S. 3–10. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.102.
- [OVE14] S. Oswald, U. Vogel und J. Eckert. „ARXPS measurement simulation for improved data interpretation at complex Ta/Li-niobate interfaces“. In: *Surface and Interface Analysis* 46.10-11 (2014), S. 1094–1098. ISSN: 01422421. DOI: 10.1002/sia.5436.
- [Pay99] R. W. Paynter. „Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evolution of plasma-treated surfaces with time“. In: *Surface and Interface Analysis* 27.2 (1999), S. 103–113. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/(Sici)1096-9918(199902)27:2<103::Aid-Sia477>3.0.Co;2-1.
- [PK02] D. S. Park und Y. H. Kim. „Texture enhancement of Al films on Ti underlayers by radio-frequency bias sputtering“. In: *Journal of Electronic Materials* 31.10 (2002), S. 1009–1015. ISSN: 0361-5235. DOI: 10.1007/s11664-002-0036-4.

- [PR11] R. W. Paynter und M. Rondeau. „Comparison of regularization methods for the inversion of ARXPS data“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 184.1-2 (2011), S. 43–51. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/j.e1spec.2010.12.025.
- [RN91] T. Reich und V. I. Nefedov. „Quantitative Xps Surface-Analysis - Correction for Contamination Layer“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 56.1 (1991), S. 33–49. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(91)80003-D.
- [RO63] M. T. Robinson und O. S. Oen. „The Channeling of Energetic Atoms in Crystal Lattices“. In: *Applied Physics Letters* 2.2 (1963), S. 30–32. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1753757.
- [Sas+98] T. Sasaki, H. Dohnomae, M. Imafuku und S. Takebayashi. „Development of (111) Al texture grown on Ti and TiN underlayer for electromigration lifetime improvement“. In: (1998), S. 224–229. DOI: 10.1063/1.54642.
- [Sco76] J. H. Scofield. „Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487ev“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8.2 (1976), S. 129–137. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [SD79] M. P. Seah und W. A. Dench. „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“. In: *Surface and Interface Analysis* 1.1 (1979), S. 2–11. ISSN: 0142-2421 1096-9918. DOI: 10.1002/sia.740010103.
- [SD98] T. Sasaki und H. Dohnomae. „Al-Cu texture enhancement by underlayer texture“. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 37.12A (1998), S. 6544–6551. ISSN: 0021-4922. DOI: 10.1143/Jjap.37.6544.
- [Sea93] M. P. Seah. „Xps Reference Procedure for the Accurate Intensity Calibration of Electron Spectrometers - Results of a Bcr Intercomparison Co-Sponsored by the Vamas Sca Twa“. In: *Surface and Interface Analysis* 20.3 (1993), S. 243–266. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.740200309.
- [SG03] L. Sebastian und J. Gopalakrishnan. „Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective“. In: *Journal of materials chemistry* 13.3 (2003), S. 433–441. ISSN: 0959-9428. DOI: 10.1039/B211367h.
- [SGS10] S. Sanna, A. V. Gavrilenko und W. G. Schmidt. „Ab initioinvestigation of the LiNbO₃(0001) surface“. In: *physica status solidi (c)* 7.2 (2010), S. 145–148. ISSN: 18626351 16101642. DOI: 10.1002/pssc.200982456.
- [Shi72] D. A. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold“. In: *Physical Review B* 5.12 (1972), S. 4709–&. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [Shi87] R. Shimizu. „Preferential Sputtering“. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 18.4-6 (1987), S. 486–495. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/S0168-583X(86)80074-X.
- [Sig69] P. Sigmund. „Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets“. In: *Physical Review* 184.2 (1969), S. 383–416. ISSN: 0031-899X 1536-6065. DOI: 10.1103/PhysRev.184.383.
- [SL92] G. C. Smith und A. K. Livesey. „Maximum-Entropy - a New Approach to Nondestructive Deconvolution of Depth Profiles from Angle-Dependent Xps“. In: *Surface and Interface Analysis* 19.1-12 (1992), S. 175–180. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.740190134.

- [Som16] A. Sommerfeld. „Zur Quantentheorie der Spektrallinien“. In: *Annalen Der Physik* 356.17 (1916), S. 1–94. ISSN: 00033804 15213889. DOI: 10.1002/andp.19163561702.
- [Spi+08] M. Spindler, S. B. Menzel, C. Eggs, J. Thomas, T. Gemming und J. Eckert. „TEM investigation of Ti and Ti/Al bilayer as alternative diffusion barriers for Cu metallization for SAW device applications“. In: *Microelectronic Engineering* 85.10 (2008), S. 2055–2058. ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2008.04.012.
- [Spi+09] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009. ISBN: 978-3-8349-9434-9. DOI: 10.1007/978-3-8349-9434-9.
- [Spi+10] M. Spindler, S. B. Menzel, J. Eckert und C. Eggs. „Influence of Al on resistance and power durability of Cu-based SAW metallizations“. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 8 (2010), S. 012013. ISSN: 1757-899X. DOI: 10.1088/1757-899x/8/1/012013.
- [Spi12] M. Spindler. „Cu-basierte Metallisierungen für leistungsbeständige SAW-Filter im GHz-Bereich“. Diss. 2012.
- [SS10] S. Sanna und W. G. Schmidt. „Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory“. In: *Physical Review B* 81.21 (2010). ISSN: 1098-0121. DOI: Artn214116Doi10.1103/Physrevb.81.214116.
- [SS89] K. Steenbeck und E. Steinbeiss. „Reactive High-Rate Sputtering by the Dc-Magnetron Technique“. In: *Vakuum-Technik* 38.8 (1989), S. 244–253. ISSN: 0042-2266.
- [SST90] K. Schade, G. Suchanek und H.J. Tiller. *Plasmatechnik: Anwendung in der Elektronik*. Berlin: Verlag Technik, 1990. ISBN: 978-3778519745.
- [ST92] N. C. Saha und H. G. Tompkins. „Titanium Nitride Oxidation Chemistry - an X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Study“. In: *Journal of Applied Physics* 72.7 (1992), S. 3072–3079. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.351465.
- [Tag90] E. Taglauer. „Surface Cleaning Using Sputtering“. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 51.3 (1990), S. 238–251. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/Bf00324008.
- [Tho74] J. A. Thornton. „Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 11.4 (1974), S. 666–670. ISSN: 0022-5355.
- [Til+97] I. S. Tilinin, A. Jablonski, J. Zemek und S. Hucek. „Escape probability of signal photoelectrons from non-crystalline solids: influence of anisotropy of photoemission“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 87.2 (1997), S. 127–140. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/S0368-2048(97)00086-8.
- [TKR94] D. P. Tracy, D. B. Knorr und K. P. Rodbell. „Texture in Multilayer Metallization Structures“. In: *Journal of Applied Physics* 76.5 (1994), S. 2671–2680. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.357564.
- [Tou89] S. Tougaard. „Practical Algorithm for Background Subtraction“. In: *Surface Science* 216.3 (1989), S. 343–360. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(89)90380-4.
- [ULT10] ULTRAVAC-Phi. *PHI Multipak Software Manual*. 2010.

- [Vog+12] U. Vogel, C. Klaus, C. Nobis und J. W. Bartha. „Analysis of the energy input during wire coating from a cylindrical magnetron source“. In: *Thin Solid Films* 520.20 (2012), S. 6404–6408. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.05.072.
- [Vog+14] U. Vogel, T. Gemming, J. Eckert und S. Oswald. „Analysis of surface pre-treatment for SAW-substrate material (LiNbO₃) and deposited thin films of Ta/Ti using ARXPS“. In: *Surface and Interface Analysis* 46.10-11 (2014), S. 1033–1038. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/Sia.5430.
- [Vog+15] U. Vogel, E. Brachmann, S. Oswald, S. Menzel, T. Gemming und J. Eckert. „Evaluation of a mobile vacuum transfer system for in vacuo XPS analysis using as-deposited Ti thin-films“. In: *Vacuum* 117 (2015), S. 81–84. ISSN: 0042207X. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.04.001.
- [VW26] M. Vollmer und A. Weber. „Keimbildung in übersättigten Gebilden“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 119 (1926).
- [Wag+81] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale. „Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative-Analysis by Electron-Spectroscopy for Chemical-Analysis“. In: *Surface and Interface Analysis* 3.5 (1981), S. 211–225. ISSN: 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.740030506.
- [WG85] R. S. Weis und T. K. Gaylord. „Lithium-Niobate - Summary of Physical-Properties and Crystal-Structure“. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 37.4 (1985), S. 191–203. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/Bf00614817.
- [Whi+14] N. White, A. L. Campbell, J. T. Grant, R. Pachter, K. Eyink, R. Jakubiak, G. Martinez und C. V. Ramana. „Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films“. In: *Applied Surface Science* 292 (2014), S. 74–85. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.078.
- [Wil+07] J. A. Wilks, N. P. Magtoto, J. A. Kelber und V. Arunachalam. „Interfacial reactions during sputter deposition of Ta and TaN films on organosilicate glass: XPS and TEM results“. In: *Applied Surface Science* 253.14 (2007), S. 6176–6184. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.01.020.
- [WLC98] M. T. Wang, Y. C. Lin und M. C. Chen. „Barrier properties of very thin Ta and TaN layers against copper diffusion“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145.7 (1998), S. 2538–2545. ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1838675.
- [WMS09] A. Winkler, S.B. Menzel und H. Schmidt. „SAW-grade SiO₂ for advanced microfluidic devices“. In: *Proceedings of the SPIE: Smart Sensors, Actuators and MEMS IV*. Hrsg. von U. Schmid. 2009, 73621Q–10. DOI: 10.1117/12.822290.
- [WW03] J. F. Watts und J. Wolstenholme. „An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES“. In: Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2003. ISBN: 0470847131.
- [Yi+00] S. Yi, J. K. Kim, C. Y. Yue und J. H. Hsieh. „Bonding strengths at plastic encapsulant-gold-plated copper leadframe interface“. In: *Microelectronics Reliability* 40.7 (2000), S. 1207–1214. ISSN: 0026-2714. DOI: 10.1016/S0026-2714(00)00048-2.
- [YKY01] S. Yoo, Y. H. Kim und C. S. Yoon. „Effect of the Ti-underlayer microstructure on the texture of Al thin films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19.3 (2001), S. 856–858. ISSN: 1071-1023. DOI: 10.1116/1.1362681.
- [Yun+07] Y. Yun, M. Li, D. Liao, L. Kampschulte und E. I. Altman. „Geometric and electronic structure of positively and negatively poled LiNbO₃(0001) surfaces“. In: *Surface Science* 601.19 (2007), S. 4636–4647. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/j.suc.2007.11.001.

Literatur

- [Zie+04] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, M. Kozłowska und K. Wetzig. „Interface formation and reactions at Ta-Si and Ta-SiO₂ interfaces studied by XPS and ARXPS 12“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 137 (2004), S. 229–233. ISSN: 0368-2048.
- [Zie+05] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche und K. Wetzig. „XPS and ARXPS investigations of ultra thin TaN films deposited on SiO₂ and Si“. In: *Applied Surface Science* 252.1 (2005), S. 234–239. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.025.
- [Zie07] M. Zier. „Untersuchungen zu Schichtwachstum und Grenzflächen an Ta-basierten Dünnschichten mittels XPS“. Diss. 2007.
- [ZZB10] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler und J. P. Biersack. „SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)“. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.11-12 (2010), S. 1818–1823. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.

TABELLENVERZEICHNIS

3.1. Charakteristische Röntgenenergien verschiedener Anodenmaterialien [WW03]	23
3.2. Röntgensatelliten der Mg K_{α} nach [Mou+92]	25
3.3. „Geister“-Linien eines Doppelanoden-Systems nach [Mou+92]	27
4.1. Schichtzusammensetzung der unbehandelten LiNbO_3 Oberfläche	49
4.2. Schichtzusammensetzung der unbehandelten LiTaO_3 Oberfläche	50
4.3. Oberflächenkontamination nach Reinigung im Ultraschallbad	51
4.4. Detektor- und Ionenstrahlwinkel zur Oberfläche	55
4.5. ARXPS Schichtmodell für den Argon-Ionenstrahl bei 30° für 2 keV und (4 keV)	57
4.6. Grenzparameter des Plasmas	66
4.7. Oberflächenzusammensetzung des LN nach Helium Plasma	70
5.1. Leistungsabhängige Oberflächenstöchiometrie der Tantal Spektren bei 1 Pa für 300 s	76
5.2. Parameter für die Messwertanpassung	80
5.3. ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ta (3 s) auf LN	84
5.4. ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ti (15 s) auf LN - Fall A	86
5.5. ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ta (4 s) auf LT	91
5.6. ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von Ti (20 s) auf LT	93
5.7. Vergleich der TiN Stöchiometrie XPS - WDX	97
5.8. ARXPS Schichtmodell für die Beschichtung von TaN (20 s) auf LN	100
5.9. Entwicklung des Schichtmodell für die Beschichtung von TiN (60 s) auf LN	105
5.10. Übersicht der Grenztemperatur (30 min) für die chem. Stabilität der Grenzfläche	112
6.1. Beschreibung verschiedener Transfermodi ohne zusätzliche Pumpe	117
6.2. Texturausbildung $\text{Al}\{111\}$ in Abhängigkeit der mittleren Beschichtungsraten	119
B.1. Messdaten von He-Plasmabehandlung auf LN	133
B.2. Restgasanteile in der Vakuumkammer	137
B.3. Abklinglängen, Korrekturlängen und Atomvolumina ausgewählter Elemente und Verbindungen	138
B.4. Parametersatz für die Stöchiometrieevaluierung von TiN und TaN	139

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1. Schematischer Schnitt durch ein aktives SAW-Bauelement (links - nach [Spi12]) und die Metallisierungsebenen der Elektroden (rechts)	10
2.1. Lithiumniobat Kristallsystem a) Elementarzelle b) Schematische Beschreibung eines Kristallschnitts (schwarz: original, blau: rotiert) mit einer Rotation α der Y-Achse (Oberflächennormale) um die X-Achse nach [Spi12]	14
2.2. Abschätzung der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Diffusionspfade nach [Bek99]	15
2.3. Vergleich der Adhäsionsenergien von Gold-Aluminiumoxid-Grenzflächen a) rein und mit Sauerstoff b) mit Kohlenstoff nach [LCE98] [EHW99]	16
2.4. Vergleich der Kristallorientierung zwischen a) Al[111] und b) Ti[0001]	16
2.5. Schichtdickenverteilung einer Zwischenschicht für die Ausbildung einer hochtexturierten Al[111] Deckschicht nach [KM95]	17
2.6. AFM (Rasterkraftmikroskop) Aufnahme einer gereinigten Lithiumtantalat-Oberfläche mit Oberflächenstufen nach [Nak+03] [Nüs+11]	18
2.7. Schematische Darstellung (Draufsicht) der Aluminium Zwillingsstruktur nach [Nüs+11]	19
3.2. XPS Übersichtsspektrum - Schema nach [HG94]	24
3.3. Plasmonen des metallischen Aluminiums nach [Mou+92]	26
3.4. Shake-Up Linien des CuO nach [WW03]	26
3.6. Peakfit anhand einer Si/SiO ₂ Probenoberfläche	29
3.7. Schematische Darstellung der Winkel- und Ortsabhängigkeiten der Photoelektronenemission und -detektion nach [BS90]	31
3.8. a) Photoelektronenemission zur Oberflächennormalen b) Abhängigkeit der detektierbaren relativen Intensität $I(z)$ von der Ursprungstiefe der Emission	32
3.9. Energieabhängige Reichweite (Abklinglänge) von Elektronen in einem Festkörper nach [SD79]. Die Markierung deutet den für XPS interessanten Bereich an.	33
3.10. Schema der winkelabhängigen Photoelektronenemission eines Deckschicht-Substrat-Verbundes am Beispiel von SiO ₂ nach [Pay99]	37
3.11. Darstellung der Emissionslinien für SiO ₂ bei $\theta = 10^\circ$ und $\theta = 70^\circ$	37
3.12. Angepasstes Schema zur Modellierung der Schichtstruktur nach [Osw+05] [Koz+04]	39
3.13. Darstellung des EXCEL TM Datenblatts für ARXPS-Modellanpassung am Beispiel von oxidiertem Aluminium	40

3.14. Benutzeroberfläche der ARXPSBox - Hauptansicht am Beispiel einer Tantalbeschichtung auf LiNbO_3	44
3.15. ARXPSBox: a) Verlauf der globalen Suche b) Exportfenster für die graphische Modellanpassung	45
3.16. Darstellung der PHI 5600 a) Monochromator 1&3, Schleuse 2, Standard-Doppelanodenquelle 4, Kamera 5, Analysator 6 b) Ionenquelle 8, Vakuumkammer 9	46
4.1. Aufbau der Probenhalterung (Träger 1 & 2 und Probe)	48
4.2. ARXPS unbehandelter Oberflächen a) LiNbO_3 b) LiTaO_3	48
4.3. Unterscheidung von überlagerten Nb4s und Li1s a) stark oxidiertes Nb b) schwach oxidiertes Nb	49
4.4. Winkelaufgelöste XPS Analyse für unbehandeltes LN und LT a) Niob b) Tantal	50
4.5. Rauheitsbestimmung mittels AFM für a) LN b) LT	50
4.6. Wärmeverbehandlung a) Heizplatte mit montiertem Probenträger b) Temperaturverlauf für Heizen (30 min) und Abkühlen bei $T_{\text{max}} = 400\text{ °C}$	52
4.7. Wärmeverbehandlung unbehandelter Substrate bis 400 °C a) LN b) LT	53
4.8. XPS Spektren zur Kontaminationszunahme nach gereinigten Proben und anschließendem Tempern a) C1s b) O1s c) Nb3d d) Li1s	54
4.9. Vergleich der chem. Bindungen nach Tempern (700 °C für 5 min) eines unbehandelten LN Substrats	56
4.10. Verfärbungseffekt eines bei 800 °C für 5 min getemperten LN Substrates	56
4.11. Peakfit des Nb3d bei 30° Sputterwinkel, 4 keV und 15° ARXPS Winkel	58
4.12. Ionenstrahlreinigung auf LN mit Ar-Ionen bei a) 30° , 2 keV b) 60° , 4 keV c) 30° , 2 keV d) 60° , 4 keV	58
4.13. ARXPS Spektren auf behandeltem LN mit Ar Ionen bei a) 30° , 2 keV b) 60° , 4 keV c) 30° , 2 keV d) 60° , 4 keV	59
4.14. Eindringtiefen nach TRIM der Ar-Ionen bei einem Auftreffwinkel von 30° zur Oberfläche im LN	60
4.15. Ionenstrahlreinigung auf LN mit O-Ionen bei a) 30° , 2 keV b) 60° , 4 keV c) 30° , 2 keV d) 60° , 4 keV	61
4.16. Peakfit des Ta4f bei 30° Sputterwinkel, 4 keV und 15° ARXPS Winkel nach 5 min	61
4.17. Ionenstrahlreinigung auf LT mit Ar-Ionen bei a) 30° , 2 keV b) 60° , 4 keV c) 30° , 2 keV d) 60° , 4 keV	62
4.18. Parallelplatten-Anordnung mit Transfergabel in der Präparationskammer a) mit aktivem Plasma b) Schema mit Ansteuerung	65
4.19. Plasmaquellen-Anschluss an der Präparationskammer inkl. Anpassnetzwerk, BIAS Anschluss und Transferstange inkl. x-y-Manipulator	65
4.20. Auswirkung der Plasmavorbehandlung (floating) auf die Oberflächenstöchiometrie von LN a) C b) O c) Li d) Nb e) Al f) Ta g) N	67
4.21. Plasmavorbehandlung (floating) a) sequenziell vs stetig b) Niob Spektren bei 25 W stetig	68
4.22. Kontaminationsanteil auf	69
4.23. Vergleich der Sputterausbeute von Ar und He auf LN und LT bei einer Ionenenergie von 100 eV	70
4.24. Unterschied der Plasmareinigung zwischen a) Argon und b) Helium	71
5.1. Draufsicht in die Präparationskammer	74
5.2. Leistungsabhängigkeit der Tantal Spektren bei 1 Pa für 300 s	75
5.3. Beschichtungsraten von DC-gesputtertem Titan und Tantal (100 W, 1 Pa)	76

5.4. Schichtdickenverteilung von gesputtertem Titan (30 s) auf einer Probenoberfläche inkl. prozentualer Abweichung vom Mittelwert	77
5.5. Schichtdickenverteilung Titan - prozentuale Abweichung vom Mittelwert bei verschiedenen Beschichtungszeiten a) 30 s b) 60 s c) 120 s d) 180 s e) 300 s f) 360 s	78
5.6. XPS Spektren im Zeitverlauf von gesputtertem a) Ti b) Ta auf Si im UHV	80
5.7. Zeitverlauf der Oberflächenstöchiometrie von gesputtertem Ta und Ti im UHV	80
5.8. ARXPS Analyse nach Ta Beschichtung von a) 1 s b) 2 s c) 3 s d) 4 s auf LN	82
5.9. Winkelabhängigkeit der chem. Zustände von Ta und Nb nach 3 s Ta auf LN	83
5.10. Schichtmodellverlauf: Ta auf LN	84
5.11. Zeitstabilität der Ta Beschichtung von 10 s auf LN im UHV	85
5.12. Vergleich der Ta Spektren (5 s) bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 400 °C	85
5.13. Vergleich der Nb3d Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 400 °C und 600 °C	85
5.14. Vergleich der ARXPS Spektren (Fall A) von a) Nb3d und b) Ti2p, sowie der zugehörigen ARXPS Analyse von 15s Ti Beschichtung auf LN	87
5.15. Schichtmodellverlauf Fall A: Ti auf LN	87
5.16. Vergleich unterschiedlicher Zeitverläufe bei nominell gleichen Beschichtungsparametern 15 s a) stabil b) instabil	89
5.17. ARXPS Verlauf einer Ti Beschichtung (15 s, Fall B) auf LN nach a) 2 h , b) 24 h	89
5.18. Vergleich der a) Nb 3d und b) Ti 2p Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 300 °C und 400 °C (15 s Beschichtung)	91
5.19. 4 s Ta Beschichtung auf LT a) Ta4f Spektren b) ARXPS Analyse	91
5.20. a) Schichtmodellverlauf: Ta auf LN b) Zeitverlauf des Ta4f Spektrums nach einer Beschichtung von 10 s	92
5.21. Ti Beschichtung (20 s) auf LT a) Winkelabhängigkeit der chem. Zustände von Ta b) ARXPS Analyse	93
5.22. Schichtmodellverlauf: Ti auf LN	93
5.23. Zeitstabilität der Ti Beschichtung von 20 s auf LT im UHV von a) Ta4f b) Ti2p	94
5.24. Vergleich der a) Ta4f und b) Ti2p Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 300 °C und 400 °C	95
5.25. Charakterisierung der TaN Beschichtung auf LN a) N1s Spektrum b) Winkelabhängigkeit N1s c) Ta4f Fit d) Winkelabhängigkeit Ta4f 20 s TaN	99
5.26. Charakterisierung der TaN Beschichtung auf LN a) Nb3d Spektrum bei 45° b) ARXPS Analyse für 20 s TaN	100
5.27. Schichtmodellverlauf: TaN auf LN	100
5.28. Zeitstabilität der TaN Beschichtung von 20 s auf LN im UHV von a) Nb3d b) Ta4f c) N1s	101
5.29. Vergleich der TaN Beschichtung von 20 s auf LN im UHV von a) Nb3d b) Ta4f c) N1s Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 600 °C	102
5.30. Charakterisierung der TiN Beschichtung auf LN für 60 s a) N1s Spektrum und Winkelabhängigkeit für b) N1s c) Ti2p d) Nb3d	103
5.31. TiN auf LN: a) ARXPS Analyse einer TiN Beschichtung auf LN für 60 s nach Modell III b) Schichtmodellverlauf	104
5.32. Zeitstabilität der TiN Beschichtung von 60 s auf LN im UHV von a) Ti2p b) Nb3d c) N1s Spektren	106
5.33. Vergleich der TiN Beschichtung von 60 s auf LN im UHV von a) Ti2p b) Nb3d c) N1s Spektren bei Raumtemperatur (RT) und nach 30 min bei 600 °C	107

5.34. Oberflächenrauheit (Median) abgeschiedener Schichten auf je drei Proben mit mehreren Messungen a) Ta/LN b) TaN/LN c) Ti/LN d) TiN/LN e) Ta/LT f) Ti/LT . . .	109
5.35. Schema des Schichtaufbaus bei Deposition von a) Ta auf LN b) Ti auf LN c) Ta auf LT d) Ti auf LT	110
5.36. Schema eines 2-lagigen Schichtaufbaus bei Deposition von Metall auf Substrat	110
5.37. Schema des Schichtaufbaus bei der Deposition von a) TaN auf LN und b) TiN auf LN	111
6.1. Aufbau der Temperaturregelung mit Peltier-Element mit aufgeklebtem (Silberleitlack) Substrat und Temperatursensor Pt1000	114
6.2. Transferkammer mit speziellem Probenträger	115
6.3. Druckverlauf in der Transferkammer ohne und mit angeschlossener mobiler Ionengetterpumpe	116
6.4. Vergleich der Ti 2p Spektren für verschiedene Transfermodi	117
6.5. Vergleich von Vorzugsorientierung (Polfiguren) von Al und TEM Aufnahmen des LN/Ti/Al Schichtstapels mit a) & b) geringer Textur (10-grau) c) & d) hoher Textur (34-grün) von Al{111}	120
6.6. Analyse der LiNbO ₃ /Ti/Al Schichtstapel a) TEM: geringe Textur b) EELS: geringe Textur c) TEM: hohe Textur d) EELS: geringe Textur	121
6.7. XPS Untersuchung der a) Ti Grenzfläche, hergestellt mit Beschichtungsparametern für geringe und hohe Textur (Tab. 6.2) b) Tiefenprofil des hochtexturierten Al[111] / Ti / LN Schichtstapels	121
6.8. Temperaturentwicklung während der Abscheidung von Al (blau) auf nominell 5 °C gekühlt, (grün) ohne Temperaturmanagement, (rot) auf nominell 80 °C erwärmt	123
6.9. Texturuntersuchung der Al Schichten bei verschiedenen Beschichtungstemperaturen anhand von Polfiguren	123
6.10. Rauheitsanalyse der Al Oberflächen nach nominellen Beschichtungstemperaturen a) Übersicht und AFM Aufnahmen b) 5 °C c) 80 °C d) standard	124
B.1. Konstruktions der Probengabel a) Eigenentwurf b) überarbeiteter Entwurf . . .	134
B.2. Temperaturkalibrierung des Pyrometer mit einem Thermoelement	135
B.3. Schichtdickenverteilung Tantal - prozentuale Abweichung vom Mittelwert bei verschiedenen Beschichtungszeiten a) 30 s b) 60 s c) 120 s d) 180 s e) 300 s f) 360 s	136
B.5. Peakfit des Ti2p mit verschiedenen Oxidationszuständen	141

CODEVERZEICHNIS

3.1. Implementierung des Lösungsalgorithmus in MATLAB	43
B.1. Erstellung der Konturdiagramme zur Schichtdickenverteilung (Auszug)	136

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

SYMBOLE

h	PLANCKSCHES Wirkungsquantum
ν	Frequenz
E_{Photon}	Energie eines Photons
E_{B}	Bindungsenergie
E_{kin}	Kinetische Energie
Φ_{S}	Spektrometerfunktion
s	magnetischer Spin
l	Bahndrehimpuls ungepaarter Elektronen
j	Gesamt-Bahndrehimpuls einer Elektronenschale
I	Photoelektronenintensität
I_j	Intensitätsverhältnis
ω_{b}	Festkörper-Plasmon
ω_{s}	Oberflächen-Plasmon
x, y, z	kartesishe Raumkoordinaten
$\sigma_{i,A}$	Wechselwirkungsquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons
E_{A}	Energie des Photoelektrons des Elements A
D	Übertragungsfunktion des Detektors
T	Transmissionsfunktion des Analysators
J	Photoneneintrag auf die Probenoberfläche
$L_{i,A}$	Winkelverteilung der Photoemission des einzelnen Atoms
λ_{e}	Abklinglänge der Elektronen
N_{A}	Atomdichte in der Probe
S	Empfindlichkeitsfaktor
m	Anzahl der Elemente in der Probe
δ, γ, Φ	Raumwinkel
θ	Emissionswinkel normal zur Oberfläche
c	Atomkonzentration
λ_{imfp}	mittlere unelastische freie Weglänge
Z	Atomzahl
a^3	mittleres Atomvolumen

ρ	Dichte eines Festkörpers
M_r	relative Atommasse
n	Anzahl der Atome bzgl. des Komposits
v	maximale Anzahl unterscheidbarer Schichten
σ_I	zufälliger Fehler
n_m	Anzahl der Messwinkel
F	Bedeckungsgrad
d	Schichtdicke
T	Temperatur
Y	Sputterausbeute
m_i	Masse der Gasionen
m_t	Masse der Targetionen
U	Beschleunigungsspannung
p	Druck
V	Gasvolumen
k_B	BOLTZMANN-Konstante
K	Sorptionskoeffizient
K_L	LANGMUIR-Koeffizient
ΔH_f	Bildungsenthalpie

ABKÜRZUNGEN

SAW	surface acoustic wave, akustische Oberflächenwelle
PVD	physical vapor deposition, physikalische Gasphasenabscheidung
XPS	X-Ray photoelectron spektroskopie, röntgenstrahlinduzierte Photoelektronen-spektroskopie
ARXPS	angle resolved XPS, winkelaufgelöste XPS
UHV	Ultrahochvakuum
EBSD	electron backscatter diffraction, Elektronenrückstreubeugung
LN	Lithiumniobat
LT	Lithiuntantalat
DC	Gleichstrom
RF	radio frequency, hochfrequent
AFM	Rasterkraftmikroskop
FWHM	full width at half maximum, Halbwertsbreite einer Emissionslinie
NIST	National Institute of Standards and Technology
EDDF	depth distribution function for emission, Emissionstiefen-Verteilungsfunktion
CS2	Berechnungsansatz nach CUMPSON und SEAH
SLA	straigt line approximation
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
RMS	root mean square, quadratischer Mittelwert
BIAS	konstante elektrische (Vor-)Spannung
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
LEIS	Niederenergetische Ionenstreuungspektroskopie
SC-1	standard-clean 1
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
CARMEN	Cluster-Beschichtungsanlage Creavac® Creamet 350 Cl6
MUD	multiples of uniform density, statistischer Vergleichsfaktor zwischen Vorzugs-orientierung und einer angenommenen Gleichverteilung des restlichen Körner
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
XRR	Röntgenreflektometrie

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Grenzflächenausbildung zwischen LiNbO_3 (LiTaO_3) und Barrierschichten für den Einsatz bei Metallisierungssystemen für SAW-Strukturen“

selbstständig verfasst habe. Es wurden keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die wörtlich oder sinngemäß übernommenen Zitate sind als solche gekennzeichnet.

Dresden, 8. Dezember 2015