

Herstellung und Charakterisierung der Schichtgittersulfide MoS₂ und WS₂ für photovoltaische Anwendungen

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Stefan Seeger
aus Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Hoffmann

Gutachter: Prof. Dr. Helmut Tributsch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache am 6. Januar 2006

Berlin 2006

D 83

Abstract

Stefan Seeger: Preparation and characterization of layered dichalcogenides MoS₂ and WS₂ for photovoltaic applications.

The layered semiconducting dichalcogenides MS₂ (M=Mo,W) with band gaps of about $E_g=1.8$ eV and high absorption coefficients (10^5 cm⁻¹(2 eV)) are of interest as absorber materials in solar energy conversion devices. The van der Waals (vdW) surface of the layered semiconductors (parallel to basal plane) are ideal for forming p-n heterojunctions because of the absence of inherent surface states arising from unsaturated bonds. Due to high levels of recombination at the edge planes ((100)-texture) it is required to produce polycrystalline films with large grains with their basal plane orientation parallel to the substrate ((001)-texture).

In this work the suitability of reactive magnetron sputtering for preparing (001)-textured polycrystalline WS_x films were explored. Commercial magnetron sputtering sources with tungsten targets in a mixture of argon and H₂S were used. These films were investigated with respect to the change in film structure, chemical composition and optical and electrical properties in dependence of the sputtering conditions.

In situ energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) at the synchrotron radiation source HASYLAB in Hamburg (Germany) was used to study the growth of the reactively sputtered films. It is shown that the films with a (001)-texture were grown at high temperatures ($T_S=620^\circ$ C), high sputtering pressures ($p>1$ Pa) and high plasma excitation frequency (27.12 MHz) on oxidized silicon or quartz glass. These conditions correspond to a low energetic particle bombardment of the growing films. In spite of the high crystallographic quality these WS_x films exhibit a significant sulphur ($x=1.85$) deficit, a high defect density and impurity incorporation up to 3 atomic percent, which render these films unsuitable for photovoltaic applications.

In conclusion it is shown that a quite low energy of ions (lesser than 50 eV) impinging the films is sufficient to disturb the growth of the WS_x films during the deposition by magnetron sputtering, which is due to the weak bonding in this material.

Kurzfassung

Stefan Seeger: Herstellung und Charakterisierung von Schichtgittersulfiden MoS₂ und WS₂ für photovoltaische Anwendungen.

Die halbleitenden Schichtgittersulfide MS₂ (M=Mo, W) mit direkten Bandlücken $E_g=1,8$ eV und hohen Absorptionskoeffizienten (10^5 cm⁻¹ (2 eV)) sind als Absorbermaterialien in Dünnschichtsolarzellen interessant. Die van-der-Waals (vdW)-Oberfläche in diesen Schichtgitterhalbleitern (parallel zur Basalebene) zeichnet sich durch geringe Konzentrationen an Oberflächenzuständen aus und bildet damit eine ideale Voraussetzung zur Bildung von elektronisch hochwertigen Grenzflächen in p-n-Heteroübergängen. Für polykristalline WS_x-Schichten leitet sich daraus die Forderung ab, dass das Wachstum von großen Kristalliten mit der vdW-Oberfläche parallel zum Substrat ((001)-Textur) von Vorteil ist.

In dieser Arbeit wurde die Anwendbarkeit des reaktiven Magnetronsputters zur Herstellung von (001)-texturierten polykristallinen WS_x-Schichten untersucht. Hierfür wurde eine Magnetronsputterquelle mit einem Wolframtarget und eine Gasmischung aus Argon und H₂S verwendet. Die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften der gesputterten WS_x-Schichten wurden in Abhängigkeit von den Prozessparametern studiert.

In situ energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) an der Synchrotronstrahlungsquelle im HASYLAB in Hamburg (DESY) wurde benutzt, um das Wachstum der WS_x-Schichten während des Sputterprozesses zu untersuchen. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass WS_x-Schichten bei hoher Substrattemperatur ($T_S=620^\circ$ C), hohem Totalgasdruck ($p>1$ Pa) und hoher Plasmaanregungsfrequenz (27,12 MHz) in einer (001)-Textur auf oxidierten Silizium und Quarzglas wachsen. Bei diesen Prozessparametern ist der Beschuss der wachsenden Schicht mit energetischen Ionen während des Magnetronsputters reduziert. Obwohl sich diese Schichten durch gute strukturelle Eigenschaften auszeichnen, ergaben die elektrischen und optischen Charakterisierungen, dass die photo-elektrische Qualität für eine Anwendung als Absorbermaterial noch nicht ausreichend ist.

In diesem Material führt schon der Beschuss mit niederenergetischen Ionen (Energie kleiner als 50 eV) während des Magnetronsputters zu einem gestörten Schichtwachstum. Als Ursache werden hierfür die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen benachbarter (S-W-S)-Ebenen gesehen.

Symbolverzeichnis

Physikalische Größen

α	Absorptionskoeffizient	(cm^{-1})
ϵ_r	Permittivitätszahl	
$\frac{\Delta c}{c}$	Gitterdehnung	(%)
γ	Energieübertragungsfaktor	
γ_e	Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient	
κ_{\parallel}	Kompressibilität parallel zur c-Achse	(kbar^{-1})
κ_{\perp}	Kompressibilität senkrecht zur c-Achse	(kbar^{-1})
λ	Wellenlänge	(nm)
$\bar{\lambda}$	mittlere freie Weglänge	(m)
$\mu_{e,p}$	Beweglichkeit für Elektronen bzw. Löcher	($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
ρ	Dichte	(g cm^{-3})
ϱ	spezifischer elektrischer Widerstand	($\Omega \text{ cm}$)
σ	elektrische Leitfähigkeit	(S cm^{-1})
σ_{\parallel}	Leitfähigkeit parallel zur c-Achse	(S cm^{-1})
σ_{\perp}	Leitfähigkeit senkrecht zur c-Achse	(S cm^{-1})
σ_{Φ}	Standardabweichung der Potentialbarriere	(V)
θ	Beugungswinkel	($^{\circ}$)
θ_c	Bedeckungsgrad auf dem Target (Verbindung)	
θ_t	Bedeckungsgrad auf dem Target (Metall)	
ξ_{\parallel}	linearer Ausdehnungskoeffizient parallel zur c-Achse	(K^{-1})
ξ_{\perp}	linearer Ausdehnungskoeffizient senkrecht zur c-Achse	(K^{-1})
A^*	effektive RICHARDSON-Konstante	($\text{A cm}^{-2}\text{K}^{-2}$)
A_s	Substratfläche	(cm^{-1})
$A_{WL\alpha}$	integrale Fluoreszenzintensität für Wolfram	
A_t	Targetoberfläche	(cm^{-1})
A_{OFZ}	Fläche der trigonalen Oberflächenzelle	(cm^{-1})
B	magnetische Flußdichte	(T)
B_c	Kompressionsmodul	(GPa)
D_w	Atomflächendichte für Wolfram	(Atome cm^{-2})
E_B	Bindungsenergie	(eV)
E_C	Leitungsbandkante	(eV)
E_F	Fermi-Energie	(eV)
E_I	Ionisierungsenergie	(eV)
E_V	Valenzbandkante	(eV)
E_b	Oberflächenbindungsenergie	(eV)
E_d	Verlagerungsenergie	(eV)
E_d^o	Verlagerungsenergie (Oberfläche)	(eV)
E_d^v	Verlagerungsenergie (Volumen)	(eV)
E_g^d	direkte Bandlücke	(eV)
E_g^i	indirekte Bandlücke	(eV)
E_i	Ionenenergie	(eV)
E_n	Energie der reflektierten Gasatome	(eV)
E_s	Sublimationsenergie	(eV)
E_{sp}	Energie der gesputterten Atome	(eV)
E_{Ph}	Photonenenergie	(eV)

E_{det}	Energieverbreiterung Detektor	(eV)
E_{dg}	Energieverbreiterung durch Korngröße	(eV)
E_{th}^v	Schwellenergie im Volumen	(eV)
I_e	Entladungsstrom	(A)
L_g	laterale Kristallitgröße	(nm)
$N_{C,V}$	effektive Zustandsdichte im Leitungsband bzw. Valenzband	(cm^{-3})
R	optisches Reflexionsvermögen	
R_E	Rate der Targeterosion	
R_H	Hallkoeffizient	(A s m^{-3})
R_{mW}	Massenrate für Wolfram	
$S_{e,p}$	Seebeckkoeffizient für Elektronen bzw. Löcher	($\mu\text{V K}^{-1}$)
T	optisches Transmissionsvermögen	
T_n	Stoßenergie	(eV)
T_s	Substrattemperatur	($^{\circ}\text{C}$)
T_{nmax}	maximale Stoßenergie	(eV)
U_e	Entladungsspannung	(V)
U_f	<i>floating</i> Potential	(V)
U_p	Plasmapotential	(V)
U_t	Targetpotential	(V)
U_{sub}	Substratvorspannung	(V)
VHN	Mikrohärte nach Vickers	(kg mm^{-1})
Y	Sputterausbeute	(Atome/Ion)
Y_C	Sputterausbeute für die Verbindung (Targetoberfläche)	(Atome/Ion)
Y_M	Sputterausbeute für das Metall (Target)	(Atome/Ion)
a	Gitterkonstante	(\AA)
c	Gitterkonstante	(\AA)
c^0	spezifische Wärmekapazität	($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
c_S	Schwefelkonzentration	(at.%)
c_W	Wolframkonzentration	(at.%)
d_g	Kristallitgröße in c-Achse	(nm)
d_s	Schichtdicke	(nm)
d_{hkl}	Netzebenenabstand	(\AA)
j_n	Fluss neutraler Gasatome	($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-2}$)
j_i	Ionenfluß	($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-2}$)
$m_{e,p}^*$	effektive Masse für Elektronen bzw. Löcher	(kg)
$n_{e,p}$	Ladungsträgerdichte der Elektronen bzw. Löcher	(cm^{-3})
p	Totalgasdruck	(Pa)

Physikalische Konstanten

ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$8,854187 \cdot 10^{-12}$	(F m^{-1})
c	Lichtgeschwindigkeit (Vak.)	$2,997924 \cdot 10^8$	(m s^{-1})
e	elektrische Elementarladung	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	(A s)
h	PLANCK-Konstante	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	(J s)
k_B	BOLTZMANN-Konstante	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	(J K^{-1})
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$9,109389 \cdot 10^{-31}$	(kg)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Materialeigenschaften von WS₂ und MoS₂	5
1.1 Kristallstruktur	6
1.2 Bindungsstärke in Schichtgittersulfiden	7
1.3 Phasenbereiche von 2H-MoS ₂ und 2H-WS ₂	9
1.4 Elektronische Eigenschaften	10
1.5 Oberflächeneigenschaften	13
1.6 Optische und elektrische Eigenschaften	14
1.7 Dünne WS ₂ - und MoS ₂ -Schichten	15
2 Schichtabscheidung unter Plasmabedingungen	19
2.1 Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern	19
2.1.1 Elektronischer Energieverlust	20
2.1.2 Nuklearer Energieverlust	20
2.2 Ioneninduzierte Effekte im Festkörper	22
2.2.1 Sputterprozess	23
2.2.2 Defektbildung	24
2.3 Schichtwachstum	26
2.4 TRIM-Simulation	27
2.4.1 Energieverteilungen von gesputterten Wolfram-Atomen und reflektierten Gasatomen	28
2.4.2 Energie von gesputterten Atomen und reflektierten Gasatomen	29
2.4.3 Reichweite von Ionen in WS ₂	30
2.4.4 Ergebnisse	33
3 Grundlagen des Magnetronsputters	35
3.1 Potentialverteilungen in der Magnetronentladung	37
3.2 Strom-Spannungskennlinien	39
3.3 Sputterausbeute	40
3.4 Stoßprozesse im Plasma	41
3.5 Sputtern mit Reaktivgas	44
3.6 Strukturzonen-Modell	45

4	Elektronische Eigenschaften von Korngrenzen	47
4.1	Thermische Emission	48
4.2	Korngrenzen-Modell nach Seto	48
4.3	Korngrenzen-Modell nach Werner	50
5	Experimentelles	55
5.1	Schichtherstellung	55
5.1.1	Aufbau der Sputteranlage	55
5.1.2	Prozessparameter	56
5.1.3	Charakterisierung der Sputterquelle	57
5.1.4	Prozessablauf	63
5.2	<i>In situ</i> -Energiedispersive Röntgenbeugung	64
5.2.1	Experimenteller Aufbau	65
5.2.2	Auswertung der <i>in situ</i> -EDXRD-Spektren	66
5.2.3	Atomflächendichte	68
5.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	69
5.4	Optische Transmissions- und Reflexionsmessung	70
5.5	Elektrische Messungen	71
5.5.1	Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	71
5.5.2	Messung der Hall-Spannungen	73
5.5.3	Messung des Seebeck-Koeffizienten	75
5.6	Analyse der chemischen Zusammensetzung	79
6	Ergebnisse und Diskussion	81
6.1	Einfluss der Prozessparameter	82
6.1.1	Variation der Anregungsfrequenz	82
6.1.2	Stöchiometrie	86
6.1.3	Druck- und Leistungsvariation	89
6.1.4	Elektrische- und optische Messungen	97
6.1.5	Abschließende Diskussion zum Einfluss der Prozessparameter .	100
6.2	Kristallisation	103
6.3	Einfluss der Ionenenergie auf das Schichtwachstum	107
6.3.1	Variation der Substratvorspannung beim Sputtern in H ₂ S/Ar .	108
6.3.2	Variation der Substratvorspannung beim Sputtern in H ₂ S/Xe	110
6.3.3	Einfluss der Substratvorspannung auf die chemische Zusam- mensetzung	111
6.3.4	Schlussbetrachtung	112
7	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	119
	Veröffentlichungen	127
	Danksagung	129

Einleitung

Der weltweite Energiebedarf wird zurzeit zu 85% durch die Verwendung fossiler Energieträger, wie Erdöl, Erdgas und Kohle, gedeckt [1]. Bei einem weiterhin steigenden weltweiten Energiebedarf ist im Interesse einer nachhaltigen Energieversorgung und um den Treibhauseffekt zu begrenzen, die Entwicklung und der Einsatz von Technologien zur effektiven Nutzung von regenerativen Energieträgern erforderlich. Die Quelle fast aller regenerativen Energieträger, wie Wind- und Wasserkraft und Biomasse, ist die Solarenergie. Solarzellen ermöglichen die direkte Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie ohne stoffliche Freisetzungen (CO₂-Emissionen) und erlangen dadurch im Sinne der Nachhaltigkeit eine zunehmende energietechnische Bedeutung.

Photovoltaik-Module auf der Basis der Silizium-Technologie sind nach dem heutigen Stand der Technik ausgereift und stehen kommerziell mit unterschiedlichen Oberflächen, Farben, Formen und Wirkungsgraden zur Verfügung. Der Schlüssel zur Senkung der Verkaufspreise für diese Photovoltaik-Module liegt nach Green [2] in der Erhöhung der Produktionskapazitäten.

Außerdem wird eine wirtschaftliche Herstellung von Photovoltaik-Modulen in der kommerziellen Anwendung der Dünnschicht-Technologie gesehen. Die Vorteile dieser Technologie liegen zum einen im reduzierten Materialeinsatz und zum anderen in der Fähigkeit absorbierende Verbindungshalbleiter großflächig auf konventionelles Glas oder flexible Metall- oder Polymerfolien aufzubringen [3].

Der typische Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle besteht aus einer 2-3 μm dicken absorbierenden polykristallinen p-leitenden Schicht (CuInS₂, Cu(In,Ga)Se₂, CdTe), die mit einer 1 μm dicken n-leitenden TCO-Schicht (*Transparent Conductive Oxide*) als Vorderseitenkontakt einen p-n-Heteroübergang bildet. Den Rückseitenkontakt bildet eine 1 μm dicke Molybdänschicht auf einem Glassubstrat.

Die halbleitenden sulfidischen Verbindungen MS₂ (M=Mo, W) mit hohen Absorptionskoeffizienten ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) im sichtbaren Bereich des Solarspektrums und Bandlücken von 1.3-1.8 eV sind vielversprechende Materialien für effiziente Dünnschichtsolarzellen [4]. Im Vergleich mit den bekannten absorbierenden Halbleitern (CdTe, CuIn(S, Se)₂) bestehen die Verbindungen Molybdändisulfid (MoS₂) und Wolframdisulfid (WS₂) aus nichttoxischen Elementen. Außerdem sind Molybdän und Wolfram häufiger in der Erdkruste vorhanden als Cadmium, Tellur, Selen oder Indium.

Molybdendisulfid und Wolframdisulfid bestehen aus einer schichtweisen Anordnung von hexagonalen Schwefel-Metall-Schwefel-Ebenen (S-Me-S-Ebenen). Die anisotropen Bindungsverhältnisse, starke Bindungen in den (S-Me-S)-Ebenen (kovalent) und schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ebenen, führen in diesen Schichtgitterhalbleitern zur Ausbildung von zwei Oberflächentypen:

(i) Eine chemisch inaktive van-der-Waals-Oberfläche parallel zur hexagonalen Basis und (ii) eine chemisch reaktive Oberfläche an den Kanten der (S-Me-S)-Ebenen [4]. Die chemisch inaktive van-der-Waals-Oberfläche zeichnet sich durch geringe Konzentrationen an Oberflächenzuständen aus und bildet damit eine ideale Voraussetzung zur Bildung von elektronisch hochwertigen Grenzflächen in p-n-Heteroübergängen. Für polykristalline MoS₂- und WS₂-Schichten leitet sich daraus ab, dass das Wachstum der Kristallite mit den van-der-Waals-Oberflächen parallel zum Substrat ((001)-Textur) für die photoelektrischen Eigenschaften von Vorteil ist [5].

Bei der Herstellung polykristalliner MoS₂- und WS₂-Schichten wird in Abhängig von den Prozessparametern ein Umschlag von der geforderten (001)-Textur in eine (100)-Textur beobachtet [6, 7, 8, 9].

In den vergangenen Jahrzehnten wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von (001)-texturierten polykristallinen MoS₂- und WS₂-Schichten untersucht: Sulfurisierung von Metall- oder Metalloxidschichten in Schwefel- oder H₂S-Atmosphäre [10, 11, 12, 13, 14], chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [15, 8] und Magnetronspütern von metallischen oder sulfidischen Targets [16, 17, 7, 18].

Von diesen Herstellungsverfahren ist das reaktive Magnetronspütern interessant, weil es als industrielles Verfahren zur großflächigen Beschichtung von konventionellen Glas oder Metallfolien angewendet werden kann. Für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen werden die metallischen Rückkontakte (Molybdänschichten), die Vorderseitenkontakte aus n-leitenden transparenten Oxidschichten (ITO (*Indium Tin Oxide*), ZnO:Al) und optische Antireflexionsschichten bereits mittels Magnetronspütern hergestellt.

In dieser Arbeit wurden deshalb dünne polykristalline Schichtgittersulfide mittels reaktiven Magnetronspütern von einem metallischen Target in einer Gasmischung aus H₂S und Argon hergestellt und der Einfluss der Prozessparameter auf die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften der Schichten untersucht. Das Schichtwachstum der WS₂-Schichten beim reaktiven Magnetronspütern wurde mit energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) *in situ* an der Synchrotronstrahlungsquelle im HASYLAB in Hamburg zeitaufgelöst studiert. Die strukturellen Eigenschaften der (001)-orientierten Kristallite (Gitterdehnung ε , Ausdehnung der Kristallite in Richtung der c-Achse d_g) erweisen sich hierbei als Indikatoren für ein ungestörtes und defektfreies Schichtwachstum.

Die Untersuchungen zielen auf die folgenden Fragestellungen:

1. Welche Prozessparameter beim reaktiven Magnetronspütern ermöglichen die Herstellung von polykristallinen WS₂-Schichten mit einer ausgeprägten (001)-Orientierung der Kristallite?
2. Welchen Einfluss hat dabei eine Ionenunterstützung aus dem Plasma auf das Schichtwachstum und die chemische Zusammensetzung sowie auf die Bildung von Defekten in den Schichtgittersulfiden?

3. Unter welchen Prozessparametern lassen sich gezielt p-leitende, polykristalline Schichtgittersulfide mit guten optischen und elektrischen Eigenschaften herstellen?

Daraus ergibt sich für diese Arbeit die folgende Gliederung:

In Kapitel 1 werden die bisher bekannten Materialeigenschaften von Molybdän- und Wolframdisulfid vorgestellt und im Hinblick auf die Herstellung dünner MoS₂- und WS₂-Schichten diskutiert.

Das Schichtwachstum wird beim Magnetronspütern durch den Energieeintrag von Ionen aus dem Plasma unterstützt. Deshalb wird in Kapitel 2 zunächst die Theorie zur Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern behandelt. Weiterhin werden in diesem Kapitel die Sputterausbeuten, die Energieverteilungen von gesputterten Teilchen sowie die Eindringtiefe von Ionen in Schichtgittersulfiden in Abhängigkeit von der Ionenenergie und der Ionenmasse mit dem Monte Carlo-Programm TRIM (*TRansport and Range of Ions in Matter*) berechnet.

Die theoretischen Grundlagen des reaktiven Magnetronspüterns werden in Kapitel 3 dargelegt. In Kapitel 4 werden theoretische Modelle zur Beschreibung des Stromtransports in polykristallinen Halbleitern vorgestellt.

Die verwendeten experimentellen Aufbauten und Messmethoden werden in Kapitel 5 beschrieben. Die Ergebnisse zur Charakterisierung der hergestellten WS₂-Schichten werden im Kapitel 6 zusammengestellt und diskutiert. Die Zusammenfassung der Ergebnisse wird in Kapitel 7 gegeben.

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Forschungsprojektes über die Eignung des reaktiven Magnetronspüterns zur Abscheidung von Absorbermaterialien für die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen.

Materialeigenschaften von WS₂ und MoS₂

Molybdändisulfid und Wolframdisulfid besitzen ein typisches Schichtgitter, das aus einer Anordnung von (Schwefel-Metall-Schwefel)-Ebenen (S-Me-S) parallel zur hexagonalen Basisebene (001)¹ besteht. Diese graphitähnliche Schichtstruktur bestimmt die geringe Materialhärte und die ausgezeichnete Spaltbarkeit entlang der (001)-Ebenen. Unter Sauerstoffausschluss zeigen WS₂ und MoS₂ eine hohe thermische Stabilität. Die Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über einige physikalische Eigenschaften, wie Schmelztemperatur T_m , spezifische Wärmekapazität c^0 (298 K), Dichte ρ und die Mikrohärtigkeit nach Vickers (VHN) von WS₂ und MoS₂.

Material	T_m (°)	c^0 (298 K) (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	VHN (kg mm ⁻¹)	Referenz
WS ₂	$\lesssim 1800$	256,2	7,4	14	[19]
MoS ₂	< 1675	397,1	4,8	16-101	[19]

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften von MoS₂ und WS₂: Schmelztemperatur T_m , spezifische Wärmekapazität c^0 (298 K) Dichte ρ und die Mikrohärtigkeit nach Vickers (VHN) von WS₂ und MoS₂.

Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Molybdän- und Wolframdisulfid sind aufgrund der richtungsabhängigen Bindungsverhältnisse in der schichtweisen Anordnung von (S-Me-S) -Ebenen stark anisotrop.

Im Abschnitt 1.1 wird zunächst der strukturelle Aufbau von Schichtgittersulfid-Kristalle beschrieben. Auf die anisotropen Bindungsverhältnisse wird in Abschnitt 1.2 eingegangen. Die chemische Zusammensetzung von WS₂ und MoS₂, die Stabilitätsbereiche in den Systemen Mo-S und W-S, sowie die Reaktion der Verbindungen mit Sauerstoff werden im Abschnitt 1.3 dargelegt. Die elektronische Struktur von trigonal prismatischen Schichtgittern wird in Abschnitt 1.4 behandelt. Die elektronischen Eigenschaften der zwei Oberflächentypen in den Schichtgitterhalbleitern werden Abschnitt 1.5 beschrieben. Die optischen Eigenschaften und die elektrischen

¹In dieser Arbeit wird die (hkl) -Indizierung für das hexagonale Gittersystem verwendet. Die $(hkil)$ -Indizierung enthält den zusätzlichen Index $i = -(h + k)$.

Transporteigenschaften von WS_2 - und MoS_2 -Kristallen werden jeweils in Abschnitt 5.4 dargestellt. In Abschnitt 1.7 wird eine Übersicht über die Eigenschaften von dünnen polykristallinen MoS_x - und WS_x -Schichten gegeben.

1.1 Kristallstruktur

In der Natur kommen Molybdän- und Wolframdisulfid als die Mineralien Molybdänit und Wolframit vor. Beide Mineralien besitzen ein hexagonales Schichtgitter mit der Raumgruppe $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$. Die Kristallstruktur von MoS_2 und WS_2 ist in Abbildung 1.1 a dargestellt. In den (S-Me-S)-Ebenen bildet jedes Metallatom (Me) mit seinen sechs nächsten Schwefel-Atomen (S) trigonal prismatische Koordinationspolyeder aus. In den (S-Me-S)-Ebenen sind die Schwefel- und Metallatome in einer

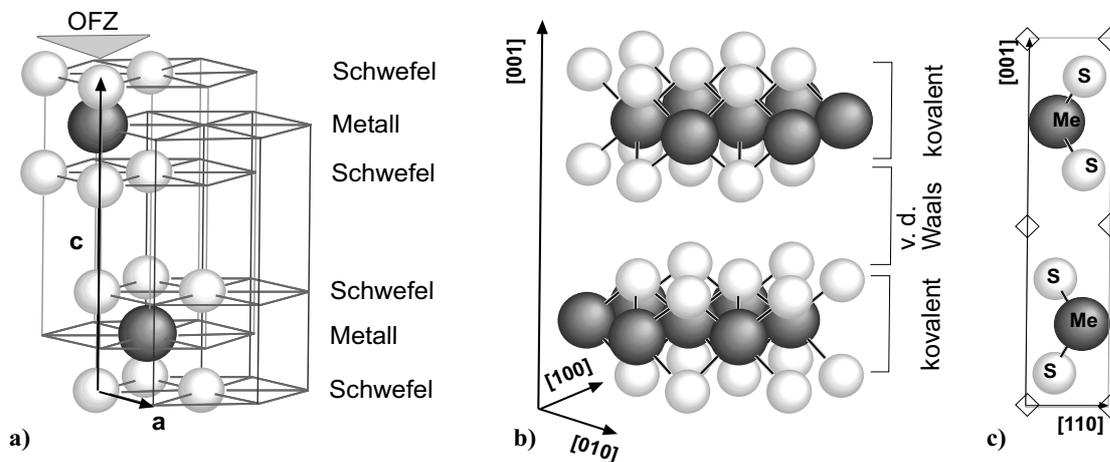


Abbildung 1.1: Die Kristallstruktur des 2H- MoS_2 -Schichtgitters: a) Schichtweise Anordnung von (S-Me-S)-Ebenen in hexagonaler Gittersymmetrie. Die Metallatome bilden mit den nächsten sechs Schwefel-Atomen trigonal prismatische Koordinationspolyeder aus. Die graue Fläche kennzeichnet die trigonale Oberflächenzelle (OFZ) zwischen benachbarten Schwefelatomen. b) Bindungsverhältnisse in den Schichtgittersulfiden: innerhalb der (S-Me-S)-Ebenen dominieren kovalente Bindungskräfte und zwischen den valenzmäßig abgesättigten Schwefel-Ebenen wirken schwache van-der-Waals-Bindungskräfte. c) Anordnung der zwei Formeleinheiten in der hexagonalen Einheitszelle und Position der Oktaederlücke \diamond .

hexagonal angeordnet. Die Abstände zwischen den Metall- und Schwefel-Atomen in den (S-Me-S)-Ebenen sind geringer als die Abstände zwischen zwei (S-Me-S)-Ebenen.

Neben der hexagonalen Modifikation (2H- MoS_2 und 2H- WS_2) kann die Kristallstruktur der Schichtgittersulfide durch eine rhombische (3R- MoS_2 und 3R- WS_2) und monokline (1T- MoS_2 und 1T- WS_2) Gittersymmetrie [20] beschrieben werden. Die Strukturparameter für die hexagonalen und rhombischen Modifikationen von MoS_2 und WS_2 sowie die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ξ_{\perp} (senkrecht zur c -Achse) und ξ_{\parallel} (parallel zur c -Achse) für 2H- MoS_2 , sind in Tabelle 1.2 aufgeführt.

Material	a (Å)	c (Å)	JCPDS- Datei	ξ_{\perp} (K ⁻¹)	ξ_{\parallel} (K ⁻¹)	Referenz
3R-WS ₂	3,149	18,43	35-651			
2H-WS ₂	3,154	12,36	8-237			
WS _{2,0}	3,148	12,33				[21]
WS _{1,95}	3,150	12,29				[21]
WS _{1,9}	3,152	12,29				[21]
W	3,1648		4-806			
3R-MoS ₂	3,17	18,44	24-515			
2H-MoS ₂	3,16	12,29	37-1492	1,9 10 ⁻⁶	8,65 10 ⁻⁶	[22]
Mo _{1,00} S ₂	3,16	12,26				[23]
Mo _{0,98} S ₂	3,16	12,34				[23]
Mo _{0,84} S ₂	3,16	12,43				[23]
Mo	3,147		42-1120			

Tabelle 1.2: Strukturparameter der hexagonalen und rhombischen Modifikationen von MoS₂ und WS₂. Die Strukturparameter für die 2H-Modifikationen entstammen der JCPDS-Datei (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards). Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten für 2H-MoS₂: ξ_{\perp} (senkrecht zur c-Achse) und ξ_{\parallel} (parallel zur c-Achse). Strukturparameter von schwefelarmen Wolframsulfid und metallarmen sulfidischen Molybdän-Verbindungen (Mo_{1-x}S₂) sowie von kubischem Wolfram und Molybdän.

1.2 Bindungsstärke in Schichtgittersulfiden

Innerhalb der hexagonalen (S-Me-S)-Ebenen treten starke kovalente Bindungen zwischen den Atomen auf, während zwischen benachbarten (S-Me-S)-Ebenen nur schwache van-der-Waals-Bindungskräfte (vdW) wirken [24]. In der Abbildung 1.1 b sind die Bindungsverhältnisse in der hexagonalen Kristallstruktur von Schichtgittersulfiden veranschaulicht. Die Anisotropie im strukturellen Aufbau sowie der Bindungsverhältnissen erklärt eine mechanische Eigenschaft der Schichtgittersulfide: Die gute Spaltbarkeit von Kristallen entlang der schwachen Bindungen zwischen benachbarten Schwefel-Ebenen, den so genannten (vdW)-Ebenen.

WEBB und Mitarbeiter [25] haben den spezifischen elektrischen Widerstand parallel ρ_{\parallel} und senkrecht ρ_{\perp} zur c-Achse und die relative Volumenänderung von natürlichen MoS₂-Kristallen in Hochdruckzellen (bis 50 GPa) untersucht. Sie fanden heraus, dass der spezifische Widerstand entlang der c-Achse ρ_{\parallel} um einen Faktor 100 größer ist, als ρ_{\perp} in den Ebenen senkrecht zur c-Achse. Dieser Befund belegt, dass auch die elektrischen Eigenschaften in diesem Material stark anisotrop sind.

Die relative Volumenänderung von MoS₂ bestimmten sie nach zwei Verfahren (Kolbenhubmethode und röntgenographisches Verfahren) und berechneten daraus die Kompressibilitäten für das Volumen κ_v sowie parallel κ_{\parallel} und senkrecht κ_{\perp} zur c-Achse. In der Tabelle 1.3 sind die Werte für die Kompressibilitäten von MoS₂ nach WEBB [25] und FLACK [26] (Röntgenbeugung bei hohem Druck) zusammengestellt. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich MoS₂ in Richtung der c-Achse um einen Faktor 4.8 stärker komprimieren lässt, als in Richtung der a-Achse und belegen die anisotropen Bindungsverhältnisse in diesem Material. WEBB und Mitarbeiter berechnen außerdem Kraftkonstanten für die Bindungen zwischen benachbarten Molybdän-

Kompressibilität	WEBB [25]		FLACK [26]
	Volumen	XRD	
	10 ⁴ (kbar ⁻¹)	10 ⁴ (kbar ⁻¹)	10 ⁴ (kbar ⁻¹)
κ_{\perp}		3,4	3,3
κ_{\parallel}		16,4	17,0
κ_v	23,9	23,2	23,6

Tabelle 1.3: Kompressibilitäten von MoS₂ aus Experimenten mit der Kolbenhubmethode und mit einem röntgenographischen Verfahren von WEBB [25] im Vergleich mit den Ergebnissen von FLACK (Röntgenbeugung bei hohem Druck)[26].

und Schwefel-Atomen (γ) und benachbarten Schwefel-Atomen (β) in den (S-Mo-S)-Ebenen, sowie zwischen nächsten und übernächsten Schwefel-Atomen zwischen zwei benachbarten (S-Mo-S)-Ebenen (δ und η). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1.4 für zwei unterschiedliche Modellansätze wiedergegeben [25]. Die Kraftkonstante δ für die Bindung zwischen den Schwefel-Atomen in benachbarten (S-Mo-S)-Stapeln beträgt etwa nur 1% der Kraftkonstante für die Mo-S-Bindungen innerhalb der Ebenen.

Modell	γ	β	δ	η
	(J m ⁻²)			
WEBB	182	418	20,5	22,7
WANG und CHEN	197	330	19,1	23,3

Tabelle 1.4: Berechnete Kraftkonstanten für die Bindungen zwischen benachbarten Molybdän- und Schwefel-Atome (γ) und benachbarte Schwefel-Atomen (β) in den (S-Mo-S)-Ebenen, sowie zwischen nächsten und übernächsten Schwefel-Atomen zwischen zwei benachbarten (S-Mo-S)-Ebenen (δ und η) in MoS₂ [25].

WEISS und PHILLIPS [27] berechnen die spezifische Oberflächenenergie zwischen zwei (S-Mo-S)-Ebenen in hexagonalem MoS₂ unter der Annahme eines einfachen Wechselwirkungspotential und eines Modells von zweidimensionalen starren Ebenen. Sie verwenden zwei Wechselwirkungspotentiale, ein 'r⁻⁶'-Potential und das Lennard-Jones-Potential. Die Parameter in beiden Potentialen werden durch die Anpassung an den experimentellen Kompressionsmodul in Richtung der c-Achse $B_c=6.1 \cdot 10^{11} \text{dyn cm}^{-2}$ (61 GPa) und durch Gitterkonstanten bei hohem Druck (aus der Arbeit von WEBB) bestimmt.

Für die Bindungsenergie zwischen zwei van-der-Waals-Ebenen erhalten sie 520 erg cm^{-2} ($0,52 \text{ J m}^{-2}$) (r⁻⁶-Potential) und 490 erg cm^{-2} ($0,49 \text{ J m}^{-2}$) (Lennard-Jones-Potential). Die Fläche einer trigonalen Oberflächeneinheit (OFZ) (siehe Abbildung 1.1 a auf Seite 6) zwischen den Schwefel-Atomen in zwei übereinander liegenden (S-Mo-S)-Stapeln berechnet sich mit dem Gitterparameter $a=3,16 \text{ \AA}$ zu:

$$A_{OFZ} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 = 4,310^{-16} \text{ cm}^{-2} \quad . \quad (1.1)$$

Aus der mittleren Bindungsenergie zwischen den (S-Mo-S)-Stapeln von 505 erg cm^{-2} und der trigonalen Oberflächeneinheit (OFZ) erhält man eine mittlere Bindungsenergie pro Oberflächeneinheit zu $\bar{E}_O=0.14 \text{ eV/OFZ}$. Das entspricht in etwa der

Bindungsenergie zwischen zwei Schwefel-Atomen im S₈-Molekül [28]. RYDBERG und Mitarbeiter benutzen die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit van-der-Waals-Dichtefunktionen, um die Bindungsenergie in Materialien mit Schichtgitterstruktur zu berechnen. Für die Bindungsenergie zwischen zwei benachbarten (S-Me-S)-Stapeln in MoS₂ berechnen sie E₀=0,06 eV/Atom, zwischen zwei parallelen Graphenschichten² E₀=0,012 eV/Atom und zwischen zwei benachbarten Bornitrid-Ebenen E₀=0,026 eV/Atom.

Die berechneten Bindungsenergien E₀ für die Schichtgittermaterialien sind mit der Energie der van-der-Waals-Bindung in den Edelgaskristallen Neon (E₀=0,02 eV/Atom) und Argon (E₀=0,08 eV/Atom) vergleichbar. Die Energien für kovalente Bindungen in Silizium (E₀=4,6 eV/Atom) und Germanium (E₀=3,85 eV/Atom) sind dagegen bedeutend höher [29].

1.3 Phasenbereiche von 2H-MoS₂ und 2H-WS₂

Die Schichtgitter von 2H-MoS₂ und 2H-WS₂ sind isotyp. In der Abbildung 1.1 c ist die Einheitszelle der hexagonalen Schichtgitterstruktur für 2H-MeS₂ (Me: W, Mo) und die Position der oktaedrischen Zwischengitterplätze (◊-Symbole) dargestellt. Die Einheitszelle der hexagonalen Modifikation enthält zwei Formeleinheiten. Molybdän- und Wolframdisulfid bestehen demzufolge zu 66,67 at.% aus Schwefel und zu 33,33 at.% aus Metall (Mo, W).

Das System Mo-S

Das System Mo-S ist in Abbildung 1.2 dargestellt (Seite 11 unten). Die schwefelreiche Verbindungen MoS_{2,4} sind röntgenamorph [30]. MÉRING und LÉVIALDI berichten, dass bei der Kristallisation von schwefelreichen amorphen Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur eine Reihe von festen Mo_{1-x}S₂ (0<x≤0,16)-Verbindungen entstehen. Eine hohe Stapelfehlordnung in diesen metallarmen Verbindungen bewirkt, dass die hexagonale Gitterstruktur in Richtung der c-Achse im Vergleich zur 2H-MoS₂-Modifikation aufgeweitet ist [23]. Die Strukturparameter für diese metallarmen Verbindungen sind in der Tabelle 1.2 zusammengestellt. Nach JELLINEK existieren keine metallreichen Phasen der Form Mo_{1+x}S₂ mit (0<x≤1). Der zusätzliche Einbau von Molybdän-Atomen auf den Zwischengitterplätzen ist aufgrund von zu großen Me-S-Abständen in diesen Oktaederlücken unwahrscheinlich [30].

Das System W-S

In Abbildung 1.2 (Seite 11 oben) ist das System W-S dargestellt. Der Homogenitätsbereich für Bildung von 2H-WS₂ wird nach EHRlich mit WS_{1,95} bis WS_{2,00} angegeben. Im Phasendiagramm des W-S-Systems ist kein Homogenitätsbereich für WS₂ angegeben. Die Strukturparameter für hexagonales WS₂ sind in in der Tabelle 1.2 aufgeführt. Das schwefelreiche Wolframtrisulfid (WS₃) ist röntgenamorph [21].

²Als Graphen (*engl. Graphene*) wird eine einfache ebene Schicht von sp²-gebundenen Kohlenstoffatomen bezeichnet.

Reaktionen mit Sauerstoff

MoS₂-Einkristalle sind in O₂-Atmosphäre (p_{O₂}=410 Pa) bis zu einer Temperatur von T=200 °C und in trockener Luft bis T=440 °C gegen Oxidation stabil. Im Temperaturbereich zwischen 300 und 700 °C koexistieren die Phasen MoS₂ und MoO₂. Bei einer Temperatur von 700 °C und in Anwesenheit von SO₂ liegen die stabilen Phasen von MoS₂, MoO₂ und MoO₃ vor. MoS₂ oxidiert in feuchter Luftatmosphäre bei 545 bis 590°C bevorzugt an den Kanten und Stufen von Kristalloberflächen [31].

Die Bildung von WS₂ setzt bei hohem O₂-Partialdruck erst bei hohem S₂-Partialdruck ein. Bei einer Temperatur von 600 °C und einem O₂-Partialdruck von p_{O₂}=10⁻¹⁶ Pa ist für die Koexistenz von WS₂ und WO₃ ein S₂-Partialdruck von p_{S₂}=0,3 Pa erforderlich [20]. Im Gegensatz hierzu ergeben thermodynamische Berechnungen, dass in H₂S-Atmosphäre schon bei geringen Drücken p_{H₂S} das WS₂ gegenüber dem WO₃ die stabilere Phase ist [14].

1.4 Elektronische Eigenschaften

Die elektronische Struktur von hexagonalem Molybdän- und Wolframdisulfid wird durch eine ausgeprägte Hybridisierung zwischen den p-Zuständen der Schwefel-Atome und den d-Zuständen der Übergangs-Metallatome (Mo, W) bestimmt. Die Schwefel-p-Orbitale spalten in bindende σ - und antibindende σ^* -Zustände, zwischen denen die aufgespaltenen d-Zustände der Übergangsmetalle liegen.

In Abbildung 1.3 a ist ein Energiebandschema als Funktion der Zustandsdichte D(E) für trigonal prismatisch koordinierte Schichtgitter [33] dargestellt.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur elektronischen Bandstruktur ergeben übereinstimmend, dass 2H-WS₂ und 2H-MoS₂ indirekte Halbleiter sind, in denen die Bandlücke ($E_g^i=1-1,5$ eV) zwischen dem gefüllten d_{z²}-Band und den leeren d_{xy}- und d_{x²-y²}-Bändern der Übergangsmetalle liegt [34, 35, 33, 36, 37]. Die d_{z²}-Zustände der Metallatome hybridisieren schwach mit den p_z-Zuständen der Schwefel-Atome und bilden das energetische Valenzband-Maximum am Γ -Punkt in der ersten Brillouin-Zone [35]. Die d_{xy}- und d_{x²-y²}-Zustände der Metallatome hybridisieren mit den p_x und p_y-S-Zuständen und bilden das energetische Leitungsband-Minimum zwischen Γ - und K-Punkt.

Die Abbildung 1.4 zeigt das berechnete Banddiagramm für einkristallines Wolframdisulfid. Der energetisch niedrigste indirekte Übergang erfolgt vom Γ zu $\approx \frac{1}{2}\Gamma$ K und der energetisch niedrigste direkte Übergang erfolgt am K-Punkt [36]. Die d-Elektronen des d_{z²}-Bandes tragen nicht direkt zur chemischen Bindung zwischen Metall- und Schwefel-Atomen bei, weshalb der Übergang von d-Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband bei Photonenenergien ($1,7 \text{ eV} < E_{Ph} < 3 \text{ eV}$) in 2H-WS₂ und 2H-MoS₂ nicht zum Bruch von chemischen Bindungen führt.

Dieser Fakt bestimmt die hohe Stabilität von Wolfram- und Molybdänsulfid gegen Photokorrosion. Diese Materialien zeigen gute Eignung als Halbleiterelektroden in elektrochemischen Solarzellen [38]. COEHORN und Mitarbeiter [39] führen

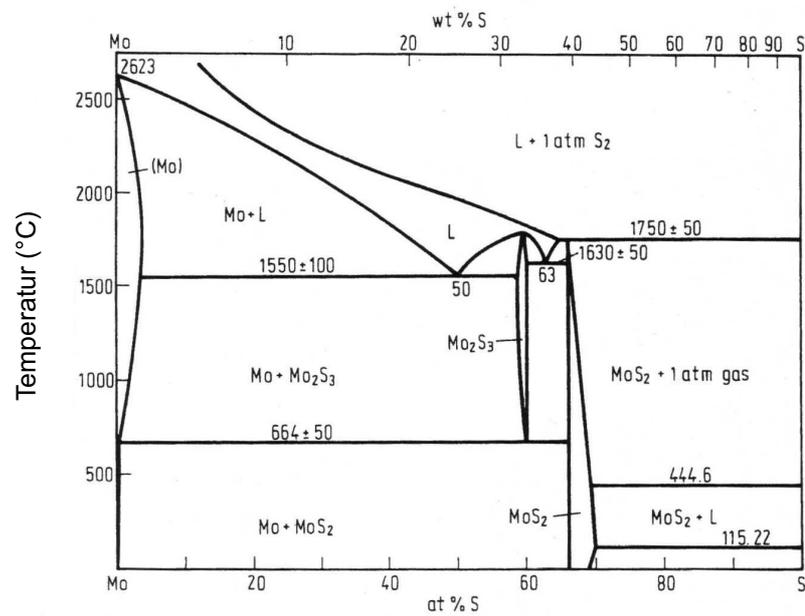
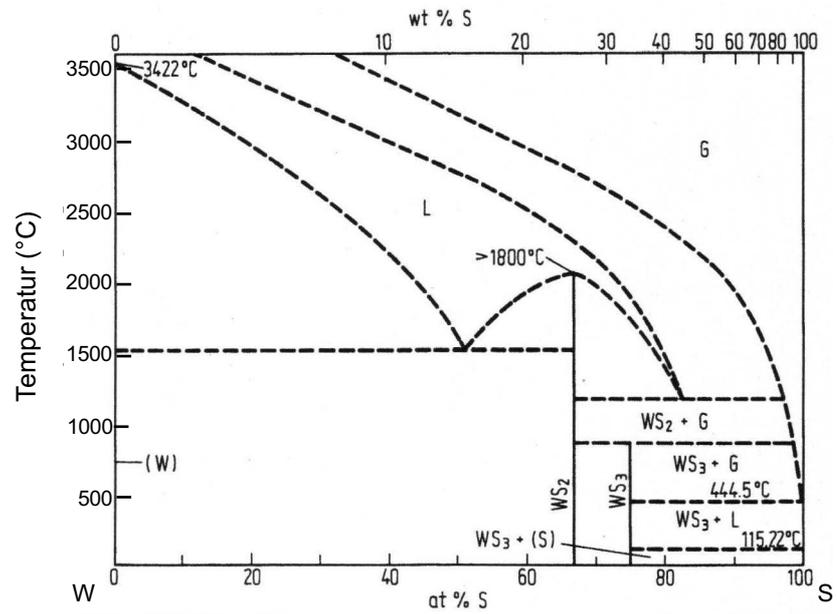


Abbildung 1.2: Phasendiagramme der Systeme W-S (oben) [32] und Mo-S (unten) [31].

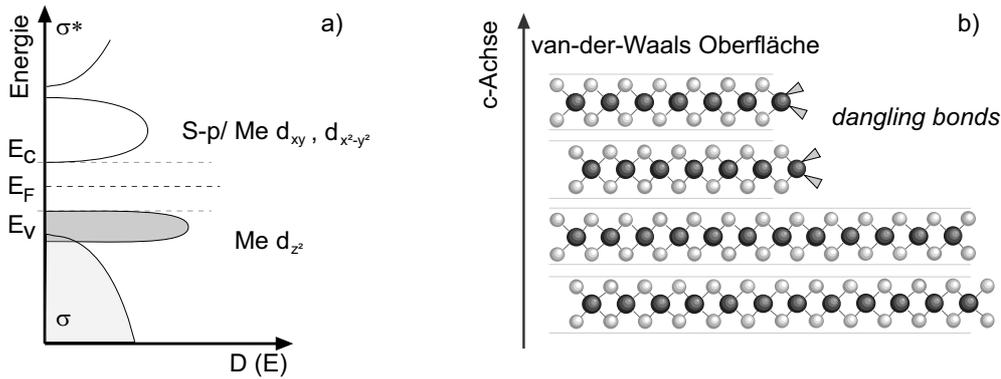


Abbildung 1.3: Die elektronische Struktur von 2H-MoS₂: a) Schematisches Banddiagramm mit den Zustandsdichten $D(E)$ für trigonal prismatisch koordinierte Schichtgitter. Die Bandlücke liegt zwischen dem gefüllten d_{z^2} -Band und den leeren d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Bändern der Übergangsmetalle. b) Schichtgitter mit chemisch inaktiver vdW-Oberfläche und der Position von *dangling bonds* einer gestörten Kristalloberfläche (Stufe).

die Stabilität der Verbindungen MeS₂ und MeSe₂ (Me=Mo,W) gegen Photokorrosion auf einen antibindenden und bindenden Zustand zwischen den Metall- d_{z^2} - und den Nichtmetall- p_z -Orbitalen zurück. Die energetische Lage des bindenden Zustands liegt nach diesem Modell 5 eV über dem d_{z^2} -Valenzband. Die große Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen wird mit einer starken kovalenten Wechselwirkung zwischen den Metall- d_{z^2} - und den Schwefel- p_z -Orbitalen in Verbindung gebracht.

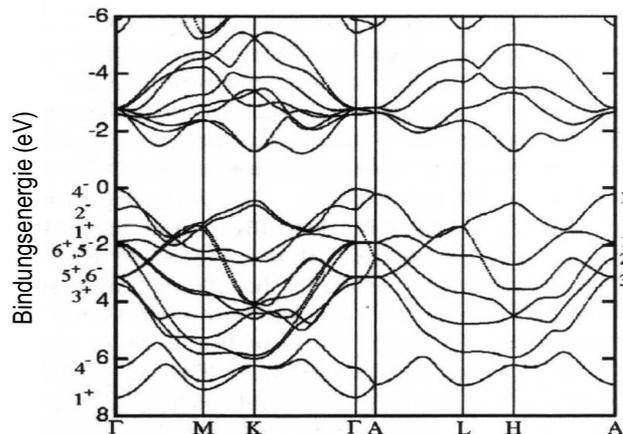


Abbildung 1.4: Berechnete Bandstruktur von einem WS₂-Einkristall. WS₂ ist ein indirekter Halbleiter mit dem Minimum des Leitungsbandes (zwischen Γ - und K-Punkt) und dem Maximum des Valenzbandes (Γ) im Zentrum der ersten Brillouin-Zone. Der energetisch niedrigste direkte Übergang erfolgt am K-Punkt. [36]

1.5 Oberflächeneigenschaften

Die anisotropen Bindungsverhältnisse führen in den Schichtgitterhalbleitern zur Ausbildung von zwei Oberflächentypen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften. Die Abbildung 1.3 b zeigt die chemisch inaktiven van-der-Waals-Oberflächen und die reaktive Oberfläche parallel zur c -Achse. Die chemisch inaktiven vdW-Oberflächen bestehen aus dicht gepackten Schwefel-Atomen, welche aufgrund der chemisch gesättigten Me-S-Bindungen geringe Konzentrationen an Oberflächenzuständen aufweisen.

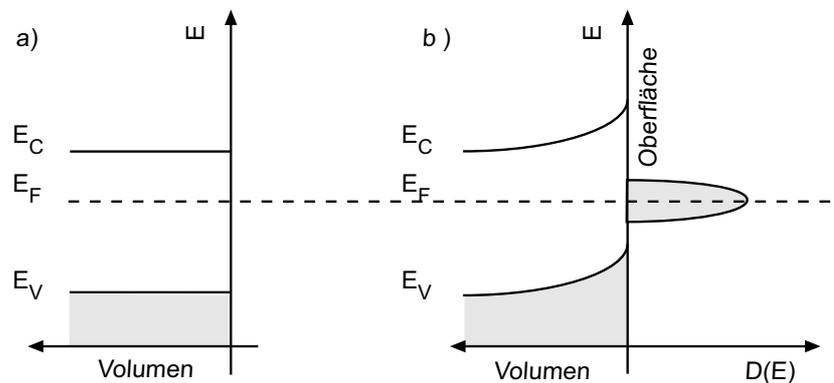


Abbildung 1.5: Schematische Banddiagramme von Halbleitern in Abhängigkeit von der Zustandsdichte $D(E)$ auf der Oberfläche: a) Flachbandsituation ohne Oberflächenzustände. b) Bandverbiegung durch Oberflächenzustände in der Bandlücke.

Die reaktiven Oberflächen sind durch chemisch ungesättigte Bindungen an den Metallatomen gekennzeichnet, welche durch fehlende Schwefel-Atome bevorzugt an gestörten Kristalloberflächen, wie Kanten und Stufen, entstehen. Die ungesättigten Bindungen an den Metallatomen (*dangling bonds*) stellen intrinsische Oberflächenzustände in der Bandlücke dar und wirken als Haftstellen (*traps*) für photogenerierte Minoritätsladungsträger [40].

KLEIN [41] hat die Oberflächeneigenschaften von einkristallinen Schichtgitterhalbleitern untersucht. Die Flachbandsituation (Abbildung 1.5 a) liegt vor, wenn die van-der-Waals-Oberfläche im Vakuum gespalten worden ist. Eine starke Bandverbiegung an der Oberfläche (Abbildung 1.5 b) wird an p-leitenden Kristallen beobachtet, die nicht im Vakuum gespalten worden sind. Für die starke Bandverbiegung wird ein Ladungsübertrag durch Adsorbate (extrinsische Oberflächenzustände), insbesondere Kohlenwasserstoffe und Wasser, verantwortlich gemacht.

Die Adsorbate haften bevorzugt an den Kristallbereichen mit intrinsischen Oberflächenzuständen. Die gestörten Kristalloberflächen stellen deshalb die Quelle für extrinsische Oberflächenzustände dar [42]. Die intrinsischen Oberflächenzustände an den Kanten und Stufen der Kristalloberfläche können durch chemische Behandlungen passiviert werden. Die Passivierung dieser Oberflächenzustände durch eine gezielte Chemisorption von Komplexbildnern, wie z.B. Jodid und EDTA, führen in elektrochemischen Solarzellen zu einer deutlichen Steigerung des Photostroms [43].

1.6 Optische und elektrische Eigenschaften

Die möglichen optischen Interband-Übergänge in den trigonal prismatisch koordinierten Schichtgitterhalbleitern MoS₂ und WS₂ sind in der Abbildung 1.6 in Form eines schematischen Banddiagramms nach [34] dargestellt.

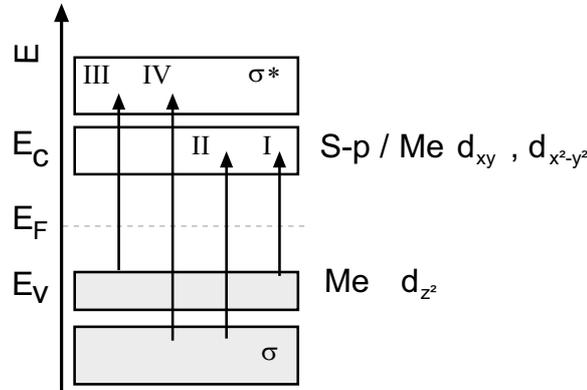


Abbildung 1.6: Schematisches Banddiagramm für die Interband-Übergänge in trigonal prismatisch koordinierten Schichtgitterhalbleitern : (I) indirekte und direkte Übergänge zwischen den d -Zuständen des Valenz- und Leitungsbandes, (II) und (III) Übergänge führen zu starken Exzitoneneaks in optischen Spektren. (IV) Übergang findet bei höheren Photonenenergien $E_{Ph} > 3$ eV statt und wird in optischen Spektren als α -Exzitoneneak bezeichnet.

Der Übergang (I) kennzeichnet die indirekten und direkten Band-Band-Übergänge zwischen den d -Metall-Zuständen des Valenz- und Leitungsbandes bei Photonenenergien ($1,2 \text{ eV} < E_{Ph} < 2 \text{ eV}$). In den optischen Spektren von MoS₂ und WS₂ sind ausgeprägte A- und B-Exzitoneneaks für den Übergang (II) und C- und D-Exzitoneneaks für den Übergang (III) charakteristisch. Die Übergänge der Form (IV) erfordern Anregungsenergien $E_{Ph} > 3$ eV und werden in den optischen Spektren als α -Exzitoneneak bezeichnet.

Material	E_g^i indirekt (eV)	E_g^d direkt (eV)	A Exciton Position (eV)	B Exciton Position (eV)	α Exciton A (cm ⁻¹)	Referenz
2H-WS ₂	1,34	1,78	1,95	2,36	$5 \cdot 10^5$	[34, 44]
3R-WS ₂			1,95	2,36	$4,5 \cdot 10^5$	[34]
2H-MoS ₂	1,35	1,97	1,84	2,03	$3 \cdot 10^5$	[34, 44, 45]
3R-MoS ₂		1,9	1,83	1,98	$4 \cdot 10^5$	[34, 46]

Tabelle 1.5: Optische Übergänge in hexagonalen und rhombischen MoS₂ und WS₂ bei Raumtemperatur. Indirekte (E_g^i) und direkte (E_g^d) Bandlücke, energetische Lage von A- und B-Exzitoneneaks und der Absorptionskoeffizient α bei der Energie des A-Exzitoneneaks.

Die indirekte und direkte Bandlücke (E_g^i und E_g^d), die energetische Lage der A- und B-Exzitoneneaks sowie der Absorptionskoeffizient α bei der Energie des A-Exzitoneneaks bei Raumtemperatur sind für die 2H- und 3R-Modifikation von WS₂ und MoS₂ in der Tabelle 1.5 angegeben.

Material	σ_{\perp} (S cm ⁻¹)	$n_{e,p}$ (cm ⁻³)	$\mu_{e,p}$ (cm ² /Vs)	E_a (eV)	S (μ V K ⁻¹)	Referenz
n-WS ₂	25	1,2-2,4·10 ¹⁵	103-150	0,25		[44, 47]
p-WS ₂	0,03-6,67	0,2-5,9·10 ¹⁵	70-290	0,10		[44, 47]
n-MoS ₂	0,6-7,9	$\approx 2 \cdot 10^{17}$	2-200	0,07-0,16		[31, 47]
p-MoS ₂	0,01-4,2	1,8-3,0·10 ¹⁷	86	0,015	360-580	[31, 47]

Tabelle 1.6: Elektrische Transporteigenschaften von hexagonalen MoS₂- und WS₂-Einkristallen: Leitfähigkeit σ_{\perp} , Ladungsträgerdichte $n_{e,p}$, Beweglichkeit $\mu_{e,p}$, Aktivierungsenergie E_a und Seebeckkoeffizient S .

Die elektrischen Eigenschaften von synthetischen und natürlichen MoS₂- und WS₂-Einkristallen sind stark anisotrop. Die Werte für die elektrische Leitfähigkeit parallel (σ_{\parallel}) und senkrecht (σ_{\perp}) zur c-Achse können sich um einen Faktor $\approx 10^3$ unterscheiden [34]. In Abhängigkeit von der Konzentration an Defekten zeigen MoS₂- und WS₂-Kristalle n-Leitung (Schwefeldefizit) oder p-Leitung (Metalldefizit) [48].

Literaturwerte für ausgewählte elektrische Eigenschaften (senkrecht zur c-Achse), wie Leitfähigkeit σ_{\perp} , Ladungsträgerdichte $n_{e,p}$, Beweglichkeit $\mu_{e,p}$, Aktivierungsenergie E_a und Seebeckkoeffizienten S , sind in Tabelle 1.6 für p- und n-leitendes WS₂ und MoS₂ zusammengefasst.

1.7 Dünne WS₂- und MoS₂-Schichten

Dünne WS₂- und MoS₂-Schichten sind neben der potentiellen Anwendung in der Photovoltaik vor allem in der Tribologie interessant. In beiden Anwendungen sind die Eigenschaften der inerten van-der-Waals-Oberfläche von Interesse; in der Tribologie die mechanischen und in der Photovoltaik die elektronischen Eigenschaften. Um die vorteilhaften Eigenschaften der van-der-Waals-Oberfläche in polykristallinen WS₂- und MoS₂-Schichten für die Anwendung in der Photovoltaik und in der Tribologie nutzen zu können, ist es erforderlich, dass die Kristallite auf dem Substrat in der (001)-Orientierung wachsen.

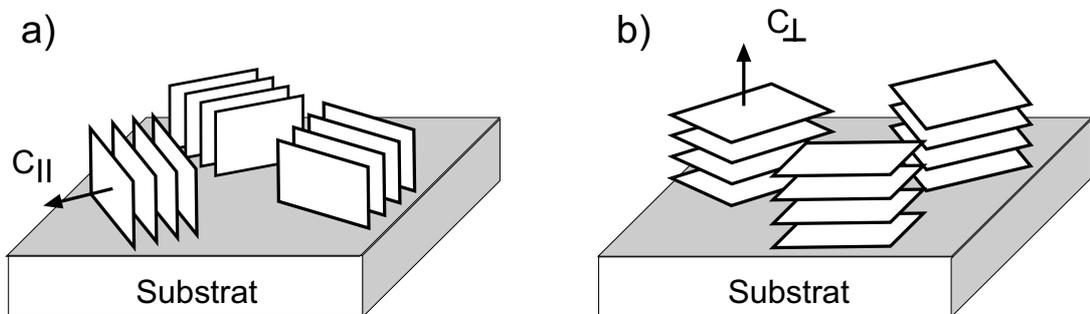


Abbildung 1.7: Zwei Grenzfälle für die Orientierung der Kristallite in polykristallinen WS₂- und MoS₂-Schichten: a) (100)-Orientierung, die c-Achse ist parallel zur Substratfläche (c_{\parallel}), und b) (001)-Orientierung, die c-Achse ist senkrecht zur Substratfläche (c_{\perp}).

Die Abbildung 1.7 zeigt zwei Grenzfälle für die Orientierung der Kristallite beim Wachstum von polykristallinen WS₂- und MoS₂-Schichten: a) (100)-Orientierung, die c-Achse ist parallel zur Substratoberfläche (c_{\parallel}) orientiert, und b) (001)-Orientierung, die c-Achse steht senkrecht zur Substratoberfläche (c_{\perp}).

Die strukturellen Untersuchungen zur Orientierung der Kristallite von reaktiv gesputterten WS₂- [7, 49] und MoS₂ [18, 50, 51, 52]-Schichten zeigen, dass die (001)-Textur in den Schichten bei einem hohen Totalgasdruck und bei hoher Temperatur auftritt. Gleiche Befunde werden beim Sputtern von einem MoS₂-Verbindungstarget (gepresstes MoS₂-Pulver) beobachtet [6, 53, 54]. Generell weisen gesputterte Wolfram- und Molybdänsulfid-Schichten ein Schwefeldefizit auf. Für WS_x- und MoS_x-Schichten mit einer (001)-Textur werden Schwefel-zu-Metallverhältnisse im Bereich $1,2 < x < 2$ angegeben. Wenn Wolfram- und Molybdänsulfidschichten bei Raumtemperatur mittels Sputtern hergestellt werden, dann wachsen amorphe Schichten mit Schwefel-zu-Metallverhältnissen im Bereich von $2 < x < 5$, das heißt, mit einem deutlichen Schwefelüberschuss.

MOSER und LÉVY [6] berichten für reaktives Sputtern von MoS_x-Schichten, dass der Ionenbeschuss der wachsenden Schicht ein bevorzugtes Rücksputtern von Schwefel aus den Schichten bewirkt. Die Energie und der Fluss von energetischen Teilchen, die auf das Substrat treffen, werden durch den Totalgasdruck beim Sputtern beeinflusst. Mit abnehmendem Totalgasdruck wird eine Verringerung des Schwefel/Molybdän-Verhältnisses in gesputterten MoS_x-Schichten beobachtet.

Ähnliche Befunde für das bevorzugte Rücksputtern von Schwefel aus Schichtgittersulfiden berichtet RUMANER [55] für den Beschuss einer (001)-orientierten WS₂-Oberfläche mit Ar⁺-Ionen im Energiebereich von 100 bis 1500 eV.

Obwohl WS_x- und MoS_x-Schichten bei hoher Temperatur und Gasdruck mit der geforderten (001)-Textur hergestellt werden können, zeigen diese Schichten eine geringe Photoaktivität und eine geringe Hall-Beweglichkeit für p-Leitung $\mu_p = 0,1 - 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Erst eine Temperatur-Nachbehandlung führt zur Verbesserung der photo-elektrischen Eigenschaften von gesputterten WS_x-Schichten [56].

WS_x- und MoS_x-Schichten mit einer (001)-Textur und großen Kristalliten werden durch Sulfurisierung von Wolfram- oder Molybdän-Metallfilmen [47], Mo-S-Vielschichtsystemen [57] und WO₃-Schichten [14] oder bei der Kristallisation von amorphen, schwefelreichen Molybdän- und Wolframsulfidschichten [11, 12] erhalten. Diese Schichten zeichnen sich durch sehr gute photo-elektrische Eigenschaften aus. Der Wachstumsprozess der polykristallinen Schichtgittersulfiden (001-Textur) kann dabei zum einen durch die Art der Substrate (van der Waals Epitaxie) oder durch die Verwendung von metallischen Schichten auf den Substraten (van der Waals Rheotaxie (vdW-R)) [14], wie z.B. Nickel- oder Zinnschichten, beeinflusst werden. JÄGER-WALDAU [47] hat mit (001)-texturierten, p-leitenden WS₂-Schichten und ZnO- bzw. ITO-Emitter erstmals einen pn-Heteroübergang hergestellt und Wirkungsgrade von $n = 1,7\%$ (WS₂/ZnO) und $n = 3,9\%$ (WS₂/ITO) erreicht.

Bei der Kristallisation von amorphen, schwefelreichen Molybdän- und Wolframsulfidschichten begünstigen oberflächenaktive Substanzen, wie zum Beispiel Nickel oder NaCl, bei einer Temperaturnachbehandlung das Wachstum von großen, (001)-orientierten Kristalliten [13, 59, 56]. REGULA und Mitarbeiter [60] haben die Kristallisation von röntgenamorphen, schwefelreichen WS₂-Schichten mittels verschiedener oberflächenaktiven Substanzen systematisch untersucht. Sie berichten, dass dünne Nickelschichten auf den Substraten oder Zusätze von Natrium bei Temperaturen

Material	σ_{\perp} (S cm ⁻¹)	n_p (cm ⁻³)	μ_p (cm ² /Vs)	E_a (eV)	$\bar{\Phi}_B$ (eV)	Ref.
p-MoS ₂ (Sulph.)	0,002-0,1	10 ¹⁵ -10 ¹⁷	0,1-150	0,02-0,380		[47]
p-WS ₂ (Sulph.)	0,02-0,1	1·10 ¹⁵ -3·10 ¹⁶	1-96	0,020-0,230		[47]
p-WS ₂ (Sulph.)	0,002				0,252	[58]
p-WS ₂ (vdW-R)	2,4	1,4·10 ¹⁷	105	0,053		[14]
p-MoS ₂ (vdW-R)	0,05				0,063	[13]
p-WS ₂ (Ni*)	5-10	≈10 ¹⁷	10	0,140-0,198		[59]

Tabelle 1.7: Elektrische Transporteigenschaften von polykristallinen MoS₂- und WS₂-Schichten bei T=300 K: Leitfähigkeit σ_{\perp} , Ladungsträgerdichte n_p , Beweglichkeit μ_p , Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_a und Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$. Sulph.= Sulphurisierung von W- oder Mo-Metallschichten, vdW-R= van der Waals-Rheotaxie mit Nickel und Ni*=Kristallisation von amorphen, schwefelreichen Wolframsulfid-Schichten auf dünnen Nickelunterlagen (50 -100 Å).

oberhalb von 650°C das Wachstum von großen, (001)-orientierten Kristalliten bewirken. Bei entsprechend höheren Temperaturen unterstützen dünne Schichten (5 bis 10 nm) aus Cobalt (T=750°C), Eisen (T=850°C) und Mangan (T=950°C) ebenfalls die Kristallisation von WS₂-Schichten mit (001)-Textur. Die elektrischen Transporteigenschaften für (001)-orientierte polykristalline WS_x- und MoS_x-Schichten sind in der Tabelle 1.7 für verschiedene Herstellungsmethoden zusammen gestellt.

Schichtabscheidung unter Plasmabedingungen

Bei der Schichtabscheidung mittels reaktiven Magnetronsputters ist die wachsende Schicht direkt dem Plasma ausgesetzt. Die Flüsse von energetischen Partikeln, das sind Ionen und reflektierte Gasatome aus dem Sputterprozess, beeinflussen das Wachstum der Schichten durch atomare Stoßvorgänge an der Schichtoberfläche. In Abhängigkeit von der Energie können sowohl Volumeneffekte (Energie größer als 100 eV) als auch Oberflächeneffekte (Energie 10 bis 50 eV) initiiert werden. Für die Herstellung von halbleitenden Schichten mittels Magnetronsputters muss die Energie der Ionen und reflektierten Gasatome über die Prozessparameter so eingestellt werden, dass die Bildung von Defekten im Schichtvolumen verhindert werden. Im Gegensatz dazu können ioneninduzierte Stöße an der Schichtoberfläche ein nahezu defektfreies Schicht-für-Schicht-Wachstum begünstigen.

In Abschnitt 2.1 und 2.2 werden zunächst die elementaren Wechselwirkungen von Ionen (Energie kleiner als 1000 eV) mit Festkörpern und die daraus resultierenden Effekte, wie Sputtern und Defektbildung, beschrieben. Auf das Schichtwachstum mit Ionenunterstützung wird im Abschnitt 2.3 eingegangen. In Abschnitt 2.4 werden die Ergebnisse der TRIM-Simulationen für den physikalischen Sputterprozess von WS₂ vorgestellt.

2.1 Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern

Wenn energetische Ionen in den Festkörper eindringen, dann geben sie infolge ihrer Wechselwirkung mit der Materie entlang der Wegstrecke x Energie ab und werden gebremst. Das Bremsvermögen $S(E)$ beschreibt den Energieverlust dE der eindringenden Ionen im Festkörper pro Weglänge dx [61].

$$S(E)_{n,e} \equiv \left(\frac{dE}{dx} \right)_{n,e} . \quad (2.1)$$

Beim Abbremsvorgang wird die Energie der Ionen zum einen durch elastische Streuung an den gestoßenen Atomkernen (n =nuklearer Energieverlust) und zum anderen

durch inelastische Streuung an Elektronen (e=elektronischer Energieverlust) abgegeben. Unter der Annahme, dass beide Energieverlustmechanismen unabhängig voneinander ablaufen, setzt sich das totale Bremsvermögen aus dem nuklearen S_n und einem elektronischen S_e Anteil zusammen:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} = S_n(E) + S_e(E). \quad (2.2)$$

Der Bremsquerschnitt $\sigma(E)$ ist definiert als das Bremsvermögen, welches auf die Atomzahldichte N im Festkörper entlang der Wegstrecke x normiert ist und ist gegeben durch:

$$\sigma(E) = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx}. \quad (2.3)$$

2.1.1 Elektronischer Energieverlust

Das elektronische Bremsvermögen S_e ist nach der Theorie von LINDHARD und SCHARFF [62] für niedrige Ionenenergien proportional zur Geschwindigkeit des bewegten Ions [61]¹:

$$S_{LS}(E) = K \cdot \sqrt{E} \quad (2.4)$$

Die freien Elektronen und die Hüllenelektronen der Atome im Festkörper werden dabei als ein Elektronengas betrachtet, in dem die bewegten Ionen abgebremst werden. Bei der inelastischen Streuung an Elektronen werden die bewegten Ionen aufgrund ihrer viel größeren Masse kaum aus ihrer Bahn abgelenkt. Für hohe Ionenenergien muss das elektronische Bremsvermögen nach der Theorie von BETHE und BLOCH quanten-mechanisch behandelt werden.

2.1.2 Nuklearer Energieverlust

Das nukleare Bremsvermögen S_n beschreibt den Energieverlust der Ionen durch elastische Streuung an den Atomrümpfen im Festkörper nach der klassischen Streutheorie als eine Folge von elastischen Zweierstößen. Die geometrischen Verhältnisse für einen einzelnen Zweierstoß sind in der Abbildung 2.1 dargestellt [63]. Im Laborsystem stößt ein bewegtes Ion mit der Energie E_0 und der Masse M_1 auf ein ruhendes Atom mit der Masse M_2 und überträgt dabei einen Teil seiner Energie T_n und wird selbst um den Streuwinkel θ_1 aus seiner Bahn abgelenkt. Das gestoßene Atom bewegt sich unter dem Winkel θ_2 aus seiner Ruheposition. Der Stoßparameter p definiert die Abweichung von einem Zentralstoß. Für einen zentralen Zweierstoß ergibt sich nach dem Energie- und Impulserhaltungssatz die maximal übertragene Energie $T_{n_{max}}$:

$$T_{n_{max}} = \frac{4 \cdot M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 = \gamma \cdot E_0. \quad (2.5)$$

¹Geschwindigkeit des bewegten Ions: $v_i = \sqrt{\frac{2E}{M_1}}$

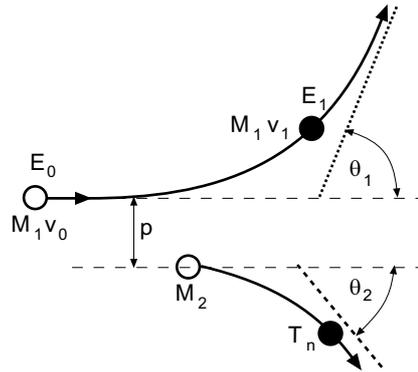


Abbildung 2.1: Streuprozess beim Zweierstoß im Laborsystem (nach ECKSTEIN [63]). Das bewegte Ion (Masse M_1) stößt das ruhende Atom (M_2), überträgt dabei die Energie T_n und wird selbst um den Streuwinkel θ_2 aus seiner Bahn gelenkt. Der Stoßparameter p definiert die Abweichung vom Zentralstoß ($p=0$).

Bei $M_1 < M_2$ müssen die Stoßteilchen eine hohe kinetische Energie E_0 besitzen, um Festkörperatome aus ihrer Position zu bewegen. Die Energieübertragung T_n bei einem dezentralen Zweierstoß ist durch den Ablenkwinkel θ_S (im Schwerpunktsystem) gegeben [64]:

$$T_n = \gamma \cdot E_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\theta_S}{2} \right). \quad (2.6)$$

Die elastische Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern wird bei hohen Ionenenergien durch das reine Coulomb-Potential über die Kernladungszahlen $Z_{1,2}$ und dem Kernabstand r beschrieben. Bei niedrigen Ionenenergien, müssen zusätzliche Abschirmeffekte von Elektronen auf das Coulomb-Wechselwirkungspotential der Stoßpartner mit berücksichtigt werden. Die Wechselwirkungspotentiale werden dann allgemein als abgeschirmte Coulomb-Potentiale $V(r)$ geschrieben:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi \left(\frac{r}{a} \right) \quad (2.7)$$

ZIEGLER, BIERSACK und LITTMARK (ZBL) [62] bestimmen aus den mittleren Potentialen für verschiedene Ion-Festkörper-Kombinationen ein 'universelles' oder mittleres Potential $\phi \left(\frac{r}{a} \right)_{(ZBL)}$, welches als Exponentialreihe geschrieben werden kann:

$$\phi \left(\frac{r}{a} \right)_{(ZBL)} = 0,0282e^{-0,202 \frac{r}{a}} + 0,280e^{-0,403 \frac{r}{a}} + 0,51e^{-0,942 \frac{r}{a}} + 0,188e^{-3,2 \frac{r}{a}} \quad (2.8)$$

Die Abschirmlänge a für das (ZBL)-Potential ist durch:

$$a = 0,8853 \frac{a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}} \quad (2.9)$$

gegeben, wobei a_0 der erste Bohrsche Radius im Modell für das Wasserstoffatom ist. In Festkörpern mit mehreren Atomsorten kann näherungsweise angenommen werden, dass die Abbremsung von Ionen nicht durch chemische Effekte beeinflusst wird. Nach der Bragg'schen Regel ergibt sich das Bremsvermögen von Verbindungen der Form $A_y B_z$ aus der Summe der einzelnen Bremsvermögen für die Komponenten:

$$S_{A_y B_z} = y S_A + z S_B \quad (2.10)$$

Bei bekannten totalem Bremsvermögen $S(E)$ berechnet sich die mittlere totale Weglänge \bar{R}_t eines Ions aus der Ionenenergie E_0 :

$$\bar{R}_t = \frac{1}{N} \int_{E_0}^0 \frac{dE}{S(E)} \quad (2.11)$$

Auch wenn die elektronischen Verluste bei der Abbremsung von Ionen im Festkörper dominieren, erfahren die Ionen durch eine wirksame nukleare Streuung viele Ablenkungen von ihren Bahnen.

2.2 Ioneninduzierte Effekte im Festkörper

Nach CHAPMAN [65] werden im Festkörper durch die Übertragung von Energie bei der Abbremsung von energetischen Ionen verschiedene Effekte induziert. Einige dieser Effekte sind in der Abbildung 2.2 schematisch dargestellt (nach [66]).

In Abhängigkeit von der Ionenenergie ist zwischen Effekten an der Oberfläche und

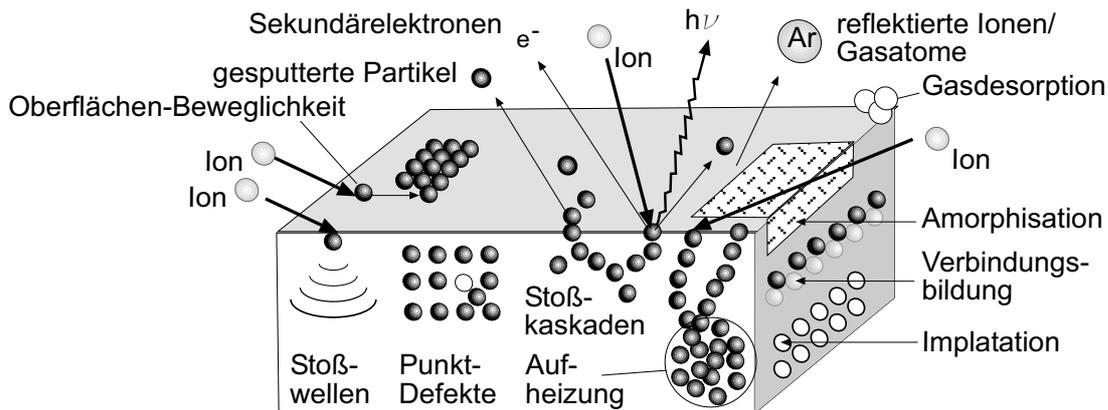


Abbildung 2.2: Wechselwirkung von energetischen Teilchen (Ionen) mit einer Festkörperoberfläche. Die Effekte wie lokale Aufheizung, Implantation und Defektbildung erfordern hohe Ionenenergien und finden unterhalb der Oberfläche statt. Bei Ionenenergien kleiner als 50 eV sind die Oberflächeneffekte wie Desorption, verbesserte Beweglichkeit der Atome und die Rückstreuung von Partikeln (Neutralteilchen/Ionen) dominant (nach [66]).

unterhalb der Oberfläche im Schichtvolumen zu unterscheiden. Für Ionenenergien kleiner als 50 eV überwiegen Effekte an der Oberfläche des Festkörpers, wie Gasdesorption, Reflexion von Ionen, Umverteilung von Atomen durch erhöhte Oberflächenbeweglichkeit, Amorphisation und erhöhte chemische Reaktivität (Verbindungs-bildung). Bei Ionenenergie größer als 50 eV können die Stöße bis in das Volumen des Festkörpers wirken und Effekte, wie das Sputtern von Atomen, die Bildung von Defekten (Leerstellen, Zwischengitteratome, FRENKEL-Paare), die Implantation von Ionen und lokale Aufheizung durch Stoßkaskaden verursachen [67, 68].

2.2.1 Sputterprozess

Das Sputtern von Atomen aus einer Festkörperoberfläche durch den Beschuss mit Ionen kann unter der Annahme von klassischen Bewegungsabläufen mit dem Zweierstoß-Modell beschrieben werden. Die Stoßenergie zum Herausschlagen von Atomen aus dem Festkörper wird entweder im direkten Stoß (Einzelstoß) des Primärions oder durch Stöße zwischen den Festkörperatomen in sogenannten Stoßkaskaden übertragen. Ein Festkörperatom wird dann gesputtert, wenn es die Festkörperoberfläche erreicht und seine kinetische Energie ausreicht, um die Oberflächenbindungsenergie E_b zu überwinden. E_b ist größer als die Verlagerungsenergie E_d für Atome im Inneren des Festkörpers. Für die meisten Materialien ist die Oberflächenbindungsenergie nicht bekannt. Bei Metallen wird E_b in erster Näherung mit der Sublimationsenergie E_s gleichgesetzt. KITTEL [29] gibt für Molybdän die Sublimationsenergie $E_s=6,8$ eV und für Wolfram $E_s=8,90$ eV an.

Die Sputterausbeute Y beschreibt das Verhältnis von gesputterten Atomen pro einfallendes Ion. Nach SIGMUND [65] wird die Sputterausbeute Y für Ionenenergien kleiner als 1 keV durch den Ausdruck,

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \gamma \cdot \frac{E_i}{E_b} \quad , \quad (2.12)$$

beschrieben. Hierin ist γ der Energieübertragungsfaktor (siehe Gleichung 2.5), E_i die Primärionenenergie und E_b die Oberflächenbindungsenergie. Der Faktor α ist vom Massenverhältnis Targetatom/Ion abhängig. Der Bewegungsablauf in einer li-

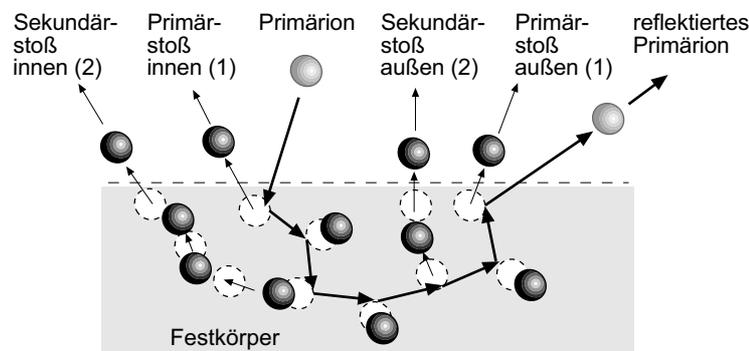


Abbildung 2.3: Vier verschiedene Sputterprozesse nach ECKSTEIN [62]: Die gesputterten Atome erhalten die Energie entweder im direkten Stoß mit dem Primärion (1) oder im sekundären Stoß (2) von benachbarten Atomen. Der Impuls kann dabei vom einfallenden Primärion übertragen werden oder durch das zurück gestreute (reflektierte) Primärionen.

nearen Stoßkaskade ist in der Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Nach ECKSTEIN [62] sind in einer Stoßkaskade vier Prozesse zu unterscheiden, die beim Ionenbeschuss von Festkörperoberflächen zum Herausschlagen von Atomen führen. Es wird dabei zum einen unterschieden, ob die gesputterten Atome die Energie in einem Stoß mit dem Primärion (1) oder in einem sekundären Stoß (2) von einem benachbarten Atom erhalten und zum anderen, ob der Impuls des Primärions in den Festkörper hinein wirkt, oder aus dem Festkörper zurück gestreute Primärionen den Impuls übertragen. Bei niedrigen Ionenenergien erfolgt das Sputtern von Atomen überwiegend durch Energieübertragung von im Festkörper zurück gestreuten

Primärionen (Stöße der Primärionen sind nach außen gerichtet). Beim Eindringen von Primärionen mit hoher kinetischer Energie oder hoher Ionenmasse sind sekundäre Stoßkaskaden zwischen benachbarten Atomen im Festkörper dominant (Sekundärstoß innen).

2.2.2 Defektbildung

Die Defekte infolge des Beschusses von Festkörpern mit Ionen werden als Strahlenschäden bezeichnet und können an der Oberfläche und im Volumen des Festkörpers auftreten [63]. Ein FRENKEL-Defekt entsteht, wenn ein Gitteratom auf einen Zwischengitterplatz wandert und eine Leerstelle zurückläßt. Wenn ein Atom von seinem Gitterplatz im Innern des Festkörpers auf einen Gitterplatz auf seiner Oberfläche wandert und dabei eine Leerstelle zurückläßt, dann wird ein SCHOTTKY-Defekt gebildet [29]. Für die Erzeugung einer Leerstelle ist eine materialspezifische effektive Verlagerungsenergie E_d notwendig.

Nach dem Model von KINCHIN und PEASE läßt sich die mittlere Anzahl von (Frenkel)-Defekten ν in einer linearen Stoßkaskade in Abhängigkeit von der maximal übertragenen Energie $T_{n_{max}}$ berechnen:

$$\nu(T_{n_{max}}) = \begin{cases} 0 & \text{für } T_{n_{max}} < E_d \\ 1 & \text{für } E_d < T_{n_{max}} \leq 2E_d \\ \frac{T_{n_{max}}}{2E_d} & \text{für } 2E_d < T_{n_{max}} \end{cases} \quad (2.13)$$

Es werden nur dann FRENKEL-Defekte erzeugt, wenn in einem zentral elastischen Stoß die übertragene Energie $T_{n_{max}}$ größer als die Verlagerungsenergie E_d ist. Die minimale Verlagerungsenergie E_d^{min} in einem zentral elastischen Stoß ist näherungsweise gegeben durch [64]:

$$E_d^{min} \approx \frac{1}{2} E_d \quad (2.14)$$

Für die Erzeugung von Defekten ergibt sich für den zentral elastischen Stoß mit dem Energieübertragungsfaktor γ (siehe Gleichung 2.5) die Schwellenergie E_d^s zu:

$$E_d^s \approx \frac{E_d}{2\gamma} \quad (2.15)$$

Die Formel 2.13 für die Zahl der FRENKEL-Defekte gilt nur für kleine Defektkonzentrationen und bei niedrigen Temperaturen, wenn benachbarte Zwischengitteratome und Leerstellen unbeweglich sind und noch nicht rekombinieren können.

Bei hohen Temperaturen bewirken die Mobilität von Leerstellen und Zwischengitteratomen, dass die Defekte ausheilen können. Oberflächendefekte entstehen, wenn sich die Atome infolge des Ionenbeschusses nur auf der Oberfläche des Festkörpers verlagern und Leerstellen zurücklassen. Die Verlagerungsenergie E_d^o von Atomen an der Oberfläche des Festkörpers ist kleiner als die Oberflächenbindungsenergie E_b und die Verlagerungsenergie im Volumen E_d . Unter dieser Annahme entwickelten BRICE und Mitarbeiter [69] ein theoretisches Modell für die Aufteilung in Oberflächen- und Volumendefekten beim Beschuss von Festkörpern mit niederenergetischen Ionen. Nach diesem Modell existiert für jede Ionenmasse ein Energiefenster, in dem

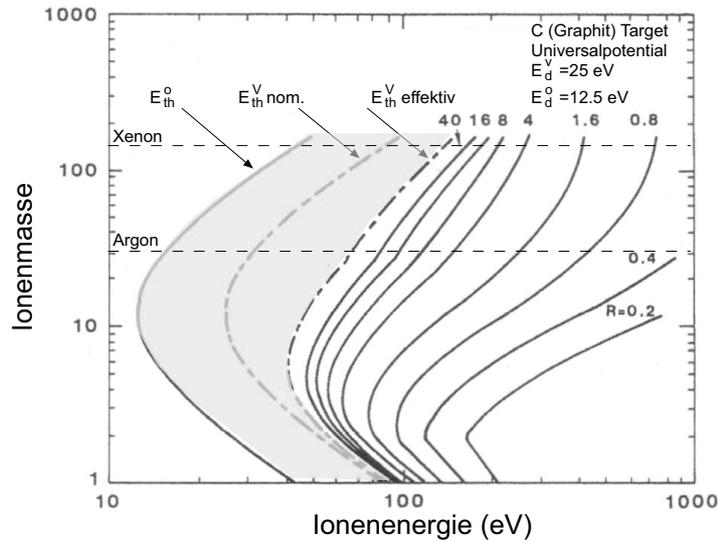


Abbildung 2.4: Konturlinien für konstante Verhältnisse von Anzahl Oberflächendefekten zu Volumendefekten in Abhängigkeit von der Ionenenergie und -masse beim Beschuss von Graphit nach BRICE [69]. Die graue Fläche kennzeichnet den Energiebereich, in dem keine Volumendefekte zu erwarten sind. Volumendefekte werden erst oberhalb der Energieschwelle E_{th}^V erzeugt. Die Massen für Xenon und Argon sind durch gestrichelte horizontale Linien markiert.

nur Oberflächendefekte erzeugt werden, ohne das Volumen des Festkörpers zu beeinflussen. In der Abbildung 2.4 sind die Linien konstanter Verhältnisse von Anzahl der erzeugten Oberflächen- zu Volumendefekten R (0,2 ... 40) beim Ionenbeschuss von Graphit in Abhängigkeit von der Ionenenergie- und -masse dargestellt. Die Konturlinie E_{th}^{norm} für die Bildung von Defekten wird unter der Annahme $E_d^o = \frac{1}{2} E_d^v$ berechnet. Bei der effektiven Energieschwelle E_{th}^v wurde zusätzlich der Energieverlust der auftreffenden Ionen berücksichtigt. Die graue Fläche in Abbildung 2.4 kennzeichnet den Energiebereich, in dem nur Oberflächendefekte gebildet werden.

Oberhalb der effektiven Energieschwelle E_{th}^v werden auch Volumendefekte im Graphit erzeugt. Nach diesem Modell ist das Energiefenster, in dem keine Volumendefekte erzeugt werden können, für schwere Projektile größer als für Kohlenstoff-Ionen. Schwere Ionen erzeugen aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe in den Festkörper oberflächennahe Volumendefekte, die dann durch Migration die Oberfläche erreichen können und annihiliert werden. Nach diesem Modell sind Volumendefekte beim Beschuss von Graphit mit Xenon-Ionen erst ab Energien größer als 100 eV zu erwarten. In Festkörpern, die eine Verbindung aus zwei Komponenten sind (GaAs, InP, InAs, GaP), können beim Beschuss mit energetischen Ionen Stoßkaskaden im Material ablaufen, die lokale Änderungen in der Stöchiometrie hervorrufen. Die Ausheilprozesse von Defekten in Verbindungen sind deshalb wesentlich komplizierter als in monoatomaren Materialien, wie z.B. Silizium [70].

2.3 Schichtwachstum

Bei der Schichtbildung unter Plasmabedingungen werden sowohl die Kondensations- als auch die Wachstumsphase an der Schichtoberfläche durch den Ionenbeschuss aus dem Plasma beeinflusst. Der Beschuss mit energetischen Ionen kann zur Modifikation der Substratoberfläche führen (Rauhigkeit, Ioneneinlagerung, Fehlstellenbildung) und damit die Bedingung für die Kondensation ändern oder zur Bildung von Zentren erleichterter Keimbildung führen [71].

In der Wachstumsphase wird die Morphologie der Schicht maßgeblich durch die Prozesse an der Schichtoberfläche bestimmt. Unregelmäßige Anlagerungen von Atome oder Oberflächendefekte, welche ein stark gestörtes Schichtwachstum fördern, können durch einen Beschuss mit energetischen Ionen teilweise wieder aufgehoben werden. Die Ionenenergie darf dabei nicht oberhalb der Energieschwelle für die Bildung von Volumendefekten liegen (siehe Abschnitt 2.2.2).

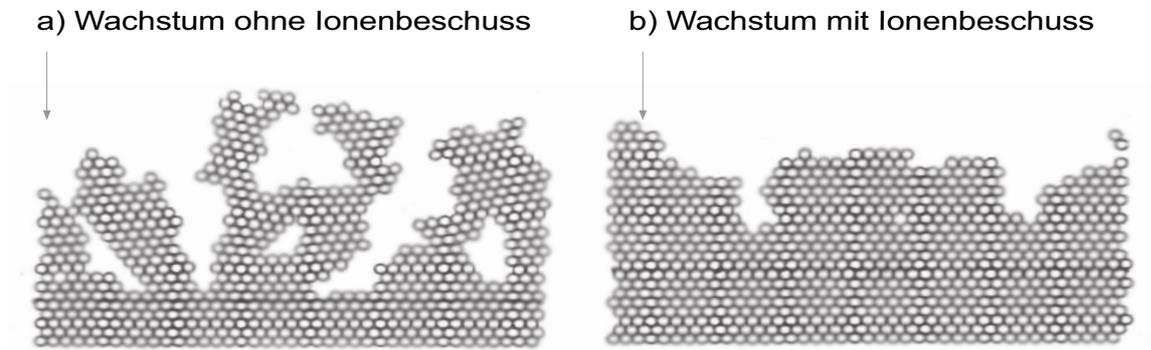


Abbildung 2.5: Morphologie von Nickelschichten nach MÜLLER [72]: a) ohne Ionenunterstützung wächst die Schicht inselartig mit vielen Hohlräumen (VOLMER-WEBER-Wachstum) und b) unter der Einwirkung von energetischen Argon-Ionen (75 eV und $\frac{j_i}{j_n}=0,16$) wächst eine glatte, kompakte Schicht, ähnlich einem Schicht-auf-Schicht-Wachstum (FRANK-VAN-DER-MERVE).

MÜLLER [72] hat das Wachstum von Nickelschichten auf Nickel-Substraten mittels Molekulardynamischer Simulation in Abhängigkeit vom Verhältnis Ionenfluss j_i zum Neutralteilchenfluss j_n und der Ionenenergie untersucht.

In Abbildung 2.5 ist die Morphologie von Nickelschichten beim Wachstum für zwei simulierte Grenzfälle dargestellt: a) ohne Ionenunterstützung wächst die Schicht inselartig mit vielen Hohlräumen (VOLMER-WEBER-Wachstum) und b) unter der Einwirkung von energetischen Argon-Ionen (75 eV und $\frac{j_i}{j_n}=0,16$) wächst eine glatte, kompakte Schicht, ähnlich einem Schicht-auf-Schicht-Wachstum (FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum).

Die mittlere Energie \bar{E}_{sp} pro abgeschiedenes Atom ergibt sich aus dem Verhältnis Ionenfluss j_i zum Neutralteilchenfluss j_n und der Ionenenergie E_i zu:

$$E_{sp} = E_i \frac{j_i}{j_n} \quad (2.16)$$

PETROV und Mitarbeiter [73] untersuchten den Einfluss von Ionenenergie und Verhältnis Ionenfluss j_i zum Neutralteilchenfluss j_n auf das Wachstum von polykristallinen $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ -Schichten auf amorphen SiO_2 -Substraten. Die Ergebnisse dieser

Untersuchungen zeigen, dass Ionenenergien E_i kleiner als 25 eV (N^+) zu Änderungen in der Stöchiometrie führen (Überschuss an N) und Verspannungen im Kristallgitter auftreten. Die Variation des Verhältnisses $\frac{j_i}{j_n}$ bei niedriger Ionenenergie $E_i=20$ eV zeigt, dass mit zunehmendem Fluss von energetischen Ionen die Schichten eine dichte, geschlossene Mikrostruktur aufweisen, die Größe von den Kristalliten zunimmt und eine Änderung der Orientierung von den Kristalliten (Textur-Umschlag) erfolgt.

2.4 TRIM-Simulation

TRIM (*Transport and Range of Ions in Matter*) [74] ist ein Programm für die Simulation von physikalischen Sputterprozessen und Bestandteil der Software SRIM 2003.26 (*Stopping and Range in Matter*) [75].

Mit dem Programm TRIM können die Abbremsbahnen von energetischen Ionen (10 eV bis 2 GeV) als Folge von elastischen Zweierstößen in amorphen Festkörpern berechnet werden. Das Programm simuliert die Bewegungsabläufe der einfallenden Ionen und der gestoßenen Atomen in drei Dimensionen. Vor jedem Zweierstoß wird der nächste Stoßpartner durch eine 'pseudo'-zufällige Auswahl (Monte Carlo-Methode) der Bahnparameter bestimmt. Die aufeinander folgenden Zweierstöße werden so lange weiter verfolgt, bis die Energie der Primärionen unterhalb einer bestimmten Energieschwelle (*cutoff energy*) liegt oder die Energie von den gestoßenen Atomen kleiner als die Oberflächenbindungsenergie E_b des Festkörpers ist. Die dynamische Veränderung der Festkörperoberfläche und Temperatureffekte infolge des Ionenbeschusses werden in TRIM nicht berücksichtigt, so dass jedes Ion in den gleichen Festkörper eingeschossen wird. Das Zweierstoß-Modell ist bei Ionenenergien kleiner als 10 eV nicht mehr anwendbar, da in diesem Energiebereich Vielteilchenstöße im Festkörper berücksichtigt werden müssen [62].

Die Simulation von physikalischen Sputtervorgängen im amorphen Festkörper mit 'zufällig' angeordneten Atomen gilt als eine gute Näherung für polykristalline Materialien [62].

In der TRIM-Simulation von physikalischen Sputterprozessen werden die statistischen Ereignisse von gesputterten Atomen und reflektierten Ionen (neutrale Gasatome) in Abhängigkeit von der Energie gezählt. Das Verhältnis von Anzahl der gesputterten Atome N_{sp} zur Anzahl der Projektile N_p ,

$$Y = \frac{N_{sp}}{N_p} \quad , \quad (2.17)$$

definiert die gesamte Sputterausbeute Y . Das Verhältnis von Anzahl der im Target reflektierten Ionen N_r zur Anzahl der einfallenden Projektile bestimmt nach Formel 2.18 den Anteil von reflektierten Gasatomen R_n .

$$R_n = \frac{N_r}{N_p} \quad (2.18)$$

Die mittlere Energie \bar{E}_{sp} pro gesputtertes Ion ist durch die Formel 2.19 gegeben.

$$\bar{E}_{sp} = \frac{1}{N_{sp}} \sum_{i=1}^{N_{sp}} (E_{sp(i)} - E_b) \quad (2.19)$$

Die mittlere Energie \bar{E}_n der reflektierten Gasatome wird mit der Formel 2.20 berechnet.

$$\bar{E}_n = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} E_{r(i)} \quad (2.20)$$

Beim reaktiven Sputtern von WS_x -Schichten in H_2S /Argon-Atmosphäre werden in erster Näherung Ionen aus dem Plasma (Ar^+ , S^-) und am Target reflektierte Primärionen (Neutrale) erwartet.

2.4.1 Energieverteilungen von gesputterten Wolfram-Atomen und reflektierten Gasatomen

Für die Untersuchung des physikalischen Sputterprozesses an einem Wolframtarget wurden TRIM-Simulation mit Argon- und Xenon-Ionen im Energiebereich von 100 bis 1000 eV für jeweils 10^5 Ionen durchgeführt.

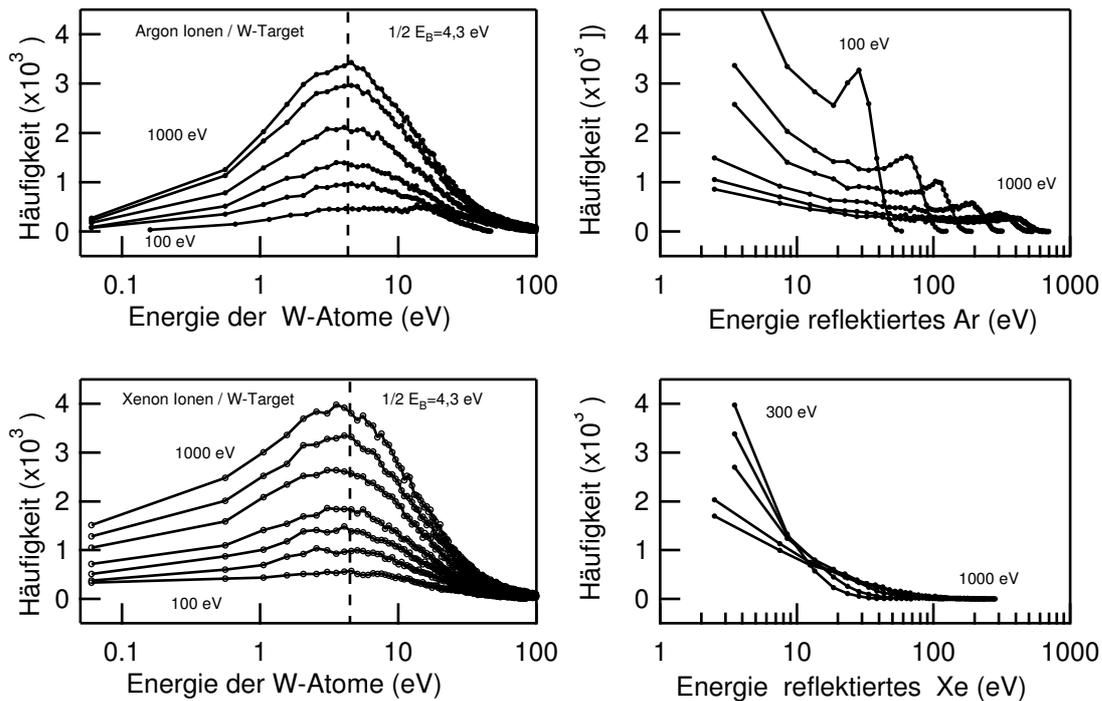


Abbildung 2.6: Mit TRIM berechnete Energieverteilungen für gesputterte Wolfram-Atome und reflektierte Neutralgas-Atome beim physikalischen Sputtern vom Wolframtarget mit Argon- und Xenon-Ionen in einem Energiebereich von 100 bis 1000 eV. Das Maximum in der Energieverteilung liegt bei der halben Oberflächenbindungsenergie für Wolfram $\frac{E_b}{2} \sim 4,3$ eV

Für einfach geladene Ionen berechnet sich E_i aus der Differenz zwischen Plasma- und Targetpotential $e(U_p - U_t)$. Die Abbildung 2.6 zeigt die berechneten Energieverteilungen für gesputterte Wolfram-Atome und am Target reflektierte Neutralgas-Atome.

Das Maximum der Energieverteilung für die gesputterten Wolfram-Atome liegt bei allen simulierten Sputterprozessen bei der halben Oberflächenbindungsenergie für Wolfram $\frac{E_b}{2} \sim 4,3$ eV. Mit zunehmender Primärionenenergie E_i nimmt die Anzahl der gesputterten Wolfram-Atome zu. Die Energieverteilungen für reflektierte Neutralgas-Atome zeigen, dass beim Sputtern mit Argon-Ionen deutlich mehr Ionen am Target reflektiert werden, als beim Sputtern mit Xenon. Das ist aufgrund der niedrigen Argon-Masse, verglichen mit Wolfram auch zu erwarten. Im folgenden wird aus diesen Energieverteilungen die mittlere Energie für gesputterte und reflektierte Teilchen berechnet.

2.4.2 Energie von gesputterten Atomen und reflektierten Gasatomen

Die Auswertung der Energieverteilungen hinsichtlich der mittleren Energie der gesputterten Atome und der Sputterausbeute entsprechend der Gleichungen 2.17 und 2.19 sind in der Abbildung 2.7 für den Beschuss mit Argon- und Xenon-Ionen dargestellt. Die Sputterausbeute Y ist für beide Ionensorten (Xe, Ar) im unteren Energiebereich $E < 500$ eV vergleichbar. Die mittlere Energie \bar{E}_{sp} der gesputterten Wolfram-Atome ist für das Sputtern mit Xenon-Ionen generell höher als mit Argon-Ionen. Bei einer niedrigen Primärionenenergie $E_i < 200$ eV ergibt die Berechnung, dass \bar{E}_{sp} für die Wolfram-Atome für beide Ionen (Xe^+ , Ar^+) unterhalb von 30 eV liegt.

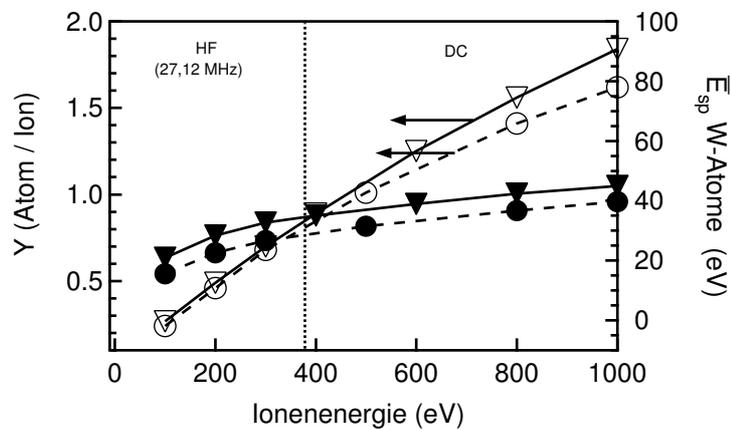


Abbildung 2.7: TRIM-Simulation mit Argon- und Xenon-Ionen im Energiebereich von 100-1000 eV. Die Sputterausbeute Y beim physikalischen Sputtern vom W-Target mit Xe^+ ∇ und Ar^+ \circ , sowie die mittlere Energie \bar{E}_{sp} der gesputterten W-Atome Xe^+ \blacktriangledown und Ar^+ \bullet sind über der Primärionenenergie aufgetragen. Die gepunktete Linie markiert die Energiebereiche für HF- und DC-Entladungen.

Im realen reaktiven Sputterprozess wird erwartet, dass die gesputterten Wolfram-Atome durch Stöße mit den Gasatomen bei hohem Totalgasdruck ($p > 1$ Pa) auf dem Weg zum Substrat thermalisiert werden und somit nicht zur Schädigung der wachsenden Schicht beitragen können. Der Anteil von reflektierten Gasatomen und ihre

mittlere Energie werden über die Gleichungen 2.18 und 2.20 aus den Energieverteilungen in Abbildung 2.6 berechnet. Die Abbildung 2.8 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen. Der Anteil von reflektierten Argon-Ionen ist mit ca. 25% deutlich höher als der Anteil von reflektierten Xenon-Ionen (ca. 5%).

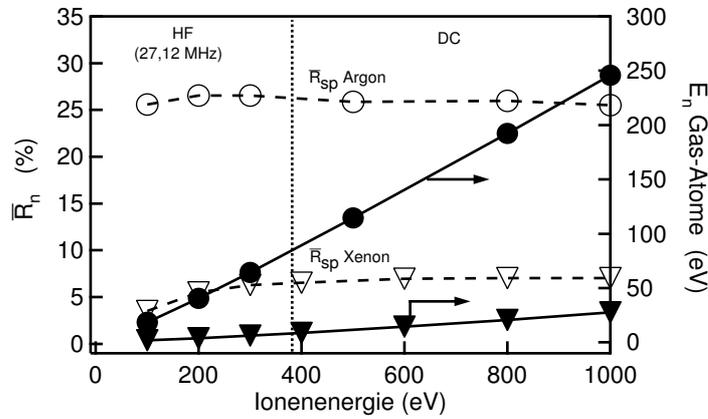


Abbildung 2.8: TRIM-Simulation für das physikalische Sputtern vom W-Target mit Argon- und Xenon-Ionen im Energiebereich von 100-1000 eV. Die Anteile \bar{R}_{sp} von reflektierten Argon (o)- und Xenon(∇)-Gasatome am Target, sowie die mittleren Energien \bar{E}_n der reflektierten Gasatome für Xenon \blacktriangledown und Argon \bullet in Abhängigkeit von der Primärionenenergie. Die gepunktete Linie markiert die Energiebereiche für HF- und DC-Entladungen.

Für beide Ionensorten ist der Anteil der reflektierten Ionen nahezu unabhängig von der Ionenenergie, während deren mittlere Energie proportional zur Primärenergie der Ionen ist. Bei einer Primärionenenergie von $E=200$ eV beträgt die mittlere Energie der reflektierten Argon-Ionen $\bar{E}_n=40$ eV. Beim Sputtern von sulfidischen Schichten liegen die Targetspannungen bei einer DC-Entladungen im Bereich von 500 bis 700 eV, so dass die Energie der reflektierten Argon-Ionen (100 bis 150 eV) deutlich höher ist, als die Energie der gesputterten Wolfram-Atome (30 bis 40 eV). Durch die Entladungsspannung am Target kann also nicht die Intensität der reflektierten Teilchen, jedoch stark deren mittlere Energie beeinflusst werden. Die Wahl der Ionensorte (Ar, Xe) beeinflusst nur geringfügig die Sputterausbeute, jedoch im starken Maße den Anteil und die Energie der reflektierten Ionen.

2.4.3 Reichweite von Ionen in WS_2

Die Reichweite von Ionen im Festkörper wird nach Gleichung 2.11 durch den nuklearen und elektronischen Bremsvermögen bestimmt. In der Abbildung 2.9 a sind das nukleare ($S_n(E)$) und elektronische ($S_e(E)$) Bremsvermögen für Argon-Ionen in einem amorphen WS_2 -Target über der Energie dargestellt [75]. Beim Magnetron-sputtern liegt die Ionenenergie unterhalb von 1 keV. In diesem Bereich dominiert das nukleare Bremsvermögen für den Energieverlust der Ionen. Das heißt, dass die Energie der Ionen überwiegend durch elastische Stöße auf die Schwefel- und

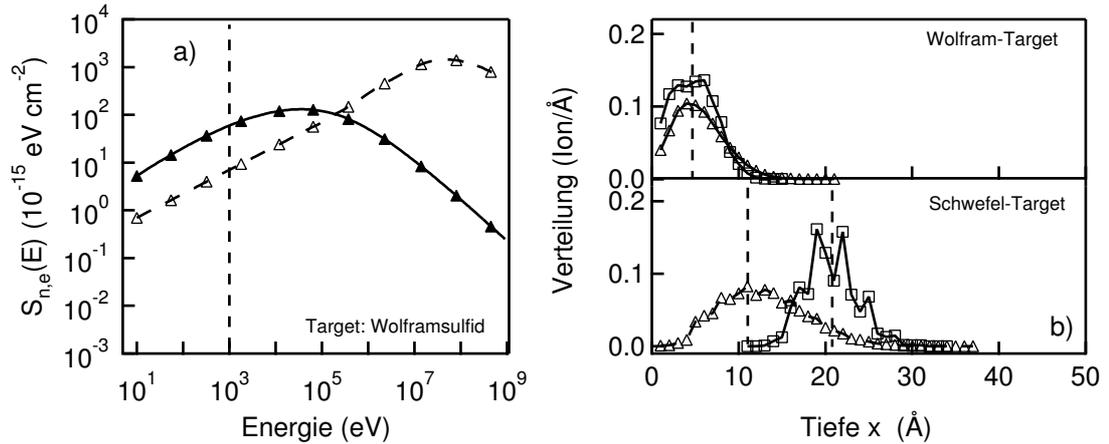


Abbildung 2.9: a) Nukleares \blacktriangle und elektronisches \triangle Bremsvermögen ($S_n(E)$ und $S_e(E)$) den Beschuss von amorphen Wolframsulfid mit Argon-Ionen [75]. Die vertikale Linie kennzeichnet den oberen Energiebereich für das Sputtern von Wolframsulfid (1 keV). b) TRIM-Simulation: Reichweite von Ionen (\square Xenon und \triangle Argon) beim Beschuss von Wolfram (oben) und Schwefel (unten) mit einer Energie von 75 eV.

Wolfram-Atome übertragen wird. Das obere Bild in der Abbildung 2.9 b zeigt die TRIM-Simulation für den Beschuss von Wolfram mit Xenon- und Argon-Ionen bei einer Energie von 75 eV. Das Maximum für die Reichweite-Verteilung liegt für beide Ionenmassen relativ nahe der Wolframoberfläche und ist unabhängig von der Ionenart.

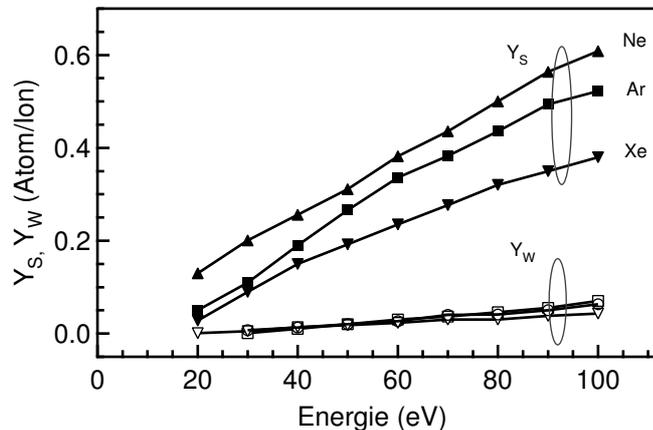


Abbildung 2.10: TRIM-Simulation für das physikalische Sputtern vom WS_2 -Target mit \blacktriangle Neon-, \blacksquare Argon- und \blacktriangledown Xenon-Ionen. Darstellung der Sputterausbeuten für Wolfram Y_W und Schwefel Y_S in Abhängigkeit von der Primärionenenergie.

Im Gegensatz hierzu zeigen die Ergebnisse der TRIM-Simulation für den Beschuss eines Schwefeltargets mit Xenon- und Argon-Ionen bei einer Energie von 75 eV, dass die Xenon-Ionen aufgrund ihrer größeren Masse weiter in das Schwefeltarget eindringen als die Argon-Ionen. In Abbildung 2.10 sind die mit TRIM berechneten Sputterausbeuten Y für Wolfram und für Schwefel beim Sputtern vom WS_2 -Target

mit Neon-, Argon- und Xenon-Ionen in Abhängigkeit von der Primärionenenergie dargestellt. Diese Simulation zeigt, dass bevorzugt die Schwefel-Atome aus dem WS_2 -Target gesputtert werden. Bei der Primärionenenergie von 75 eV ergibt die TRIM-Simulation für das Sputtern vom Schwefel-Target mit Argon eine Sputterausbeute von $Y=0,15$ Atome/Ion und mit Xenon $Y=0,02$ Atome/Ion. Mit zunehmender Ionenmasse nimmt die Sputterausbeute ab. Das ist auch plausibel, weil die Ionen mit zunehmender Masse tiefer in das Target eindringen.

Mit dem Programm TRIM wurde der Beschuss eines amorphen WS_2 -Target unter senkrechten Einfall simuliert und die Reichweite-Verteilung für verschiedene Projektile und die Tiefen-Verteilung für die gestoßenen Wolfram- und Schwefel-Atome abgeschätzt. Die Parameter für die Simulation sind: Energie 75 eV, Targetdicke 50 Å, Oberflächenbindungsenergie $E_b=2,9$ eV (S) und $E_b=8,7$ eV (W), Anzahl der simulierten Ionenereignisse $N_i=10^5$. Die Ergebnisse der TRIM-Simulation sind in der

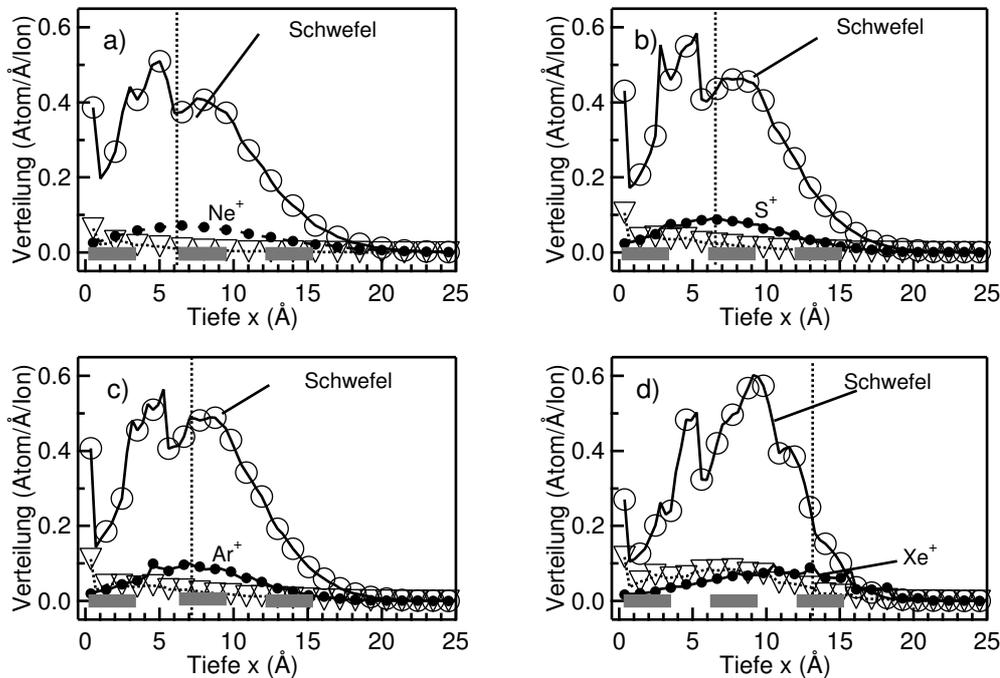


Abbildung 2.11: TRIM-Simulation für den Beschuss einer amorphen WS_2 -Schicht mit a) Ne^+ , b) S^+ , c) Ar^+ und d) Xe^+ -Ionen mit einer Energie $E=75$ eV bei senkrechten Einfall. Die Abbildungen a) bis d) zeigen die Verteilung der Ionen \bullet und der gestoßenen Wolfram Δ - und Schwefel-Atome \circ in Abhängigkeit von der Schichtdicke x [Å]. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren das Maximum der Reichweite-Verteilung der Projektile. Die grauen Balken markieren die Dimension einer (S-W-S)-Ebene.

Abbildung 2.11 für die Projektile a) Ne^+ , b) Ar^+ , c) S^+ und d) Xe^+ dargestellt. Die Maxima der Reichweite-Verteilungen für die Projektile sind durch vertikale Linien in den Abbildungen gekennzeichnet. Die grauen Balken markieren die Dimension einer (S-W-S)-Ebene. Die Simulationen ergeben, dass die Xe^+ -Ionen tiefer in WS_2 eindringen, als die leichten Ionen (Ne, S und Ar). Das ist aufgrund der deutlich größeren Masse der Xenon-Ionen gegenüber den Schwefel-Atomen auch plausibel. Beim elastischen Zentralstoß der schwere Xenon-Ionen mit den Schwefel-Atomen im WS_2 ist

der Energieübertragungsfaktor γ kleiner als für den Stoß zwischen Argon-Ionen und den Schwefel-Atomen. Das Maximum der Verteilung für gestoßene Schwefel- und Wolfram-Atome verschiebt sich mit zunehmender Ionenmasse tiefer in der Schicht.

2.4.4 Ergebnisse

Die TRIM-Simulationen des physikalischen Sputterns von einem Wolframtarget für Ionenenergien kleiner als 1 keV haben ergeben, dass beim Sputtern mit Argon mehr neutrale Argon-Ionen (ca. 25%) am Target reflektiert werden als beim Sputtern mit Xenon-Ionen (ca. 5%). Die mittlere Energie der reflektierten Argon-Ionen nimmt dabei linear mit der Primärionenenergie zu. Ähnliche Befunde ergeben die TRIM-Simulationen für das Sputtern mit Schwefel-Ionen (hier nicht gezeigt), weil sich die relativen Atommassen von Schwefel (32) und Argon (40) nur relativ wenig unterscheiden. Für das reaktive Sputtern vom Wolframtarget in einer Gasmischung aus H_2S und Argon bei Entladungsspannungen $U_e \approx 200$ V wird deshalb ein hoher Fluss an reflektierten Ionen (Argon und Schwefel) mit einer mittleren Energie von ca. 100 V erwartet. Hieraus ergibt sich als erste Arbeitshypothese, dass beim reaktiven Sputtern von WS_x -Schichten in einer Gasmischung aus H_2S und Xenon die wachsende Schicht einem reduzierten Beschuss mit reflektierten Xenon-Ionen ausgesetzt ist. Infolgedessen wird eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften von WS_x -Schichten beim Sputtern mit Xenon erwartet.

Nach dem Modell von BRICE wird für den Beschuss von Festkörpern mit niederenergetischen Ionen erwartet, dass die Ionen, die schwerer sind als die Atome im Festkörper, infolge ihrer geringen Eindringtiefe nur oberflächennahe Defekte hervorrufen. Die TRIM-Simulationen ergeben aber für den Beschuss einer WS_2 -Schicht mit verschiedenen Ionen (Ne, S, Ar und Xe) für schwere Ionen eine größere Reichweite als für leichte Ionen. Infolgedessen wird im Gegensatz zum BRICE-Modell für WS_2 eine stärkere Bildung von Volumendefekten beim Beschuss mit schweren Ionen erwartet.

Die TRIM-Simulationen haben weiterhin ergeben, dass beim Ionenbeschuss eines WS_2 -Targets die Sputterraubeute für Schwefel-Atome (Y_S) viel höher ist als für Wolfram-Atome (Y_W). Diese Untersuchungen zeigen, dass durch den Ionenbeschuss von WS_2 bevorzugt Schwefel-Atome gesputtert werden. Die berechneten Sputterausbeuten für Schwefel sind hierbei für leichte Ionen größer als für schwere Ionen, da die schweren Ionen tiefer in die Schicht eindringen.

Grundlagen des Magnetronsputters

Das Magnetronsputtern ist ein ionengestütztes physikalisches Abscheidungsverfahren (PVD¹), bei dem das Beschichtungsmaterial durch Ionenbeschuss in die Gasphase überführt wird (*sputtering*²) und als dünne Schicht auf Unterlagen kondensiert. Das Schichtwachstum wird bei diesem Verfahren durch Ioneneinwirkung beeinflusst. Die Ionenquelle für das Sputtern des Beschichtungsmaterials und für das ionengestützte Schichtwachstum sind Niedertemperaturplasmen, die durch elektrische Gasentladungen erzeugt werden. In diesen Plasmen sind die Temperaturen der Ionen und Neutralteilchen ($T_i \approx 300$ K) deutlich geringer, als die Temperatur der Elektronen ($T_i \ll T_e \lesssim 10^4$ - 10^5 K).

In dieser Arbeit wurden dünne WS₂- und MoS₂-Schichten in einem reaktiven Sputterprozess mit runden Magnetronsputterquellen hergestellt. Die Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Magnetronsputterquelle im Querschnitt. Das Target (Kathode) besteht aus dem Beschichtungsmaterial. Das Plasma kann durch eine Gleichspannung (DC) oder hochfrequente Wechselfspannung (HF) angeregt werden. Hinter dem Target befindet sich ein Magnetsystem. In der planaren Anordnung ist das Substrat gegenüber dem Target angeordnet. Im folgenden soll an Hand der Abbildung 3.1 die grundlegende Funktionsweise einer Magnetronsputterquelle für eine Gleichstromentladung erklärt werden. Detaillierte Beschreibungen zur Funktionsweise von Magnetronsputterquellen finden sich in [76, 77, 65, 78].

Das Produkt aus Gasdruck p und Elektrodenabstand d bestimmt nach dem PASCHEN-Gesetz die Zündbedingung für die Gasentladung. Die primäre Ionisierung von Gasatomen wird durch freie Elektronen initiiert, welche durch kosmische Strahlung oder durch Zerfallsprozesse von Radionukliden in den Werkstoffen der Sputterquelle und des Rezipienten entstehen.

Nach dem Zünden der Entladung existiert ein sich selbst erhaltendes Plasma zwischen Kathode und Anode. Weil die Geschwindigkeit der Elektronen bedeutend höher ist, als die Geschwindigkeit der positiven Ionen, stellt sich eine positiv geladene Plasmarandschicht in Bezug auf das Anodenpotential (Massepotential) ein. Im Potentialfall U_e zwischen Target und Plasma werden positive Argon-Ionen

¹PVD = *physical vapor deposition*

²sputter = zerstäuben

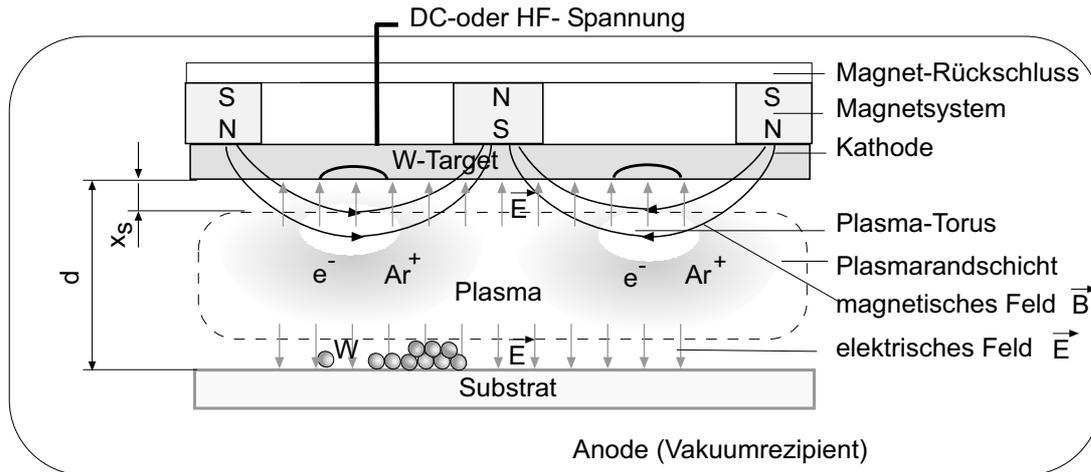


Abbildung 3.1: Querschnitt einer Magnetronsputterquelle: Das ringförmige Magnetsystem formt das Plasma vor dem Target zu einem Torus. Das elektrische Feld in der Plasmarandschicht vor der Kathode beschleunigt positiv geladene Ionen (Ar^+) auf das Target, wodurch das Targetmaterial zerstäubt (gesputtert) wird und Sekundärelektronen e^- freigesetzt werden. Die Targetatome (Wolfram) kondensieren auf dem gegenüberliegenden Substrat zu einer Schicht.

Ar^+ durch das elektrische Feld \vec{E} auf das Target und Sekundärelektronen ins Plasma beschleunigt. Das magnetische Feld \vec{B} zwischen Ring- und Zentralmagnet durchdringt das Target und verläuft in einem Bereich parallel zur Targetoberfläche und damit senkrecht zur Bewegungsrichtung \vec{v} der Sekundärelektronen, dass heißt senkrecht zum elektrischen Feld \vec{E} in der Plasmarandschicht. Durch die Wirkung der Lorentzkraft $\vec{F}_L = e(\vec{v} \times \vec{B})$ bewegen sich die Sekundärelektronen auf zykloidenförmigen Bahnen vor dem Target.

Durch den räumlichen Einschluss der Sekundärelektronen in einem ringförmigen Bereich vor dem Target nimmt die Elektronendichte und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit zu, und es entsteht ein Plasma-Torus. Infolge der hohen Plasmadichte ist der Ionenbeschuss des Targets im Bereich des Plasma-Torus am intensivsten. Bei runden Sputterquellen zeichnet sich der inhomogene Ionenbeschuss des Targets durch einen ringförmigen Erosionsgraben auf dem Target ab.

Prinzipiell weist das reaktive Magnetronsputtern zur Herstellung von dünnen Schichten folgende Vorteile auf:

(i) Es ist auf eine breite Gruppe von Materialien und chemischen Verbindungen (Oxide, Nitride, Sulfide) anwendbar, (ii) die Schichtabscheidung kann durch den unterstützenden Einfluss von Ionen bei relativ niedrigen Substrattemperaturen erfolgen, (iii) die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Beschichtung sind mit diesem Verfahren kontrollierbar und (iv) es ist ein industrielles Verfahren, das zur großflächigen Beschichtung von konventionellem Glas oder Metallfolien bereits angewendet wird. Der Nachteil des Verfahrens besteht vor allem darin, dass Energie und Fluss von energetischen Ionen j_i und neutralen Gasatomen j_n nicht unabhängig voneinander regulierbar sind. Es stehen oft nur schmale Prozessfenster zur Verfügung, um Schichten mit den geforderten Eigenschaften wirtschaftlich herstellen zu können [68].

Die Potentialverteilungen am Target und am Substrat bestimmen beim Magnetron-sputtern wesentlich die Schichtabscheidung. Die Potentialverteilungen werden in Abschnitt 3.1 für die DC- und HF-Entladung diskutiert. Der Ionenstrom auf das Target und der Sekundärelektronenstrom vom Target ins Plasma definieren den Entladungsstrom I_e . Aus der Entladungsspannung U_e und der eingebrachten elektrischen Leistung kann I_e abgeschätzt werden.

In Abschnitt 3.2 wird die Beziehung zwischen Entladungsstrom und -spannung bei der DC- und HF-Entladung in Abhängigkeit von der Plasmaanregungsfrequenz untersucht. Die zur Erhaltung des Plasmas wichtigen Ionisierungsprozesse werden in Abschnitt 3.4 erklärt. Der reaktive Sputterprozess wird in Abschnitt 3.5 erläutert. In Abschnitt 3.6 wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Morphologie von Sputterschichten an Hand des Strukturzonenmodells von THORNTON beschrieben.

3.1 Potentialverteilungen in der Magnetron-entladung

Die Potentialverteilungen am Target und am Substrat sind von der Geometrie des Magnetfeldes und der Plasmaanregungsfrequenz abhängig. Die Entladungsspannung U_e bestimmt die kinetische Energie der Ionen.

Unter der Annahme, dass die positiven Ionen ohne Stöße mit dem Sputtergas die Targetoberfläche erreichen, lässt sich die Ionenstromdichte j_c an der Kathode mittels U_e , der Dielektrizitätskonstante im Vakuum ε_0 , der Elementarladung e , der Ionenmasse M_i und der Ausdehnung der Plasmarandschicht x_s durch die CHILD-LANGMUIR-Gleichung darstellen [67]:

$$j_c = \left(\frac{4\varepsilon_0}{9}\right) \sqrt{\left(\frac{2e}{M_i}\right) \left(\frac{U_t^{\frac{3}{2}}}{x_s^2}\right)} \quad (3.1)$$

Der Schichtbildungsprozess auf dem Substrat wird durch den Ionenbeschuss aus dem Plasma beeinflusst. Dabei wird die kinetische Energie der Ionen durch die Potentialdifferenz zwischen Plasma- und Substratpotential (U_p-U_s) bestimmt. An einem elektrisch isolierten Substrat stellt sich das *floating*-Potential U_f ein. Die Differenz zwischen Plasmapotential U_p und *floating*-Potential U_f lässt sich nach Gleichung 3.2 aus der Elektronentemperatur T_e , der Masse des Ions M_i und der Ruhemasse des Elektrons $m_e=5,4857\cdot 10^{-4}u$ bestimmen [65].

$$U_p - U_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{M_i}{2,311 \cdot m_e} \right) \quad (3.2)$$

Bei einer Elektronentemperatur von ungefähr $T_e=5\cdot 10^4$ K lässt sich mit Gleichung 3.2 für Argon ($M_{Ar}=40$) eine Potentialdifferenz von $U_p-U_f=22$ V abschätzen.

Die Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Potentialverläufe in einer DC- bzw. HF-Entladung für reaktives Magnetron-sputtern von einem metallischen Target in einer Gasmischung aus Argon und Schwefelwasserstoff. Die beiden Entladungen unterscheiden sich prinzipiell in der Höhe des Targetpotentials U_t und in der Höhe des *floating*-Potentials U_f am Substrat.

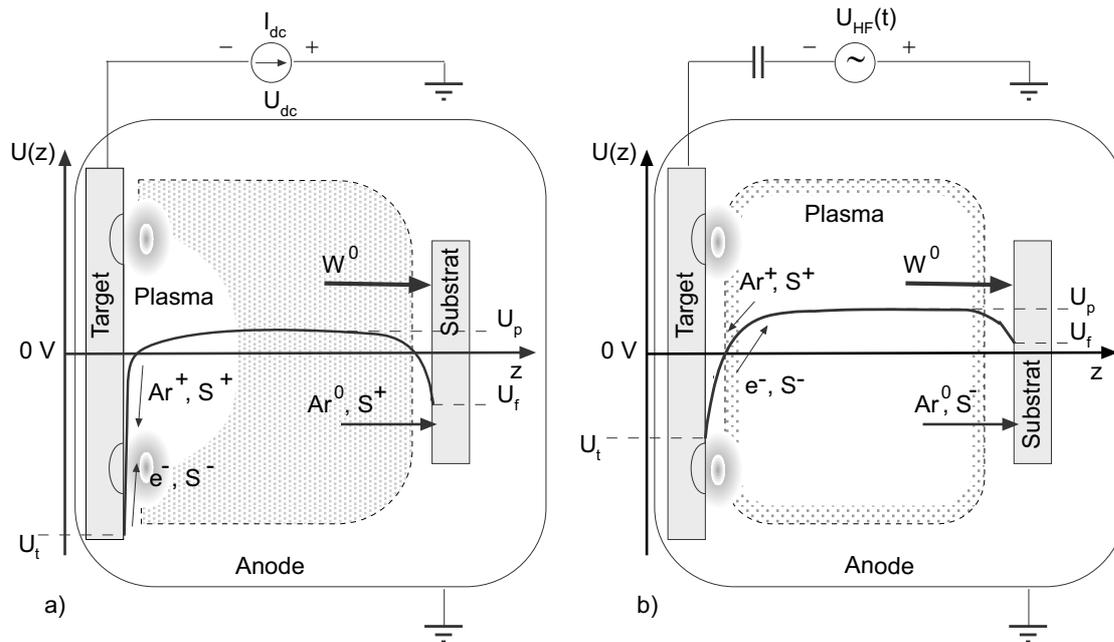


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Potentialverteilungen in einer DC-Entladung a) und in einer HF-Entladung b) beim reaktiven Magnetronsputtern von einem Metalltarget in einer Gasmischung aus Argon und Schwefelwasserstoff. Die beiden Entladungen unterscheiden sich prinzipiell in der Höhe des Targetpotentials U_t , in der Höhe des floating-Potential U_f am Substrat und in der räumlichen Ausdehnung des Plasmas in Richtung der z-Achse.

DC-Entladung

Bei der DC- oder Gleichspannungsentladung (*direct current*) liegt eine negative Hochspannung am Target an. Infolge der Differenz zwischen Target- und Plasmapotential $U_t - U_p$ werden positive Gasionen (Ar^+ , S^+ , H^+) auf die Targetoberfläche beschleunigt. Stoßprozesse der positiven Ionen mit der Targetoberfläche führen zum Zerstäuben des Targetmaterials und zur Emission von Sekundärelektronen. Die Sekundärelektronen werden im elektrischen Feld vom Target ins Plasma beschleunigt und gewinnen die kinetische Energie, die erforderlich ist, um Gasatome durch inelastische Stoßprozesse zu ionisieren.

Durch die Wirkung des Magnetfeldes wird die Elektronendichte ringförmig vor dem Target erhöht und das Plasma formt sich zu einem Torus. Bei der DC-Entladung fließt ein elektrischer Strom durch das Plasma. Der Elektronenfluss aus dem Plasma zur Anode steht dabei im Gleichgewicht mit dem Fluss von positiven Ionen zum Target. Die Höhe des Targetpotentials U_t stellt sich dabei so ein, dass die positiven Ionen genügend Energie erhalten, um zur Aufrechterhaltung des Plasmas eine ausreichende Anzahl an Sekundärelektronen emittieren zu können.

Das Verhältnis von emittierten Sekundärelektronen pro einfallendes Ion auf das Target ist als Sekundärelektronen-Ausbeute definiert. Sie ist vom Targetmaterial, der Energie der einfallenden Ionen und der Oberflächenbeschaffenheit des Targets abhängig.

HF-Entladung

Zwischen dem Target und der Anode wird ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld angelegt. Die technischen Anregungsfrequenzen sind auf 13,56 MHz und 27,12 MHz festgelegt. Im Gegensatz zu den Ionen folgen die Elektronen dem hochfrequenten Wechselfeld und oszillieren im Plasma zwischen den beiden Elektroden. Aufgrund der Oszillation kollidieren die Elektronen kaum mit der Kammerwand (Anode) und verbleiben dadurch länger im Plasma.

Die Elektronen nehmen die notwendige kinetische Energie, um Gasatome durch inelastische Stöße ionisieren zu können, direkt aus dem hochfrequenten Wechselfeld auf. Nach LICHTENBERG [76] können die Elektronen in kapazitiven HF-Magnetron-Entladungen (13,56 MHz) die Energie sowohl stoßfrei (Oszillation) als auch durch Stöße mit Neutralteilchen (Ohmsche Heizung) aufnehmen. Mit zunehmender Anregungsfrequenz nimmt der direkte Energieeintrag aufgrund der verstärkten Oszillation der Plasmarandschicht zu. Die Erzeugung von Sekundärelektronen durch den Ionenbeschuss des Targets ist dadurch von geringerer Bedeutung, so dass sich eine deutlich geringere Targetspannung im Vergleich mit der DC-Entladung einstellt.

Infolge der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Ionen im hochfrequenten Wechselfeld ist der Elektronenfluss in Richtung der Elektroden im Vergleich mit dem Ionenfluss bei gleicher Potentialdifferenz bedeutend größer. Die Fläche des Targets (Kathode) ist wesentlich kleiner als die Anodenfläche, so dass sich im zeitlichen Mittel eine negative DC-Spannung (*self bias*) am Target einstellt. Der prinzipielle Potentialverlauf in einer HF-Entladung beim reaktiven Magnetron-sputtern von WS₂-Schichten ist in Abbildung 3.2 b dargestellt. Im Vergleich mit der DC-Plasmaanregung ist die Höhe des Targetpotentials U_t bei der HF-Entladung deutlich geringer. Im Kathodenfall werden nur in jeder zweiten Halbwelle des elektrischen Wechselfeldes positive Ionen (Ar⁺) auf das Target beschleunigt. Aus dem Target emittierte Sekundärelektronen folgen dem hochfrequenten elektrischen Wechselfeld. Das Plasmapotential U_p ist positiver als das Anodenpotential. In Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz stellt sich an einem elektrisch isolierten Substrat das *floating*-Potential U_f ein. Bei der HF-Entladung mit 27,12 MHz stellt sich ein positives Floating-Potential ein.

3.2 Strom-Spannungskennlinien

Beim Sputtern bestimmen der Ionenstrom I_i und die Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient γ_e den Entladungsstrom,

$$I_e = I_i(1 + \gamma_e) \quad , \quad (3.3)$$

I_e lässt sich aus der Entladungsspannung U_e am Target und der eingebrachten Sputterleistung P_e berechnen. Die Beziehung zwischen Strom und Spannung in einer Magnetronentladung kann nach THORNTON [78] durch die empirische Formel,

$$I_e = k \cdot U_e^n \quad , \quad (3.4)$$

beschrieben werden. Die Konstanten n und k sind stark von der Gas-Target-Kombination, von der Bauform der Magnetronsputterquelle, der Stärke des magnetischen Feldes und der Anregungsfrequenz abhängig. In der DC-Entladung bleibt aufgrund des räumlichen Einschlusses der Elektronen vor dem Target die Entladungsspannung U_e auch bei großer Änderung des Entladungsstromes I_e relativ konstant. Diese Strom-Spannungsabhängigkeit wird in der Formel 3.4 durch hohe Werte für den Exponenten ($n=10-20$) wiedergegeben.

Bei der HF-Entladung ist der räumliche Einschluss der Elektronen vor dem Target deutlich schwächer. Der Exponent n zur Beschreibung der Strom-Spannungskennlinien ist bei der HF-Entladung kleiner als 2.

3.3 Sputterausbeute

Die Sputterausbeute Y ist das Verhältnis der Anzahl der gesputterten Atome zur Anzahl der Ionen, die auf das Target treffen. Y ist dabei vom Targetmaterial, dem Massenverhältnis von Primärion zu Targetatom $\frac{M_1}{M_2}$, der kinetischen Energie der Ionen sowie dem Winkel, unter dem die Ionen auftreffen, abhängig. Um unerwünschte chemische Reaktionen auf dem Target und dem Substrat zu vermeiden, werden in Sputterprozessen in der Regel inerte Gase (Argon oder andere Edelgase) benutzt [79].

Die Stossenergie zum Herausschlagen von Atomen aus dem Target wird entweder im direkten Stoss des Primärions oder durch Stöße zwischen den Targetatomen in so genannten Stosskaskaden (*collision cascades*) übertragen. Die Sputterausbeute kann aus dem Energieeintrag in eine bestimmte Tiefe des Targets nach Formel 3.5 in Abhängigkeit von der Primärionenenergie E_0 , aus dem nuklearen Bremsvermögen $S_n(E_0)$, dem Ausbeutefaktor Q und der Sputter-Schwelle E_t berechnet werden [80].

$$Y(E_0) = Q \cdot S_n(E_0) \cdot \left(1 - \left(\frac{E_t}{E_0}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \cdot \left(1 - \frac{E_t}{E_0}\right)^2 \quad (3.5)$$

Das Sputtern der Targetatome setzt erst ein, wenn die Primärionenenergie E_0 größer als die Sputter-Schwelle E_t ist. Aus experimentellen und theoretischen Sputterausbeuten $Y(E_0)$ konnten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Masse des Primärions zur Masse des Targetatoms $\frac{M_1}{M_2}$ und der Oberflächenbindungsenergie E_b verschiedene analytische Ausdrücke für die Sputter-Schwelle E_t aufgestellt werden [81, 82, 80]. E_b kann aus der Sublimationswärme E_s (siehe auch Abschnitt 2.2.1) für die Targetmaterialien abgeschätzt werden [67].

BOHDANSKY und ROTH [81] schlagen für die Berechnung von E_t die Formeln 3.6 vor, wobei γ der Energieübertragungsfaktor ist.

$$E_t = \begin{cases} \frac{E_b}{\gamma(1-\gamma)} & \text{für } \left(\frac{M_1}{M_2}\right) < 0,3 \\ 8 \cdot E_b \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\frac{2}{5}} & \text{für } \left(\frac{M_1}{M_2}\right) > 0,3 \end{cases} \quad \text{mit } \gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3.6)$$

MATSUNAMI [82] beschreibt die Sputter-Schwelleenergie E_t als Funktion von E_B und dem Verhältnis der Massen $\frac{M_1}{M_2}$ mittels der empirischen Formel 3.7.

$$E_t = E_b \left(1,9 + 3,8 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{-1} + 0,134 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1.24} \right) \quad (3.7)$$

Die Tabelle 3.1 enthält die Oberflächenbindungsenergien E_b für die Targetmaterialien Wolfram, Molybdän und elementaren Schwefel sowie die nach den Formeln 3.6 und 3.7 berechneten Sputter-Schwelleenergien E_t für das Sputtern mit Argon.

Material	E_b (eV)	$E_t^{[82]}$ (eV)	$E_t^{[81]}$ (eV)	γ	$\frac{M_1}{M_2}$
W	8,68	30,20	35,63	0,59	0,22
Mo	6,83	26,50	38,62	0,83	0,42
S	2,88	19,44	25,20	1,23	1,25

Tabelle 3.1: Zusammenstellung von den Oberflächenbindungsenergien E_b , Sputter-Schwelleenergien E_t und Energieübertragungsfaktoren γ für das Sputtern von Wolfram, Molybdän und Schwefel in Argon. Die Werte für E_t wurden nach den Formeln von MATSUNAMI [82] und BOHDANSKY [81] berechnet.

3.4 Stoßprozesse im Plasma

Im Allgemeinen können die Stoßprozesse im Plasma durch den Wirkungsquerschnitt σ und die Teilchenanzahl N charakterisiert werden. Der Wirkungsquerschnitt definiert die Wahrscheinlichkeit mit der sich Teilchenstöße in Abhängigkeit von ihrem Atomradius r ereignen können und hat die Dimension einer Fläche $\sigma = \pi r^2$. Die Strecke, die ein Teilchen ohne Stoßereignisse zurücklegt, entspricht der mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda}$ und ist für eine Mischungen aus den Gasen A und B nach [64] durch die Formel 3.8 gegeben.

$$\bar{\lambda}_{AB} = \frac{1}{N_A \sigma_A + N_B \sigma_B} \quad (3.8)$$

Inelastische Stöße von Elektronen mit den neutralen Gasatomen führen zu Anregungs- und Ionisierungsstößen und sind für die Aufrechterhaltung des Plasmas wesentlich.

Die energetischen Partikel im Plasmaprozess - gesputterte Atome, am Target reflektierte Gasionen (Neutrale) sowie positive und negative Ionen - geben in elastischen Stoßprozessen mit den Gasatomen ihre kinetische Energie ab und werden dadurch abgekühlt.

Ionisierung durch Elektronenstöße

Beim Elektronenstoß ist der Radius der Elektronen viel kleiner als der Radius der gestossenen Atome, so dass der Wirkungsquerschnitt durch die Atomradien

Element	Ionisierungsniveau		
	E_I^1 (eV)	E_I^2 (eV)	E_I^3 (eV)
H	13,59		
Ne	21,55	41,07	63,50
Ar	15,75	27,60	40,90
Xe	12,12	21,20	32,10
S	10,35	23,40	34,80
Mo	7,13	15,72	29,60
W	7,98	17,70	(24)

Molekül	Ionisierungsniveau		
	E_I^1 (eV)]	E_I^2 (eV)]	E_I^3 (eV)
H ₂ S	10,40	15,2 (HS ⁺)	18,5 (S ⁺)

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der diskreten Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen [83], die beim reaktiven Sputtern von MoS₂- und WS₂-Schichten von Bedeutung sind.

bestimmt wird. Die Ionisierung eines Atoms durch den inelastischen Stoß eines Elektrons findet erst statt, wenn die Relativenergie zwischen Elektron und Atom mindestens gleich der diskreten Ionisierungsenergie E_I des Atoms ist. Der Mechanismus bei der Ionisierung durch Elektronenstöße ist am Beispiel für Argon:



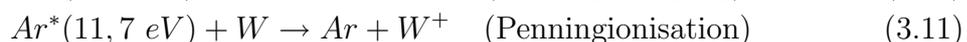
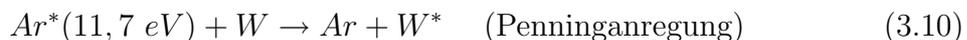
Die Tabelle 3.2 enthält die Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen [83], die beim reaktiven Magnetronputtern von WS₂- und MoS₂-Schichten in dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Das Schwefelwasserstoffmolekül (H₂S) wird durch Elektronenstoß bei der ersten Ionisierungsenergie $E_I^1=10,4$ eV ionisiert und dissoziiert zu H₂S⁺. Ab der zweiten Ionisierungsenergie $E_I^2=15,2$ eV dissoziiert das H₂S⁺ zu HS⁺ und oberhalb von $E_I^3=18,5$ eV weiter zu S⁺.

Penningprozesse

In Penningprozessen geben metastabil angeregte Atome bei Stoßereignissen ihre Energie an Atome ab, die sich im Grundzustand befinden. Dadurch werden die gestoßenen Atome in den angeregten Zustand versetzt oder bei ausreichender Energie ionisiert. Bei diesen Stoßprozessen fallen die metastabil angeregten Atome selbst in den Grundzustand zurück.

Die Formeln 3.10 und 3.11 beschreiben den Mechanismus bei der Penningionisation und bei der Penninganregung am Beispiel von Stoßereignissen von angeregten Argon-Atomen Ar* mit gesputterten Wolfram-Atomen W. Voraussetzung für die Penningprozesse ist, dass die Energie des angeregten Atoms größer oder gleich der Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie des Metallatoms ist.



Thermalisierung

Die gesputterten Atome haben eine Anfangsenergie im Bereich von 10-30 eV. Auf dem Weg zum Substrat müssen sie den Plasmaraum durchqueren und stoßen dabei in Abhängigkeit vom Target-Substrat-Abstand d und dem Gasdruck p mit den Partikel im Plasma (Ionen, Elektronen) und neutralen Gasatomen zusammen. Bei jedem elastischen Zusammenstoß geben sie Energie ab und ändern ihre Richtung. Die gesputterten Atome werden durch die elastischen Stöße thermalisiert.

SOMEKH [84] hat die Thermalisierung von gesputterten Wolfram-Atomen in Abhängigkeit vom Produkt $p \cdot d$ und von den Sputtergasen (Argon, Krypton und Xenon) mittels einer Monte Carlo- Simulation untersucht. Die Abbildung 3.3 zeigt die Ergebnisse der Simulation für das Produkt $p \cdot d_{0,1}$, das heißt, $p \cdot d$ bei

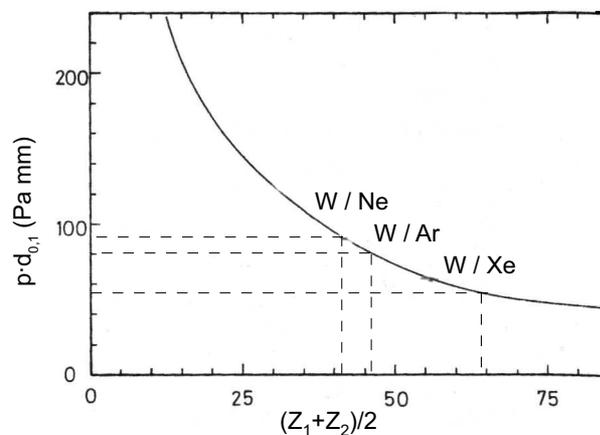


Abbildung 3.3: Produkt aus Gasdruck und Elektrodenabstand $p \cdot d_{0,1}$, bei dem die Energie der gesputterten Atome von 20 eV auf ein Zehntel reduziert worden ist in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl $0,5(Z_1 + Z_2)$ [84].

dem die durchschnittliche Anfangsenergie der gesputterten Teilchen von 20 eV auf ein Zehntel reduziert worden ist, als Funktion der mittleren Ordnungszahl ³. Gesputterte Wolfram-Atome werden nach dieser Simulation in Argon bei einem Produkt $p \cdot d_{0,1} = 80$ Pa mm thermalisiert. Die Thermalisierung von gesputterten Wolfram-Atomen in Xenon erfolgt bei einem vergleichsweise niedrigeren Wert für $p \cdot d_{0,1} = 55$ Pa mm als in Argon, weil mit größerer Atommasse der Wirkungsquerschnitt der Atome zunimmt. Die mittlere Energie von reflektierten Neutralteilchen ist von der Primärionenenergie und von der Gas/Target-Kombination abhängig.

Am Target reflektierte Ionen durchqueren den Plasmaraum als . Sie haben eine höhere mittlere Energie als die gesputterten Atome. Für die Thermalisierung dieser energetischen Neutralteilchen ist folglich ein größeres Produkt als für gesputterte Atome erforderlich. SOMEKH hat die Thermalisierung von Neutralteilchen simuliert. In Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse seiner Simulation für Argon, Krypton und Xenon jeweils für die Anfangsenergie von ca. 100 eV bis zu einer Energie kleiner als 0,1 eV dargestellt. Reflektierte Xenon-Atome sind bei einem Produkt $p \cdot d$ von 300 Pa mm thermalisiert. Für reflektierte Argon-Atome ist eine Produkt

³ $0,5 \cdot (Z_1 + Z_2)$ mit Z_1 und Z_2 jeweils die als Ordnungszahl der Gasatome bzw. der gesputterten Targetatome.

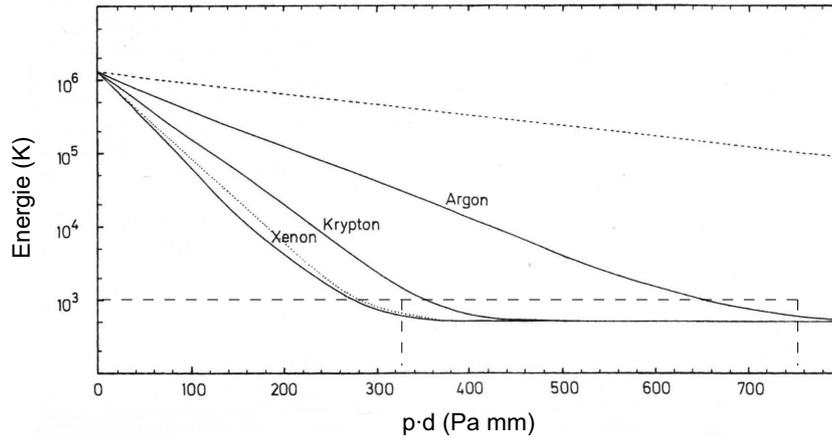


Abbildung 3.4: Energie von reflektierten Neutralteilchen (Argon, Krypton und Xenon) in Abhängigkeit vom Produkt aus Gasdruck und Elektrodenabstand $p \cdot d$. Die Energie der Neutralteilchen wird von 100 eV auf ca. 0,1 eV durch Stöße mit Gasatomen auf dem Weg vom Target in Richtung des Substrats reduziert [84].

$p \cdot d$ von 300 Pa mm erforderlich. In dieser Arbeit wurde für die Herstellung von WS_2 -Schichten eine Magnetronsputterquelle mit einem Target-Substrat-Abstand von $d=60$ mm verwendet. Gesputterte Wolfram-Atome ($E \sim 20$ eV) würden nach der Simulation von SOMEKH durch Stoßereignisse bei einem Druck von $p=1.3$ Pa thermalisiert werden. Für die Thermalisierung von reflektierten Argon-Ionen ($E \sim 100$ eV) würde dagegen ein Argondruck von $p=12$ Pa benötigt.

3.5 Sputtern mit Reaktivgas

Beim reaktiven Magnetronsputtern entstehen im Plasma zusätzlich zu den positiven Argon-Ionen die Dissoziationsprodukte der Reaktivgaskomponente. ELLMER und LICHTENBERGER [85] haben das Plasma einer DC-Entladung beim reaktiven Magnetronsputtern in einer Mischung aus Ar- H_2S (80% H_2S) mit einem Massenspektrometer analysiert und konnten zeigen, dass im Plasma Gruppen von S_xH_y -Ionen mit $x=1$ bis 11 und $y=0$ bis 5 enthalten sind. Die S_x -Molekülgruppen sind demnach durch angelagerten Wassertstoff stabilisiert. Weiterhin konnten dem Massenspektrum die Ionengruppen $S_xH_yAr_z$ zugeordnet werden, was mit einer hohen Reaktivität von einfach geladenen Argon-Ionen in Analogie zum Chlorradikal begründet wurde.

Die chemische Reaktion zwischen Targetmaterial und Reaktivgaskomponente kann sowohl an der Targetoberfläche als auch auf dem Substrat erfolgen. BERG und NYBERG [86] beschreiben in einem vereinfachten Modell, den Einfluss des Reaktivgasflusses auf die Substratfläche A_s (inklusive der Kammerwände) und auf die Targetoberfläche A_t . Im stationären Zustand ist die Rate für die Bildung der Verbindung auf der Targetoberfläche gleich der Rate für das Sputtern der Verbindung von der Targetoberfläche. Die gesamte Rate für die Erosion des Targets ist bei konstantem Ionenstrom j_c gegeben durch,

$$R_E = \frac{j_c}{e} (Y_{Me}(1 - \theta_t) + Y_C\theta_t) A_t, \quad (3.12)$$

wobei θ_t der Bedeckungsgrad für die Targetoberfläche mit der Verbindung (C) ist. Y_{Me} und Y_C bezeichnen die Sputterraten für die Metallatome (Me) und für die Moleküle der Verbindung (C). Bei hohen Ionendichten und geringen Gasflüssen ist keine Schichtbildung auf der Targetoberfläche infolge der Reaktion des Targetmaterials mit Reaktivgas zu erwarten (metallischer Modus).

Geringe Ionendichten im Plasma und hohe Reaktivgasflüsse begünstigen dagegen die Bedeckung der Targetoberfläche mit einer Schicht (Verbindung C). Dadurch ändert sich die Emission von Sekundärelektronen. Beim Betrieb von Sputterquellen mit konstantem Targetstrom, ändert sich infolge der Bedeckung der Targetoberfläche die Targetspannung und damit die Entladungsspannung. Dieser Effekt tritt deutlich beim reaktiven DC-Sputtern von metallischen Targets auf, da hier die Sekundärelektronen für die Aufrechterhaltung des Plasmas zwingend benötigt werden.

3.6 Strukturzonen-Modell

Der Zusammenhang zwischen der Morphologie von gesputterten Schichten und den Prozessparametern Substrattemperatur und Sputtergasdruck bei der Abscheidung ist im Strukturzonenmodell nach THORNTON [87] in Abbildung 3.5 wiedergegeben. T_m bezeichnet hierin die Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials und T_s die Substrattemperatur. Für hochschmelzende Beschichtungsmaterialien wie Wolfram ($T_m=3680$ K), Molybdän ($T_m=2883$ K) und WS_2 ($T_m=2073$ K) und bei Substrattemperaturen $T_s=873$ K liegt der Wert für T_s/T_m zwischen 0,2 und 0,4.

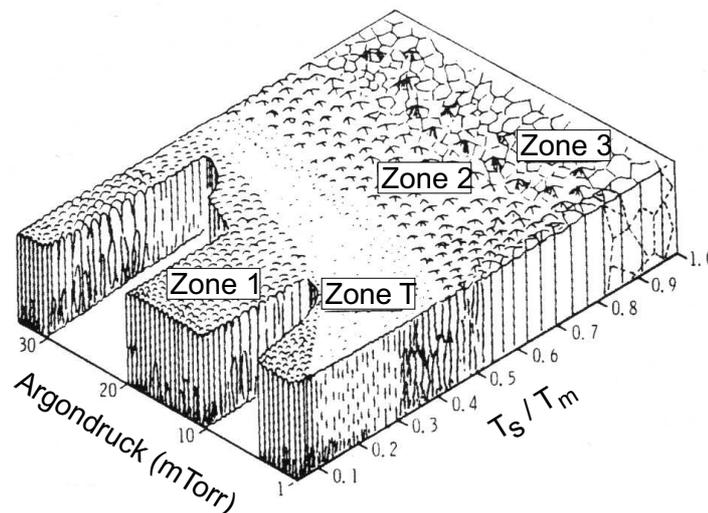


Abbildung 3.5: Strukturzonen-Modell nach THORNTON [87] zur schematischen Beschreibung der Morphologie von Sputterschichten in Abhängigkeit vom Argongasdruck und dem Verhältnis von Substrattemperatur zu Schmelztemperatur T_s/T_m .

Für Sputtergasdrücke im Bereich von 1 bis 4 Pa wird für diese Materialien eine Schichtmorphologie entsprechend der Zone 1 erwartet. Diese Zone ist durch isolierte, nadelförmige Kristallite charakterisiert, die aufgrund von Abschattungseffekten

beim Wachstum der Schichten entstehen. Die Morphologie wird durch raue Substratoberflächen und hohe Sputtergasdrücke begünstigt.

Die Übergangszone T ist durch eine dichte Struktur mit einer glatten Oberfläche gekennzeichnet. Für die Entstehung einer Schichtmorphologie entsprechend Zone 2 ($0,5 \leq T_s/T_m \leq 0,8$) oder Zone 3 ($T_s/T_m > 0,8$) sind thermisch aktivierte Oberflächen- und Volumendiffusionsprozesse erforderlich. Dieses Strukturzonenmodell wurde von THORNTON für das Sputtern von Metallen aufgestellt. Aus anderen Untersuchungen ist bekannt, dass Oxide mit hohen Schmelztemperaturen (z.B. In_2O_3 oder ZnO [88, 89]) durchaus auch bei relativ niedrigen Temperaturverhältnissen ($T_s/T_m < 0,2$) kompakte, gut kristallisierte Schichten bilden können.

Elektronische Eigenschaften von Korngrenzen

In dieser Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften von polykristallinen WS_x -Schichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern beim reaktiven Magnetron-sputtern untersucht. Die Prozessparameter bestimmen dabei entscheidend die Größe und Orientierung der Kristallite. In polykristallinen Schichten tragen sowohl das Kristallitvolumen als auch die Korngrenzen zum spezifischen elektrischen Widerstand bei. Wenn die Leitfähigkeit im Kristallitvolumen deutlich größer ist als in den Korngrenzen, dann kann angenommen werden, dass der elektrische Stromtransport von Majoritätsladungsträgern in erster Näherung durch die elektronischen Eigenschaften der Korngrenzenbereiche bestimmt wird. Die Korngrenzen zwischen den unterschiedlich orientierten Kristalliten stellen im polykristallinen Material inhomogene Bereiche mit einem gestörten Gitteraufbau dar. Freie Ladungsträger können an Haftstellen (Defekte) in den Korngrenzen eingefangen werden. Durch Aufladung der Haftstellen ändern sich die elektronischen Eigenschaften in den Korngrenzen. Infolge von Ladungskompensation in den Körnern bilden sich Potentialbarrieren an den Korngrenzen, die den elektrischen Stromtransport zwischen den Kristalliten behindern. Die Ladungsträger können die Potentialbarrieren durch thermische Emission oder durch quanten-mechanisches Tunneln überwinden.

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Modelle zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen in polykristallinen Halbleitern aus den Übersichtsartikeln von Seto [90], Werner [91] und Orton [92] zitiert.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst das allgemeine Modell für die thermischen Emission von Ladungsträgern beschrieben. Das Korngrenzenmodell von SETO wird in Abschnitt 4.2 behandelt. Das Modell beschreibt die elektrischen Eigenschaften von polykristallinen Silizium-Schichten für eine gegebene Korngröße in Abhängigkeit von der Dotierung der Kristallite. In Abschnitt 4.3 wird der elektrische Stromtransport in polykristallinen Schichten nach dem Korngrenzenmodell von WERNER dargestellt. Dieses Modell geht ebenfalls von der thermischen Emission aus. Es berücksichtigt aber zusätzlich die Fluktuation von Potentialbarrieren in verschiedenen Körnern. Hierfür wird angenommen, dass die Höhe der Potentialbarrieren einer Gaußverteilung unterliegt.

4.1 Thermische Emission

Das Modell der thermischen Emission von Ladungsträgern zur Überwindung von Potentialbarrieren in Korngrenzen geht auf die Arbeiten von PETRITZ [93] und MÜLLER [94] sowie von PIKE und SEAGER [95] zurück. WERNER [91] hat dieses Modell zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften einer Korngrenze in einem p-leitenden Bikristall angewendet. In der Abbildung 4.1 ist schematisch ein

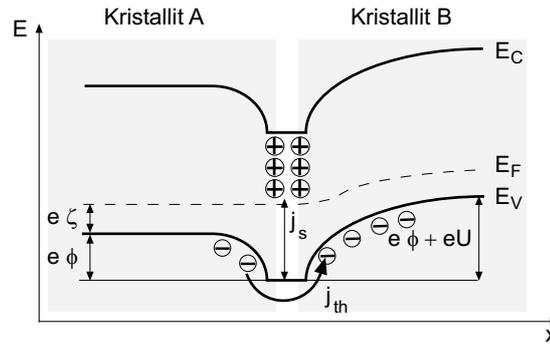


Abbildung 4.1: Schematisches Banddiagramm einer aufgeladenen Korngrenze zwischen zwei p-leitenden Bereichen A und B bei angelegter Spannung U in einem Bikristall nach WERNER [91]. Die Löcher \oplus haften an Defekten in der Grenzfläche. Der thermische Emissionsstrom j_{th} fließt von Kristallit A nach Kristallit B. Im thermodynamischen Gleichgewicht ($e \cdot U \ll k_B T$) ist $j_s = 0$.

Energiebanddiagramm für eine Korngrenze zwischen zwei Kristalliten A und B für p-leitendes Material für eine angelegte Spannung U in einem Bikristall nach WERNER [91] dargestellt. Freie Majoritätsladungsträger (Löcher) haften an Defekten in der Grenzfläche und führen zur Aufladung der Korngrenzen. Der thermische Emissionsstrom j_{th} fließt von Kristallit A nach Kristallit B und ist gegeben durch:

$$j_{th} = A^* T^2 e^{-\frac{e}{k_B T}(\zeta + \phi)} \left(1 - e^{-\frac{e}{k_B T} U_{gb}} \right). \quad (4.1)$$

Der Term A^* ist die effektive RICHARDSON-Konstante, U_{gb} bezeichnet die angelegte Spannung und $e\phi$ die Energie der Potentialbarriere. Die Differenz zwischen Fermi-Level und Energie des Valenzbandes $\zeta = E_F - E_V = k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_p}{p}\right)$ im Inneren der Kristalliten ist von der Dotierung abhängig. Neben dem thermischen Emissionsstrom j_{th} fließt ein Strom j_s der die Defektzustände in den Korngrenzen auflädt. Unter Bedingungen nahe des thermodynamischen Gleichgewichts ($e \cdot U_{gb} \ll k_B T$, keine angelegte Vorspannung) kann $j_s \approx 0$ angenommen werden.

4.2 Korngrenzen-Modell nach Seto

SETO [90] entwickelte ein Modell für den Stromtransport in p-leitendem polykristallinen Silizium. Das Bild 4.2 zeigt ein Energiebandschema für einen polykristallinen p-leitenden Halbleiter mit der Kristallitgröße L_g , in dem alle freien Ladungsträger

im Bereich $\ell < |x| < \frac{L}{2}$ eingefangen sind. In diesem Modell wird angenommen, dass die Korngrenze eine vernachlässigbare Dicke im Vergleich zur Kristallitgröße hat und durch eine Haftstellendichte Q_t charakterisiert ist. Es wird außerdem angenommen, dass die Fremddotierung im Silizium nur durch ein Element bewirkt wird, alle Fremdatome ionisiert vorliegen und, dass die Fremdatome gleichmäßig verteilt sind. Die Energieniveaus der Haftstellen liegen innerhalb der Bandlücke $E_g = E_C - E_V$. Freie positive Ladungsträger bleiben an den Defekten haften und führen zu einer Aufladung der Korngrenzenbereiche. Die lokalisierten Ladungen werden durch eine negative Verarmungszone mit der Breite 2ℓ kompensiert. Um die Potentialverteilung

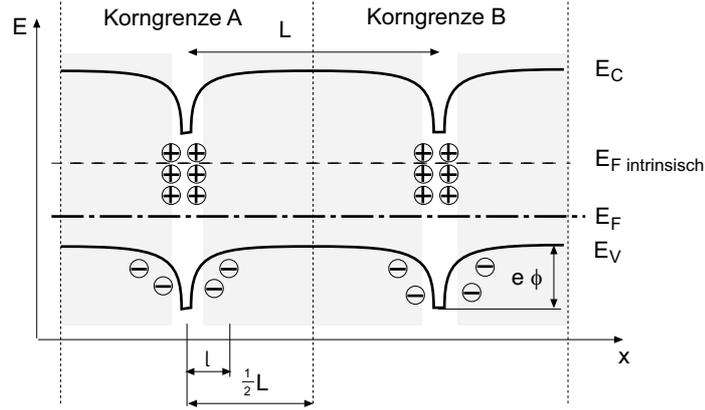


Abbildung 4.2: Energiebandschema für p-leitendes polykristallines Silizium der Kristallitgröße L_g nach SETO [90]. Positive Ladungsträger bleiben an Defekten haften und werden durch eine negative Raumladungszone der Breite 2ℓ kompensiert. Die Energieniveaus der Defekte liegen innerhalb der Bandlücke $E_g = E_C - E_V$.

an der Korngrenze für den eindimensionalen Fall zu berechnen verwendet SETO die Poisson-Gleichung,

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{e \cdot n}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.2 ist ϵ_r die Permittivitätszahl für polykristallines Silizium, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und n die Ladungsträgerkonzentration. Zweimaliges Integrieren von Gleichung 4.2 unter Berücksichtigung der Randbedingung, dass $U(x)$ stetig und $\frac{dU}{dx} = 0$ für $x = \ell$ ist, führt zur Lösung:

$$\Phi(x) = \frac{eN}{2\epsilon_r\epsilon_0}(x - \ell)^2 + \Phi_{v_0} \quad \text{für } \ell < |x| < \frac{L}{2} \quad (4.3)$$

Φ_{v_0} bezeichnet dabei das Potential des Valenzbandes in der Mitte der Kristallite. Aus dem Modell von SETO ergeben sich für eine Kristallitgröße L zwei mögliche Zustände: (i) ($L \cdot n < Q_t$) und (ii) ($L \cdot n > Q_t$).

Für den Fall (i), also bei niedriger Dotierung ($L \cdot n < Q_t$), können alle freien Ladungen durch die Haftstellen Q_t eingefangen werden, so dass die Kristallite vollständig an freien Ladungen verarmen. Mit $\ell = 0$ berechnet sich die Höhe der Potentialbarriere, $\Phi_B = \Phi(0) - \Phi(\frac{1}{2}L)$,

$$\Phi_B = \frac{e L^2 n}{8\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{für } (L \cdot n < Q_t) \quad (4.4)$$

Im zweiten Fall (ii), die Anzahl der freien Ladungen ist größer als die Anzahl an Haftstellen ($L \cdot n > Q_t$), erstreckt sich die Verarmungszone nur über einen Teilbereich in den Kristalliten. Die Höhe der Potentialbarriere Φ_B berechnet sich dann nach Gleichung 4.3 mit $\ell > 0$ zu,

$$\Phi_B = \frac{e \cdot Q_t^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 n} \quad \text{für } (L \cdot n > Q_t). \quad (4.5)$$

Die Breite der Raumladungszone ℓ in den Kristalliten ist in erster Näherung gegeben durch:

$$\ell = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \phi_B}{e \cdot p}}. \quad (4.6)$$

Für eine polykristalline gesputterte WS_x -Schicht (Korngröße $L_g = 30$ nm) mit einer Potentialbarriere $\phi_B = 0,05$ V, $\epsilon_r = 12,2$ und einer Ladungsträgerdichte von $p = 25 \text{ m}^{-3}$ ergibt diese Abschätzung eine Breite ℓ von ungefähr 2 nm.

Die Potentialbarriere steigt bei niedriger Dotierung linear mit der Konzentration an freien Ladungen und erreicht dann bei ($L \cdot n = Q_t$) ein Maximum. Bei hoher Dotierung ($L \cdot n > Q_t$) sind alle Haftstellen besetzt. Mit zunehmender Konzentration an freien Ladungsträgern verringert sich die Potentialbarriere proportional zu $1/n$. Unter der Annahme, dass freie Ladungsträger die Potentialbarriere durch thermische Emission überwinden können, berechnet SETO die Leitfähigkeit σ für niedrige Dotierungen,

$$\sigma \propto e^{-\frac{(E_g - E_F)}{2 \cdot k_B T}} \quad \text{für } (L \cdot n < Q_t), \quad (4.7)$$

und für hohe Dotierungen,

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot e^{-\frac{e \cdot \Phi_B}{k_B T}} \quad \text{für } (L \cdot n > Q_t). \quad (4.8)$$

Die Potentialbarriere Φ_B weist ein Maximum auf, wenn das Produkt aus Kristallitgröße und Konzentration der Haftstellen gleich der Anzahl der freien Ladungsträger ($L \cdot n = Q_t$) ist. Die effektive Beweglichkeit μ_{eff} muss demnach in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration ein Minimum für ($L \cdot n = Q_t$) aufweisen:

$$\mu_{eff} = e \cdot L \sqrt{\left(\frac{1}{2\pi \cdot m^* \cdot k_B T}\right)} \cdot e^{-\frac{e \cdot \Phi_B}{k_B T}} \quad m^* = \text{effektive Masse} \quad (4.9)$$

4.3 Korngrenzen-Modell nach Werner

Das Korngrenzenmodell von WERNER [91] ist eine Erweiterung des SETO-Modells und beschreibt den elektrischen Stromtransport über Potentialbarrieren an Korngrenzen in polykristallinem Material ebenfalls mittels der thermischen Emission von Ladungsträgern. Unter der Annahme, dass die Spannung U_{gb} viel kleiner als der Term $\frac{k_B T}{e}$ in Gleichung 4.1 ist, erhält WERNER für die Leitfähigkeit in der Korngrenze σ_{gb} die Beziehung:

$$\frac{\sigma_{gb}}{T} = \frac{A^* \cdot e}{k_B} e^{-\frac{e \cdot \Phi}{k_B T}}. \quad (4.10)$$

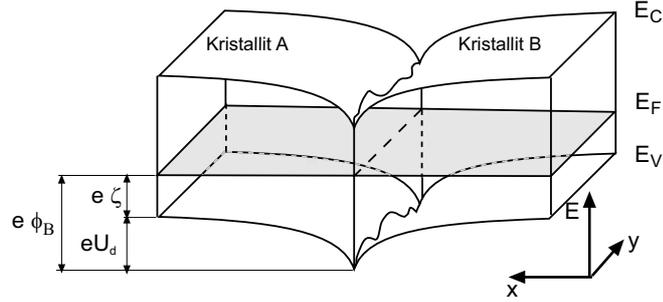


Abbildung 4.3: Energiebandschema einer Korngrenze in p-leitendem Material mit angelegter Spannung U_d . Die Energie der Potentialbarriere $e\Phi_B = e(\zeta + U_d)$ variiert entlang der Korngrenze (y -Koordinate), (nach [91]).

Im Gegensatz zum Modell von SETO berücksichtigt das Korngrenzenmodell von WERNER, dass die Höhe der Potentialbarrieren Φ_B innerhalb der Korngrenzen oder innerhalb einer Schicht mit vielen Körnern variiert. Die Abbildung 4.3 zeigt ein Energiebandschema von einer Korngrenze in p-leitendem Material bei angelegter Spannung U_d . Die dreidimensionale Darstellung des Energiebandschemas veranschaulicht die Fluktuation der Potentialbarriere $e\Phi_B = e(\zeta + U_d)$ innerhalb der Korngrenze. WERNER nimmt eine gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\Phi_B)$ für Φ_B an:

$$P(\Phi_B) = \frac{1}{\sigma_\phi \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\bar{\Phi}_B - \Phi)^2}{2\sigma_\phi^2}}, \quad (4.11)$$

wobei $\bar{\Phi}$ die mittlere Barrierenhöhe und σ_ϕ deren Standardabweichung bezeichnen. Der Stromtransport in räumlich inhomogenen Korngrenzen ist nach diesem Ansatz auf die niedrigen Barrieren in der Gauß-Verteilung beschränkt. Weiterhin führt WERNER eine effektive Barrierenhöhe Φ_{eff} ein, welche kleiner als die mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi}$ ist:

$$\Phi_{\text{eff}}(T) = \bar{\Phi}_{(T=0)} - \frac{\sigma_\phi^2 e}{2k_B T}. \quad (4.12)$$

Der zweite Term in Gleichung 4.12 führt dazu, dass die effektive Barrierenhöhe Φ_{eff} mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Nur die niedrigen Barrierenhöhen in der Gauß-Verteilung bestimmen den elektrischen Stromtransport. Die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von polykristallinen Schichten verhält sich in einer Arrhenius-Darstellung mit abnehmender Temperatur nicht linear. Wird in Gleichung 4.10 Φ durch Φ_{eff} ersetzt, so ergibt sich für die Aktivierungsenergie E_a :

$$E_a(T) := -k_B \frac{d}{dT} \ln \frac{\sigma}{T} = e \left(\Phi_{\text{eff}} - T \frac{d\Phi_{\text{eff}}}{dT} \right). \quad (4.13)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.11 in Gleichung 4.13 und unter der Annahme, dass die mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi}$ entweder unabhängig von der Temperatur ist oder linear mit der Temperatur variiert ($\bar{\Phi}(T) = \bar{\Phi}_{(T=0)} + a_{\bar{\Phi}} T$) erhält Werner für die Aktivierungsenergie E_a den Ausdruck:

$$E_a(T) = -k_B \frac{d}{dT} \ln \frac{\sigma}{T} = e \left(\bar{\Phi}_{(T=0)} - \frac{\sigma_\phi^2 e}{2k_B T} \right). \quad (4.14)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, dargestellt in der Form $\ln \frac{\sigma_{gb}}{T}$ als Funktion der inversen Temperatur, lässt sich dann durch eine Parabel der Form,

$$\ln \left(\frac{\sigma_{gb}}{T} \right) = \underbrace{\ln \left(\frac{eLA^*}{k_B} \right)}_c - \frac{ea\Phi}{k_B} - \underbrace{\frac{e\bar{\Phi}_{(T=0)}}{k_B}}_b \frac{1}{T} + \underbrace{\frac{e^2\sigma_\phi^2}{2k_B^2}}_a \frac{1}{T^2}, \quad (L=\text{Kristallitgröße}) \quad (4.15)$$

beziehungsweise in vereinfachter Form,

$$\ln \frac{\sigma_{gb}}{T} = a \frac{1}{T^2} - b \frac{1}{T} + c, \quad (4.16)$$

beschreiben. Aus den Koeffizienten a und b der Gleichung 4.16 wurden die mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$ und deren Standardabweichung σ_ϕ gemäß Gleichung 4.15 berechnet:

$$\bar{\Phi}_B = \frac{b \cdot k_B}{e} \quad (\text{V}) \quad (4.17)$$

$$\sigma_\phi = \sqrt{\frac{2 \cdot a \cdot k_B^2}{e^2}} \quad (\text{V}). \quad (4.18)$$

In Abbildung 4.4 ist die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ bei Annahme von einheitlichen Barrierenhöhen ($\Phi=60$ mV) nach dem Modell von SETO (siehe Formel 4.2) und bei Annahme einer Gauß-Verteilung der Barrierenhöhen nach dem Modell von WERNER (siehe Formel 4.15 bzw. 4.16 ($\bar{\Phi}=60$ mV und $\sigma_\phi=15$ mV) dargestellt.

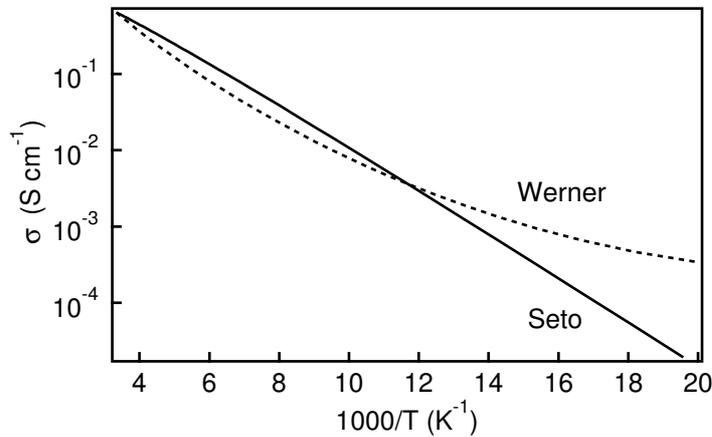


Abbildung 4.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(T)$ bei Annahme von einheitlichen Barrierenhöhen nach dem Modell von SETO (durchgezogene Linie) für $\Phi=60$ mV (nach Gleichung 4.2) und bei Annahme einer Gauß-Verteilung nach dem Modell von WERNER (gestrichelte Linie) für $\bar{\Phi}=60$ mV und $\sigma_\phi=15$ mV (nach Gleichung 4.16).

WERNER stellt in [91] Literaturdaten für die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von polykristallinen Schichten (MoSe_2 , Si und $\mu\text{c-Si}$) und von Bikristallen (Si, Ge) zusammen. In Arrhenius-Darstellungen ist der Verlauf der Leitfähigkeit $\sigma(T)$ gekrümmt. Diese Abweichung von linearem Verlauf für $\sigma(T)$ wird nach WERNER in der

Literatur oft durch Prozesse, wie Tunneln oder Hopping von Ladungen diskutiert. Diese Prozesse sollen dabei zusätzlich zur thermischen Emission Ladungen bei der Überwindung der Barrieren in Korngrenzen auftreten. Diese Prozesse allein berücksichtigen aber nicht die Inhomogenität in den Korngrenzenbereichen [91].

Experimentelles

5.1 Schichtherstellung

Die Herstellung der WS_x -Schichten erfolgte in einer transportablen Sputteranlage, so dass identische Bedingungen während der *in situ*-EDXRD-Analyse im Hasylab des DESY in Hamburg und im Sputterlabor in Berlin vorlagen. Die strukturellen Untersuchungen der sulfidischen Schichten mittels EDXRD wurden *in situ* auf thermisch oxidierten Siliziumsubstraten durchgeführt. Nach der Auswertung der EDXRD-Untersuchungen wurden sulfidische Schichten für die optischen und elektrischen Untersuchungen auf Quarzglassubstraten präpariert.

5.1.1 Aufbau der Sputteranlage

Der Aufbau der Sputteranlage ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Die Anlage besteht aus einer Schleusen- und einer Prozesskammer, die durch das Plattenventil HSS voneinander getrennt sind. Die Prozesskammer hat ein Volumen von ca. 6 l. Die Substrate werden mittels einer Transfervorrichtung von der Schleuse in die Prozesskammer transportiert. Der Substrathalter besteht aus Molybdän und kann pro Beschichtung ein Substrat mit den maximalen Abmessungen von 22×22 mm² aufnehmen. Im Gassystem werden die Gasflüsse für Argon (F_{Ar}) und (F_{H_2S}) durch Massenflussregler eingestellt und über pneumatische Ventile in die Prozesskammer eingelassen. Der Absolutgasdruck in der Prozesskammer wird über zwei Baratron-Manometer (Ba 1 und Ba 2) bestimmt. Der Restgasdruck wird in beiden Kammern über Mehrbereichs-Manometer (Fr 1 und Fr 2) im Bereich von $5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^5 Pa gemessen. Die Vakuumsysteme für die Prozess- und Schleusenkammer arbeiten beide ölfrei mit Turbomolekular- und Membranpumpen. Die effektive Saugleistung des Vakuumsystems der Prozesskammer kann über eine Zwischenstellung des Plattenventils HSS gedrosselt werden. Die Drosselung ermöglicht es, Beschichtungen bei Gasdrücken größer als 2 Pa durchzuführen.

Der Substrathalter ist gegenüber der Kammer (Massepotential) elektrisch isoliert aufgebaut, so dass die Schichten bei *floating*-Potential hergestellt werden können.

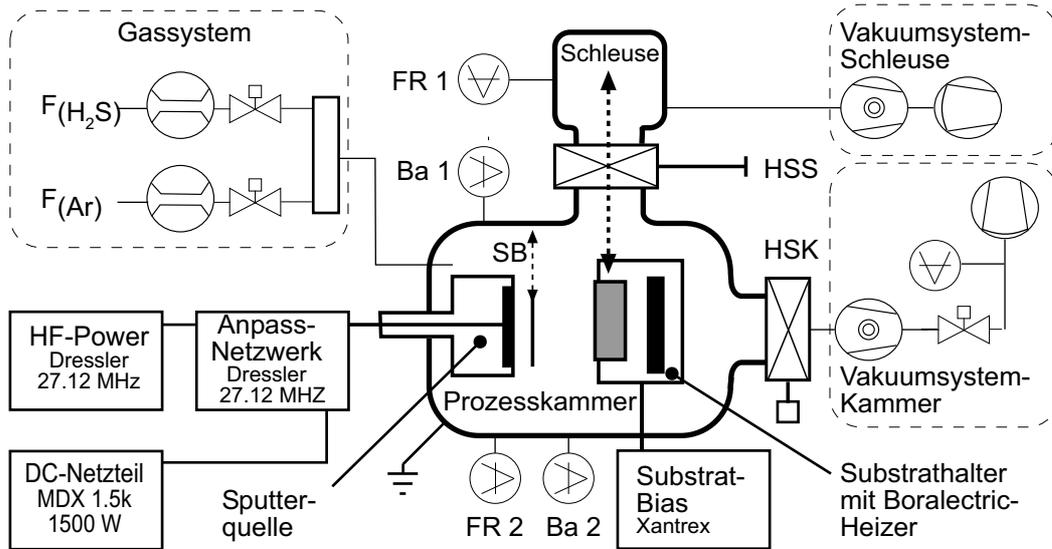


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der transportablen Sputteranlage: Gassystem, Vakuumsysteme, Schleusen- und Prozesskammer, Substrathalter und Sputterquelle. Der Probentransfer erfolgt über das Plattenventil HSS zwischen Schleusen- und Prozesskammer. Die effektive Saugleistung des Vakuumsystems an der Prozesskammer kann durch eine mittlere Ventilstellung HSK reduziert werden, so dass Sputterprozesse bei Drücken $p > 2$ Pa möglich sind. Die Substratblende SB wird pneumatisch zwischen Sputterquelle und Substrat bewegt. Der Totaldruck wird in der Prozesskammer über die Baratron-Manometer Ba 1 und Ba 2 gemessen.

Eine externe Spannungsquelle (Xantrex) ermöglicht außerdem das Anlegen einer positiven oder negativen Vorspannung am Substrat. Die Substrate können mit einem Boralectric[®]-Heizer der Firma Tectra bis zu einer Temperatur von $T_s = 900^\circ\text{C}$ geheizt werden. Die Substrattemperatur wird über ein Thermoelement (Typ K) in unmittelbarer Nähe zum Substrat gemessen und über einen PID-Regler geregelt. In der Prozesskammer sind die 2-Zoll-Magnetronsputterquelle (Targetdurchmesser 51,8 mm) und das Substrat vertikal angeordnet. Der Target-Substrat-Abstand beträgt 60 mm. Die Sputterquelle kann über das Anpassungsnetzwerk im DC- und HF-Anregungsmodus oder in einer Kombination aus beiden betrieben werden. Die Substratblende SB wird pneumatisch zwischen Sputterquelle und Substrat bewegt. Die Gasentladung wird bei geschlossener Substratblende gezündet und die Abscheidung durch das Öffnen der Substratblende gestartet.

5.1.2 Prozessparameter

Beim reaktiven Magnetronsputtern werden die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Schichten durch die Prozessparameter Totalgasdruck, Gasart, H_2S -zu Argon-Verhältnis, H_2S -Partialdruck, Sputterleistung, Anregungsfrequenz, Substrattemperatur, Substratbias und Target-Substrat-Abstand beeinflusst. In der Tabelle 5.1 sind die Prozessparameter und die Variationsbereiche für die verwendete Sputteranlage zusammengestellt. In der Tabelle 5.2 sind die Eigenschaften der verwendeten Substrate, Gase und Targets hinsichtlich nomineller Reinheit, die

Parameter	Variationsbereich	Bemerkung
Totalgasdruck	0,03-10,0 Pa	Mittelstellung von Ventil HSK bei $p > 2$ Pa (Abbildung 5.1)
$\frac{H_2S}{(H_2S+Ar)}$	0-100%	$F_{Ar}=0-140 \text{ scm}^3/\text{min}$ $F_{H_2S}=0-40 \text{ scm}^3/\text{min}$
Plasma-Modus	0 Hz	DC-Netzteil AE , 12-1500 W
	13,56 MHz	HF-Generator AE, 10-600 W
	27,12 MHz	HF-Generator Dressler, 20-600 W
Substrattemperatur	100-900°C	
Substratvorspannung	± 600 V	elektrisch isoliertes Substrat

Tabelle 5.1: Prozessparameter und deren Variationsbereiche für die in Abbildung 5.2 schematisch dargestellte Sputteranlage. Es sind die maximalen Variationsbereiche angegeben. (scm^3 : Standard cm^3 , Standard: bezogen auf 0°C und 760 Torr)

vom Anbieter angegebenen Verunreinigungen, sowie die Abmessungen der Substrate und Targets zusammengestellt.

Vor dem Beschichtungsprozess wurden die Silizium und Quarzglas-Substrate mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, mit einem weichen, fussfreien Gewebe trocken gewischt und anschließend mit Stickstoffgas abgeblasen. Die Substrate aus Glaskohlenstoff (Sigradur®) wurden mit Isobutanol im Ultraschallbad gereinigt und bei einer Temperatur von 150°C ausgeheizt.

Der Restgasdruck in der Prozesskammer hat bei Raumtemperatur $p=1 \cdot 10^{-4}$ Pa betragen und war durch das Aufheizen des Substrats vor der Abscheidung auf $p=1 \cdot 10^{-2}$ Pa angestiegen. Untersuchungen mit einem Massenspektrometer haben ergeben, dass beim Heizen des Substrats zum überwiegenden Teil Wasser- und Schwefelgruppen von den Kammerwänden und dem Substrathalter desorbieren und somit den Druckanstieg in der Prozesskammer bei hohen Temperaturen erklären.

5.1.3 Charakterisierung der Sputterquelle

Die Sputterausbeute und folglich die Abscheiderate werden beim reaktiven Magnetronspütern durch die Entladungsspannung U_e bestimmt. Beim Magnetronspütern entspricht die Entladungsspannung E_e der Differenz (U_p-U_t). Die Energie der sputternden Ionen, hier als Primärenergie bezeichnet, lässt sich für einfach geladene Ionen über das Produkt $e \cdot U_e$ abschätzen. Die Primärenergie bestimmt die Anzahl der gesputterten Targetatome sowie die Energie und Verteilung von reflektierten Neutralgasatomen.

Die Abbildung 5.2 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik der Sputterquelle beim reaktiven Spütern vom Wolframtarget in einer Gasmischung aus H_2S und Argon für DC- und HF-Entladungen (13,56 MHz bzw. 27,12 MHz). Die I-U-Kennlinien wurden für drei Plasmaanregungen bei Raumtemperatur gemessen und jeweils der Totalgasdruck (0,5 bis 9,0 Pa) und die Sputterleistung (50 bis 200 W) variiert. Das

Substrate	Anbieter	Eigenschaften	Verunreinigungen
Quarzglas 22×22 mm ² 10×10 mm ²	Schröder Spezialglas	Corning 7940 99,9% SiO ₂ Dicke: 1 mm	0,08-0,1%OH, andere ≤1ppm
Silizium 22×22 mm ²	Silicon Sensor	p-Si(100), SiO ₂ (100 nm) thermisch oxidiert Dicke: 375 μm	
Glas- kohlenstoff 10×10 mm ²	HTW GmbH (Thierhaupten)	Sigradur [®] G >99,9% C Dicke: 1 mm	10-20 ppm Si 10-20 ppm Ca ≤10 ppm Al
Gase	Anbieter	Eigenschaften	Verunreinigungen
Argon	Messer Group GmbH (Hasylab)	99,99%	≤10 ppm H ₂ O ≤5 ppm O ₂ ≤0,2 ppm CO ₂
	Messer Group GmbH (Sputterlabor)	99,9999%	
H ₂ S	Scottgas (Hasylab)	99,5%	<3500 ppm COS ≤300 ppm THC ≤10 ppm CO ₂ ≤500 ppm N ₂ ≤100 ppm O ₂ ≤10 ppm CS ₂
	Messer Group GmbH (Sputterlabor)	>99,99%	≤20 ppm CO ₂ ≤10 ppm H ₂ ≤10 ppm N ₂ ≤50 ppm Ar+O ₂ ≤1 ppm KW
Neon	AGA Edelgas GmbH	99,998	
Xenon	Messer Group GmbH	99,998	
Targets	Anbieter	Eigenschaften	Verunreinigungen
Wolfram ∅ 51,8 mm	Freiberger NichtEisen- metalle	99,96% Dicke: 5 mm	
Molybdän ∅ 51,8 mm ∅ 103,6 mm	FNE	99,95% Dicke: 5 mm Dicke: 5 mm	

Tabelle 5.2: Eigenschaften der verwendeten Substrate, Gase und Targets hinsichtlich nomineller Reinheit, der vom Anbieter angegebenen Verunreinigungen, sowie der Abmessungen der Substrate und Targets.

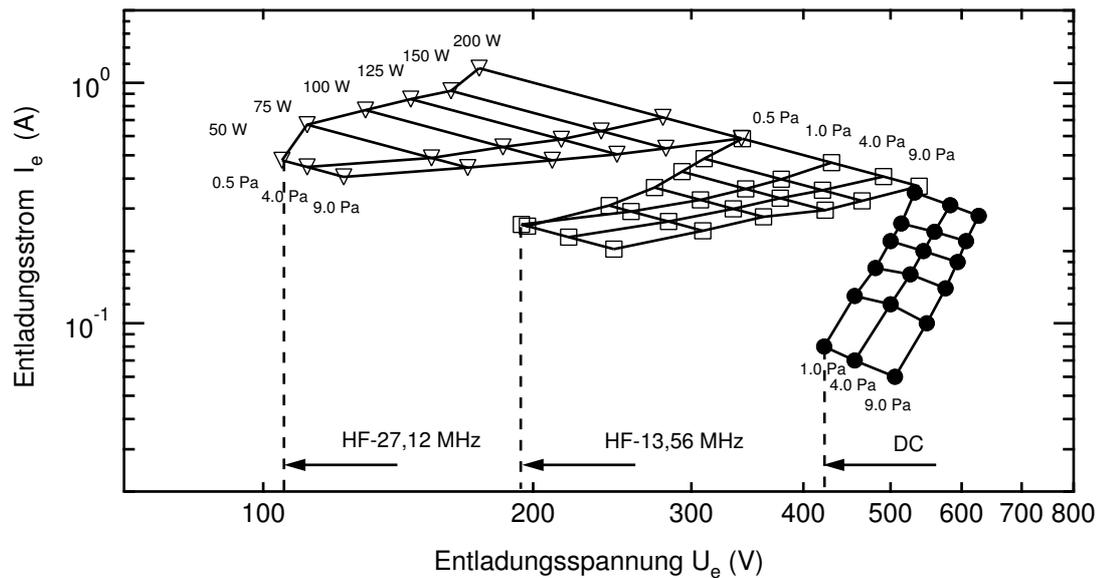


Abbildung 5.2: Strom-Spannungs-Kennlinien beim reaktiven Sputtern vom Wolframtarget in einer Gasmischung aus H_2S und Argon für DC- und HF-Entladungen (13,56 MHz bzw. 27,12 MHz) bei Raumtemperatur. Verhältnis der Gasflüsse: $(\frac{H_2S}{(H_2S+Ar)})=75\%$, Variation des Totalgasdrucks: 0,5 bis 9,0 Pa und Variation der Sputterleistung: 50 bis 200 W. Nach Gleichung 3.4 wird der Exponent n bei einem Druck von 4 Pa für die DC-Entladung zu $n=7,2$, für die HF-Entladungen 13,56 MHz $n=2$ und 27,12 MHz $n=1,2$ berechnet.

Verhältnis der Gasflüsse $H_2S/(H_2S+Ar)$ wurde bei den Druck- und Leistungsvariationen auf 75% eingestellt. Die I-U-Kennlinien bei den Leistungsvariationen können durch die Gleichung 3.4 beschrieben werden. Der Exponent n ist ein Maß für den räumlichen Einschluss der Elektronen vor dem Target. Für die DC-Entladung bei 4 Pa wurde ein Exponent $n=7,2$ ermittelt. Bei den HF-Entladungen ($p=4$ Pa) ist der Exponent geringer als bei der DC-Entladung, für HF-13,56 MHz ist $n=1,2$ und für HF 27,12 MHz $n=2$. Der räumliche Einschluss der Elektronen ist bei der DC-Entladung am stärksten.

Aus Abbildung 5.2 geht hervor, dass die Entladungsspannung U_e bei DC-Anregung des Plasmas nur in einem engen Bereich durch die Prozessparameter variiert werden kann. Bei der DC-Entladung (50 W) hat sich bei $p=9,0$ Pa die Entladungsspannung von $U_e=420$ V eingestellt. Bei gleicher Sputterleistung (50 W) stellte sich bei der Plasmaanregung mit HF-27,12 MHz die Entladungsspannung von 110 V ein. In Kapitel 2.4 hat die TRIM-Simulation für das physikalische Sputtern vom Wolframtarget ergeben, dass mit höherer Primärionenenergie die Energie der gesputterten Wolfram-Atome \bar{E}_{sp} und die Energie der reflektierten Argon-Ionen \bar{E}_n zunehmen. Nach Abbildung 2.7 wird für die DC-Entladung ($E_i=420$ eV) für die gesputterten Wolfram-Atome $\bar{E}_{sp}=30$ eV und für ($E_i=100$ eV) bei der HF-Entladung (27,12 MHz) $\bar{E}_{sp}=15$ eV abgeschätzt.

Aus den Ergebnissen der TRIM-Simulation in Abbildung 2.8 kann für die Energie der reflektierten Neutralgasatome bei der DC-Entladung ($E_i=420$ eV) $\bar{E}_n=100$ eV und bei der HF-Entladungsfrequenz 27,12 MHz ($E_i=100$ eV) $\bar{E}_n=25$ eV abgeschätzt werden.

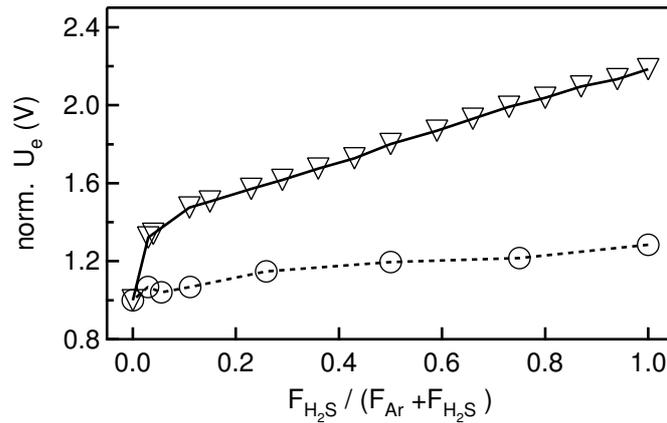


Abbildung 5.3: Vergleich der normierten Entladungsspannungen $\frac{U_e}{U_e(100\%Ar)}$ von einer DC- und HF-Entladung (27,12 MHz) bei der Variation des H_2S -Anteils. Totalgasdruck $p=4$ Pa, Sputterleistung ∇ 50 W (DC) und \odot 100 W (HF).

In Abbildung 5.3 sind die normierten Entladungsspannungen U_e in einer DC- und HF-Entladung (27,12 MHz) bei einer Sputterleistung von 100 W (HF) und 50 W (DC) als Funktion des H_2S -Anteils dargestellt. Die Messung wurde bei eingeschaltetem Substratheizer ($T_H=700^\circ$ C) durchgeführt. Die Entladungsspannung wurde auf den Wert von U_e bei 100% Argon normiert. Der Totalgasdruck wurde auf $p=4,0$ Pa eingestellt. Bei der DC-Entladung wird das Plasma durch die Emission von Sekundärelektronen aus dem Targetmaterial aufrecht erhalten. Schon bei geringen H_2S -Anteilen ($< 0,03\%$) wird ein sprunghafter Anstieg der Entladungsspannung gegenüber dem Sputtern in reinem Argon infolge der Bildung einer sulfidischen Schicht auf der Targetoberfläche beobachtet. Mit zunehmendem H_2S -Anteil in der Sputtergasatmosphäre steigt die Entladungsspannung bei der DC-Entladung an. Das ist offensichtlich auf die geringe Sekundärelektronenausbeute beim Beschuss mit S^+ - (und H^+)-Ionen zurückzuführen.

Die HF-Entladung zeigt ein anderes Verhalten. Die Entladungsspannung steigt nur leicht mit zunehmendem H_2S -Anteil an und U_e ist generell kleiner als bei der DC-Entladung. Beim Sputtern in einer Gasmischung $H_2S/(Ar+H_2S)=75\%$ ist das Wolframtarget mit einer sulfidischen Schicht belegt.

Die Variation der Prozessparameter wie Anregungsfrequenz, Totalgasdruck, Sputterleistung und H_2S -Anteil wirken sich auf die Höhe der Abscheiderate aus. Die Abscheideraten sind aus der Abscheidezeit und der Schichtdicke bestimmt worden. Die Schichtdicken wurden hierfür mit einem Profilometer Sloan DEKTAK 3030 von der Firma Veeco gemessen. In Abhängigkeit von der Abscheidezeit ist die Dicke von polykristallinen WS_x - und MoS_x -Schichten besonders durch eine Änderung der Morphologie infolge eines Texturumschlags von der (001)-zur (100)-Orientierung der Kristallite beeinflusst. Das Wachstum der Kristallite in (001)-Orientierung erfolgt gegenüber dem Wachstum in (100)-Orientierung um einen Faktor 6-10 schneller. Deshalb werden im weiteren nur dünne, kompakte Schichten untersucht, bei denen die (001)-Textur dominant ist.

In Abbildung 5.4 sind die Abscheideraten für die Variation der Prozessparameter Totalgasdruck (a) und Sputterleistung (b) beim reaktiven Magnetronsputtern von

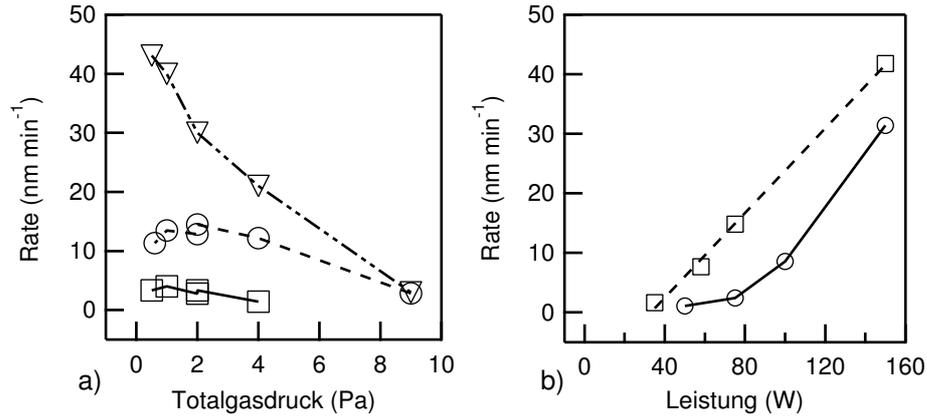


Abbildung 5.4: Abscheideraten beim reaktiven Magnetronspütern (HF 27,12 MHz) von WS_x -Schichten als Funktion des Totalgasdruckes und der Sputterleistung. a) Druckvariationen: bei der Sputterleistung ∇ 100 W ($T_s=100^\circ\text{C}$), \circ 100 W ($T_s=620^\circ\text{C}$) und \square 50 W ($T_s=620^\circ\text{C}$). b) Leistungsvariationen: \square $p=1$ Pa und \circ $p=4$ Pa Totalgasdruck. Bei 1 Pa steigt die Abscheiderate linear mit der Sputterleistung. Die lineare Anpassung ergibt, dass beim Druck von 1 Pa unterhalb der Sputterleistung von ca. 35 W keine Schichtabscheidung erfolgt. Abscheideparameter: $\frac{H_2S}{H_2S+Ar}=75\%$, $T_s=620^\circ\text{C}$ und $U_F=17$ V.

WS_2 dargestellt. Mit zunehmenden Totalgasdruck nimmt die Streuung von gesputterten Wolframatom an den Gasatomen zu, so dass eine Abnahme der Abscheideraten beobachtet wird.

Die Abbildung 5.4 b zeigt die Variation der Sputterleistung für die Totalgasdrücke 1 Pa und 4 Pa. Generell steigt die Abscheiderate in Sputterprozessen linear mit der Sputterleistung. Jedoch wird auch hier deutlich, dass die Abscheideraten bei geringen Sputterleistungen durch die Streuung der gesputterten Wolframatom an den Gasatomen kleiner werden. Die lineare Anpassung der Abscheiderate beim Totalgasdruck von 1 Pa in Abhängigkeit von der Sputterleistung ergibt, dass unterhalb von ca. 35 W keine Schichtabscheidung mehr erfolgt. Eine weitere Verminderung der Sputterleistung ist somit nur möglich, wenn der Totalgasdruck reduziert wird.

In der Abbildung 5.5 sind die Abscheideraten R beim reaktiven Magnetronspütern (HF 27,12 MHz) von WS_x -Schichten als Funktion der Entladungsspannung U_e für die Variation der Prozessparameter Sputterleistung, Anregungsfrequenz und Totalgasdruck aufgetragen. Die Abscheideraten werden mit abnehmender Entladungsspannung geringer, weil die Primärionenenergie der sputternden Argonionen kleiner wird. Die Abscheiderate ist proportional zur Sputterausbeute $Y(U_e)$ und zur Ionenstromdichte beziehungsweise dem Entladungsstrom I_e ,

$$R = b \cdot Y(U_e) \cdot I_e. \quad (5.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor b beinhaltet die Raumwinkelverteilung der gesputterten Atome, den Umrechnungsfaktor für die Flussdichte der gesputterten Atome in die Abscheiderate, die Umrechnung des elektrischen Stroms in den Ionenstrom und nicht-energieabhängige Faktoren der Sputterausbeute [70]. Die Sputterausbeute $Y(U_e)$ lässt sich durch Gleichung 3.5 beschrieben. Hierin kann die kinetische Energie der Primärionen E_0 für einfach geladene Ionen durch $e \cdot U_e$ ausgedrückt werden. Der

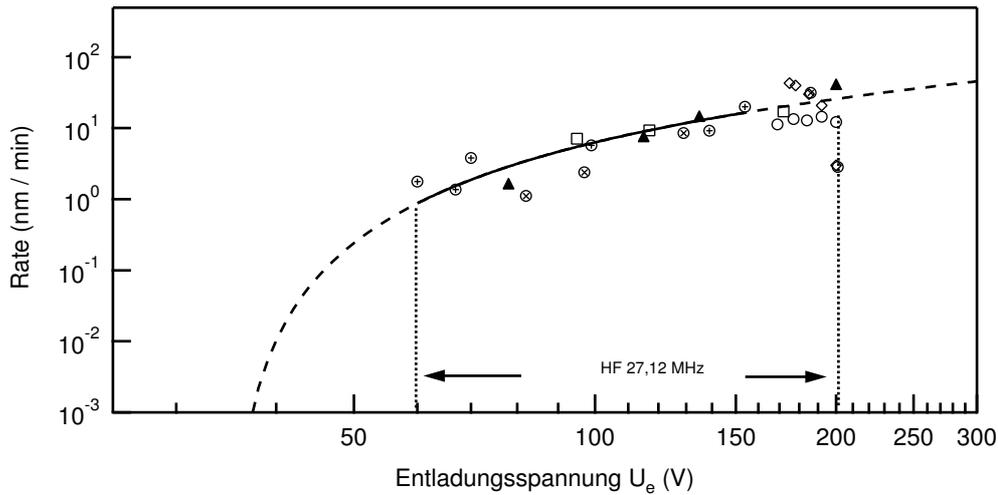


Abbildung 5.5: Abscheideraten R beim reaktiven Magnetronspütern (HF 27,12 MHz) von WS_x -Schichten als Funktion der Entladungsspannung U_e für die Variation der Prozessparameter Sputterleistung, Anregungsfrequenz und Totalgasdruck. Die Funktion $R=f(U_e)$ nach Gleichung 5.3 ist als durchgezogene Linie im Bereich der experimentellen Werte eingezeichnet. Die gestrichelte Linie gibt die Modellierung der Abscheiderate bis zur Sputterschwelle $E_s=e \cdot U_s=34.8$ eV mit den Parameter $b \cdot k=17.7$ wieder. Leistungsvariationen: \odot $p=0,6$ Pa ($T_s=450^\circ$ C), \blacktriangle $p=1$ Pa ($T_s=620^\circ$ C), \otimes $p=4$ Pa ($T_s=620^\circ$ C). Druckvariationen: \circ 100 W $T_s=620^\circ$ C, \diamond 100 W (Raumtemperatur). Variation der Anregungsfrequenz \square (50 W, $p=2$ Pa, $T_s=450^\circ$ C).

Entladungsstrom I_e kann beim HF-Magnetronspütern in erster Näherung aus der kapazitiv eingekoppelten Leistung und der sich einstellenden DC-Bias am Target berechnet werden. Mit Gleichung 3.4 lässt sich aus den U-I-Kennlinien in Abbildung 5.2 für den Entladungsstrom eine Funktion

$$I_e = a + A \cdot U_e^n \quad (5.2)$$

bestimmen. Das Einsetzen der Gleichungen 3.5 und 5.2 in Gleichung 5.1 ergibt:

$$R = b \cdot k \cdot \left(1 - \left(\frac{E_s}{e \cdot U_e}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \cdot \left(1 - \frac{E_s}{e \cdot U_e}\right)^2 \cdot (a + A \cdot U_e^n). \quad (5.3)$$

Der Faktor k beinhaltet den Ausbeutefaktor Q und das nukleare Bremsvermögen $S_n(E_0)$. Mit Gleichung 5.3 kann die Sputterschwelle für Wolfram aus den Abscheideraten und den Entladungsspannungen U_e abgeschätzt werden. Die durchgezogene Linie in Abbildung 5.1 beschreibt die Funktion $R=f(U_e)$ von den experimentell ermittelten Abscheideraten mit den Parametern $b \cdot k=17.7$, $a=0,39$, $A=4.46 \cdot 10^{-6}$, $n=1,98$ und $E_s=34.8$ eV. Der Wert E_s stimmt mit den in Tabelle 3.1 aufgeführten Literaturwerten für die Sputterschwelle von Wolfram überein. Die gestrichelte Linie gibt die Modellierung $R=f(U_e)$ für den gesamten Bereich U_e wieder. Die Gleichung 5.3 beschreibt die Abscheideraten nur bei niedrigen Drücken und für hohe Sputterleistungen. Die Streuung von gesputterten Atomen an den Gasatomen wird bei der Beschreibung der Abscheiderate nach Gleichung 5.3 nicht berücksichtigt.

5.1.4 Prozessablauf

Die Sputteranlage wird über eine Rechner-Prozess-Steuerung betrieben. Die Ist- und Sollwerte der Prozessparameter können im Sekundentakt protokolliert werden. Bei geschlossener Substratblende wurde vor dem Beschichtungsprozess die Oberfläche des Targets in einem Vorsputterprozess mit den Prozessparametern Totalgasdruck, Substrattemperatur und Sputterleistung durchgeführt. Hierbei wurde die Entladungsspannung U_e als eine Kenngröße für den Targetzustand benutzt, um reproduzierbare Abscheidebedingungen einstellen zu können.

Die Beschichtung wurde bei gezündetem Plasma durch das Öffnen der Substratblende gestartet und durch das Schließen der Substratblende beendet. Um eine Sauerstoffaufnahme der Proben zu verhindern, wurde die Schleusenkammer mit Stickstoff belüftet. Systematische experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme von Sauerstoff in gesputterten WS_2 -Schichten sind im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

Jedoch konnten die Sauerstoffgehalte in den Proben mit den Vakuumbedingungen in der Prozesskammer und der Temperatur der Proben beim Ausschleusen aus dem Vakuumrezipienten in Verbindung gebracht werden. Erhöhte Sauerstoffgehalte werden in den WS_x -Schichten gemessen, wenn:

(i) die Proben bei hohen Temperaturen an Luftatmosphäre abkühlten und (ii) die Proben bei hohen Leckraten in der Prozesskammer hergestellt worden sind.

Leckrate (Pa l s ⁻¹)	T _s (K)	Substrat	W (at.%)	S (at.%)	O (at.%)	H (at.%)	N (at.%)	Atmosphäre
1·10 ⁻²	600	Si+SiO ₂	30,2	56,0	7,7	4,6	0,4	Luft
6·10 ⁻⁴	600	Sigradur	34,3	59,8	2,8	1,6	1,4	Luft
6·10 ⁻⁴	300	Sigradur	35,1	61,7	0,8	1,5	0,7	H ₂ S/Ar
6·10 ⁻⁴	300	Sigradur	34,5	61,9	0,6	1,5	1,0	Vakuum

Tabelle 5.3: Chemische Zusammensetzung von gesputterten WS_x -Schichten in Abhängigkeit von der Leckrate in der Prozesskammer sowie von der Proben temperatur T_s und Gas-Atmosphäre beim Ausschleusen aus dem Vakuumrezipienten. Die chemische Zusammensetzung wurde mit ERDA (**E**lastic **R**ecoil **D**etection **A**nalysis (siehe Abschnitt 5.6) gemessen.

Die Tabelle 5.3 stellt die mit ERDA gemessene chemische Zusammensetzung von gesputterten WS_x -Schichten in Abhängigkeit von der Leckrate in der Prozesskammer sowie von der Proben temperatur T_s und der Gas-Atmosphäre beim Ausschleusen aus dem Vakuumrezipienten zusammen.

Thermodynamische Rechnungen mit dem Programm Chemsage (ESM Software) haben ergeben, dass WS_2 bei Überschuss an H_2S -Gas nicht durch Sauerstoff oxidiert werden kann. Bei Abwesenheit von H_2S -Gas wirkt jedoch Sauerstoff schon bei Temperaturen von weniger als 400 K oxidierend.

Die Abbildung 5.6 zeigt das Ergebnis einer thermodynamischen Berechnung für den Einfluss von Sauerstoff auf WS_2 bei $T=600$ K. Die Gleichgewichtsanteile für die verschiedenen Spezies sind logarithmisch über den Sauerstoffanteil aufgetragen. Mit steigendem Sauerstoffanteil nimmt der WS_2 -Anteil ab. Unter dem Einfluss des Sauerstoffs wird WS_2 oxidiert und als Reaktionsprodukte entstehen Wolframoxid WO_3

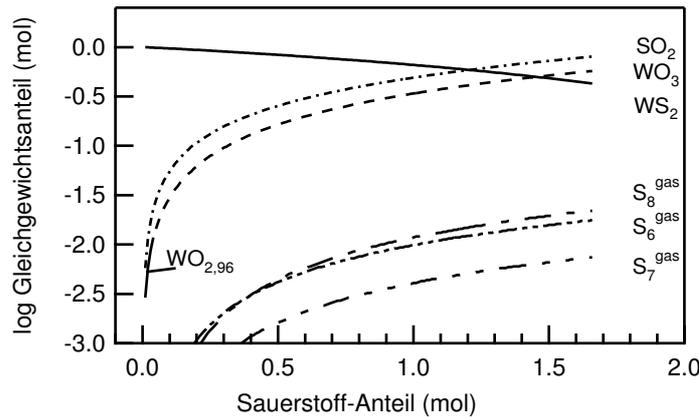


Abbildung 5.6: Thermodynamische Berechnung für die Reaktion von WS_2 mit Sauerstoff bei $T=600$ K. Die berechneten Gleichgewichtsanteile in (mol) der sich bildenden Spezies sind logarithmisch über dem Sauerstoffanteil in (mol) aufgetragen. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird WS_2 unter der Bildung von SO_2 zu Wolframoxid reduziert.

und SO_2 . Bei der Herstellung von Proben für optische und elektrische Untersuchungen erfolgte das Abkühlen der WS_x -Schichten bis auf Temperaturen von ungefähr 310 K in der Prozesskammer unter Vakuumbedingungen (Leckrate $6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa l s}^{-1}$). Nach dem Ausschleusen aus dem Vakuumrezipienten wurden die Proben bei Raumtemperatur an Luftatmosphäre gelagert.

5.2 *In situ*-Energiedispersive Röntgenbeugung

Die strukturellen Untersuchungen von polykristallinen WS_x -Schichten wurden mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) mit polychromatischer Synchrotronstrahlung durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde die Sputteranlage zum Strahlplatz F3 im HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungs Labor im DESY, Hamburg) transportiert. Der experimentelle Aufbau für die *in situ*-EDXRD-Methode ist von ELLMER und Mitarbeitern zur strukturellen Untersuchung von ZnO und ITO [96] und von WEISS [49, 18] für die Untersuchungen des Wachstums von MoS_x - und WS_x -Schichten verwendet worden.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der winkeldispersiven Röntgenbeugung (WDXRD) besteht darin, dass durch die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung das Wachstum der Schichten zeitaufgelöst bei einem festen Beugungswinkel (Θ ca. 5°) untersucht werden kann. Außerdem enthalten die Spektren neben den Informationen zur Kristallstruktur auch die Fluoreszenzlinien des untersuchten Materials. Die Intensität der Fluoreszenzlinien ist proportional zur abgeschiedenen Materialmenge. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass zusätzliche Signale vom Detektor, die Beugungsinformationen überlagern können. Außerdem ist das Auflösungsvermögen bei EDXRD gegenüber WDXRD im reziproken Gitter geringer [96].

5.2.1 Experimenteller Aufbau

Die Abbildung 5.7 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung für die *in situ*-EDXRD-Experimente am Synchrotronstrahlplatz F3 im HASYLAB in einem Schnitt in der x-y-Ebene. Die polychromatische Synchrotronstrahlung wird durch magnetische Ablenkung von Elektronen aus dem Speicherring DORIS erzeugt und über das Strahlrohr zum Experiment geführt.

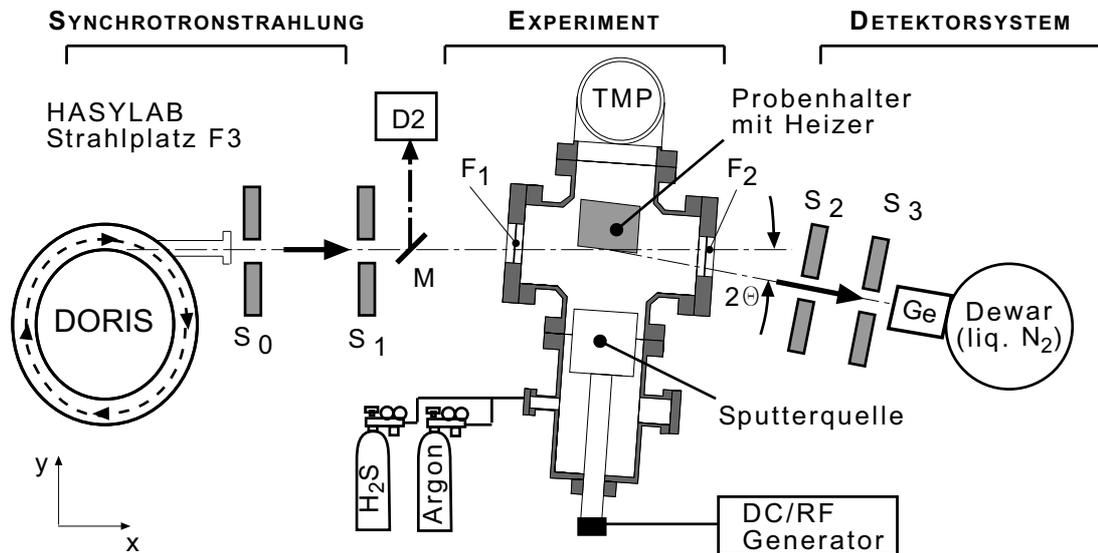


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung in der x-y-Ebene für die *in situ*-EDXRD-Untersuchungen von WS_2 -Schichten während des Magnetronsputterns. S_0 , S_1 , S_3 und S_4 sind Kollimatorblenden zur Einstellung der Primärstrahlabmessung und des Detektorsichtbereichs. F_1 und F_2 bezeichnen die Ein- und Austrittsfenster in der Prozesskammer für den Synchrotronstrahl (Kapton-Folie). Das Referenzsignal zur Normierung aufeinander folgender Beugungsspektren wird mit der Silizium-Fotodiode D_2 an der Streufolie M im Synchrotronstrahl gemessen.

Der Synchrotronstrahl wird über die Kollimatorblenden S_0 und S_1 durch das Fenster F_1 aus Kapton-Folie auf die Probe in die Sputteranlage geführt. Die Beugungssignale und die Röntgenfluoreszenz werden unter einem festen Beugungswinkel θ in der x-y-Ebene durch das Fenster F_2 mit einem hoch-reinem Germanium-Detektor-System in einem Energiebereich von ca. 6 bis 60 keV analysiert. Der Öffnungswinkel des Detektorsystems wird durch die Kollimatorblenden S_2 und S_3 definiert.

Die gesamte Sputteranlage einschließlich der Turbopumpen (TMP) zur Vakuumerzeugung und der Sputterquelle ist auf einem Goniometer montiert, so dass die Probenposition relativ zum Synchrotronstrahl (Strahlabmessung: $50\text{-}200\mu\text{m}$) eingestellt werden kann. Die Fotodiode D_2 detektiert über eine Streufolie M ein Referenzsignal aus dem Synchrotronstrahl, mit dem nacheinander gemessene Beugungsspektren auf die gleiche Röntgendosis normiert werden.

Vor dem Beginn der *in situ*-Beugungsexperimente müssen die Auswertungs elektronik sowie die Detektor- und Probenposition und die Intensitätsnormierung eingestellt werden. Außerdem ist eine Energiekalibrierung des Detektors vorzunehmen und der exakte Beugungswinkel zu bestimmen [96, 27].

5.2.2 Auswertung der *in situ*-EDXRD-Spektren

Die Abbildung 5.8 zeigt zeitlich aufeinander folgende Beugungsspektren vom Wachstum einer gesputterten WS_x -Schicht mit (001)-Textur auf oxidiertem Silizium. Das

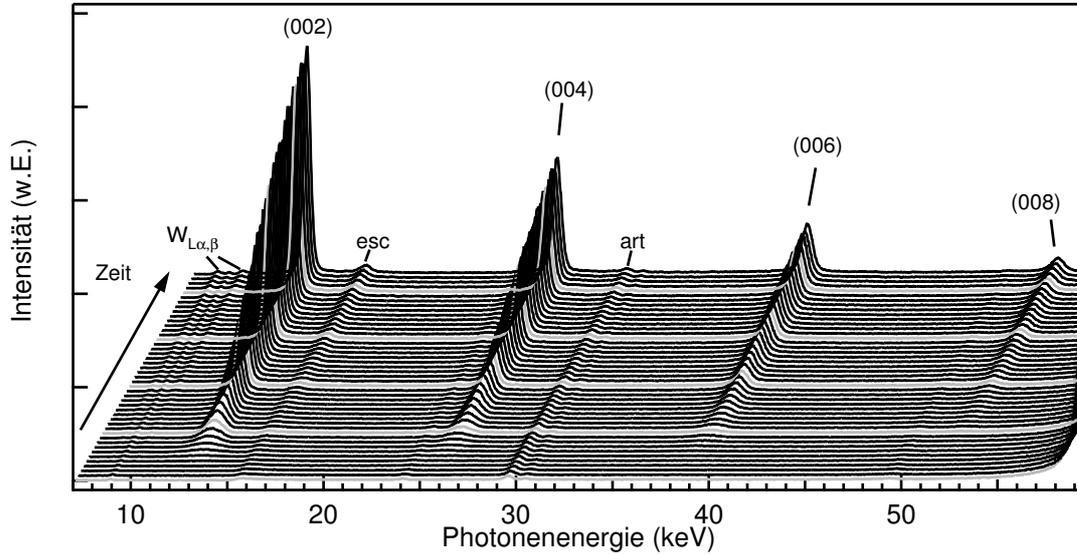


Abbildung 5.8: Zeitlich aufeinander folgende *in situ*-Beugungsspektren einer gesputterten WS_x -Schicht mit (001)-Textur. Die Spektren enthalten Informationen über die abgechiedene Materialmenge in den Fluoreszenzlinien $W_{L\alpha,L\beta}$ sowie die Informationen über die Kristallstruktur in den Beugungssignalen (002), (004), (006) und (008) für Wolframsulfid. Das Signal bei der Energie 29.5 keV ist ein Artefakt infolge eines Störsignals in der Auswertungselektronik. Bei der Energie 16.1 keV liegt das Escape-Signal (esc) des (004)-Beugungssignals.

erste Spektrum charakterisiert das unbeschichtete Si-Substrat. Nach dem Beginn der Beschichtung erscheinen die Röntgenfluoreszenzlinien $W_{L\alpha,L\beta}$ und die Beugungssignale nehmen mit der Beschichtungszeit an Intensität zu. Das Signal bei der Energie 29,5 keV ist ein Artefakt infolge eines Störsignals in der Auswertungselektronik. Bei der Energie von 16.1 eV liegt das Escape-Signal¹(esc) des (004)-Beugungspeaks von WS_2 .

Für die energiedipersive Röntgenbeugung hat die Bragg'sche Gleichung die Form:

$$E = \frac{h \cdot c \cdot 10^3}{2 \cdot 1,60219 \cdot 10^{-19} J \cdot d_{hkl} \cdot 10^{-9} m \cdot \sin \theta} = \frac{0,6199}{d_{hkl} \cdot \sin \theta} \quad (keV) \quad . \quad (5.4)$$

Die Photonenergie E (keV) in Gleichung 5.4 wird mittels dem Beugungswinkel θ ($^\circ$), dem Netzebenenabstand d_{hkl} in (nm), der Lichtgeschwindigkeit c ($m s^{-1}$) und der Planck-Konstante h (J s) berechnet.

¹Escape-Signale (esc) entstehen zusätzlich bei intensiven Mess-Signalen E_0 aufgrund von Fluoreszenzanregung im Germanium-Detektor. Die energetische Lage der esc-Peaks ist um 9.9 keV niedriger als E_0 ($E_{esc}=E_0-E_{GeK}$).

Die energetische Position, die Breite und die Intensität der charakteristischen Beugungssignale in den Spektren von polykristallinen Schichten enthalten die Informationen über die Phasenzusammensetzung, Gitterdehnung, Orientierung und die Kristallitgröße. Hierfür wird die integrale Intensität eines Beugungssignals A_{hkl} und dessen Halbwertsbreite δE_{hkl} aus der Anpassung mit einer Gaußfunktion bestimmt. Die DEBYE-SCHERRER-Formel für die Korngröße d_g entspricht bei den EDXRD-Spektren [97],

$$d_g = \frac{K \cdot d \cdot E}{\delta E_{d_g}} = \frac{0,6199K}{\delta E_{d_g} \sin \Theta} \quad , \quad (5.5)$$

mit $K=0,9$ für die SCHERRER-Konstante [96] und δE_{d_g} ist die um die Detektorauflösung δE_{det} korrigierte Breite der Beugungssignale. Für gaußförmige Beugungssignale gilt die Beziehung,

$$\delta E_d d_g = \sqrt{\delta E^2 - \delta E_{det}^2} \quad , \quad (5.6)$$

wobei δE die Breite der gemessenen Beugungssignale ist. Beim Vergleichen der energetischen Lagen der gemessenen Beugungssignale mit denen eines Pulverstandards aus der JCPDS-Datei ergibt die Energiedifferenz ΔE die Beziehung,

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta E}{E} \quad . \quad (5.7)$$

Hier bezeichnet der Ausdruck auf der linken Seite $\frac{\Delta d}{d}$ die Variation des Gitterparameters. Dieser Parameter führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Beugungssignale. Die gesamte energetische Verbreiterung der Beugungssignale infolge der Detektorauflösung δE_{det} , Korngröße δE_{d_g} und Variation des Gitterparameters $\delta E_{\frac{\Delta c}{c}}$ wird nach GERWARD und Mitarbeitern [97] zusammengefasst zu:

$$\delta E^2 = \delta E_{det}^2 + \delta E_{d_g}^2 + \delta E_{\frac{\Delta c}{c}}^2 \quad . \quad (5.8)$$

In der verwendeten Geometrie wird die Synchrotronstrahlung symmetrisch zu der Netzebenennormalen der wachsenden Schicht gebeugt. An polykristallinen WS_x -Schichten lässt sich aus den experimentell bestimmten (002ℓ) -Beugungssignalen, mit $\ell=1$ bis 4, die Korngröße d_{d_g} (nm) und die Variation des Gitterparameters $\frac{\Delta c}{c}$ (%) in Richtung der c -Achse nach Gleichung 5.9 berechnen:

$$(\delta E_{(002\ell)}^2 - \delta E_{det}^2) = \left(\frac{0,6199 \cdot K}{d_g \sin \Theta} \right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c} 2E_{(002\ell)} \right)^2 \quad . \quad (5.9)$$

Die Phasenzusammensetzung der hergestellten Schichten wurde qualitativ durch Vergleichen von gemessenen Spektren mit den Referenzdaten für 2H- WS_2 und 2H- MoS_2 -Pulverstandards aus der JCPDS-Datei untersucht. Aus der Abweichung der energetischen Position des gemessenen (002) -Beugungssignals $E_{(002)}$ relativ zur energetischen (002) -Position aus den 2H- WS_2 -Referenzdaten $E_{(002)}^{ref}$ lässt sich die Gitterdehnung,

$$\varepsilon = \frac{\left(E_{(002)}^{ref} - E_{(002)} \right)}{E_{(002)}} \cdot 100, \quad (5.10)$$

berechnen. Die energetische Lage der Beugungssignale verschiebt sich mit zunehmendem Netzebenenabstand in Richtung kleinerer Energien.

5.2.3 Atomflächendichte

WEISS [49, 98] hat die integrale Intensität des Wolfram-Fluoreszenzsignals $A_{W_{L\alpha}}$ bei der Auswertung der *in situ*-EDXRD-Experimente verwendet, um die Abscheiderate bei unterschiedlichen Abscheidebedingungen normieren zu können. Hierfür werden die Abscheidezeiten über $A_{W_{L\alpha}}$ in eine Atomflächendichte D_w für Wolfram umgerechnet. Die integrale Intensität des Fluoreszenzsignals einer WS_x -Schicht ist gegeben durch:

$$A_{W_{L\alpha}} = \frac{c_W \cdot K_e}{\mu_m} \left(1 - \exp \left(-\frac{\mu_m \cdot \rho \cdot d}{\sin \Theta_0} \right) \right) . \quad (5.11)$$

Hierin ist die Konzentration c_W des Wolframs in der Schicht, K_e fasst alle Konstanten für die energieabhängige Fluoreszenzwahrscheinlichkeit zusammen, ρ ist die Dichte, d ist die Schichtdicke, μ_m ist der energieabhängige Massenabsorptionskoeffizient für die WS_x -Schicht und Θ_0 ist der Winkel, unter dem die Fluoreszenzstrahlung gemessen wird. Für die Bedingung,

$$\frac{d}{\sin \Theta_0} \ll \mu_E \cdot d , \quad (5.12)$$

ergibt sich aus Gleichung 5.11 eine lineare Beziehung zwischen der integralen Fluoreszenzintensität und der Schichtdicke

$$A_{W_{L\alpha}} = \frac{c_W \cdot K_e \cdot \rho \cdot d}{\sin \Theta_0} . \quad (5.13)$$

Bei der EDXRD-Methode ist der Winkel Θ_0 konstant. Die Masse der W-Atome pro Flächeneinheit (g cm^{-2}) wird durch $c_W \cdot K_e \cdot \rho \cdot d$ beschrieben. Die integrale Fluoreszenzintensität $A_{W_{L\alpha}}$ ist in erster Näherung proportional der Atomflächendichte D_w für Wolfram:

$$A_{W_{L\alpha}} \sim D_w . \quad (5.14)$$

Die Atomflächendichte für Wolfram D_w wurde für gesputterte WS_x -Schichten aus den Ergebnissen der ERD-Analyse bestimmt. In der Abbildung 5.16 a sind die Werte D_W und $W_{L\alpha}$ für gesputterte WS_x -Schichten gegeneinander aufgetragen worden. Die Werte für $A_{W_{L\alpha}}$ wurden hierfür auf eine Referenzsignalfläche von $1,5 \cdot 10^5$ normiert. Aus der linearen Beziehung

$$D_w = C \cdot A_{W_{L\alpha}} \quad (5.15)$$

lässt sich der Proportionalitätsfaktor $C = 1,51 \cdot 10^{17}$ Atome cm^{-2} bestimmen.

In Abbildung 5.16 b sind die integralen Fluoreszenzsignale $A_{W_{L\alpha}}$ von WS_x -Schichten als Funktion der Abscheidezeit t (s) dargestellt. Diese Schichten wurden mittels Magnetronsputters bei verschiedenen Anregungsfrequenzen (siehe Abschnitt 6.1.1) hergestellt.

Aus der linearen Beziehung zwischen $A_{W_{L\alpha}}$ und der Abscheidezeit wurde eine Massenrate für Wolfram R_{mW} ermittelt. Für dicke WS_x -Schichten ist die lineare Beziehung zwischen $A_{W_{L\alpha}}$ und der Abscheidezeit nicht mehr gegeben, weil die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung mit zunehmender Dicke durch die Absorption an den Wolframatomern geschwächt wird [49]. In der Abbildung 5.14 b wird dieser Effekt für die Schichtabscheidung mit einer hohen Abscheiderate (\diamond -Symbole) sehr deutlich beobachtet. Die Umrechnung der Abscheidezeit in eine Atomflächendichte

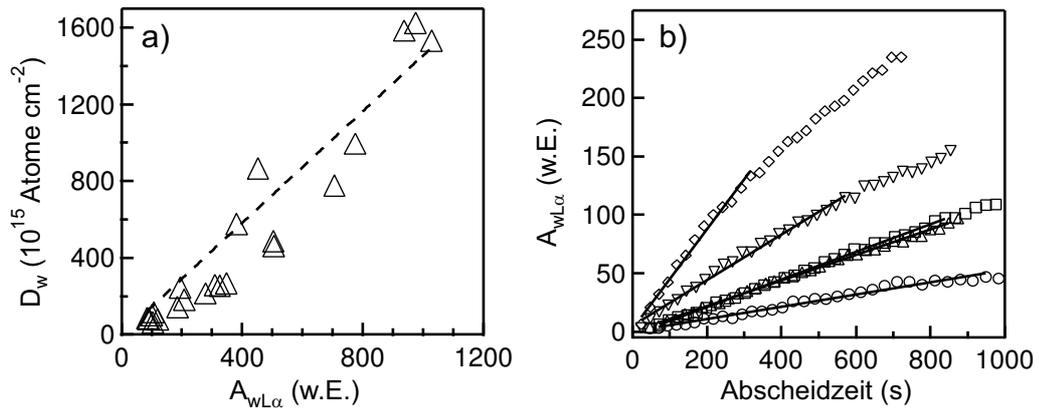


Abbildung 5.9: a) Lineare Beziehung zwischen der Atomflächendichte D_w für Wolfram und der integralen Intensität des Fluoreszenzsignals $A_{W_{L\alpha}}$ von gesputterten WS_x -Schichten. b) Bestimmung der Massenraten Rm_w für Wolfram aus der zeitaufgelösten Messung von $A_{W_{L\alpha}}$ mit der EDXD-Methode während des Sputterns von WS_x -Schichten. Bei hohen Schichtdicken wird das Fluoreszenzsignal durch die Absorption von Röntgenstrahlung in der WS_x -Schicht geschwächt, so dass $A_{W_{L\alpha}}$ schwächer als proportional zur Zeit ansteigt. Dieser Effekt ist beim Sputtern mit einer hohen Abscheiderate (\diamond -Symbole) deutlich zu erkennen.

[cm^{-2}] erfolgt mit der Massenrate für Wolfram Rm_W (s^{-1}), dem Proportionalitätsfaktor $C=1,51 \cdot 10^{17}$ Atome cm^{-2} und einem Normierungsfaktor $N=150$ über

$$D_w = 150 \cdot Rm_W \cdot C \cdot t \quad (10^{15} \text{ Atome } \text{cm}^{-2}) \quad . \quad (5.16)$$

5.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Ex situ-Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften von polykristallinen Schichtgittersulfiden wurden mit einem Pulverdiffraktometer von Bruker (AXS S8 Advanced) in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Für die Messungen wurde die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Linie ($\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha}}=1.5406 \text{ \AA}$) verwendet. Für Standarduntersuchungen wurden die Proben im Winkelbereich von $2\Theta=10\text{-}65^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,015^\circ$ gemessen. Die Datenerfassung und -auswertung bei den Röntgenuntersuchungen erfolgten mit der Software *DIFFRAC^{plus}* von der Firma Bruker AXS GmbH.

Ein Maß für die Orientierung der Kristallite in polykristallinen WS_x -Schichten ergibt die Messung von *Rocking*-Kurven mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Hierfür wird in der Winkelposition Θ_0 für das (002)-Beugungssignal die Substratnormale in der Beugungsebene in einem Winkelbereich bewegt und die Intensität aufgenommen. Größere Halbwertsbreiten der *Rocking*-Kurven belegen eine stärkere Abweichung der Kristallite von der perfekten (002)-Orientierung.

5.4 Optische Transmissions- und Reflexionsmessung

Für die optischen Untersuchungen werden glatte, kompakte sulfidische Schichten mit Schichtdicken bis ca. 70 nm auf Quarzglassubstrate (Dicke=1 mm) präpariert. Das gerichtete Transmissions- und Reflexionsvermögen wird mit einem Zweistrahl-Spektrophotometer (Cary 5 von VARIAN) im Bereich von $200 < \lambda < 3200$ nm durchgeführt.

Zur Klärung der Frage, inwieweit an den dünnen sulfidischen Schichten infolge von rauhen, porösen Oberflächen Anteile von Streulicht zu erwarten sind, wurde an Proben exemplarisch das integrale Transmissions- und Reflexionsvermögen mit einer Ulbrichtkugel im Wellenlängenbereich $200 < \lambda < 2500$ nm gemessen. Die Abbildung

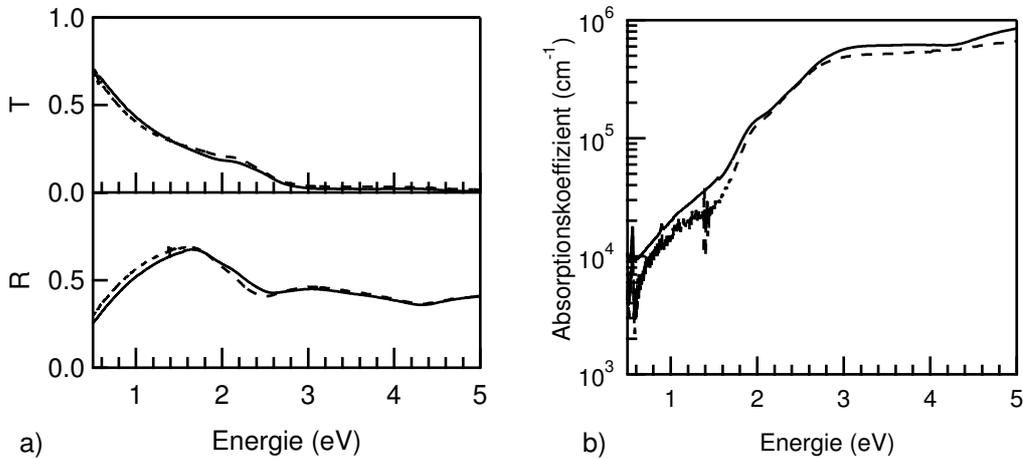


Abbildung 5.10: a) Vergleich des Transmissionsvermögens T und Reflexionsvermögens R und b) der daraus berechneten Absorptionskoeffizienten bei integraler (Ulbrichtkugel) (—) und gerichteter (durchgezogene Linie) optischer Messung an einer glatten WS_x -Schicht.

5.10 a zeigt den Vergleich von integraler (Ulbrichtkugel) und gerichteter Messung des optischen Transmissionsvermögens T und Reflexionsvermögens R an einer dünnen, glatten WS_x -Schicht. Beide Messverfahren führen in erster Näherung zu vergleichbaren spektralen Transmissions- und Reflexionswerten. Die Abweichung zwischen gerichteter und integraler Messung beträgt $< 5\%$, so dass im weiteren Streulichtanteile an glatten Schichten vernachlässigt werden. Im weiteren werden die optischen Absorptionskoeffizienten α von dünnen WS_x -Schichten aus gerichteter Transmission T und Reflexion R und der Schichtdicke d_s nach Gleichung 5.17 berechnet.

$$\alpha = \frac{1}{d_s} \ln \left(\frac{1 - R}{T} \right) \quad (5.17)$$

In der Abbildung 5.10 b sind die berechneten Absorptionskoeffizienten für die integrale und die gerichtete optische Messung gegenüber gestellt. Die logarithmische Darstellung von α zeigt, dass beide Messverfahren vergleichbare Ergebnisse für die spektrale Absorption ergeben.

5.5 Elektrische Messungen

5.5.1 Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ in polykristallinen Schichten liefert Aussagen über den elektrischen Stromtransport. Im Bereich der Eigenleitung ist die elektrische Leitfähigkeit σ durch die Summe der Beiträge von Elektronen der Konzentration n und Löchern der Konzentration p gegeben durch:

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} = (e \cdot n \cdot \mu_e + e \cdot p \cdot \mu_p) \quad , \quad (5.18)$$

wobei p und n die Ladungsträgerdichten von Löchern beziehungsweise Elektronen bezeichnen.

Der spezifische Widerstand ϱ wurde in der Vierpunkt-Anordnung nach van der Pauw [99] gemessen. Für die Messungen werden WS_x -Schichten auf quadratischen Quarzglassubstraten ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) hergestellt.

Zur Minimierung der Kontaktwiderstände erhielten die WS_x - und MoS_x -Schichten durch Elektronenstrahlverdampfen mit aufgelegten Masken eine Goldbeschichtung (Dreiecke mit 1 mm Kantenlänge) an den vier Ecken. Für die elektrische Kontaktierung der Proben werden auf die Goldkontakte Silberdrähte mit speziellem Silber-epoxidharz² geklebt.

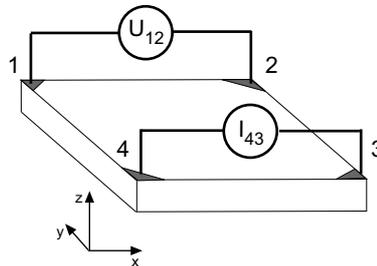


Abbildung 5.11: Messung des spezifischen Widerstands ϱ in der Vierpunkt-Anordnung nach van der Pauw. Die Ecken einer quadratischen Probe werden mit dreieckigen metallischen Kontaktflächen beschichtet und kontaktiert. Die Messung ist hier exemplarisch für das Kontaktpaar (1-2) dargestellt. Insgesamt werden die Spannungen an den Kontaktpaaren (1-2), (2-3), (3-4) und (4-1) gemessen. Im gegenüberliegenden Kontaktpaar wird zusätzlich noch die Richtung des Stroms ($+I$, $-I$) geändert.

Die Abbildung 5.11 zeigt die Vierpunkt-Anordnung zum Messen des Schichtwiderstands nach van der Pauw. Hier ist die Messung exemplarisch für das Kontaktpaar (1-2) dargestellt. Durch den gegenüberliegenden Kontakt 3-4 wird der Strom jeweils in beiden Richtungen I_{4-3} und I_{3-4} durch die Probe geleitet. Um eine Erwärmung der Probe infolge des Stromflusses zu verhindern, ist die maximale Spannung auf 3 V begrenzt. Die maximale Leistungsaufnahme der Probe ist dadurch kleiner als 1 mW.

Die Spannungsmessungen an den vier Kontaktpaaren (1-2, 2-3, 3-4 und 4-1) ergeben insgesamt 8 Messwerte mit der Bezeichnung U_1 bis U_8 (siehe Tabelle 5.4). Aus den

²Printlas Europa, Epoxy H417, Temperaturbeständig bis $T=4 \text{ K}$

Spannungswert	Strom durch das Kontaktpaar	Spannung am Kontaktpaar
U ₁	1-2	3-4
U ₂	2-1	3-4
U ₃	2-3	4-1
U ₄	3-2	4-1
U ₅	3-4	1-2
U ₆	4-3	1-2
U ₇	4-1	2-3
U ₈	1-4	2-3

Tabelle 5.4: Messanordnung für die Spannungen U₁ bis U₈ an den Kontaktpaaren (1-2), (2-3), (3-4) und (4-1) und für jeweils beide Stromrichtungen am gegenüberliegenden Kontaktpaar (aus [100]).

gemessenen Spannungen (U₁ bis U₈) berechnen sich die spezifische Widerstände, ϱ_a und ϱ_b in (Ω cm) nach,

$$\varrho_a = \frac{1,1331 f_a d_s}{I} (U_2 + U_4 - U_1 - U_3) \quad (5.19)$$

$$\text{und} \quad (5.20)$$

$$\varrho_b = \frac{1,1331 f_b d_s}{I} (U_6 + U_8 - U_5 - U_7) \quad (5.21)$$

Hierin bezeichnet d_s die Schichtdicke (cm) und I der Messstrom. Die geometrischen Faktoren f_a und f_b werden durch die Substratgeometrie bestimmt. Die geometrischen Faktoren stehen in Beziehung zu den zwei Widerstandsverhältnissen Q_a und Q_b :

$$Q_a = \frac{U_2 - U_1}{U_4 - U_3} \quad (5.22)$$

$$Q_b = \frac{U_6 - U_5}{U_8 - U_7} \quad (5.23)$$

Gleichung 5.24 beschreibt die Beziehung zwischen den Widerstandsverhältnissen $Q_{a,b}$ und den Geometriefaktoren $f_{a,b}$.

$$\frac{Q_{a,b} - 1}{Q_{a,b} + 1} = \frac{f_{a,b}}{0,693} \operatorname{arccosh} \left(0,5 e^{-\frac{0,693}{f_{a,b}}} \right) \quad (5.24)$$

Wenn die Werte der spezifischen Widerstände, ϱ_a und ϱ_b , um mehr als 10% von einander abweichen, dann ist die Probe nicht hinreichend gleichförmig für diese Messmethode [100].

Der Messaufbau besteht aus Stromquelle (CS 220), Voltmeter (DMM 196) und Hall-effektmesskarte (7065) der Firma Keithley. Für die Messung der Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 300 K bis 25 K wird ein Kryostat (LTI 10) und zugehörige Temperaturregeleinheit (LTC 60) der Firma Leybold verwendet. Der Kryostat wird mit einem geschlossenen Helium-Kühlkreislauf betrieben. Die Temperaturmessung erfolgt mittels einer Siliziumdiode. Zur thermischen Isolation gegenüber Raumtemperatur befindet sich die Probe in einem Vakuumrezipienten mit einem Basisdruck von $p=10^{-3}$ Pa.

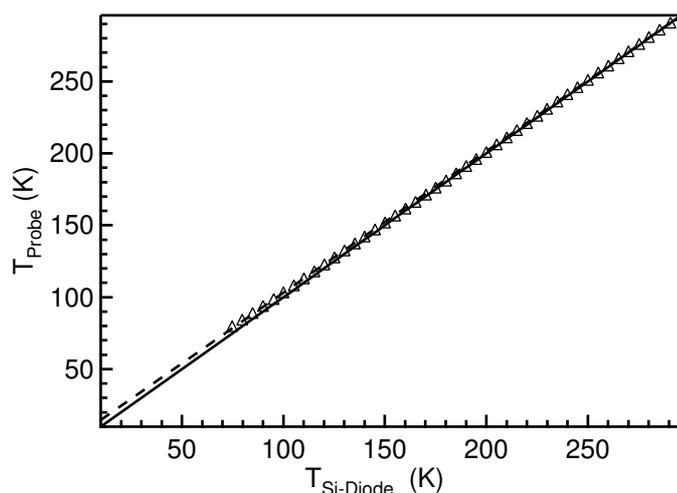


Abbildung 5.12: Die Regelung der Proben-temperatur erfolgt durch eine Temperaturmessung mit einer Silizium-Diode, die sich ca. 1 cm unterhalb der Probe auf dem Kühlkörper befindet. Die Proben-temperatur, gemessen mittels des Widerstandsthermometer (PT100) ist über der Kühlkörpertemperatur (Silizium-Diode) aufgetragen. Beide Temperaturen, Kühlkörper- und Proben-temperatur, weichen um weniger als 5% ab

Um die Probe im Rezipienten vor Wärmestrahlung von den Rezipientenwänden zu schützen, wurde zusätzlich eine polierte Aluminiumabdeckung als Strahlungsschild verwendet. Außerdem wurde bei der Befestigung der Proben auf dem Probenhalter Wärmeleitpaste benutzt, um eine hinreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Die Proben- und Messtemperatur haben sich dadurch um weniger als 5% unterschieden. Die Abbildung 5.12 zeigt eine Kalibrierung von Proben- und Siliziumdiodentemperatur, bei der die Proben-temperatur mit einem aufgeklebten Widerstandsthermometer (PT100) bis 70 K gemessen wurde.

5.5.2 Messung der Hall-Spannungen

Die Messung von Hall-Spannungen in homogenen Halbleitern ermöglicht es die Ladungsträgerdichte (n , p) und die Beweglichkeit $\mu_{p,e}$ im Ausdruck für σ (5.18) voneinander getrennt zu bestimmen. Die Hall-Spannungen U_H werden bei konstantem Stromfluss I durch die Probe und in einem konstanten Magnetfeld B senkrecht zur Substrat-Oberfläche gemessen. Die Messkammer befindet sich dafür zwischen den Polen eines Elektromagneten. Die magnetische Flussdichte beträgt 0.85 T. Die Messung von U_H erfolgt in der Vier-Punkt Anordnung nach van der Pauw [99]. Für die Messungen wurden an den Proben die gleichen elektrischen Kontakte verwendet wie bei der Leitfähigkeitsmessung (siehe Abschnitt 5.5.1). Unsymmetrische Anordnungen von elektrischen Kontakten und die Form der Proben können *offset*-Spannungen hervorrufen. Um diese Fehlerquelle zu kompensieren, werden die Hallspannungen in beiden Kontaktpaaren, (1-3) und (2-4), für beide Richtungen des Stromflusses in den entsprechenden Kontaktpaaren sowohl bei positiver als auch bei negativer magnetischer Induktion gemessen (siehe Abbildung 5.13 auf Seite 76). Insgesamt werden an

Hallspannung	magnetische Flussdichte	Strom durch das Kontaktpaar	Spannung am Kontaktpaar
$U_{H(1)}$	+B	1-3	4-2
$U_{H(2)}$	+B	3-1	4-2
$U_{H(3)}$	+B	2-4	1-3
$U_{H(4)}$	+B	4-2	1-3
$U_{H(5)}$	-B	1-3	4-2
$U_{H(6)}$	-B	3-1	4-2
$U_{H(7)}$	-B	2-4	1-3
$U_{H(8)}$	-B	4-2	1-3

Tabelle 5.5: Messanordnung für die Hallspannungen $U_{H(1)}$ bis $U_{H(8)}$ an den Kontaktpaaren (1-2) und (2-3) für jeweils beide Stromrichtungen am diagonal gegenüberliegenden Kontaktpaar und für beide Richtungen des magnetischen Feldes, hier angegeben als positive und negative magnetische Induktion (+B und -B) [100].

den sich diagonal gegenüberliegenden Kontakten, (1-3) und (2-4), für jeweils beide Richtungen des Stromes (+I und -I) und beide Richtungen des magnetischen Feldes, hier angegeben als positive und negative magnetische Induktion (+B und -B), 8 Hallspannungen mit der Bezeichnung $U_{H(1)}$ bis $U_{H(8)}$ (siehe Tabelle 5.5) gemessen.

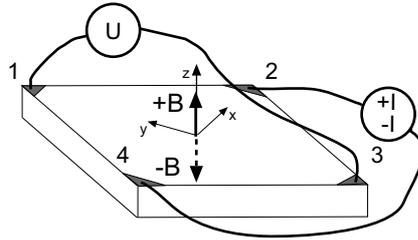


Abbildung 5.13: Messung der Hallspannung U_H in der Vier-Punkt Anordnung nach van der Pauw [99]. Die Ecken der quadratischen Proben werden mit dreieckigen metallischen Kontaktflächen beschichtet. Die Messung von U_H ist hier exemplarisch für ein Kontaktpaar (1-3) dargestellt. Es werden jeweils die Spannungen zwischen den diagonal gegenüberliegenden Kontaktpaaren (1-3), (2-3) gemessen, wenn durch das entsprechend freie Kontaktpaar ein Strom I in beiden Richtungen fließt. Das magnetische Feld wirkt senkrecht zur Probenfläche (z -Koordinate). Durch die zusätzliche Änderung der Richtung des magnetischen Feldes, hier ausgedrückt durch die positive und negative magnetische Induktion (+B und -B), werden insgesamt 8 Hallspannungen $U_{H(1)}$ bis $U_{H(8)}$ gemessen (nach [100]).

Das angelegte elektrische Feld \vec{E}_x und das magnetische Feld \vec{B}_z wirken senkrecht zueinander, und induzieren in der dazu orthogonalen Richtung eine Potentialdifferenz \vec{U}_y , welche als Hallspannungen U_H gemessen wird. Wenn die Ladungsträger überwiegend gleichen Typs sind und der Streuprozess unabhängig von der Energie der Ladungsträger ist, dann ist der Hall-Koeffizient R_H allgemein gegeben durch:

$$R_H = \frac{\vec{E}_x}{\vec{B}_z \cdot \vec{j}_x} = d \frac{U_H}{IB_z} = \frac{1}{p \cdot e} \quad . \quad (5.25)$$

Aus den gemessenen Hallspannungen U_H (siehe Tabelle 5.5) berechnen zwei Hall-Koeffizienten, R_{H_a} und R_{H_b} , zu:

$$R_{H_a} = \frac{2,5 \cdot 10^7 \cdot d_s}{B \cdot I} (U_{H(2)} - U_{H(1)} + U_{H(5)} - U_{H(6)}) \quad (5.26)$$

$$R_{H_b} = \frac{2,5 \cdot 10^7 \cdot d_s}{B \cdot I} (U_{H(4)} - U_{H(3)} + U_{H(7)} - U_{H(8)}) \quad (5.27)$$

Das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten, R_{H_a} und R_{H_b} , gibt den Leitungstyp des Halbleiters an, positiv für Löcherleitung und negativ für Elektronenleitung. Beide Werte für R_{H_a} und R_{H_b} sollten nur um maximal 10% voneinander abweichen und das gleiche Vorzeichen haben. Aus den beiden Werten R_{H_a} und R_{H_b} wird der Mittelwert \bar{R}_H gebildet und für die weiteren Rechnungen verwendet. Mit der gemessenen Leitfähigkeit σ und dem mittleren Hall-Koeffizienten \bar{R}_H berechnet sich bei überwiegender p-Leitung ($p \gg n$) die Hall-Beweglichkeit μ_{H_p} für Löcher p,

$$\mu_{H_p} = \sigma \cdot \bar{R}_H \quad (5.28)$$

Wenn im Halbleiter sowohl p- als auch n-Ladungsträger vorhanden sind, dann berechnet sich die Hall-Beweglichkeit zu

$$\mu_H = \sigma_H \bar{R}_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_e^2}{p\mu_p + n\mu_e} \quad (5.29)$$

SHIK beschreibt in seiner Monographie [101], dass in inhomogenen Halbleitern eine uneinheitliche Stromdichte \vec{j}_x (Gleichung 5.25) wirken muss. Sie ist in Bereichen mit niedriger Ladungsträgerdichte kleiner als in Bereichen mit hoher Ladungsträgerdichte. Bei Messungen der Hall-Spannungen in schwachen magnetischen Feldern ($B/c \ll 1$) wird in inhomogenen Halbleitern eine effektive Konzentration an Ladungsträgern n_H bestimmt, die höher ist, als die Ladungsträgerkonzentration n_σ für die Leitfähigkeit. Für polykristalline halbleitende Schichten ergeben Modelle für schichtförmig verteilte Inhomogenitäten oder Matrixsysteme, dass der Hall-Koeffizient durch die Ladungsträgerdichte innerhalb der Kristallite bestimmt ist und somit im Allgemeinen $n_H \approx \langle n \rangle$ gilt [101].

5.5.3 Messung des Seebeck-Koeffizienten

Eine weitere Methode zur Messung der Ladungsträgerdichte in Halbleitern nutzt den Seebeck-Effekt. Fließt durch einen Halbleiter ein Wärmestrom j_q , so dass sich eine stationäre Temperaturdifferenz ΔT ausbilden kann, dann entsteht eine Potentialdifferenz ΔU in Stromrichtung. Der Quotient,

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (5.30)$$

wird als Seebeck-Koeffizient S bezeichnet. Das Vorzeichen von S ist durch den Leitungstyp der Proben bestimmt; negatives Vorzeichen für Elektronenleitung und positives Vorzeichen für Löcherleitung. In der Abbildung 5.14 ist das Messprinzip für den

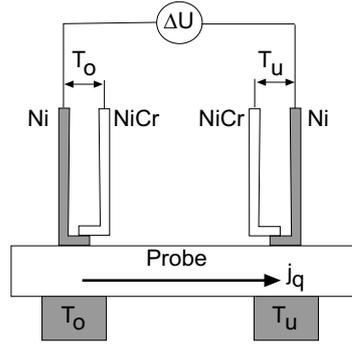


Abbildung 5.14: Aufbau zur Messung des SEEBECK-Koeffizienten

Seebeck-Koeffizienten dargestellt. Zwei Heizer erzeugen auf der Probe eine Temperaturdifferenz $\Delta T = (T_o - T_u)$. Die Potentialdifferenz ΔU wird über das Ni-Kontaktpaar gemessen und die Temperaturdifferenz im gleichen Messpunkt durch die Ni-CrNi-Thermoelemente ermittelt. Der Messaufbau ist im HMI angefertigt worden. Auf elektrisch isolierten Substraten können mit diesem Aufbau die Seebeck-Koeffizienten von dünnen Schichten in einem Temperaturbereich von 310-350 K bestimmt werden, wobei die Temperaturdifferenz bis 10 K betragen kann.

Aus den Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit können die Ladungsträgerdichte p und die Beweglichkeit μ_p berechnet werden.

Für nicht-entartete n- bzw. p-Halbleitern gelten die Beziehungen

$$S_n = -\frac{k}{e} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) \left(\frac{E_C - E_F}{k_B \cdot T} \right) \right] \quad (5.31)$$

$$S_p = +\frac{k}{e} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) \left(\frac{E_F - E_V}{k_B \cdot T} \right) \right] \quad (5.32)$$

Mit den Ausdrücken für die Ladungsträgerdichten n und p ,

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad \text{und} \quad p = N_V \cdot e^{-\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \quad (5.33)$$

folgt für die Seebeck-Koeffizienten für beide Leitungstypen,

$$S_n = -\frac{k_B}{e} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) \ln \left(\frac{N_C}{n} \right) \right] \quad (5.34)$$

$$S_p = +\frac{k_B}{e} \left[\left(r + \frac{5}{2} \right) \ln \left(\frac{N_V}{p} \right) \right] \quad (5.35)$$

Der Term r ist dabei vom Streumechanismus beim Ladungstransport im Halbleiter abhängig. Nach BOER und SEEGER beträgt r in amorphen Halbleitern $r = -\frac{3}{2}$, für die Streuung an ionisierten Störstellen $r = \frac{3}{2}$, für Streuung an akustischen Phononen $r = -\frac{1}{2}$, für Streuung an (polaren) optischen Phononen $r = \frac{1}{2}$ und für die Streuung an neutralen Störstellen $r = 0$ [102, 103].

Wenn die Ladungsträgerdichten n und p gleich oder größer, als die entsprechende effektive Zustandsdichte sind, werden die Halbleiter als entartet bezeichnet. Das Fermi-Niveau E_F liegt bei stark dotierten n-leitenden oder p-leitenden dann über

E_C bzw. unterhalb von E_V , so dass dann die Beziehungen gelten,

$$n = \frac{8\pi}{3} \sqrt[3]{\left(\frac{2 \cdot m_e^*}{h^2}\right)^2} (E_F - E_C)^{3/2} \quad (5.36)$$

$$p = \frac{8\pi}{3} \sqrt[3]{\left(\frac{2 \cdot m_p^*}{h^2}\right)^2} (E_V - E_F)^{3/2} \quad (5.37)$$

Für entartete Halbleiter berechnet sich der Seebeck-Koeffizient S für p- und n-Leitung wie folgt:

$$S_n = -\frac{k_B}{e} \left(r + \frac{3}{2}\right) \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B \cdot T}{(E_F - E_C)} \quad (5.38)$$

$$S_p = +\frac{k_B}{e} \left(r + \frac{3}{2}\right) \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B \cdot T}{(E_V - E_F)} \quad (5.39)$$

Mit den Gleichungen 5.36 und 5.38 sowie den Gleichungen 5.37 und 5.39 berechnen sich die Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichten für n- und p-Leitung in entarteten Halbleitern,

$$S_n = -\frac{8 \cdot k_B^2 \cdot m_e^* \cdot T \cdot \pi^2}{3 \cdot e \cdot h^2} \left(r + \frac{3}{2}\right) \sqrt[3]{\left(\frac{\pi}{3}\right)^2} \frac{1}{\sqrt[3]{n^2}} \quad (5.40)$$

$$S_p = +\frac{8 \cdot k_B^2 \cdot m_p^* \cdot T \cdot \pi^2}{3 \cdot e \cdot h^2} \left(r + \frac{3}{2}\right) \sqrt[3]{\left(\frac{\pi}{3}\right)^2} \frac{1}{\sqrt[3]{p^2}} \quad (5.41)$$

Die effektive Zustandsdichte N_v im Valenzband bzw. N_c im Leitungsband ist gegeben durch

$$N_{V,C} = Z_{V,C} \cdot 2 \sqrt[3]{\left(\frac{2\pi \cdot m_{p,e}^* \cdot k_B T}{h^2}\right)^3} \quad (5.42)$$

Nach COELHOORN und Mitarbeitern [35] existiert bei den Schichtgittermaterialien wie MoS_2 , MoSe_2 und WSe_2 ein einzelnes Valenzbandmaximum Z_V am Γ -Punkt der Brillouinzone, wobei die effektive Masse in diesem Band eine Anisotropie aufweist. Parallel zur c-Achse wird für die effektive Masse $m_{\parallel} = 0,9 \cdot m_0$ berechnet und für die effektive Masse senkrecht zur c-Achse $m_{\perp} = 1/4 m_{\parallel}$ angegeben. Für die Zustandsdichte der Bänder berechnet KLEIN [41] die effektive Masse

$$m^* = (m_x \cdot m_y \cdot m_z)^{1/3} \quad (5.43)$$

aus dem geometrischen Mittel der Richtungskomponenten. Aufgrund der Schichtgitterstruktur gilt $m_x = m_y = m_{\perp}$ und $m_z = m_{\parallel}$, so dass für die effektiven Masse der Löcher $m_p^* = 0,36 m_0$ berechnet wird. Die Zustandsdichte des Valenzbandes berechnet sich mit $Z_V = 1$, $m_p^* = 0,36 m_0$ und $T = 300$ K nach Gleichung 5.42 zu $N_V = 5,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Unter der Annahme, dass in Schichthalbleitern die effektive Masse der Löcher gleich der effektiven Masse der Elektronen ist, berechnet KLEIN mit $Z_C = 6$ die Zustandsdichte im Leitungsband, $N_C(T = 300 \text{ K}) = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_i berechnet sich entsprechend

$$n_i = (N_V \cdot N_C)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_g^i}{2 \cdot k_B T}} \quad (5.44)$$

Mit den Werten für die indirekten Bandlücken E_g^i aus der Tabelle 1.5 in Abschnitt 5.4 berechnen sich die intrinsischen Ladungsträgerdichten bei $T=300$ K von WS_2 und MoS_2 zu $n_i \approx 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Mit der Zustandsdichte im Leitungsband N_C und im Valenzband N_V kann nun der Seebeck-Koeffizienten S für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen abgeschätzt werden. Die Abbildung 5.15 zeigt die berechneten Seebeck-Koeffizienten für p- und n-leitende Schichtgitterhalbleiter (MoS_2 , WS_2) unter der Annahme von Streuung an ionisierten Störstellen ($r=\frac{3}{2}$) bei Raumtemperatur ($T=300$ K). FIVAZ und MOOSER [104] diskutieren für Schichtgittersulfide aufgrund der strukturellen Anisotropie auch die Streuung von Ladungsträger infolge der Wechselwirkung mit polaren optischen Phononen. In Abbildung 5.15 sind die Seebeck-Koeffizienten für diesen Streuprozess unter der Annahme von $r=\frac{1}{2}$ ebenfalls für Raumtemperatur abgeschätzt worden. Für Ladungsträgerdichten $n > N_C$ und $p > N_V$ sind die Seebeck-Koeffizienten nach der Abschätzung für entartete Halbleiter berechnet worden.

An WS_x -Schichten mit hoher (001)-Textur wurden positive Seebeck-Koeffizienten im Bereich von $200\text{-}300 \mu\text{V K}^{-1}$ gemessen. Nach den Modellrechnungen ergeben sich daraus Ladungsträgerkonzentrationen von ca. $p=10^{19}\text{cm}^{-3}$. Hallmessungen an den WS_x -Schichten haben Ladungsträgerkonzentration $p=2 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ($\Delta p/p=0,45$) ergeben. Die Berechnungen ergeben, dass erst für Seebeck-Koeffizienten $S > 350 \mu\text{V K}^{-1}$ ($p < N_V$) das Modell für nicht entartete Halbleiter angewendet werden darf.

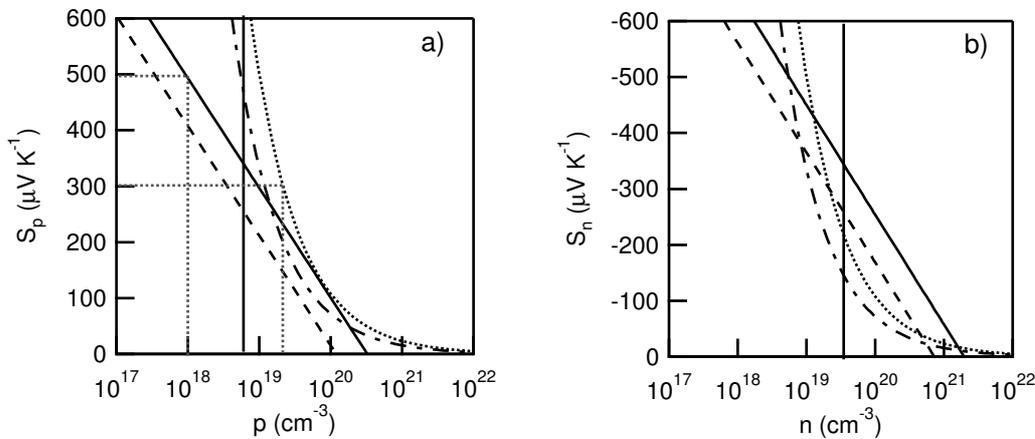


Abbildung 5.15: Berechnete Seebeck-Koeffizienten für p-leitende (a) und n-leitende (b) Schichtgitterhalbleiter mit der abgeschätzten Zustandsdichte $N_V=6,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $N_C=3,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($T=320$ K) (vertikalen Linien) für verschiedene Streukoeffizienten. Für nicht-entartete Halbleiter wurden S_p und S_n für die Streuung an ionisierten Störstellen ($r=1,5$) (durchgezogene Linie) sowie für Streuung an polaren optischen Phononen ($r=0,5$) (gestrichelte Linie) berechnet. Die Abschätzung der Seebeck-Koeffizienten für nach dem Modell für entartete Halbleiter ist für $r=1,5$ mit (\dots) -Linien (ionisierte Störstellen) und für $r=0,5$ (polare optische Phononen) mit $(-\cdot-\cdot)$ -Linien gekennzeichnet. Der Seebeck-Koeffizient ($T=320$ K und $\Delta T=6$ K) für gesputterte WS_x -Schichten mit (001)-Textur wird experimentell zu $S_p=200 \mu\text{V K}^{-1}$ bestimmt.

5.6 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der gesputterten WS_x -Schichten wurde mittels elastischer Rückstreuanalyse (ERDA³) im Ionenstrahllabor (ISL) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin untersucht [105].

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass prinzipiell sämtliche Elemente in der Probe standard-frei bestimmt werden können. Die Nachweisempfindlichkeit für alle Elemente ist dabei ungefähr gleich hoch. Für Wasserstoff ist die Methode ca. 4 mal empfindlicher als für andere Elemente.

Bei der ERD-Analyse werden die Proben mit energetischen Goldionen ($E_{Au}=350$ MeV) beschossen und die Energie und die Zahl der aus der Probe herausgestreuten Atome unter einem festen Winkel gemessen. Am ISL werden die Elemente durch die gleichzeitige Messung der Flugzeit und der Energie analysiert (TOF)⁴ [106]. Die Elementkonzentration kann aus den gemessenen Energiespektren in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet werden. Das Produkt aus Anzahl der herausgestreuten Atome und der Streutiefe ergibt die Atomflächendichte ρ_A [Atome cm^{-2}].

Das Ziel dieser Messungen war die Bestimmung der Stöchiometrie und der Kontamination von gesputterten Schichten. Für die ERD-Analyse können WS_x -Schichten auf oxidierten Siliziumsubstrate, Float- und Quarzglas oder Sigradur abgeschieden werden. Die Stöchiometrien der WS_x -Schichten können mit dieser Messmethode mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmt werden.

³*Elastic Recoil Detection Analysis*

⁴*Time-Of-Flight* Flugzeit-Energie-Methode

Ergebnisse und Diskussion

Die Experimente wurden durchgeführt, um die Anwendbarkeit des reaktiven Magnetronsputters zur Herstellung von polykristallinen Schichtgittersulfiden als Absorberschicht in Dünnschichtsolarzellen zu studieren. Hierfür wurden die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von gesputterten WS_x -Schichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern bei der Herstellung untersucht. Die Schichtgittersulfide zeichnen sich durch eine chemisch inaktive van-der-Waals-Oberfläche parallel zu den (S-Me-S)-Ebenen aus, die aufgrund von geringen Konzentrationen an Oberflächenzuständen eine ideale Voraussetzung zur Bildung von elektronisch hochwertigen Grenzflächen in p-n-Heteroübergängen darstellt. Für die Herstellung von polykristallinen WS_2 -Schichten ergibt sich daraus die Forderung, dass die van-der-Waals-Oberflächen der Kristallite parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind ((001)-Textur).

In Abschnitt 6.1 werden die Ergebnisse zur strukturellen Untersuchung des Wachstums von WS_x -Schichten mittels EDXRD während des reaktiven Magnetronsputters in Abhängigkeit von den Prozessparametern gezeigt und diskutiert. Außerdem werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der optischen und elektrischen Charakterisierung von dünnen polykristallinen WS_x -Schichten mit (001)-Textur vorgestellt.

Oberflächenaktive Substanzen (*surfactants*) beeinflussen das Wachstum und die Kristallisation von dünnen WS_x - und MoS_x -Schichten. Große Kristallite und eine ausgeprägte (001)-Textur in den Schichten werden bei einer Temperaturnachbehandlung unter Zusatz von Nickel erhalten. In Abschnitt 6.2 werden die Ergebnisse von EDXRD-Untersuchungen zum Einfluss von *surfactants* auf das Wachstum von dünnen WS_x -Schichten beim reaktiven Magnetronsputtern und bei der Temperaturnachbehandlung gezeigt.

Beim reaktiven Magnetronsputtern treffen neben den gesputterten Atomen energetische Ionen aus dem Plasma und reflektierte Gasionen auf die wachsende Schicht. Für die Herstellung von halbleitenden Schichten müssen deshalb die Energie und der Fluss dieser Partikel so eingestellt werden, dass ein nahezu defektfreies Schicht-für-Schicht-Wachstum an der Oberfläche begünstigt wird, ohne dabei die Bildung von Defekten im Schichtvolumen hervorzurufen. Aufgrund der schwachen van-der-Waals-Bindungskräfte zwischen den einzelnen (S-Me-S)-Ebenen, wird mit zunehmender Ionenenergie eine Schädigung im Volumen der wachsenden Schicht erwartet.

Für diese Untersuchung wurden beim Sputtern von (001)-texturierten WS_x -Schichten positive Ionen aus dem Plasma durch eine negative Substratvorspannung auf die wachsende Schicht beschleunigt und mit EDXRD *in situ* untersucht. Außerdem wurde mittels ERDA die chemische Zusammensetzung in diesen Schichten *ex situ* gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 6.3 für die Variation der Substratvorspannung beim reaktiven Magnetronsputtern von WS_x -Schichten in Gasmischungen aus H_2S/Ne , H_2S/Ar und H_2S/Xe präsentiert und diskutiert.

6.1 Einfluss der Prozessparameter

Beim reaktiven Magnetronsputtern wird das Wachstum von WS_x -Schichten durch den Beschuss mit energetischen Ionen aus dem Plasma und neutralen Partikeln aus dem Sputterprozess, die Substrattemperatur und den Reaktivgasanteil beeinflusst. Über die Prozessparameter Anregungsfrequenz, Leistung und Totalgasdruck kann der Beschuss der wachsenden Schicht mit energetischen Partikel variiert werden. Bei Temperatur ($T_s > 550^\circ C$) wachsen (001)-texturierte WS_x -Schichten. Jedoch weisen diese Schichten eine von $x=2$ abweichende Stöchiometrie auf [49].

6.1.1 Variation der Anregungsfrequenz

In Abbildung 6.1 werden die EDXRD-Spektren von gesputterten WS_x -Schichten, die mit zunehmender Anregungsfrequenz, DC (0 Hz)- und HF-Entladungen (13,56 MHz und 27,12 MHz), sowie in Kombinationen aus DC- und HF (13,56 MHz) hergestellt worden sind, miteinander verglichen. Aus der gleich hohen Intensität der Röntgenfluoreszenzlinien $W_{L_{\alpha,\beta}}$ in den Spektren geht hervor, dass die Schichten eine vergleichbare Anzahl Wolframatome enthalten. Daraus folgt in erster Näherung, dass die Spektren bei vergleichbarer Schichtdicke (d_s ca. 100 nm) aufgenommen wurden. Die Sputterparameter (Leistung 50 W, Totalgasdruck 2 Pa, $H_2S/(Ar+H_2S)=75\%$ und Substrattemperatur $T_s=450^\circ C$) wurden bei allen Abscheidungen konstant gehalten. Die Spektren zeigen nur Beugungssignale, die der $2H-WS_2$ Struktur (JCPDS 8-237) zugeordnet werden können. Bei der WS_x -Schichten, die mit der Anregungsfrequenz (27,12 MHz) hergestellt wurde, treten im Vergleich zu den anderen Proben nur die Beugungssignale für die (001)-Orientierung der Kristallite in den Spektren auf. Das Wachstum der Schichten in (001)-Textur belegen vor allem die höheren Beugungsordnungen, (002ℓ) mit $\ell=2-4$. Beim Sputtern von WS_x -Schichten mit DC-Anregung oder Anteilen von DC- und HF-Anregung zeigen die Spektren ein weiteres Beugungssignal, welches der Ausrichtung von Kristalliten in (100/101)-Orientierung zugeordnet wird. Dieses Beugungssignal indiziert den Umschlag von der (001)-zur (100)-Textur in dünnen WS_x - und MoS_x -Schichten [49, 9].

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.1 zeigen Bruchkanten von WS_x -Schichten auf den oxidierten Silizium-Substraten für das Sputtern mit DC- und HF (13,56 und 27,12 MHz)-Anregung. Bei der DC-Anregung zeigt die REM-Aufnahme, dass die Kristallite überwiegend senkrecht zur Substratoberfläche gewachsen sind. Mit

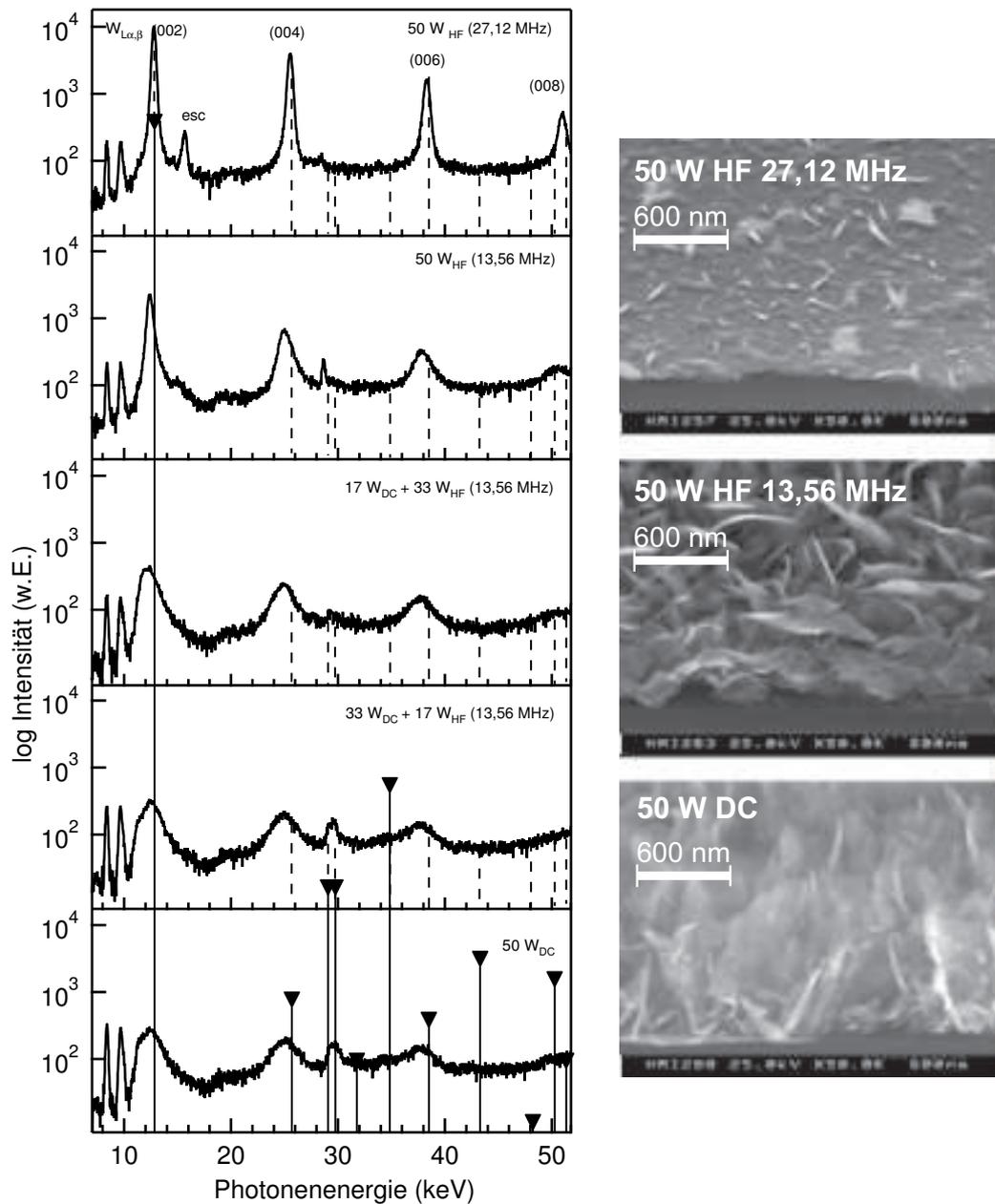


Abbildung 6.1: Vergleich der EDXRD-Spektren von WS_x -Schichten, die mit verschiedenen Anregungsfrequenzen, DC(0 Hz)- und HF-Entladungen (13,56 MHz und 27,12 MHz), sowie in Kombinationen aus DC- und HF(13,56 MHz) hergestellt worden sind. Die Spektren zeigen nur Beugungssignale, die der $2H-WS_2$ Struktur (JCPDS 8-237) (\blacktriangledown) zugeordnet werden können. (esc) kennzeichnet die Escape-Peaks vom Detektor. Die $W_{L_{\alpha,\beta}}$ belegen, dass alle Spektren bei einer vergleichbaren Dicke (gemessen in Atome cm^{-2}) aufgenommen wurden. Die Sputterparameter: Leistung 50 W, Totalgasdruck 2 Pa, $\frac{H_2S}{H_2S+Ar}=75\%$ und Substrattemperatur $T_s=450^\circ\text{C}$ wurden bei allen Abscheidungen konstant gehalten. Das Substrat war elektrisch isoliert (floating-Potential). Zusätzlich sind die REM-Aufnahmen von Bruchkanten der WS_x -Schichten (Winkel 30°), die mit der Anregungsfrequenz 0 MHz (DC), 13,56 MHz und 27,12 MHz hergestellt wurden, dargestellt.

zunehmender Anregungsfrequenz wachsen die Kristallite in der (001)-Orientierung, was in den REM-Aufnahmen an einer glatten Oberfläche mit wenig aufrecht stehenden Kristalliten zu erkennen ist. Die Abbildung 6.2 stellt die Entwicklung

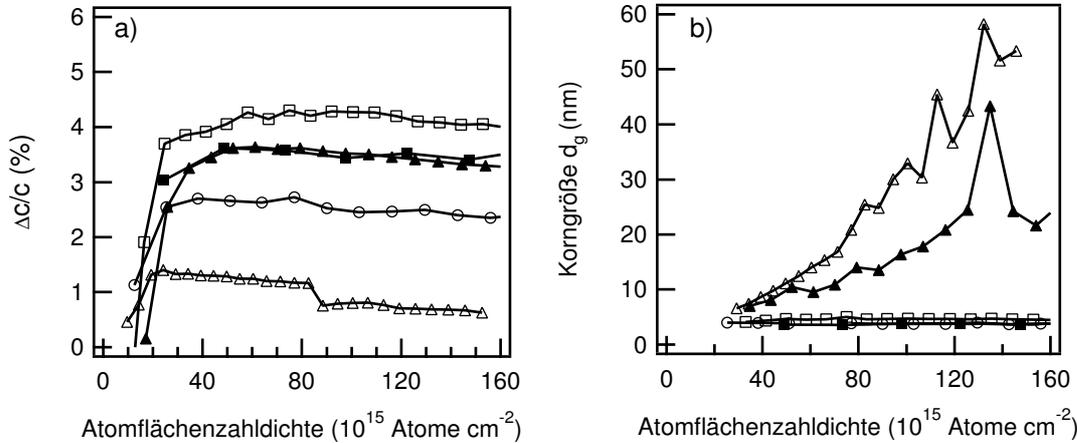


Abbildung 6.2: Entwicklung von (a) Gitterdehnung ε und (b) Korngröße d_g als Funktion der Wolfram-Atomflächendichte [10^{15} Atome cm^{-2}] während des Sputterns von WS_x -Schichten mit verschiedenen Anregungsfrequenzen: ■ 50 W DC, ○ 33 W DC+17 W HF (13,56 MHz), □ 17 W DC+33 W HF (13,56 MHz), ▲ 50 W HF (13,56 MHz), △ 50 W HF (27,12 MHz).

von a) Gitterdehnung ε und b) Korngröße während des Sputterns von WS_x -Schichten mit unterschiedlichen Anregungsfrequenzen dar. Die Abscheidezeit ist hierfür in die Atomflächendichte [Atome cm^{-2}] (siehe Abschnitt 5.2.3) umgerechnet worden. Die Entwicklung der Gitterdehnung ε in Abhängigkeit von der Atomflächendichte ist bei diesen Schichten ähnlich. Zu Beginn steigt ε mit zunehmender Schichtdicke an und erreicht dann einen relativ konstanten Wert. Mit zunehmender Anregungsfrequenz ist die Aufweitung des Kristallgitters in Richtung der c-Achse geringer. WEISS gibt für die mechanischen Spannungen in gesputterten WS_x -Schichten Werte von 3,5 bis 58 MPa an und zeigt, dass diese geringen mechanischen Spannungen nicht die Gitterdehnungen ε bis zu 4,5% hervorrufen können [49]. Infolge dessen müssen andere Gründe für das Auftreten von hohen Werten für ε in dünnen gesputterten Wolframsulfidschichten vorliegen. Mögliche Erklärungen hierfür sind:

(i) eine hohe Defektbildung durch den Beschuss der wachsenden Schichten mit energetischen Ionen und reflektierten Gasionen, (ii) Interkalation von Wasserstoff zwischen den van-der-Waalsebenen [107]. Eine Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse infolge eines turbostratischen Wachstum [53] oder fulleren-artigen Mikrostruktur [108] wird in den EDXRD-Beugungsspektren nicht beobachtet.

Die Korngröße d_g in Richtung der c-Achse wurde aus der Breite der Beugungssignale für der (001)-orientierten Kristallite berechnet. Beim Sputtern mit der Anregungsfrequenz HF (27,12 MHz) und HF (13,56 MHz) nimmt d_g während des Schichtwachstums stetig zu. Für das Sputtern mit HF (13,56 MHz) nimmt d_g nach dem Erreichen von $d_g=20$ nm nicht mehr weiter zu. Die Kristallite sind klein, wenn die WS_x -Schichten mit DC-Anregung hergestellt werden.

Bei der Variation der Anregungsfrequenz verändern sich bei gleicher Sputterleistung die Prozessparameter Entladungsspannung U_e und die Abscheiderate R gleichzeitig. Mit zunehmender Anregungsfrequenz nehmen die Entladungsspannung und die Abscheiderate ab. Bei kleinen Entladungsspannungen und geringen Abscheideraten bilden sich große Kristallite und die Gitterdehnung ε ist gering.

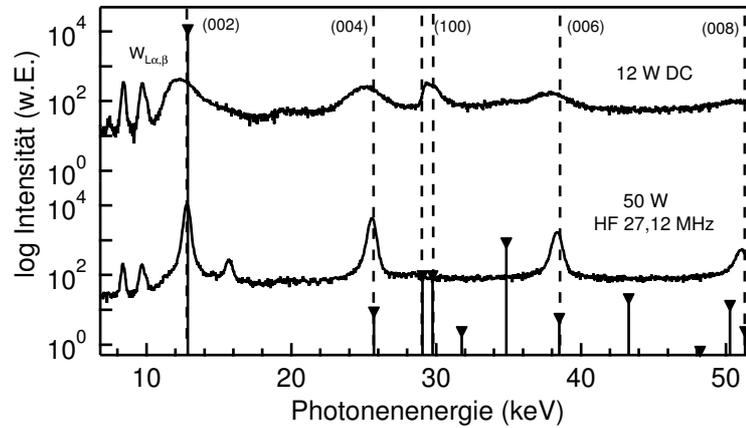


Abbildung 6.3: EDXRD-Spektren von WS_x -Schichten beim Sputtern mit 12 W DC-Anregung (oben) und 50 W HF-Anregung (27,12 MHz) (unten) bei einem Totalgasdruck 2 Pa und einer Substrattemperatur $T_s=450^\circ\text{C}$. Die Abscheideraten betragen für beide Sputterprozesse $R=5\text{ nm min}^{-1}$.

Um zwischen dem Einfluss von Entladungsspannung U_e und Abscheiderate R beim Sputtern unterscheiden zu können, wurden WS_x -Schichten mit DC- und HF(27,12 MHz)-Anregung bei vergleichbaren Abscheideraten $R=5\text{ nm min}^{-1}$ untersucht. Für einen Totalgasdruck von 2 Pa betragen die Entladungsspannungen bei 50 W HF(27,12 MHz) $U_e=-140\text{ V}$ und bei 12 W DC-Entladung $U_e=-430\text{ V}$.

In Abbildung 6.3 sind die EDXRD-Spektren der zwei WS_x -Schichten gegenübergestellt. Die WS_x -Schicht, die mit 50 W HF-Anregung (27,12 MHz) hergestellt wurde, zeigt gegenüber der WS_x -Schicht beim Sputtern mit 12 W DC-Anregung eine (001)-Textur. Die Untersuchung des Einflusses der Anregungsfrequenz hat ergeben, dass beim Sputtern mit hoher Anregungsfrequenz große, (001)-orientierte Kristallite wachsen und die Gitterdehnung ε abnimmt.

Mit zunehmender Anregungsfrequenz nimmt die Entladungsspannung U_e ab. Die Höhe von U_e bestimmt die Energie und den Fluss der sputternden Ionen auf das Target und der energetischen Partikel auf das Substrat. Mit abnehmender Entladungsspannung U_e werden sowohl die Abscheiderate R als auch der Ionenbeschuss der wachsenden WS_x -Schichten reduziert.

TRIM-Simulationen des physikalischen Sputterprozess an einem Wolframtarget (Abschnitt 2.4.2) haben ergeben, dass mit zunehmender Primärenergie der Gasionen, die mittlere Energie und der Anteil von reflektierten Neutralgasteilchen zunehmen. Bei einer Primärionenenergie von $E_i=400\text{ eV}$ wird für die reflektierten Argonionen eine mittlere Energie \bar{E}_n von ca. 100 eV berechnet. Bei der HF-Anregung (27,12 MHz) stellten sich Entladungsspannungen von ca. 200 V ein. Beim Sputtern mit HF-Anregung ist der Beschuss der wachsenden WS_x -Schicht mit energetischen Partikeln niedriger ist als bei der DC-Anregung.

6.1.2 Stöchiometrie

Beim reaktiven Sputtern wird die Stöchiometrie der WS_x -Schichten durch den Totalgasdruck, den H_2S -Partialdruck und die Substrattemperatur bestimmt. Mit zunehmenden Totalgasdruck und zunehmendem H_2S -Partialgasdruck steigt das Schwefel/Metallverhältnis x in den Schichten an [6, 7]. Der Totalgasdruck beeinflusst den Ionenbeschuss der wachsenden Schicht. Bei Raumtemperatur entstehen nanokristalline bis amorphe WS_x -Schichten mit $x > 2$. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Kristallinität in den Schichten zu und die Stöchiometrie ab [49].

EDXRD-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) bei Variation der Substrattemperatur haben ergeben, dass bei $T_s = 620^\circ \text{C}$ WS_x -Schichten mit der (001)-Textur wachsen. Im weiteren wird deshalb die Substrattemperatur $T_s = 620^\circ \text{C}$ verwendet. Im folgenden wurde untersucht, ob beim Sputtern mit hoher Anregungsfrequenz mehr Schwefel in die Schichten eingebaut werden kann. Hierfür wurde bei konstantem Totalgasdruck $p = 4 \text{ Pa}$ der H_2S -Anteil variiert. Die Prozessparameter Substrattemperatur $T_s = 620^\circ \text{C}$ und Leistung $P = 100 \text{ W}$ wurden hierbei ebenfalls konstant gehalten. Beim Sputtern mit HF (27,12 MHz) war die Entladungsspannung U_e in Abhängigkeit vom H_2S -Anteil relativ konstant (siehe Abbildung 5.3 in Abschnitt 5.1.3).

In Abbildung 6.4 a werden die EDXRD-Spektren beim Sputtern in Abhängigkeit vom relativen H_2S -Anteil ($H_2S/(Ar+H_2S)$) von 0%- H_2 im Argonplasma bis 100% H_2S miteinander verglichen. Das Symbol ∇ markiert die energetische Position des Wolfram (110) Beugungssignals. Dieses Signal ist in den Spektren bis zum relativen H_2S -Anteil von 3,0% dominant und von solcher Intensität, dass in den Spektren zusätzlich das Escape-Signal und Störsignale (*) von der Auswertungssoftware erscheinen. Ab einem H_2S -Anteil von 5,5% ist die Intensität des W(110)-Beugungssignals deutlich verringert. Das Beugungssignal bei der Energie 29,5 keV kann dem Beugungssignal für die (100)- und (101)-Orientierung von WS_2 zugeordnet werden. Bei der Energie von 25,1 keV erscheint ein breites Beugungssignal, welches dem (004)-Beugungssignal für WS_2 zugeordnet werden kann. Bei einem H_2S -Anteil von 5,5% wächst auf dem Substrat eine WS_x -Schicht mit der (100)-Textur. Mit zunehmendem H_2S -Anteil nimmt die Intensität des (100)-Beugungssignals ab und die (001)-Textur wird dominant.

In Abbildung 6.4 b sind die Abscheiderate R in nm min^{-1} (siehe Abschnitt 5.1.3) und die Massenrate für Wolfram A_{La}/Zeit (siehe Abbildung 5.16 in Abschnitt 5.2.3) in Abhängigkeit vom relativen H_2S -Anteil dargestellt. Die Abscheiderate R steigt ab dem relativen H_2S -Anteil von 3% zunächst an, erreicht zwischen 5 bis 11% ein Maximum und fällt danach bei 25% stark ab und bleibt auf einem relativ konstanten Wert. Die Bestimmung der Abscheiderate aus der Schichtdicke und der Abscheidezeit ist stark von der Morphologie der Schichten abhängig. In der (100)-Orientierung wachsen die Schichten poröser als in bei der (001)-Orientierung. Die relative Massenrate zeigt, dass die Abscheiderate für Wolfram bis zu einem relativen H_2S -Anteil von 25% abnimmt und danach ebenfalls relativ konstant bleibt. Die Schwefel- und Wolframkonzentrationen, c_S und c_W wurden mittels der ERD-Analyse auf oxidierten Siliziumsubstraten bestimmt.

In Abbildung 6.4 c ist das Verhältnis der Schwefel- zu Wolframkonzentration $\frac{c_S}{c_W}$ in den WS_x -Schichten bei der Variation des relativen H_2S -Anteils aufgetragen. In Übereinstimmung mit den Beugungssignalen in den EDXRD-Spektren (Abbildung 6.4 a) bestehen die Schichten bis zu einem relativen H_2 -Anteil von 3% überwiegend

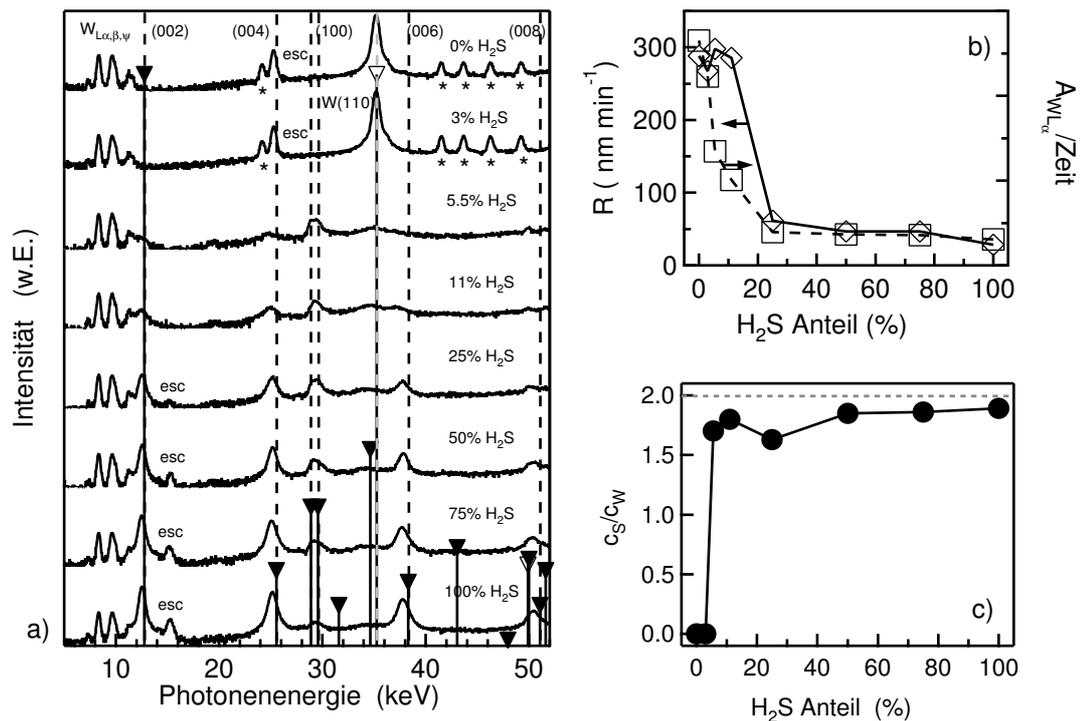


Abbildung 6.4: a) EDXRD-Spektren von WS_x -Schichten beim Sputtern mit der Anregungsfrequenz $HF(27,12\text{ MHz})$ in Abhängigkeit vom relativen H_2S -Anteil ($H_2S/(Ar+H_2S)$) in der Gasmischung. Die Symbole \blacktriangledown markieren die Beugungssignale für $2H-WS_2$ (JCPDS 8-237) und ∇ Wolfram (JCPDS 4-806). Die Escape-Signale werden mit (esc) und die Störsignale mit (*) gekennzeichnet. Die Prozessparameter: Totalgasdruck $p=4\text{ Pa}$, Substrattemperatur $T_s=620^\circ\text{ C}$ und Leistung $P=100\text{ W}$. b) Abscheiderate R und Massenrate ($AW_{L\alpha}/\text{Zeit}$) als Funktion des H_2S -Anteils. c) Verhältnis der Schwefel- zu Wolframkonzentration ($\frac{c_S}{c_W}$) in den WS_x -Schichten aus der ERD-Analyse.

aus Wolfram. Ab dem relativen H_2S -Anteil von 5,5% nimmt der Schwefelgehalt in den WS_x -Schichten zu. Beim relativen H_2S -Anteil von 25% nimmt $\frac{c_S}{c_W}$ unerwartet ab. Dieses Ergebnis ist nicht auf ein Messartefakt bei der ERD-Analyse zurückzuführen und bedarf noch weiterer Klärung. Mit zunehmenden relativen H_2S -Anteil steigt der Schwefelgehalt in den WS_x -Schichten an. Doch selbst beim Sputtern in reinem H_2S wurden keine Schichten der Zusammensetzung WS_2 erhalten.

In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse der ERD-Analyse hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, Schwefel- und Wolframanteil und Kontamination (Sauerstoff+Wasserstoff), von gesputterten WS_x -Schichten in Abhängigkeit verschiedener Parameter beim Sputtern in einem ternären Diagramm aufgetragen. Die WS_x -Schichten wurden auf oxidierten Siliziumsubstraten hergestellt.

Die Achse (O+H) beschreibt die Kontamination ($(1-c_S-c_W)\cdot 100\%$) in den Schichten, die hauptsächlich aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehen. Die Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte in den WS_x -Schichten können mit den Vakuumbedingungen (siehe Tabelle 5.3) in Verbindung gebracht werden. Bei einer hohen Leckrate enthalten die Schichten hohe Sauerstoffgehalte. In der Abbildung 6.5 liegen die Ergebnisse der ERD-Analyse für diese Schichten in dem eingekreisten Bereich. Die Kontamination

besteht aus Sauerstoff c_O 16 bis 30 at.‰ und Wasserstoff c_H bis 10 at.‰. Interessant ist, dass trotz der hohen Sauerstoffgehalte, die Schichten als eine Zusammensetzung von $WS_2+(O,H)$ beschrieben werden können (gestrichelte Linie).

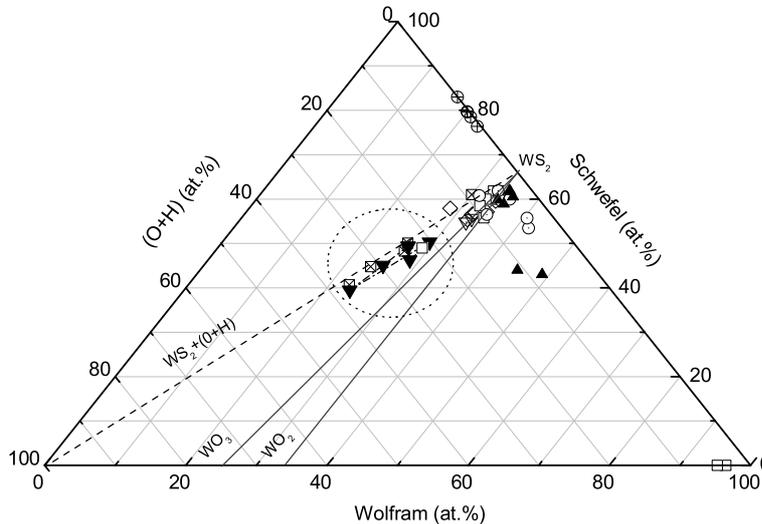


Abbildung 6.5: Chemische Zusammensetzung, Schwefel- und Wolframanteil und Kontamination (Sauerstoff+Wasserstoff), von gesputterten WS_x -Schichten in Abhängigkeit verschiedener Sputterparameter. Hohe Sauerstoffanteile in den WS_x -Schichten können mit einer hohen Leckrate der Vakuumkammer in Verbindung gebracht werden (eingekreiste Messpunkte). \blacktriangledown Variation der Anregungsfrequenz (50 W, 2 Pa, 27,12 MHz, $T=620^\circ\text{C}$, DC, 13,56 MHz und 27,12 MHz), \diamond Variation der Leistung (4 Pa, 27,12 MHz, $T=620^\circ\text{C}$, 27,12 MHz), \square Variation des H_2S -Anteils (100 W, 4 Pa, 27,12 MHz, $T=620^\circ\text{C}$), \boxtimes Variation der Temperatur (50 W DC, 4 Pa, 27,12 MHz, $T=620^\circ\text{C}$), \odot Druckvariation (100 W 27,12 MHz, 4 Pa, $T=620^\circ\text{C}$), \blacktriangle Druckvariation (50 W 27,12 MHz, $T=620^\circ\text{C}$, Sigradur) und \oplus Druckvariation bei Raumtemperatur (100 W 27,12 MHz).

In WS_x -Schichten, die mit 100 W (HF-27,12 MHz) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Totalgasdruck gesputtert wurden, ergeben die Messungen ein Schwefel-zu-Wolfram-Verhältnis zwischen $3 < x < 5$. Es fällt auf, dass diese Schichten eine viel geringere Kontamination ($c_K \approx 0,5$ at.‰) aufweisen, als bei hohen Temperaturen hergestellte Schichten. Selbst beim Sputtern von Wolfram in reinem Argon bei $T_s=620^\circ\text{C}$ werden mit ERDA noch Anteile von Sauerstoff (1,7 at.‰) und Wasserstoff¹ (bis zu 2,8 at.‰) in der Schicht gemessen.

Bei niedrigem Totalgasdruck ($p < 1\text{Pa}$) weisen die WS_x -Schichten eine Stöchiometrie von $0,9 > x > 1,2$ (Druckvariationen \blacktriangle und \odot) auf. Mit zunehmendem Totalgasdruck nimmt das Schwefel-zu-Wolfram-Verhältnis in den Schichten zu. ERD-Analysen von WS_x -Schichten, die bei hohen Temperaturen auf Substraten aus Sigradur hergestellt wurden (Druckserie), ergeben einen Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Gehalt bis zu 3 at.‰.

¹Der Wasserstoff ist an der Oberfläche und an der Grenzfläche SiO_2/W konzentriert

Eine mögliche Erklärung hierfür kann der Druckanstieg beim Aufheizen des Substrats auf $T_s=620^\circ\text{C}$ in der Beschichtungskammer von $p=10^{-4}\text{ Pa}$ auf 10^{-2} Pa geben. Infolge des Temperaturanstiegs desorbieren Dampf- und Gasmengen (H_2O , H_2S , Schwefel) von der Oberfläche der Kammerwände und des Substrathalters. Das Ausheizen der gesamten Beschichtungsanlage auf Temperaturen über 400 K ist nicht möglich, da für die lösbaren Vakuumverbindungen Kunststoff-Ringe (Viton) verwendet wurden.

6.1.3 Druck- und Leistungsvariation

In Abbildung 6.6 werden die EDXRD-Spektren bei der Variation des Totalgasdruckes für das Sputtern von WS_x -Schichten mit HF-Anregung ($27,12\text{ MHz}$) für zwei Sputter-Leistungen gegenüber gestellt. Die Sputterparameter Substrattemperatur $T_s=620^\circ\text{C}$ und der relative H_2S -Anteil von 75% wurden nicht verändert. Aus beiden Bildern geht hervor, dass die WS_x -Schichten mit zunehmendem Totalgasdruck ausgeprägter in der (001)-Textur wachsen.

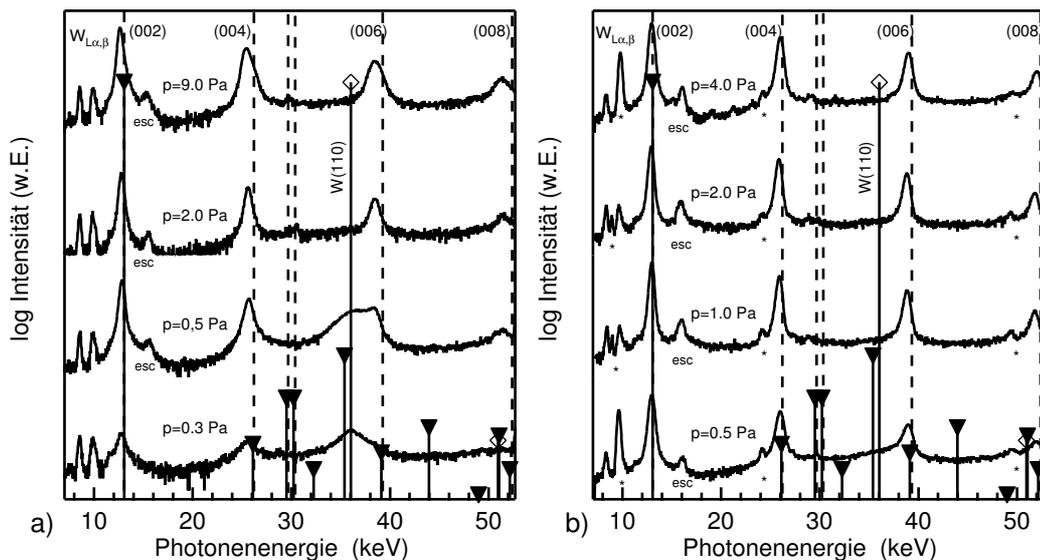


Abbildung 6.6: EDXRD-Spektren von WS_x -Schichten für das Sputtern mit HF-Anregung ($27,12\text{ MHz}$) in Abhängigkeit vom Totalgasdruck. (a) Sputterleistung 100 W und (b) 50 W . Die Symbole ▼ markieren die Beugungssignale für 2H-WS_2 (JCPDS 8-237) und ◇ Wolfram (JCPDS 4-806). (esc) markiert die Escape-Signale und (*) die Störsignale. Die Sputterparameter: Substrattemperatur $T_s=620^\circ\text{C}$ und $\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{S}+\text{Ar}}=75\%$. Das Floating-Potential betrug $U_F=+17\text{ V}$.

Bei der Sputterleistung 100 W im Bild (a) sind die energetischen Positionen der (002ℓ) -Beugungssignale mit $\ell=1-4$ gegenüber dem Pulverdiffraktogramm ▼ für 2H-WS_2 (JCPDS 8-237) zu niedrigerer Energie verschoben und bei $p<1\text{ Pa}$ erscheint zudem der Wolfram (110)-Reflex (JCPDS 4-806).

Beim Totalgasdruck von 0,5 Pa und einem relativen H₂S-Anteil von 75% beträgt der H₂S-Fluss 11 scm³min⁻¹. Wenn der Totalgasdruck bei p=4 Pa konstant gehalten und der relative H₂S-Anteil variiert wird (siehe Abbildung 6.4), dann wird bei einem H₂S-Fluss von $F_{H_2S}=3$ scm³min⁻¹ ($H_2S/(H_2S+Ar)<11\%$) der Wolfram (110)-Reflex beobachtet. Bei diesen Prozessparametern beträgt die Abscheiderate $R=300$ nm min⁻¹. Sie ist um einen Faktor 20 größer als beim Sputtern bei einem Totalgasdruck p=0,5 Pa und einem relativen H₂S-Anteil von 75%. Hieraus wird deutlich, dass beim Totalgasdruck von p=0,5 Pa und 75% H₂S im sulfidischen Modus gesputtert wird.

Als Ursache für das Erscheinen des (110)-Reflex für Wolfram in den EDXRD-Spektren für p<1 Pa wird deshalb das Rücksputtern von Schwefel aus der wachsenden WS_x-Schicht infolge des Beschusses mit energetischen Ionen während des Sputterns gesehen. Die Größe der Wolfram-Kristallite in Richtung der Substratnormalen wurde aus der Halbwertsbreite FWHM des W(110)-Beugungssignals zu ca. 4 nm abgeschätzt.

Im Gegensatz hierzu zeigen die EDXRD-Spektren der WS_x-Schichten für das Sputtern mit der Leistung 50 W, dass zum einen die Abweichungen der Beugungssignale von der energetischen Position für 2H-WS₂ merklich geringer als beim Sputtern mit 100 W sind, und zum anderen, dass beim Totalgasdruck p=0,5 Pa kein zusätzliches Wolfram-Beugungssignal zu beobachten ist.

Die Halbwertsbreiten FWHM für das (002)-Beugungssignal variieren für die Druck- und Leistungsvariation nur in einem schmalen Bereich (0,4 bis 0,5 keV). Die hieraus berechneten Korngrößen d_g in Richtung der c-Achse der Kristallite betragen zwischen 20 und 30 nm.

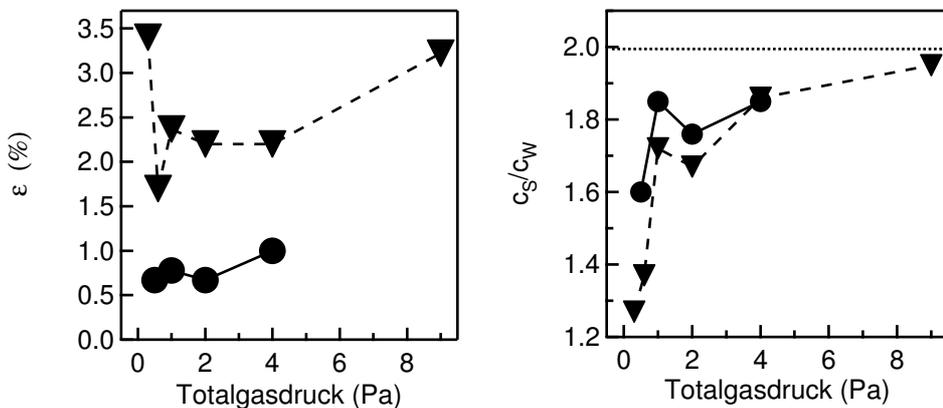


Abbildung 6.7: (a) die Gitterdehnung ε und (b) das Verhältnis der Schwefel-zu-Wolframkonzentrationen $\frac{c_S}{c_W}$ (ERD-Analyse), beim Sputtern (HF(27,12MHz)) von WS_x-Schichten mit 100 W ▼ und 50 W • als Funktion des Totalgasdruckes.

In der Abbildung 6.7 werden im Bild (a) die Gitterdehnung ε und im Bild (b) das Schwefel-zu-Wolframverhältnis $\frac{c_S}{c_W}$ aus der ERD-Analyse als Funktion des Totalgasdruckes beim Sputtern von WS_x-Schichten mit 100 und 50 W (HF(27,12MHz)) dargestellt. Das Sputtern mit einer Leistung von 50 W führt zu geringeren Gitterdehnungen in den WS_x-Schichten als beim Sputtern mit 100 W. Als mögliche

Ursachen für die Gitterdehnung wurden in Abschnitt 6.1.1 die Interkalation von Wasserstoff und die Defektbildung diskutiert.

Ein Zusammenhang zwischen Gitterdehnung und Wasserstoffgehalt in den WS_x -Schichten kann bei der Druck- und Leistungsvariation aus den Ergebnissen der ERD-Analyse nicht festgestellt werden. Es kann deshalb angenommen werden, dass die Gitterdehnung durch den Beschuss mit energetischen Partikeln aus dem Plasmaprozess verursacht wird. Unterstützt wird die Aussage dadurch, dass bei niedrigem Druck ($p < 1$ Pa) und einer Leistung von 100 W in den EDXRD-Spektren Beugungssignale für metallisches Wolfram erscheinen.

Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der ERD-Analyse für die WS_x -Schichten im Bild (b) der Abbildung 6.7 weiter gestützt. Das Verhältnis von Schwefel- zu Wolframkonzentration $\frac{c_S}{c_W}$ nimmt für beide Sputterleistungen, 100 W und 50 W, mit höherem Totalgasdruck, das heißt geringerer Energie der Partikel, zu.

In Abbildung 6.8 werden die TEM-Aufnahmen² von zwei dünnen gesputterten WS_x -Schichten ($d_S < 60$ nm) gezeigt. Für die TEM-Untersuchung wurden die WS_x -Schichten in 0,1%iger Flusssäure von den oxidierten Siliziumsubstraten abgelöst und mit vergoldeten Trägernetzen aufgenommen, so dass der Elektronenstrahl im Mikroskop die Proben parallel zur c-Achse der Kristallite durchdringt. Für beide WS_x -Schichten wurden aus den hochaufgelösten TEM-Bildern (Vergrößerung 430 k) mittels digitaler Bildanalyse (Scion Image Release alpha 4.0.3.2, (<http://www.scioncorp.com/>)) die Beugungsbilder der Kristallite berechnet. Hierfür wurden bestimmte Bildbereiche in den TEM-Aufnahmen Fourier-transformiert.

Das Bild a) ist eine TEM-Aufnahme von einer WS_x -Schicht, die bei einer Sputterleistung von 100 W (HF 27,12 MHz), bei einem Druck von 0,5 Pa und einer Temperatur $T_s = 620^\circ$ C hergestellt wurde. In dem Bild sind viele kleine (001)-orientierte WS_2 -Kristallite zu erkennen. Die hellen Bereiche um die Kristallite werden als Korngrenzenbereiche interpretiert. In den EDXRD-Spektren erscheint bei dieser WS_x -Schicht das W(110)-Beugungssignal. Im TEM-Bild kann jedoch keine metallische Wolfram-Phase identifiziert werden. Die laterale Größe der Kristallite L_g kann mit einem Durchmesser von 4 bis 6 nm abgeschätzt werden. Das berechnete Beugungsbild belegt, dass mehrere kleine Kristallite vorliegen, die in der Basisebene zufällig orientiert sind. Die EDXRD-Analyse für diese Schicht ergibt in Richtung der c-Achse, das heißt vertikal zum Substrat, eine Korngröße von $d_g = 20$ nm.

Das Bild b) ist eine TEM-Aufnahme von einer WS_x -Schicht, die bei einer Sputterleistung von 50 W (HF 27,12 MHz), Totalgasdruck $p = 2$ Pa und einer Temperatur $T_s = 620^\circ$ C hergestellt wurde. Bei gleicher Auflösung wie im Bild a) sind hier nur zwei aneinander stoßende (001)-orientierte Kristallite zu sehen. Die Korngröße ist deutlich größer als die mittels EDXRD ermittelte Ausdehnung der Kristallite d_g . Der Verlauf der Korngrenze ist durch die Pfeile am Bildrand gekennzeichnet. Für die markierten Bereiche (Quadrate) in diesem Bild wurde mittels digitaler Fourier-Transformation jeweils das zugehörige Beugungsbild

²Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM12 mit LaB_6 -Kathode, Beschleunigungsspannung 120 kV)

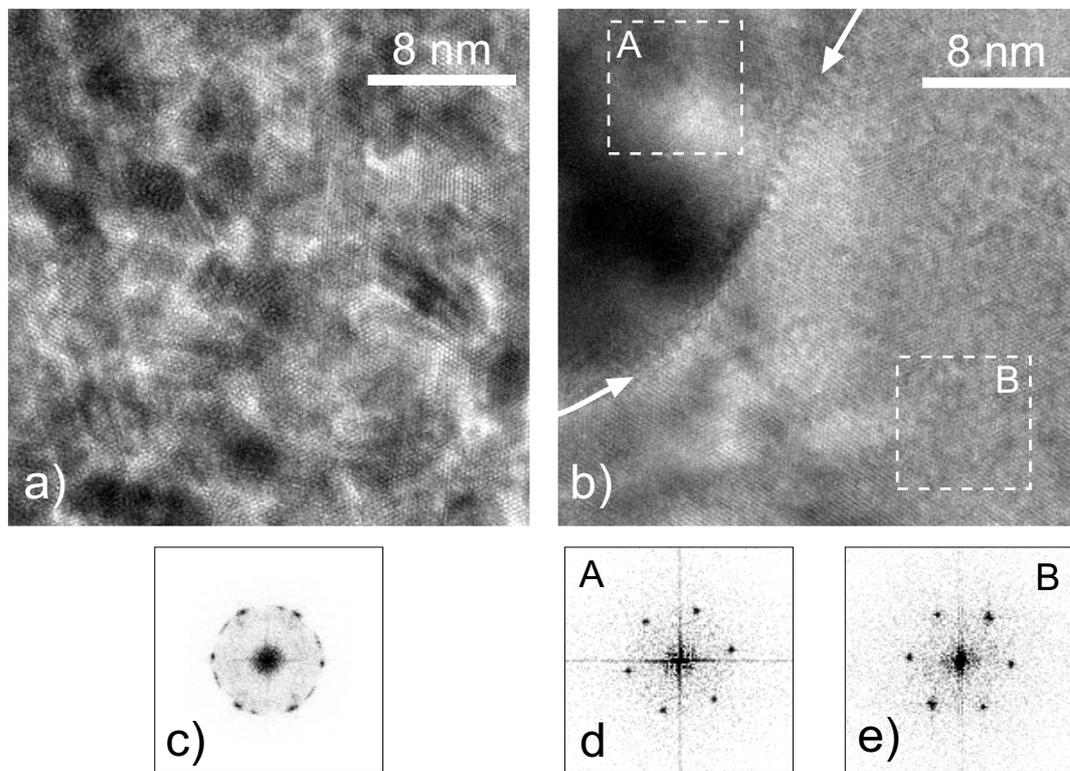


Abbildung 6.8: TEM-Aufnahmen von zwei dünnen WS_x -Schichten ($d_S < 60$ nm). Die Schichten wurden vom oxidierten Siliziumsubstrat mit 0,1%iger Flusssäure abgelöst und mit vergoldeten Trägernetzen aufgenommen. Der Elektronenstrahl im Mikroskop durchdringt die Schichten parallel zur c -Achse der Kristallite. Die Bilder zeigen in der Hochauflösung (430 k-fach) die Netzebenenscharen der hexagonalen Basalebene. Bild a): WS_x -Schicht, die bei einer Sputterleistung von 100 W (HF27,12 MHz), bei einem Druck von 0,5 Pa und einer Temperatur von $T_s=620^\circ$ C hergestellt wurde. Im darunterliegenden Teilbild c) ist das berechnete Beugungsbild von der gesamten Aufnahme dargestellt. Bild b): WS_x -Schicht, die bei einer Sputterleistung von 50 W (HF 27,12 MHz), Totalgasdruck $p=2$ Pa und einer Temperatur von $T_s=620^\circ$ C hergestellt wurde. Das Bild zeigt zwei große aneinander stoßende Kristallite. d) und e) sind die berechneten Beugungsbilder aus den markierten Bildbereichen A und B. Sie zeigen für beide Kristallite jeweils diskrete Beugungspunkte für die hexagonale Kristallstruktur von WS_2 .

für die Kristallite berechnet. Beide Beugungsbilder (d) und e)) zeigen diskrete Beugungspunkte für die hexagonale Kristallstruktur von WS_2 , wobei aber die Orientierung der Kristallite in der Substratebene verschieden ist. Für diese Schicht kann aus der TEM-Untersuchung die laterale Größe der Kristallite mit ca. 100 nm abgeschätzt werden. Aus der EDXRD-Untersuchungen wird eine Korngröße d_g in Richtung der c-Achse von ca. 30 nm abgeschätzt.

Bei WS_x -Schichten mit einer Schichtdicke von $d_s < 60$ nm sind mittels der EDXRD-Untersuchung noch keine Beugungssignale der (100)-orientierten Kristallite zu beobachten. Dennoch zeigen sowohl die REM- als auch die TEM-Untersuchungen an der Oberfläche der Schichten den Wachstumsbeginn von (100)-orientierten Kristalliten sowohl bei hohem und niedrigem Druck als auch bei hoher und niedriger Sputterleistung.

In der Abbildung 6.9 sind die TEM-Bilder und die zugehörigen Beugungsbilder von WS_x -Schichten dargestellt, in denen Kristallite in der (001)- und (100)-Orientierung nebeneinander vorliegen. Die Bilder a) und b) sind TEM-Aufnahmen von den gleichen präparierten WS_x -Schichten wie in Abbildung 6.8. Von den markierten Bereichen in den TEM-Aufnahmen wurden jeweils die Beugungsbilder der (001)- und der (100)-Orientierung berechnet. Die Richtung der c-Achse $c_{||}$ in den (100)-orientierten Kristalliten ist durch Pfeile gekennzeichnet. Die dunklen Linien in diesen Bereichen entsprechen den (S-Me-S)-Stapeln und die hellen Streifen der van-der-Waals-Lücke. Die (00ℓ) -Ebenen sind somit senkrecht zur Bildebene ausgerichtet.

WEISS [49] hat an gesputterten MoS_x - und WS_x -Schichten den Texturumschlag von der (001)-zur (100)-Orientierung mit Querschnitts-TEM-(XTEM) untersucht und berichtet, dass zuerst (001) orientierte Kristallite auf dem Substrat wachsen und dann der Texturumschlag erfolgt. Er hat aus den TEM-Aufnahmen für (001)-orientierten Kristallite eine Versetzungsdichte von bis zu $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung von polykristallinen WS_x -Schichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern Leistung und Totalgasdruck beim reaktiven Sputtern (HF-27,12 MHz) sind in der Abbildung 6.10 für zwei Grenzfälle schematisch dargestellt. Die parallelen Linienscharen stellen hierin jeweils die Orientierung der van-der-Waals-Ebenen in den Kristalliten dar.

Bild a): Bei hohen Sputterleistungen $P > 50$ W und niedrigem Totalgasdruck $p < 1$ Pa wachsen stark gestörte WS_x -Schichten auf dem Substrat. Die Kristallite in diesen Schichten sind zwar überwiegend (001)-orientiert, jedoch ergibt die Auswertung der (001)-Beugungspeaks eine starke Gitterdehnung ε von 2 bis 3,5%. Dieser Befund kann durch eine hohe Anzahl von Kristallbaufehlern (Versetzungen, Stappelfehler) erklärt werden.

Die Ausdehnung der Kristallite in Richtung der c-Achse, d_g , ist kleiner als 20 nm, so dass in einer 60 nm dicken Schicht mehrere Kristallite übereinander angeordnet sind. Aus der Halbwertsbreite der (002)-Beugungssignale von ca. 0,5 keV geht hervor, dass die Kristallite von der perfekten (001)-Orientierung abweichen. Die Untersuchung mittels TEM ergibt für die laterale Ausdehnung der Kristallite L_g ca. 4 bis 6 nm. An der Oberfläche der Schicht befinden sich (001)-orientierte Kristallite. Bild b): Bei einem Totalgasdruck $p > 1$ Pa und einer geringen Sputterleistung $P = 50$ W wachsen stark (001)-texturierte WS_x -Schichten mit einer Gitterdehnung $\varepsilon < 1\%$. Die Ausdehnung der Kristallite in Richtung der c-Achse beträgt ca.

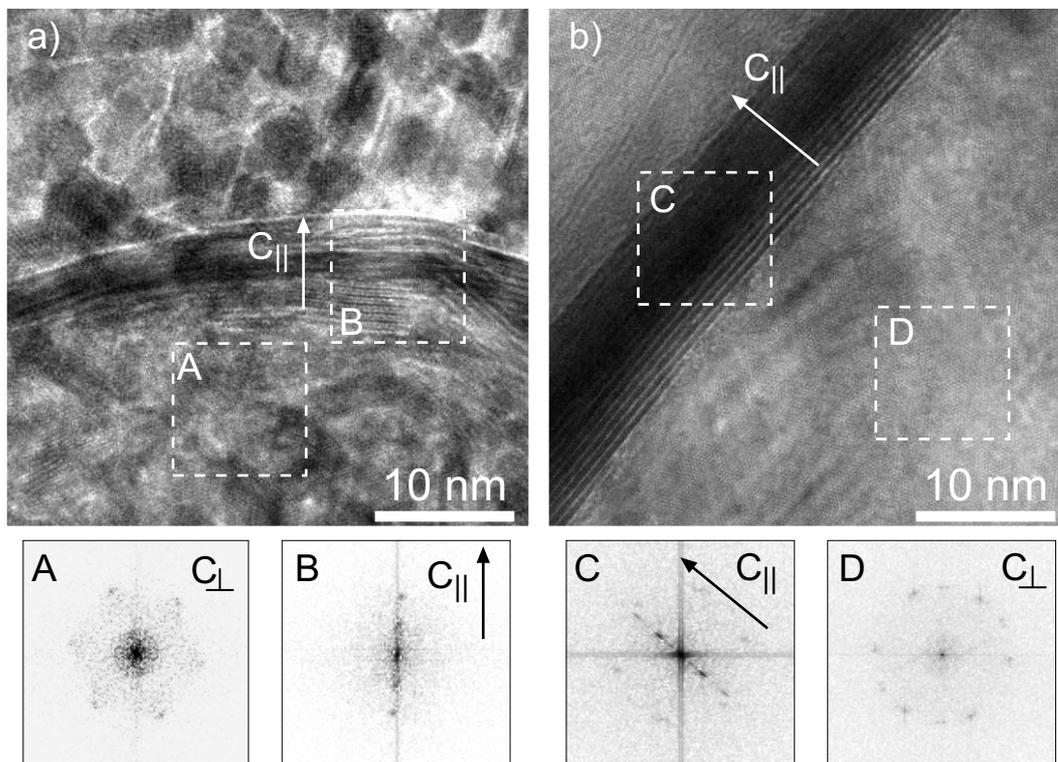


Abbildung 6.9: TEM-Aufnahme von gesputterten WS_x -Schichten, die in 0,1%iger Flusssäure von einem oxidierten Siliziumsubstrat abgelöst wurden. Der Elektronenstrahl durchdringt die Schicht parallel zur (001)-Orientierung der Kristallite. Bild a): WS_x -Schicht, die bei einer Sputterleistung von 100 W (HF27,12 MHz), bei einem Druck von 0,5 Pa und einer Temperatur von $T_s=620^\circ$ C) hergestellt wurde. Von den Bereichen A und B wurde jeweils das Beugungsbild berechnet. Das Beugungsbild von Bereich A zeigt die Reflexe der (001)-Orientierung. Der Bereich B markiert einen Kristalliten mit (100)-Orientierung. Die dunklen Linien kennzeichnen die (S-Me-S)-Ebenen und die hellen Linien die vdW-Lücken. Bild b): WS_x -Schicht, die bei einer Sputterleistung von 50 W (HF 27,12 MHz), Totalgasdruck $p=2$ Pa und einer Temperatur $T_s=620^\circ$ C hergestellt wurde. Der Bereich C markiert den (100)-orientierten Kristalliten. Das zugehörige Beugungsbild C zeigt nur die Reflexe der parallelen vdW-Ebenen. Das Beugungsbild von Bereich D zeigt die Reflexe der (001)-texturierten Kristallite.

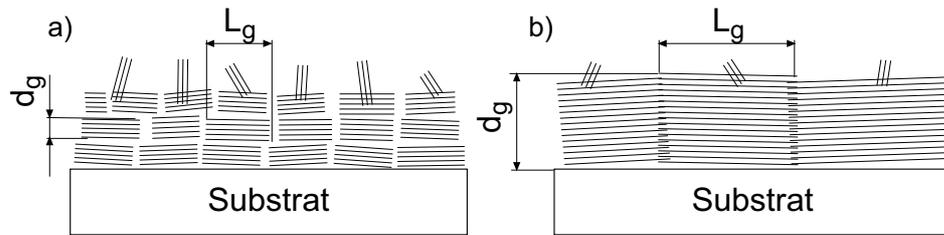


Abbildung 6.10: Modell zur Schichtmorphologie in gesputterten WS_x -Schichten für zwei Grenzfälle. a): Bei hoher Sputterleistung und niedrigem Totalgasdruck wachsen nanokristalline (001)-texturierte Schichten. b): Bei niedriger Sputterleistung und hohem Totalgasdruck wachsen stark (001)-texturierte Schichten mit deutlich größeren Kristalliten. An der Oberfläche von beiden Schichten befinden sich kleine (100)-orientierte Kristallite.

30-40 nm. Bei dünnen WS_x -Schichten werden mit *in situ*-EDXRD keine Reflexe für (100)- WS_2 beobachtet. Dennoch zeigen die REM- und TEM-Aufnahmen, dass an der Oberfläche der (100)-texturierten WS_x -Schichten kleine (100)-orientierte Kristallite vorhanden sind.

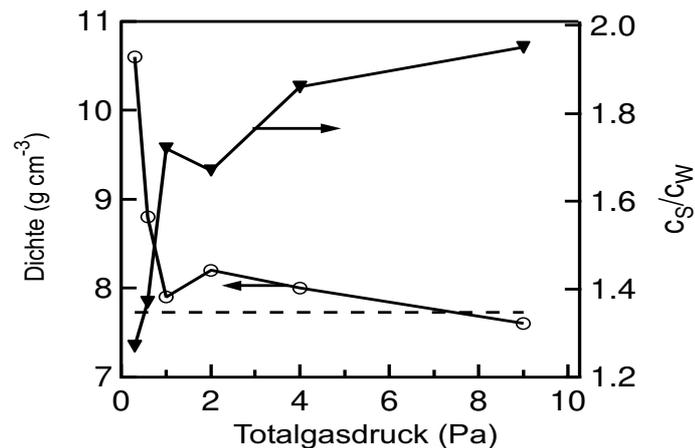


Abbildung 6.11: Dichte und chemische Zusammensetzung von gesputterten WS_x -Schichten in Abhängigkeit vom Totalgasdruck. Sputterparameter: 100 W (HF 27,12 MHz, $T_s=620^\circ\ C$ und $\frac{H_2S}{H_2S+Ar}=75\%$. Das Floating-Potential betrug $U_F=+17\ V$.

Mittels Röntgenreflektometrie wurden die Dichten von dünnen gesputterten WS_x -Schichten (60 nm) bestimmt. In Abbildung 6.11 sind die gemessenen Dichten und die mittels ERDA bestimmten Schwefel/Wolfram-Verhältnissen in Abhängigkeit vom Totalgasdruck beim Sputtern dargestellt. Bei einem Totalgasdruck von kleiner als 1 Pa ist die Dichte deutlich höher als die Volumendichte von WS_2 ($7,4\ g\ cm^{-3}$). Dieser Befund stimmt mit dem geringen Schwefel/Wolfram-Verhältnissen von $x < 1,5$ in dieser Schicht überein. Mit zunehmenden Totalgasdruck und zunehmenden Verhältnis der Schwefel/Wolframkonzentration wird die Dichte der Schichten kleiner. Beim Totalgasdruck von $p=9\ Pa$ beträgt das Verhältnis der Schwefel/Wolframkonzentration in der Schicht $x=1,95$. Die Dichte dieser Schicht ist kleiner als die Volumendichte von WS_2 , so dass auf ein poröses Schichtwachstum

geschlossen werden kann. Die TEM-Aufnahmen und die EDXRD-Spektren deuten darauf hin, dass die (001)-orientierten Kristallite in gesputterten WS_x -Schichten aus WS_2 bestehen. Die ERD-Analyse von gesputterten WS_x -Schichten mit einer (001)-Textur ergeben aber eine Stöchiometrie von $1,3 < x < 1,95$. Deshalb soll an Hand eines einfachen geometrischen Modells der Einfluss der Korngrenzen auf die chemischen Zusammensetzung der gesputterten WS_x -Schichten abgeschätzt werden. Hierbei wird angenommen, dass das Volumen der Kristallite V_K aus WS_2 besteht und nur die ungeordneten Korngrenzenbereiche V_{KG} ein Schwefeldefizit WS_{2-y} aufweisen.

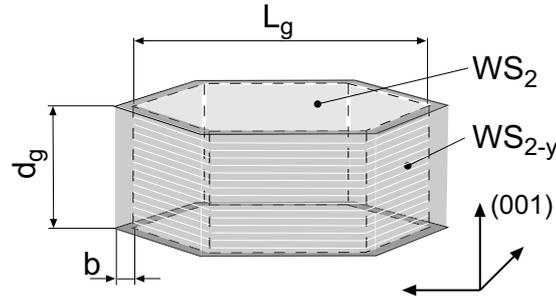


Abbildung 6.12: Schematisches Modell zum Einfluss der Korngrenzenbereiche auf die chemische Zusammensetzung von WS_x -Schichten. Hierbei wird angenommen, dass die Kristallite in den WS_x -Schichten aus WS_2 bestehen und von einer ungeordneten Randschicht der Breite b und der chemischen Zusammensetzung WS_{2-y} bestehen. L_g ist die Größe der Kristallite parallel und d_g die Ausdehnung senkrecht zur Substratoberfläche.

Die Abbildung 6.12 stellt diese Überlegung schematisch dar. Die (001)-orientierten WS_2 -Kristallite werden dabei als Polyeder mit hexagonaler Grundfläche angenommen. L_g bezeichnet die Ausdehnung der Kristallite parallel zur Substratoberfläche. Die Ausdehnung der Kristallite in Richtung der c -Achse definiert d_g . Dabei wird angenommen, dass nur eine ungeordnete Randschicht mit der Ausdehnung b die Substöchiometrie WS_{2-y} hervorruft. Das Verhältnis v der Volumina Korngrenze V_{KG} zu WS_2 -Kristallit V_K ist in erster Näherung gegeben durch:

$$v = \frac{V_{KG}}{V_K} \approx \frac{4 \cdot b}{L_g} \quad (6.1)$$

Wird dieser Volumenanteil v in Beziehung zu $\frac{c_S}{c_W}$ gesetzt und wird weiter für die Ausdehnung des ungeordneten Bereichs an den Korngrenzen $b=1$ nm angenommen, dann erhält man mit dem Schwefeldefizit y und der Kristallitgröße L_g :

$$\frac{c_S}{c_W} = \underbrace{2 \cdot (1 - v)}_{WS_2} + \underbrace{v(2 - y)}_{WS_{2-y}} = 2 - \frac{4 \cdot y}{L_g} \quad (6.2)$$

Nach diesem Modell wird erwartet, dass bei einer konstant bleibenden Dicke der Randschicht b mit zunehmender Kristallitgröße L_g das Schwefel/Wolfram-Verhältnis $\frac{c_S}{c_W}$ in den gesputterten Schichten ansteigen muss. In der Abbildung 6.13 ist das berechnete Verhältnis der Schwefel-zu Wolframkonzentration $\frac{c_S}{c_W}$ in Abhängigkeit vom Schwefeldefizit y in den Korngrenzenbereichen (WS_{2-y}) aufgetragen. Die Werte für

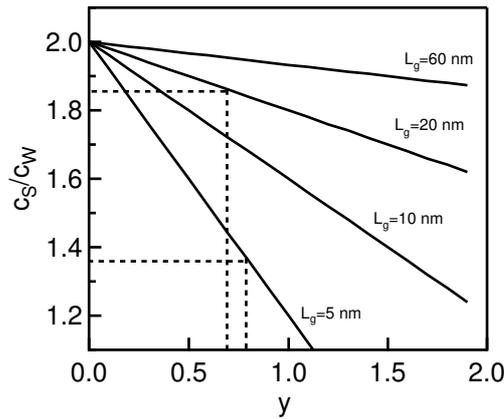


Abbildung 6.13: Modellrechnung zum Einfluss des Schwefeldefizits y in ungeordneten Korngrenzen auf die chemische Zusammensetzung $\frac{c_s}{c_w}$ von gesputterten WS_x -Schichten. Für die Ausdehnung des ungeordneten Bereichs um die WS_2 -Kristallite wurde $b=1$ nm angenommen. Das entspricht einem Abstand von 3 WS_2 -Einheitszellen ($a=3,16$ Å).

L_g wurden aus den TEM-Aufnahmen abgeschätzt. In der metallreichen WS_x -Schicht $x=1,4$ beträgt $L_g < 10$ nm. Hierfür ergibt das Modell eine chemische Zusammensetzung in den Korngrenzenbereichen von $WS_{1,3}$. Mit zunehmender Kristallitgröße verringert sich das Verhältnis $\frac{V_{KG}}{V_K}$, so dass die chemische Zusammensetzung der WS_x -Schicht immer weniger durch den Volumenanteil der Korngrenzen beeinflusst wird. Um die Stöchiometrie $x=1,85$ der WS_x -Schichten bei einer lateralen Korngröße der Kristallite von $L_g \approx 60$ nm durch den Einfluss der Korngrenzen erklären zu können, muss für die Breite der inhomogenen Randschicht $b > 2$ nm angenommen werden.

6.1.4 Elektrische- und optische Messungen

Für die elektrische und optische Charakterisierung wurden dünne WS_x -Schichten (ca. 60 nm) bei verschiedenen Prozessparameter auf Quarzglassubstrate hergestellt. Aus den *in situ*-EDXRD-Daten wurde hierfür die Abscheidezeiten berechnet, bei denen die WS_x -Schichten noch keine Beugungssignale für die (100)-orientierte Kristallite aufweisen. In Abbildung 6.14 werden die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung für die Variation von Leistung und Totalgasdruck beim Sputtern von WS_x -Schichten mit HF-Anregung (27,12 MHz) gegenübergestellt. Bild (a) zeigt die beobachteten Grenzfälle bei der Messung der Leitfähigkeit $\sigma(T)$ der WS_x -Schichten. In der Darstellung von $\sigma(T)$ zeigen die Messkurven einen gekrümmten Verlauf. Die Anpassungsrechnungen nach dem Modell von WERNER (siehe Abschnitt 4.3 Gleichung 4.16) haben für die Leitfähigkeitsmessungen die in Tabelle 6.1 angegebenen Parameter ergeben. Außerdem enthält Tabelle 6.1 die berechneten mittleren Potentialbarrieren $\bar{\Phi}$ und deren Standardabweichungen σ_Φ (siehe Gleichungen 4.17 in Abschnitt 4.3).

(1) Hohe Sputterleistungen (100 W) und niedrige Totalgasdrücke ($p < 1$ Pa) ergeben WS_x -Schichten mit einem niedrigen Schwefel/Wolfram-Verhältnis ($0,9 > x > 1,2$).

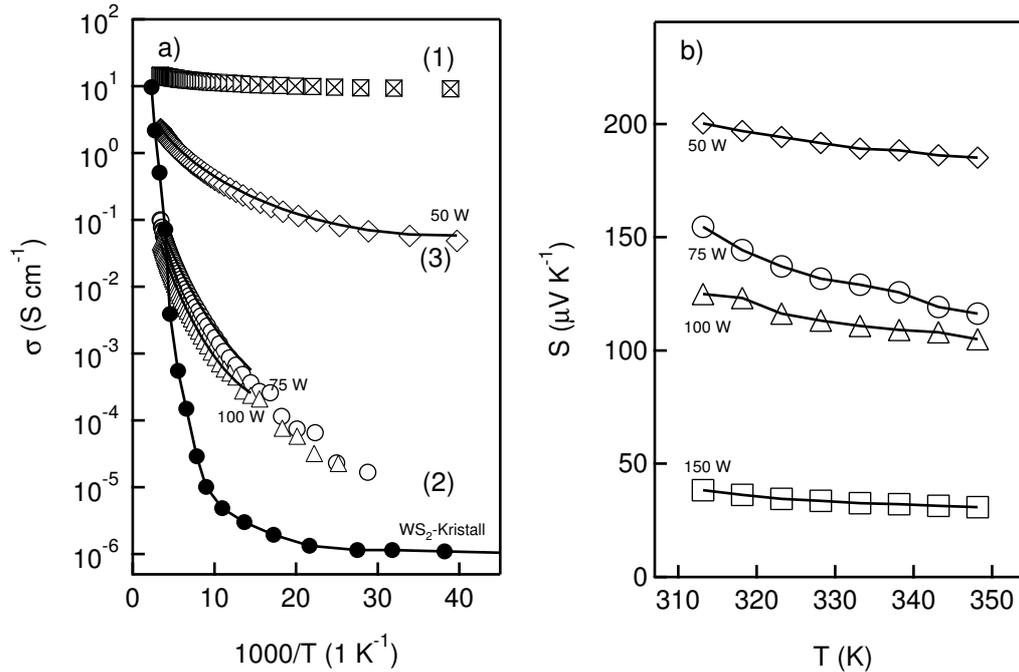


Abbildung 6.14: Elektrische Charakterisierung von gesputterten WS_x -Schichten, Bild (a): Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ . Die durchgezogenen Linien kennzeichnen $\sigma(T)$ für polykristalline Schichten nach dem Modell von WERNER. Die Tabelle 6.1 enthält die Parameter der Anpassungsrechnungen. \boxtimes 100 W (HF-27,12 MHz) 0,5 Pa. Leistungsvariation (HF-27,12 MHz): \diamond 50 W, \circ 75 W und \triangle 100 W bei $T_s=620^\circ\text{C}$ und Totalgasdruck $p=4 \text{ Pa}$. Zusätzlich ist $\sigma(T)$ \bullet für einen WS_2 -Einkristall dargestellt [109]. Bild (b): Seebeckkoeffizienten S in Abhängigkeit von der Temperatur. Variation der Sputterleistung \diamond 50 W, \circ 75 W, \triangle 100 W und \square 150 W. Prozessparameter: Anregungsfrequenz HF-27,12 MHz, $T_s=620^\circ\text{C}$, Totalgasdruck $p=4 \text{ Pa}$.

Bei Raumtemperatur ist die Leitfähigkeit mit $\sigma=14 \text{ S cm}^{-1}$ in diesen Schichten erwartungsgemäß sehr hoch. Die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, was auf eine metallische Leitung, das heißt auf einen entarteten Halbleiter, hindeutet. Die Messung des Seebeck-Koeffizienten ergibt $S=-3,5 \mu\text{V K}^{-1}$, ein typischer Wert für einen entarteten Halbleiter. Die Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration aus der Modellrechnung (Abbildung 5.15) für n-leitende Schichtgittersulfide ergibt für diese Schicht $n>10^{21} \text{ cm}^{-3}$, das heißt starke Entartung.

(2) In WS_x -Schichten, die bei Sputterleistungen (HF 27,12 MHz) von 75 und 100 W und einem Totalgasdruck $p=4 \text{ Pa}$ hergestellt wurden, beträgt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur $\sigma=0,04\text{-}0,08 \text{ S cm}^{-1}$. Im Temperaturbereich von 300 bis 160 K beträgt die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit $E_a=50 \text{ meV}$. Unter der Annahme, dass Barrieren in den Korngrenzen den Stromtransport begrenzen, lässt sich die temperaturabhängige Leitfähigkeit bis zu einer Temperatur von 60 K mit dem Modell von WERNER (Gleichung 4.16) beschreiben. Die Anpassung der Messkurven liefert mittlere Potentialbarrieren von $\bar{\Phi}_B=50\text{-}60 \text{ meV}$ und deren Standardabweichung von $\sigma_\Phi=15 \text{ meV}$. Die Messung der Hallspannungen an diesen Schichten ergeben aufgrund der niedrigen Signale keine eindeutigen Ergebnisse.

(3) Diese Schicht wurde bei einer Leistung von 50 W und einem Druck von $p=4$ Pa hergestellt. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt $\sigma=2,4$ S cm^{-1} . Mit abnehmender Temperatur zeigt die Leitfähigkeit einen gekrümmten Verlauf. Die Messkurve kann bis zur Temperatur von 25 K mit dem Korngrenzen-Modell von WERNER beschrieben werden. Die Anpassung der Messkurve liefert für $\bar{\Phi}_B=10$ meV und $\sigma_\Phi=6$ meV. Für diese Schicht wurde ein positiver Hall-Koeffizient gemessen, dass heißt p-Leitung dominiert. Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit bei Raumtemperatur aus den Hall-Koeffizienten haben $p=(2\pm 0,5)\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ und $\mu_p=(1\pm 0,5)\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ergeben.

Zum Vergleich ist im Bild a) die Messkurve der temperaturabhängigen Leitfähigkeit für einen n-leitenden WS_2 -Einkristall (CVT)³ aus der Arbeit von YEN und Mitarbeiter [109] dargestellt. Die thermische Aktivierung der Leitfähigkeit beträgt für diesen WS_2 -Kristall $E_a=300$ meV.

Leistung (W)	Symbol	a	b	c	$\bar{\Phi}$ (mV)	σ_Φ (mV)
100	\triangle	0,020	0,691	-6,717	58	17
75	\circ	0,012	0,531	-6,445	52	15
50	\diamond	0,002	0,124	-4,480	10	2

Tabelle 6.1: Mittlere Potentialbarriere $\bar{\Phi}$ und deren Standardabweichung σ_Φ sowie die Parameter a, b und c aus der Anpassungsrechnung für die Leitfähigkeitsmessungen in Abbildung 6.14 nach dem Modell von Werner (siehe Gleichung 4.16).

In Bild (b) in Abbildung 6.14 (siehe Seite 99) sind die Seebeck-Koeffizienten S von WS_x -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die WS_x -Schichten wurden bei einem Totalgasdruck von 4 Pa bei verschiedenen Sputterleistungen hergestellt. Die Messungen haben ergeben, dass in diesen Schichten p-Leitung dominant ist. Mit zunehmender Sputterleistung werden die Werte für die Seebeck-Koeffizienten kleiner. Nach der Modellrechnung für die Seebeckkoeffizienten von Schichtgittersulfiden (Abbildung 5.15) entspricht dieser Befund einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration p von 10^{19} auf 10^{20} cm^{-3} bei Erhöhung der Sputterleistung von 50 auf 150 W .

In Abbildung 6.15 werden die optischen Absorptionsspektren von gesputterten (HF-27,12 MHz) WS_x -Schichten für die Leistungen 100 W (Bild a) und 50 W (Bild b) bei der Variation des Totalgasdruckes miteinander verglichen. Die Schichten, die beim Totalgasdruck $p<1$ Pa hergestellt wurden, zeigen in der Bandlücke unterhalb $E_g=1,8$ eV ein hohes Absorptionvermögen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den strukturellen und chemischen Untersuchungen kann das hohe Absorptionvermögen mit einem hohen Anteil an Wolfram (ERD-Analyse) in den Schichten in Verbindung gebracht werden. Mit zunehmendem Totalgasdruck beim Sputtern nimmt das Absorptionvermögen in der Bandlücke ab. Der Absorptionskoeffizient zeigt in diesen Schichten ein spektrales Verhalten, welches dem von WS_2 -Einkristallen ähnlich ist [45]. Im Bild (a) ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum von einem 3R- WS_2 -Einkristall ($T=300$ K) dargestellt [34].

³Chemical Vapor Transport-Chemischer Gasphasen Transport

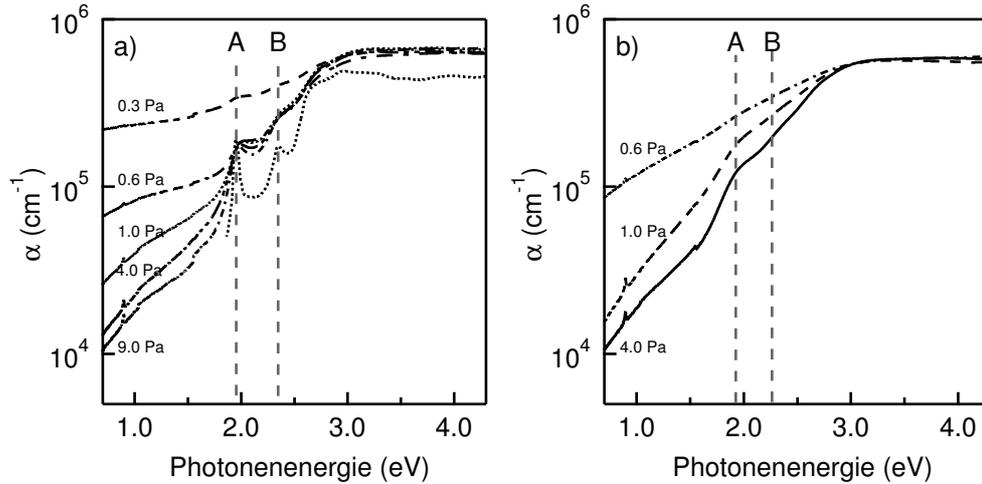


Abbildung 6.15: Optische Absorptionsspektren von WS_x -Schichten auf Quarzglassubstrate. (a): Variation des Totalgasdruckes für die Sputterleistung 100 W. Die vertikalen Linien markieren die Positionen der A- und B-Exzitonen für 3R- WS_2 . Zum Vergleich ist die spektrale Absorption für einen 3R- WS_2 -Einkristall (300 K) dargestellt (gepunktete Kurve) [34]. (b): Variation des Totalgasdruckes bei der Sputterleistung 50 W. Sputterparameter: HF-Anregung (27,12 MHz), Substrattemperatur $T_s=620^\circ\text{C}$ und $\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{S}+\text{Ar}}=75\%$.

Die bei 100 W gesputterten Schichten zeigen bei der Energie 1,95 eV und 2,36 eV Signale in den Absorptionsspektren, welche den A- und B-Exzitonen in WS_2 zugeordnet werden können. Im Gegensatz hierzu zeigen bei 50 W gesputterte Schichten selbst bei einem Totalgasdruck von 4 Pa eine nur wenig ausgeprägte Linie für das A-Exziton. Die zu kleineren Photonenenergien exponentiell abfallende Absorption in der Bandlücke (für $p>1$ Pa) kann als Absorption an den Bandkantenaufläufnern interpretiert werden, wie es bei defektreichen Halbleitern (z.B. a-Si:H) beobachtet wird.

6.1.5 Abschließende Diskussion zum Einfluss der Prozessparameter

Die Ergebnisse der strukturellen, chemischen und elektrischen Charakterisierung von WS_x -Schichten bei der Variation der Prozessparameter Druck und Leistung werden im folgenden diskutiert. Die Diskussion bezieht auf die Prozessparameter, für die bei der Messung der Leitfähigkeit die Grenzfälle: metallische Eigenschaften und halbleitende Eigenschaften, beobachtet wurden (siehe Abbildung 6.16 a). Außerdem werden hier nur die Ergebnisse der WS_x -Schichten berücksichtigt, die bei der Plasmaanregungsfrequenz von 27,12 MHz und bei der Substrattemperatur von 620°C hergestellt worden sind.

(1) Bei hohen Sputterleistungen (100W, HF27,12 MHz) und niedrigem Druck (kleiner als 1 Pa) hergestellte WS_x -Schichten ergibt die ERD-Analyse eine Stöchiometrie

	Sputter-Parameter	strukturelle Eigenschaften	elektrische Eigenschaften	Energiebandschema
(1)	P=100 W p=0,5 Pa	$L_g < 10$ nm $d_g < 10$ nm $\varepsilon = 1,7\%$ (001)-Textur (110)-Wolfram	$\sigma = 14$ S cm ⁻¹ $S = -3,5$ μ V K ⁻¹ $n > 10^{21}$ cm ⁻³ $E_a = 4$ meV	
	ERDA $c_S/c_W = 1,37$			
(2)	P=75 W p=4,0 Pa	$d_g < 20$ nm $\varepsilon < 1,1\%$ (001)-Textur	$\sigma = 0,08$ S cm ⁻¹ $S = 140$ μ V K ⁻¹ $p > 3 \cdot 10^{19}$ cm ⁻³ $E_a = 54$ meV $\Phi_B = 50$ meV $Q_t > 10^{13}$ cm ⁻²	
	ERDA $c_S/c_W = 1,76$			
(3)	P=50 W p=4,0 Pa	$L_g < 100$ nm $d_g < 30$ nm $\varepsilon < 0,8\%$ (001)-Textur	$\sigma = 2,4$ S cm ⁻¹ $S = 200$ μ V K ⁻¹ $\mu = 1$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $p > 1 \cdot 10^{19}$ cm ⁻³ $E_a = 9$ meV $\Phi_B = 10$ meV $Q_t > 2 \cdot 10^{12}$ cm ⁻²	
	ERDA $c_S/c_W = 1,85$			

Abbildung 6.16: Zusammenstellung der Ergebnisse der strukturellen, chemischen und elektrischen Charakterisierung in Abhängigkeit von den Prozessparametern beim reaktiven Sputtern von polykristallinen WS_x -Schichten. Die Ergebnisse beziehen sich auf die beobachteten Grenzfälle bei der Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit σ von WS_x -Schichten in Abbildung 6.14.

von $x=1,37$. Die strukturelle Untersuchung mittels EDXRD zeigt, dass neben den Beugungssignalen (002ℓ) für $2H-WS_2$ auch der Reflex für (110) -Wolfram erscheint. Das Schwefeldefizit und die hohe Gitterdehnung deuten daraufhin, dass diese WS_x -Schicht während des Sputterns einem starken Beschuss mit Partikeln aus dem Plasma (Ar^+ , S^- , Ar^0) ausgesetzt ist. Es wächst eine stark gestörte nanokristalline Schicht. Die Größe der Kristallite in Richtung der c -Achse, d_g , und ihre laterale Ausdehnung L_g sind kleiner als 10 nm. Der geringe Seebeck-Koeffizient ($-3,5$ μ V K⁻¹) und die geringe Variation der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur deuten auf einen entarteten Halbleiter hin. Gestützt wird die Aussage durch die starke Absorption unterhalb der Bandlücke $E_g < 1,8$ eV in den optischen Absorptionsspektren.

(2) Bei Erhöhung des Totalgasdruckes auf 4 Pa wird der Beschuss der wachsenden WS_x -Schicht mit Partikeln aus dem Plasma infolge von Streuung an den Gasatomen reduziert. Das Verhältnis der Schwefel- zu Wolframkonzentration c_S/c_W beträgt bis zu 1,76. Die polykristallinen WS_x -Schichten zeichnen sich durch eine (00ℓ) -Textur mit $\ell=1-4$ aus. Die Kristallite haben eine Ausdehnung in Richtung der c -Achse von $d_g < 20$ nm. Die Gitterdehnung in Richtung der c -Achse $\varepsilon < 1,1\%$ deutet dennoch auf eine hohe Defektdichte in den Kristalliten (Versetzungen,

Stapelfehler) hin. Die Ladungsträgerkonzentration der Löcher berechnet sich aus den positiven Seebeck-Koeffizienten zu $p > 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Aus der Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$ und p lässt sich mittels der Gleichung 4.5 die Haftstellenkonzentration (*trap density*) zu $Q_t > 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ abschätzen. Für diese Abschätzung wurde die relative Dielektrizitätszahl für WS_2 in Richtung der vdW-Ebenen $\epsilon_{\perp} = 12,2$ verwendet [110]. OERTEL [111] berichtet über vergleichbare Trapdichten von 10^{13} cm^{-2} für polykristalline Pyrit-Schichten ($p = 10^{19}$ bis 10^{20} cm^{-3}). Für n-leitendes CdS und p-leitendes GaAs geben ORTON und POWELL ähnliche Trapdichten an [92].

Nach dem Korngrenzenmodell von SETO für polykristallines Silizium wird für eine konstante Trapdichte Q_t erwartet, dass mit höherer Ladungsträgerkonzentration $L \cdot N > G_t$ die Potentialbarrieren wieder abnehmen. Offenbar sind in diesen gesputterten WS_x -Schichten die Trapdichten so hoch, dass trotz hoher Ladungsträgerkonzentration die Potentialbarrieren $\bar{\Phi}_B$ den Stromtransport begrenzen.

(3) Bei der Sputterleistung (HF27,12 MHz) von $P = 50 \text{ W}$ und einem Druck von 4 Pa wachsen WS_x -Schichten, die sich durch eine ausgeprägte (001)-Textur und eine geringe Gitterdehnung ε auszeichnen. Die Stöchiometrie wird mittels ERD-Analyse zu $x = 1,85$ bestimmt. Die Kristallitgröße d_g in Richtung der c-Achse beträgt ca. 30 nm und ihre laterale Ausdehnung $L_g < 60 \text{ nm}$. Bei Raumtemperatur wird an dieser Schicht ein positiver Hallkoeffizient gemessen. Die Messung des Seebeck-Koeffizienten zeigt übereinstimmend, dass p-Leitung in dieser Schicht dominant ist. Aus der Potentialbarriere $\bar{\Phi}_B$ und der Ladungsträgerdichte p wird eine Trapdichte von $Q_t = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ abgeschätzt. Qualitativ ergibt sich für diese WS_x -Schicht das folgende Bild: Der Stromtransport findet verstärkt über kleine Barrierenhöhen $\bar{\Phi}_B$ statt. Die Ladungsträgerdichte deutet darauf hin, dass in den Kristalliten eine hohe Defektdichte (Verunreinigungen, Gitterdefekte) vorliegt. Die Abschätzung der Löcher-Beweglichkeit in den gesputterten WS_x -Schichten aus der Leitfähigkeit ($T = 300 \text{ K}$) und der aus den Seebeck-Koeffizienten hat eine Ladungsträgerdichte von $n_p \mu_p < 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergeben.

Obwohl die ERD-Analyse bei allen WS_x -Schichten ein Schwefeldefizit ergeben hat, wurden für Schichten mit der chemischen Zusammensetzung $1,7 < x < 2$ positive Seebeck-Koeffizienten gemessen. Bei einem Schwefeldefizit wird eigentlich n-Leitung erwartet. Eine mögliche Erklärung für die gemessene p-Leitung ist, dass die WS_2 -Kristallite nur im Bereich der Korngrenze die Substöchiometrie (WS_{2-y}) aufweisen.

Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von den gesputterten WS_x -Schichten hat in der Arrhenius-Darstellung keinen linearen Verlauf gezeigt. Dieses Verhalten von $\sigma(T)$ lässt zunächst eine Beschreibung gemäß dem Korngrenzenmodell von Werner zu.

Unter der Annahme, dass die Korngrenzenbereiche schwefelärmer (WS_{2-y}) sind als die Kristallite (WS_2), lässt sich das Verhalten von $\sigma(T)$ in den polykristallinen WS_x -Schichten qualitativ durch eine Restleitfähigkeit in den Korngrenzen erklären. Bei abnehmender Temperatur tritt diese Restleitfähigkeit erst dann in Erscheinung, wenn $\sigma(T)$ in den Kristalliten kleiner ist als $\sigma(T)$ in den Korngrenzen.

6.2 Kristallisation

Im vorherigen Abschnitt ist gezeigt worden, dass sich mittels reaktiven Magnetron-sputterns (27,12 MHz) polykristalline WS_x -Schichten in der geforderten (001)-Textur herstellen lassen. Beim Sputtern mit der Anregungsfrequenz HF-27,12 MHz einem hohem Totalgasdruck ($p=4$ Pa) und einer niedrigen Leistung (50 W) wurden p-leitende WS_x -Schichten erhalten. Die Ladungsträgerkonzentration kann mit einer Schädigung der wachsenden WS_x -Schichten durch den Beschuss mit energetischen Partikeln (reflektierte Gasatome und Ar^+ - und S^- -Ionen) während des Sputterprozesses erklärt werden. Die Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung von gesputterten WS_x -Schichten haben ergeben, dass bei einer niedrigen Substrattemperatur ($T=100^\circ C$) schwefelreiche Schichten (WS_{3+x} mit $0 < x < 2$) mit einer geringen Kontamination an Fremdatomen (kleiner als 0,5 at.%) hergestellt werden können. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich durch Tempern von schwefelreichen WS_{3+x} -Schichten ($x > 1$) mit dem Zusatz von Nickel oder NaCl, (001)-texturierte Wolframsulfidschichten mit guten photo-elektrischen Eigenschaften (siehe Tabelle 1.7) herstellen lassen.

In diesem Abschnitt wurde die Rekristallisation von nanokristallinen, schwefelreichen Wolframsulfid-Schichten mit der EDXRD-Methode *in situ* untersucht. Hierfür wurden schwefelreiche Wolframsulfidschichten bei niedrigen Substrattemperaturen mittels reaktiven Magnetron-sputterns hergestellt und in der Sputterkammer in H_2S/Ar -Atmosphäre (Totalgasdruck 4 Pa) bei einer Substrattemperatur von $T_s=680^\circ C$ getempert. In Abbildung 6.17 sind die EDXRD-Spektren und die zugehörigen REM-Bilder einer (a) schwefelreichen Wolframsulfid-Schicht und von getemperten Schichten, (b) ohne und (c) mit Nickelzusatz, dargestellt.

Im EDXRD-Spektrum der schwefelreichen WS_{3+x} -Schicht lassen die sehr breiten Beugungssignale (101, 100, 004) auf eine nanokristalline Struktur mit einer (100)-Textur schließen. In der zugehörigen REM-Aufnahme der WS_{3+x} -Schicht an einer Bruchkante wird dieser Befund bestätigt. Die Schichtoberfläche zeigt sehr kleine punktförmige Strukturen, die auf den Beginn einer Kristallisation hindeuten. Die REM-Aufnahme b) zeigt die Bruchkante einer WS_{3+x} -Schicht, die für eine Zeit von 1000 s bei $T_s=680^\circ C$ ohne Nickelzusatz auf einem oxidierten Siliziumsubstrat getempert worden ist. Beim Vergleich der REM-Aufnahmen der a) ungetemperten und b) getemperten WS_x -Schicht ist deutlich zu erkennen, dass sich schmale, senkrecht zur Substratoberfläche stehende Kristallite ausgebildet haben. Das EDXRD-Spektrum einer WS_{3+x} -Schicht, die auf einem oxidierten Siliziumsubstrat mit Nickelzusatz bei $T_s=680^\circ C$ für 1000 s getempert wurde, zeigt sehr ausgeprägte (002 ℓ)-Beugungssignale mit $\ell=1$ bis 4. Das Beugungssignal für die (100)-orientierten Kristallite ist nicht mehr zu beobachten. In der zugehörigen REM-Aufnahme c) sind große Kristallite mit einer glatten Oberfläche zu erkennen. Die Ausdehnung der Kristallite parallel zur Substratoberfläche ist größer als $1\mu m$.

In Abbildung 6.18 ist der zeitliche Verlauf des Wolfram-Fluoreszenzsignals $W_{L\alpha}$, der Substrattemperatur und der Fläche des (002)-Beugungssignals für das Sputtern einer WS_{3+x} -Schicht und anschließender Temperung mit Zusatz von Nickel dargestellt. Der lineare Anstieg des Wolfram-Fluoreszenzsignals mit der Abscheidezeit belegt, dass die Schichtabscheidung mit konstanter Abscheiderate während des Sputterns erfolgte.

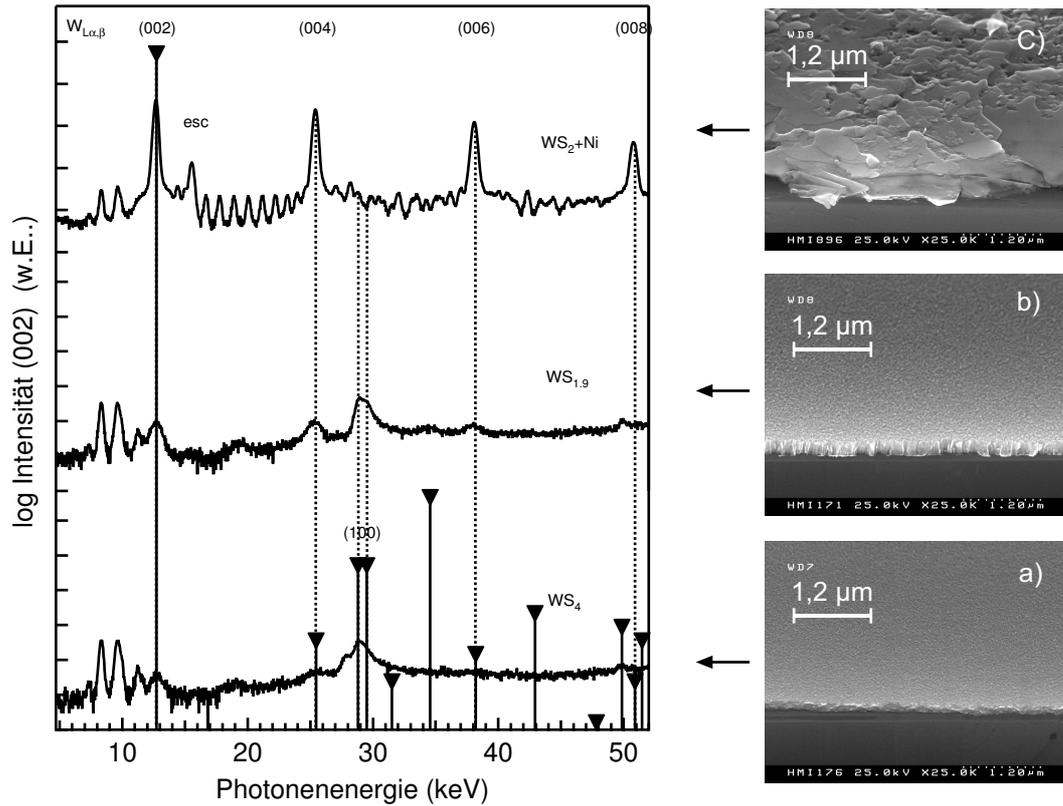


Abbildung 6.17: *In situ*-EDXRD-Spektren und zugehörige REM-Aufnahmen von gesputterten WS_{x+3} -Schichten in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung: a) Abscheidung bei $T_s=100^\circ\text{C}$, 100 W (HF 27,12 MHz), Totalgasdruck 4 Pa, $\frac{H_2S}{H_2S+Ar}=75\%$. Temperung der bei $T_s=100^\circ\text{C}$ hergestellten Schichten: ohne (b) und mit (c) Nickelzusatz (5 nm Nickelschicht auf oxidierten Silizium-Substrat) bei $T_s=680^\circ\text{C}$, Totalgasdruck 4 Pa und $\frac{H_2S}{H_2S+Ar}=75\%$

Die Substrattemperatur hat beim Sputtern $T_s=150^\circ\text{C}$ betragen. Während der Abscheidung wurde kein (002)-Beugungssignal detektiert. Die Schichten sind nanokristallin mit (100)-Textur gewachsen. Nach ca. 1170 s wurde der Abscheidungsprozess beendet und der Substratheizer eingeschaltet. Mit einer Aufheizrate von $5,7\text{ K s}^{-1}$ wurde die Substrattemperatur $T_s=800^\circ\text{C}$ nach 120 s erreicht. Die Heizertemperatur wurde in einem Zeitintervall Δt von 1 s gemessen. Erst bei der Substrattemperatur von ca. 600°C trat das (002)-Beugungssignal in Erscheinung und wurde mit zunehmender Temperatur sehr intensiv. Zwischen zwei Beugungsspektren beträgt das Zeitintervall $\Delta t=35\text{ s}$. Nach dem Einschalten des Substratheizers blieb die Intensität des Wolfram-Fluoreszenz-Signals nicht konstant. Dieser Effekt beruht auf einer Positionsänderung des Substrats während des Aufheizens relativ zum Synchrotronstrahl infolge von thermischer Ausdehnung oder Spannungen im Substrat und/oder im Substrathalter. Diese Positionsänderung beeinflusst gleichermaßen die Intensität des (002)-Beugungssignals. Die Änderung des Wolfram-Fluoreszenzsignals infolge der Ab- oder Zunahme des Wolframgehalts in der WS_x -Schicht ist nicht zu erwarten. Deshalb wurde das (002)-Beugungssignal auf das $W_{L\alpha}$ -Signal bezogen und in Abbildung 6.18 als gepunktete Linie dargestellt. Der zeitliche Verlauf dieses normier-

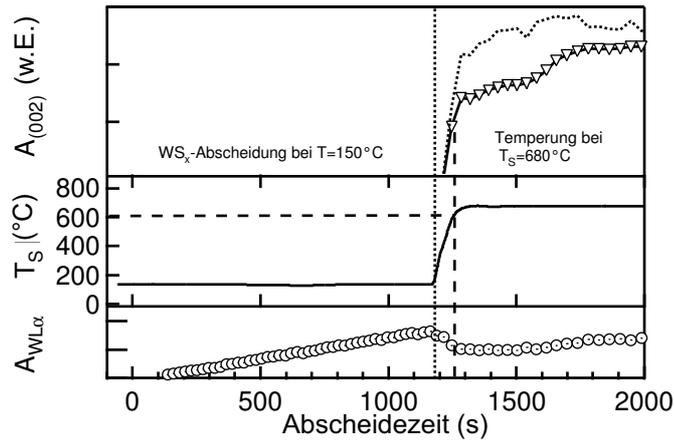


Abbildung 6.18: EDXRD-Studie bei der Herstellung ($T_s=100^\circ \text{C}$) und anschließender thermischer Nachbehandlung einer WS_{3+x} -Schicht mit Nickelzusatz (5 nm Nickelschicht auf oxidierten Silizium) bei $T_s=680^\circ \text{C}$ in der Sputterkammer. Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Fluoreszenzsignals $A_{W_{L\alpha}}$, der Substrattemperatur T_s und der Fläche des (002)-Beugungssignals. Das (002)-Beugungssignal bezogen auf das Wolfram-Fluoreszenzsignal ist im oberen Diagrammteil als gepunktete Linie dargestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $5,7 \text{ K s}^{-1}$.

ten (002)-Beugungssignals zeigt ebenfalls den steilen Anstieg bei ca. 600°C . Nach Erreichen von $T_s=680^\circ \text{C}$ nimmt das (002)-Beugungssignal deutlich langsamer zu. Mit der *in situ*-EDXRD-Untersuchung konnte bei Temperung von schwefelreichen, nanokristallinen WS_{3+x} -Schichten mit Nickelzusatz gezeigt werden, dass oberhalb von 600°C eine sehr schnelle Rekristallisation einsetzt. REGULA, BALLIF und LÉVY haben die Wirkung von Nickel bei der Temperung von WS_{3+x} -Schichten ($0 < x < 3$) mittels *IN SITU*-TEM⁴ untersucht und berichten, dass Nickel mit ungebundenem Schwefel große NiS_x -Tropfen bildet, die bei der Temperatur von 800°C als flüssige Phase vorliegen sollen. Im binären System Nickel-Schwefel existiert bei einer Temperatur $T=635^\circ \text{C}$ ein Eutektikum. Kleine WS_2 -Kristallite lösen sich in der flüssigen Phase und das Wachstum großer Kristallite in (001)-Orientierung wird begünstigt [60]. Die unterstützende Wirkung einer flüssigen Nickelsulfidphase wird ebenso bei der Sulphurisierung von WO_3 -Schichten beobachtet. Hierbei bilden sich große (001)-orientierte WS_2 -Kristallite, die von einer Nickelsulfidphase umsäumt sind [14]. In Abbildung 6.19 ist eine REM-Aufnahme und die Spektren der EDX-Analyse⁵ von der WS_x -Schicht dargestellt, die mit Nickelzusatz (5 nm Nickelschicht auf oxidierten Silizium) bei $T_s=680^\circ \text{C}$ in $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Atmosphäre (4 Pa) getempert wurde. In der REM-Aufnahme sind große WS_2 -Kristallite zu erkennen auf deren Oberfläche sich kleine, hellere Kristalle befinden. Das EDX-Spektrum für diese hellen Bereiche belegt, dass es sich um NiS_x -Kristalle handelt. Im Vergleich hierzu zeigt das EDX-Spektrum der WS_2 -Kristallite kein Signal für Nickel.

Weiterhin wurde die Wirkung einer Nickelschicht (5 nm) auf einem oxidierten Siliziumsubstrat während des reaktiven Magnetronsputterns (100 W, HF 27,12 MHz,

⁴Transmissions-Elektronenmikroskopie

⁵Energie-Dispersive Röntgenstrahl-Spektroskopie

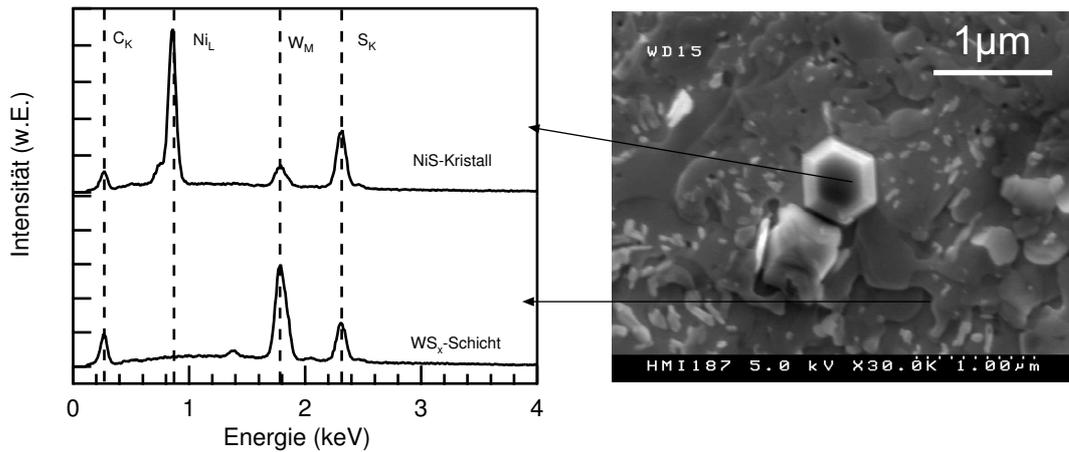


Abbildung 6.19: REM-Aufnahme und die zugehörigen Energiespektren der EDX-Analyse einer WS_x -Schicht, die mit Nickelzusatz (5 nm Nickelschicht auf oxidierten Silizium) bei $T_s=680^\circ\text{C}$ in H_2S/Ar -Atmosphäre (4 Pa) getempert wurde. Die Ergebnisse der EDX-Analyse für die WS_x -Schicht und den NiS_x -Kristall sind im linken Bild dargestellt.

$p=4$ Pa, $T_s=620^\circ\text{C}$ und Floating-Potential $U_s=17$ V) mit der *in situ*-EDXRD-Methode untersucht. Hierbei konnte keine wesentliche Verbesserung der kristallographischen Qualität gegenüber dem Sputtern auf einem oxidierten Siliziumsubstrat ohne Nickelschicht festgestellt werden. In Abbildung 6.20 werden *rocking*-Kurven für den (002)-Reflex einer reaktiv gesputterten WS_x -Schicht (50 W, HF 27,12 MHz, $p=2$ Pa, $T_s=620^\circ\text{C}$ und *floating*-Potential $U_f=17$ V) und mit Nickelunterstützung bei $T_s=680^\circ\text{C}$ getemperten WS_x -Schicht miteinander verglichen. Die Halbwertsbreiten (FWHM) beider Messkurven spiegeln die Güte der (002)-Orientierung der Kristallite in diesen polykristallinen WS_x -Schichten wieder. Die Halbwertsbreite für die getemperte WS_x -Schicht beträgt $\text{FWHM}=1,7^\circ$ und für die gesputterte WS_x -Schicht $\text{FWHM}=3,1^\circ$. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die gesputterte WS_x -Schicht zwar eine (001)-Textur aufweist, aber dennoch Kristallite von der perfekten (001)-Orientierung abweichen. WEISS [49] veröffentlicht für eine (001)-texturierte WS_x -Schicht, die bei hohem Druck ($p=9$ Pa) mittels 50 W (DC) hergestellt wurde, eine *rocking*-Kurve für den (002)-Reflex mit einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM}=5,6^\circ$. Hieraus wird deutlich, dass bei hoher Anregungsfrequenz WS_x -Schichten mit guten strukturellen Eigenschaften hergestellt werden können.

Die Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung von WS_x -Schichten haben gezeigt, dass unter der Einwirkung von Nickel bei einem Überschuss an Schwefel in den Schichten ($x=4$) schon bei Temperaturen von über 620°C eine sehr schnelle Kristallisation einsetzt. Es bilden sich große (001)-orientierte Kristallite, an deren Korngrenzen Nickelsulfid kristallisiert. Wenn WS_x -Schichten bei Temperaturen von $T_s=680^\circ\text{C}$ auf eine dünne Nickelschicht gesputtert werden, dann setzt die Kristallisation nicht ein. Selbst bei einer thermischen Nachbehandlung dieser Schicht wird keine Kristallisation beobachtet. Bei der Temperung von schwefelreichen WS_x -Schichten ($x=4$) ohne Nickel wachsen viele kleine (100)-orientierte Kristallite. Offenbar sind in diesen Schichten schon sehr viele Keime (nanokristalline Bereiche)

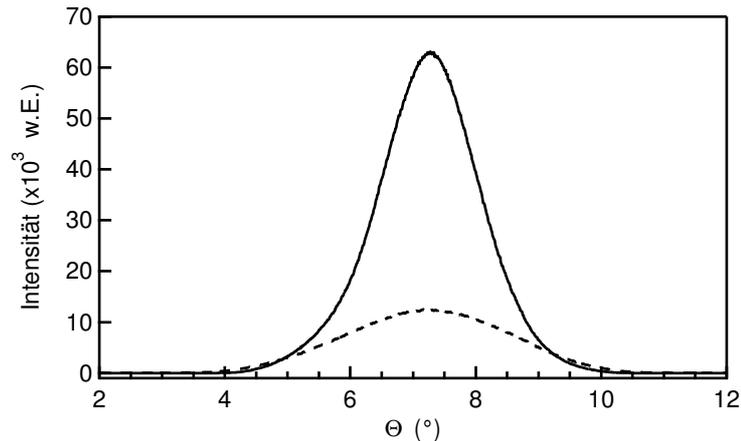


Abbildung 6.20: Rocking-Kurve einer WS_x -Schicht (gestrichelte Linie), die ohne Zusatz von Nickel auf oxidiertem Silizium gesputtert wurde (50 W, HF 27,12 MHz, $p=2$ Pa, $T_s=620^\circ$ C und Floating-Potential $U_f=17$ V). Die durchgezogene Linie zeigt die Rocking-Kurve einer mit Nickelunterstützung bei $T_s=680^\circ$ C getemperten WS_x -Schicht.

vorhanden, die dann die Kristallisation begünstigen. Die Verwendung von Nickel zur Herstellung von photoleitenden WS_2 -Schichten für die Anwendung in Dünnschicht-Solarzellen birgt nach Bernède [112] dennoch einige Schwierigkeiten: (i) Die relativ hohen Kristallisationstemperaturen schließen die Verwendung von preiswerten Glassubstraten (Floatglas) aus. (ii) Die Anwesenheit von Nickel an den Korngrenzen erhöht das Risiko von Kurzschlüssen zwischen Rückkontakt und TCO-Schicht (*Transparent Conductive Oxide*). Ein weiteres Problem stellte die Haftung der WS_x -Schichten bei der Temperung mit Nickel auf den Substraten dar. Bei Temperaturen oberhalb von $T_s > 200^\circ$ C lösten sich einige Schichten vom Substrat. Eine Erklärung hierfür könnte die Bildung von Nickelsulfid an der Grenzfläche zwischen WS_x - und Substrat sein.

6.3 Einfluss der Ionenenergie auf das Schichtwachstum

Die strukturelle und vor allem die elektrische Charakterisierung von gesputterten WS_x -Schichten haben ergeben, dass das Schichtwachstum beim reaktiven Magnetronsputtern durch die Prozessparameter Totalgasdruck und Leistung beeinflusst wird. Bei niedriger Sputterleistung (Anregungsfrequenz HF 27,12 MHz) und hohem Totalgasdruck werden die Energie und der Fluss von energetischen Teilchen die auf das Substrat treffen - Ionen und reflektierte Neutralgasatome - und gleichzeitig die Abscheiderate reduziert. Um zwischen dem Einfluss der Abscheiderate und der Ionenenergie auf das Schichtwachstum unterscheiden zu können, wurde beim Sputtern von WS_x -Schichten die Substratvorspannung systematisch von floating-Potential U_f bis zu einer negativen Substratspannung $U_{sub}=-100$ V variiert.

6.3.1 Variation der Substratvorspannung beim Sputtern in H_2S/Ar

Mittels einer negativen Substratvorspannung wurden positive Ionen aus dem Plasma auf die wachsende Schicht beschleunigt. Hierbei wurde mittels EDXRD der Einfluss der Ionenenergie auf das Wachstum von WS_x -Schichten untersucht. Für diese Untersuchungen wurden die Prozessparameter Leistung (50 W, HF 27,12 MHz), Temperatur ($620^\circ C$) und Druck (2 Pa) verwendet, bei denen die WS_x -Schichten mit einer (001)-Textur wachsen. Der Einfluss der Ionenmasse auf das Schichtwachstum beim Sputtern wurde mit den Gasmischungen H_2S/Ne , H_2S/Ar und H_2S/Xe untersucht. In der Abbildung 6.21 sind die Ergebnisse der in situ-EDXRD-Untersuchung für

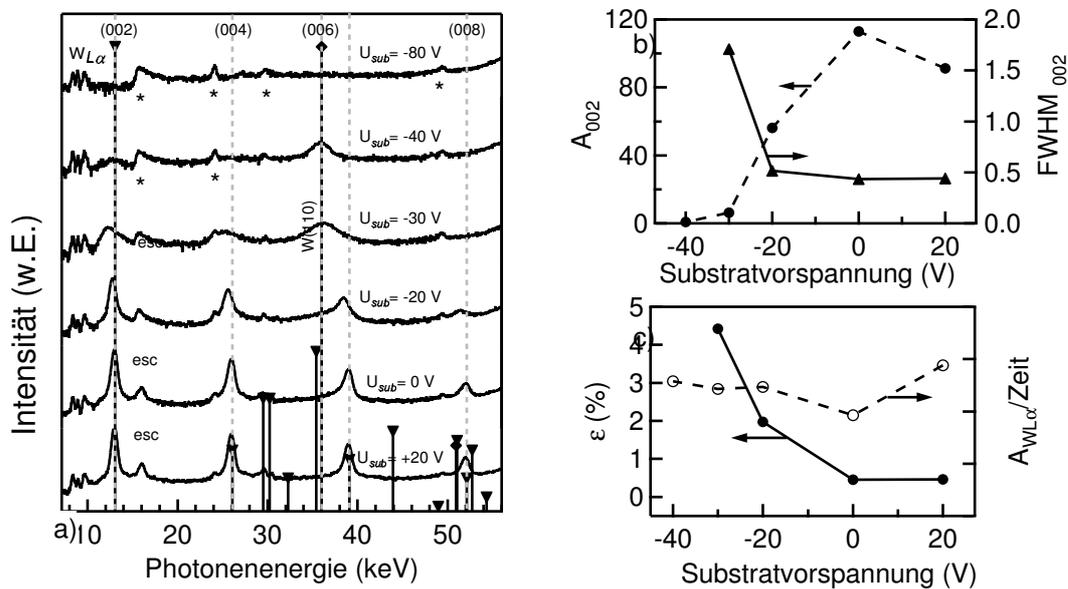


Abbildung 6.21: Ergebnisse der *in situ*-EDXRD-Untersuchung für die Variation der Substratvorspannung U_{sub} beim Sputtern in einer Gasmischung aus H_2S/Ar . a) Vergleich der EDXRD-Spektren dieser WS_x -Schichten in Abhängigkeit von U_{sub} . Die Symbole ▼ markieren die Beugungssignale für $2H-WS_2$ (JCPDS 8-237) und ◆ Wolfram (JCPDS 4-806). (esc) kennzeichnet die Escape-Signale und (*) elektronische Störsignale. b) Darstellung der Fläche $A_{(002)}$ und der Halbwertsbreite $FWHM_{002}$ des (002)-Reflexes in Abhängigkeit von U_{sub} . c) Gitterdehnung ϵ und relative Massenrate für Wolfram in Abhängigkeit von U_{sub} . Sputterparameter: 50 W (HF 27,12 MHz), $p=2$ Pa, $T_s=680^\circ C$, $\frac{H_2S}{Ar+H_2S}=75\%$.

die Variation der Substratvorspannung U_{sub} beim Sputtern in einer Gasmischung aus $\frac{H_2S}{H_2S+Ar}=75\%$ dargestellt. In Bild a) werden die EDXRD-Spektren von den gesputterten WS_x -Schichten für verschiedene Substratvorspannungen miteinander verglichen. Bei *floating*-Potential ($U_f=+20$ V) ist die (001)-Textur dominant. Wenn das Substrat auf Massepotential ($U_{sub}=0$ V) liegt, dann wächst die WS_x -Schicht ebenfalls in der (001)-Textur. Jedoch erscheint neben dem (006)-Reflex in Richtung kleinerer Photonenergie schwach der Wolfram (110)-Reflex. Das deutet auf einen stärkeren Beschuss der wachsenden Schicht bei $U_{sub}=0$ V mit Argon-Ionen hin als bei

$U_f = +20$ V. Wenn beim Sputtern die negative Substratvorspannung erhöht wurde, dann verschieben sich in den EDXRD-Spektren die (002ℓ) -Reflexe ($\ell=1$ bis 4) zu kleineren Photonenergien und der (110) -Reflex für Wolfram tritt deutlicher in Erscheinung. Bei $U_{sub} = -30$ V zeigen die EDXRD-Spektren nur noch schwache Beugungssignale für Wolframsulfid. Die Kristallisation der Schicht wurde bei $U_{sub} = -80$ V vollständig verhindert. Im EDXRD-Spektrum erschienen weder Beugungssignale für Wolframsulfid noch für Wolfram. Im Bild b) sind die Flächen A_{002} und die Halbwertsbreiten $FWHM_{002}$ der (002) -Beugungssignale dargestellt. Die Signalfäche A_{002} wird mit zunehmender negativer Substratvorspannung kleiner. Die Halbwertsbreite des (002) -Beugungsreflex $FWHM_{002}$ vergrößert sich erst ab $U_{sub} > -20$ V. Mit zunehmender negativer U_{sub} nimmt die Gitterdehnung ε in den WS_x -Schichten zu. Die relative Massenrate für die gesputterten Wolfram-Atome $W_{L\alpha}/\text{Zeit}$ ist für die verschiedenen Substratspannungen vergleichbar. Daraus folgt, dass die Abscheiderate bei diesen Untersuchungen in erster Näherung konstant bleibt.

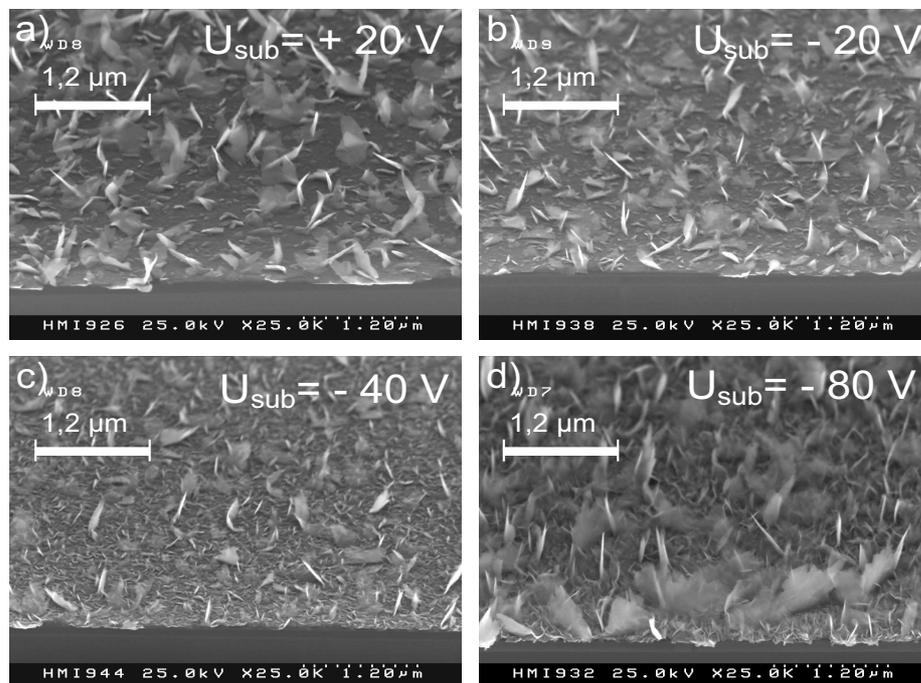


Abbildung 6.22: REM-Aufnahmen von WS_x -Schichten auf oxidiertem Siliziumsubstraten (30° geneigte Bruchkanten) für verschiedene Substratvorspannungen beim Sputtern in $H_2S/$ Argon-Gasmischung entsprechend den EDXRD-Spektren in Abbildung 6.21. a) floating-Potential $U_f = +20$ V, b) $U_{sub} = -20$ V, c) $U_{sub} = -40$ V und d) $U_{sub} = -80$ V.

Diese Untersuchung haben belegt, dass während des Sputterns eine Ionenenergie von kleiner als 50 eV ausreicht, um das Wachstum der WS_x -Schicht zu stören. Die REM-Aufnahmen von diesen WS_x -Schichten werden in Abbildung 6.22 verglichen. a) und b) zeigen die REM-Aufnahmen der Bruchkanten von WS_x -Schichten, die bei floating-Potential $U_f = +20$ V und einer Substratvorspannung $U_{sub} = -20$ V gesputtert wurden. In beiden Bildern beträgt die Dicke der (001) -texturierten Schicht ca. 60 nm. An der Oberfläche der WS_x -Schichten befinden sich kleine (100) -orientierte Kristallite, die nicht in den zugehörigen EDXRD-Spektrum beobachtet werden. Die REM-Aufnahme für die Schicht, die bei $U_{sub} = -40$ V hergestellt wurde, zeigt, dass

durch den Ionenbeschuss die gesamte Schicht (ca. 60 nm) aus sehr kleinen Kristalliten besteht. In der REM-Aufnahme (Bild d)) von der WS_x -Schicht, die bei $U_{sub}=-80$ V hergestellt wurde, sind kleine zufällig orientierte Kristallite zu erkennen. Das EDXRD-Spektrum von dieser WS_x -Schicht hat überhaupt keine signifikanten Beugungssignale mehr gezeigt.

6.3.2 Variation der Substratvorspannung beim Sputtern in H_2S/Xe

Der Einfluss der Substratvorspannung beim Sputtern von WS_x -Schichten in einer $H_2S/Xenon$ -Gasmischung wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie beim Sputtern in der $H_2S/Argon$ -Gasmischung.

In Abbildung 6.23 sind die Ergebnisse dieser EDXRD-Untersuchung dargestellt. Bild a): Vergleich der EDXRD-Spektren bei der Variation der Substratvorspannung U_{sub} . An einem elektrisch isoliertem Substrat stellt sich beim Sputtern in der Gasmischung $H_2S/Xenon$ ein *floating*-Potential von $U_f=12$ V ein. Das Spektrum dieser WS_x -

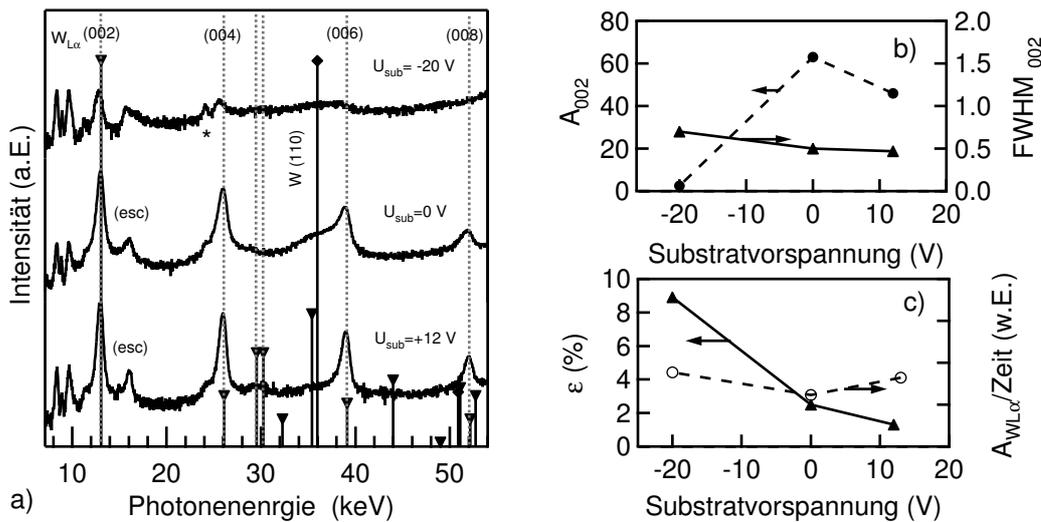


Abbildung 6.23: Ergebnisse der *in situ*-EDXRD-Untersuchung für die Variation der Substratvorspannung beim Sputtern in einer $H_2S/Xenon$ -Gasmischung. In Bild a) werden die EDXRD-Spektren von den gesputterten WS_x -Schichten, die bei verschiedenen Substratvorspannungen hergestellt wurden, verglichen. Die Symbole \blacktriangledown kennzeichnen die Beugungssignale für $2H-WS_2$ (JCPDS 8-237) und \blacklozenge Wolfram (JCPDS 4-806). (esc) bezeichnet die Escape-Signale und (*) die elektronischen Störsignale. Bild b) Fläche $A_{(002)}$ und die Halbwertsbreite $FWHM_{(002)}$ des (002)-Reflexes in Abhängigkeit von U_{sub} . Bild c) Die Gitterdehnung ϵ und die relative Massenrate für Wolfram in Abhängigkeit von U_{sub} . Sputterparameter: 50 W (HF 27,12 MHz), $p=2$ Pa, $T_s=680^\circ$ C, $\frac{H_2S}{Xe+H_2S}=75$ %.

Schicht zeigt ausgeprägte Beugungssignale für die (002ℓ) -Reflexe, mit $\ell=1$ bis 4. Im Gegensatz zum Sputtern in der $H_2S/Argon$ -Gasmischung wurde beim Sputtern in $H_2S/Xenon$ schon bei der Substratvorspannung ($U_{sub}=0$ V) im EDXRD-Spektrum der (110)-Wolfram-Reflex beobachtet. Bei $U_{sub}=-20$ V verhindert der Beschuss mit

Xe^+ -Ionen das Wachstum einer polykristallinen WS_x -Schicht. Bild b) stellt die Fläche $A_{(002)}$ und die Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{(002)}$ des (002)-Beugungssignals in Abhängigkeit von der Substratvorspannung dar. Das (002)-Beugungssignal ist bei $U_{\text{sub}}=-20$ V sehr stark reduziert. Die Zunahme der Gitterdehnung ε zeigt sehr deutlich, dass der Ionenbeschuss das Wachstum der WS_x -Schichten massiv stört. Die relative Massenrate für die gesputterten Wolframatome $W_{L\alpha}/\text{Zeit}$ belegt, dass die Abscheideraten beim Sputtern mit verschiedenen Substratvorspannungen U_{sub} vergleichbar waren (siehe Bild c). In Abbildung 6.24 zeigt das Bild a) die REM-Aufnahme von der WS_x -Schicht, die bei $U_{\text{sub}}=-20$ V gesputtert wurde. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Kristallite in einer zufälligen Orientierung auf dem Substrat wachsen. Diese REM-Aufnahme ist vergleichbar mit der REM-Aufnahme der WS_x -Schicht, die bei $U_{\text{sub}}=-80$ V hergestellt wurde (siehe Abbildung 6.22 d). Die gleichen Experimente zum Einfluss der Substratbias wurden für das Sputtern in einer Gasmischung $\text{H}_2\text{S}/\text{Neon}$ durchgeführt. Das Bild b) zeigt eine REM-Aufnahme von einer WS_x -Schicht, die bei $U_{\text{sub}}=-20$ V hergestellt wurde. In dieser Abbildung ist für die WS_x -Schicht eine ähnliche Morphologie zu erkennen, wie bei der Schicht, die in $\text{H}_2\text{S}/\text{Argon}$ -Atmosphäre bei $U_{\text{sub}}=-20$ V gesputtert wurde (siehe Abbildung 6.22 b). Dieser Befund belegt die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen an gesputterten WS_x -Schichten. Der Beschuss der Schicht mit schweren Ionen während des Schichtwachstums führt zu einer starken Schädigung.

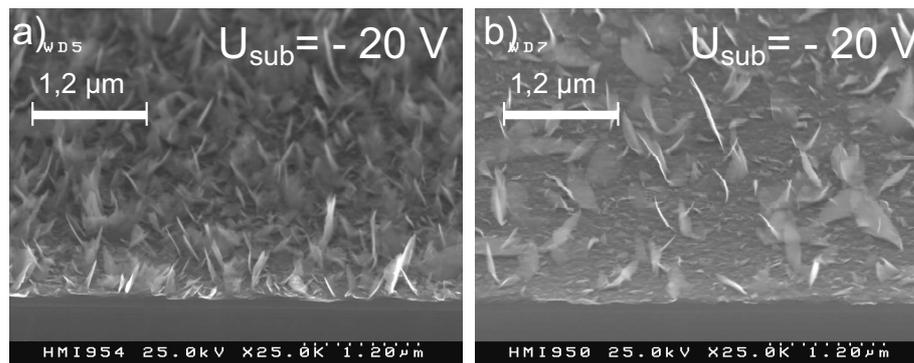


Abbildung 6.24: REM-Aufnahmen von WS_x -Schichten auf oxidiertem Siliziumsubstrat (Bruchkanten unter einem Winkel von 30°), die bei einer Substratvorspannung $U_{\text{sub}}=-20$ V in einer Gasmischung a) $\text{H}_2\text{S}/\text{Xenon}$ und b) $\text{H}_2\text{S}/\text{Neon}$ mittels Magnetronsputterns hergestellt wurden. Sputterparameter: 50 W (HF 27,12 MHz), $p=2$ Pa und $T_s=620^\circ$ C. Der Reaktivgasanteil betrug für beide Schichten $\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{Xe}+\text{H}_2\text{S}}=75$ %.

6.3.3 Einfluss der Substratvorspannung auf die chemische Zusammensetzung

Beim Sputtern von WS_x -Schichten mit den Gasmischungen $\text{H}_2\text{S}/\text{Neon}$, $\text{H}_2\text{S}/\text{Argon}$ und $\text{H}_2\text{S}/\text{Xenon}$ wird mit zunehmender Ionenenergie eine Änderung der chemischen Zusammensetzung erwartet. Die Abbildung 6.25 stellt das Verhältnis der Schwefel-zu-Wolfram-Konzentrationen c_S/c_W für WS_x -Schichten in Abhängigkeit

von der Substratvorspannung U_{sub} dar. Die WS_x -Schichten, die in H_2S /Xenon gesputtert wurden, enthalten gegenüber den anderen Schichten am wenigsten Schwefel. Beim Sputtern mit H_2S /Xenon ist im Vergleich zum Sputtern in H_2S /Argon schon eine Substratvorspannung von $U_{sub}=-20$ V ausreichend, um die wachsende WS_x -Schicht strukturell und chemisch zu verändern. Dagegen ist beim Sputtern in H_2S /Argon und H_2S /Neon das Verhältnis c_S/c_W in den WS_x -Schichten bei *floating*-Potential annähernd gleich. Mit zunehmender negativer Substratvorspannung nimmt das c_S/c_W -Verhältnis zunächst ab. Dieser Befund hat belegt, dass durch den Beschuss der wachsenden Schichten mit Ionen bevorzugt Schwefel von der Oberfläche gesputtert wird. Jedoch, mit zunehmender negativer Substratbias steigt das Verhältnis c_S/c_W in den WS_x -Schichten beim Sputtern in H_2S /Neon bei $U_{sub}>-40$ V wieder an. Beim Sputtern von WS_x -Schichten in H_2S /Argon setzt dieser Effekt erst bei $U_{sub}=-80$ V ein. Der Anstieg des c_S/c_W -Verhältnisses bei hoher negativer Substratbias, das heißt hohe Ionenenergie, kann durch einen Mechanismus ähnlich dem der Rückstoß-Implantation (*recoil implantation*) erklärt werden. Durch den Ionenbeschuss werden oberflächennahe Schwefel-Atome tiefer in die Schicht gestoßen.

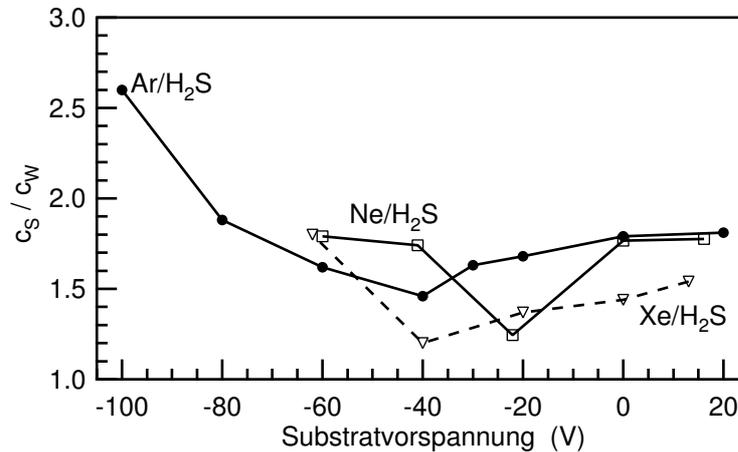


Abbildung 6.25: Verhältnis der Schwefel-zu-Wolfram-Konzentrationen c_S/c_W von WS_x -Schichten die in Abhängigkeit von der Substratvorspannung U_{sub} . Der relative H_2S -Anteil in den Gasmischungen (\square H_2S /Neon, \bullet H_2S /Argon und ∇ H_2S /Xenon) betrug jeweils 75%.

6.3.4 Schlussbetrachtung

Die Untersuchungen des Einflusses der Ionenenergie auf das Schichtwachstum von WS_x -Schichten haben ergeben, dass schon der Beschuss mit niederenergetischen Ionen (<50 eV) eine starke Änderung sowohl der strukturellen als auch der chemischen Eigenschaften in diesen Schichten bewirkt. Als Ursache hierfür werden die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen benachbarter (S-Me-S)-Ebenen gesehen. Die TRIM-Simulationen zum physikalischen Sputtern von einem Wolframtarget mit Argon- und Xenon-Ionen haben ergeben, dass beim reaktiven Sputtern von WS_x -Schichten in einer Gasmischung aus H_2S und Xenon die wachsende Schicht einem reduzierten Beschuss mit reflektierten Xenon-Ionen

ausgesetzt ist. Hieraus wurde die erste Arbeitshypothese aufgestellt, dass das Sputtern von WS_x -Schichten in einer H_2S /Xenon-Gasmischung zu einer Verbesserung der strukturellen Eigenschaften führt. Die experimentellen Untersuchungen haben aber ergeben, dass das Sputtern von WS_x -Schichten in einer H_2S /Xe-Gasmischung nicht zu einer Verbesserung der strukturellen Eigenschaften führt.

Im Gegenteil; durch den Beschuss mit Xenon-Ionen wird das Wachstum der WS_x -Schichten viel stärker gestört als beim Sputtern in einer H_2S /Argon-Gasmischung. Dieser Befund kann durch die Ergebnisse der TRIM-Simulationen beim Beschuss eines Wolframsulfid-Targets mit verschiedenen Ionen (Ne, S, Ar und Xe) gestützt werden. Hiernach dringen schwere Ionen (Xe^+) tiefer in WS_2 ein als leichte Ionen (Ne^+ , S^+ und Ar^+). Infolgedessen werden beim Beschuss mit schweren Ionen mehr Volumendefekte erwartet als beim Beschuss mit leichten Ionen und experimentell bestätigt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von polykristallinen sulfidischen Schichten (WS_x) mittels reaktiven Magnetronsputters von einem Wolframtarget in einer H_2S /Argon-Gasmischung untersucht. Die strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften dieser WS_x -Schichten wurden in Abhängigkeit von den Prozessparametern studiert.

In einer Magnetronentladung bestimmen die Potentialverteilungen am Target und Substrat wesentlich die Schichtabscheidung. Die Entladungsspannung U_e und die Substratspannung U_s bestimmen die Energie und den Fluss der energetischen Partikel (S^- , Ar^+ , Ar^0), die auf die wachsende WS_x -Schicht treffen. Hierbei können diese energetischen Partikel in Abhängigkeit von den Prozessparametern beim Magnetronspattern eine Energie von 10 eV bis zu einigen 100 eV haben, so dass sowohl Defekte an der Oberfläche als auch im Volumen der Schichten erzeugt werden können. Im Hinblick auf die geforderte (001)-Orientierung der Kristallite sowie auf die elektrischen und optischen Eigenschaften, müssen Energie und Fluss der energetischen Partikel so eingestellt werden, dass die Bildung von Defekten im Schichtvolumen verhindert wird, aber dennoch eine wohl dosierte Ionenunterstützung zu einem möglichst defektfreiem Schicht-für-Schicht-Wachstum führt.

Die Potentialverteilung in der Magnetronentladung wurde durch die Variation der Plasmaanregungsfrequenz von 0 MHz beim DC-Sputtern über 13,56 MHz bis zu 27,12 MHz beim HF-Sputtern verändert. Bei der Anregungsfrequenz 27,12 MHz hängt die Entladungsspannung U_e stark von der Sputterleistung ab. Der Einfluss der Plasmaanregungsfrequenz auf die strukturellen Eigenschaften von WS_x -Schichten wurde mittels *in situ*-EDXRD bei einem Totalgasdruck von $p=2$ Pa und einer Leistung von 50 W untersucht. Beim Magnetronspattern mit HF 27,12 MHz zeigen die EDXRD-Spektren, dass die WS_x -Schichten mit einer sehr ausgeprägten (001)-Textur wachsen. Mit zunehmender Anregungsfrequenz verringern sich jedoch gleichzeitig die Entladungsspannung U_e , die Substratspannung U_s und die Abscheiderate R.

Wenn WS_x -Schichten bei einer vergleichbaren Abscheiderate von 5 nm/min mittels DC- bzw. HF (27,12 MHz)-Sputtern hergestellt werden, dann stellen sich beim Sputtern mit HF 27,12 MHz (50 W) die Entladungsspannung $U_e=-140$ V und Substratspannung $U_{sub}=+20$ V und beim DC-Sputtern (12 W) $U_e=-430$ V und

$U_{sub} = -20$ V ein. Beim Sputtern mit hoher Anregungsfrequenz treffen demzufolge die Partikel mit einer geringeren Energie auf die wachsende WS_x -Schicht auf. Infolgedessen zeigt das EDXRD-Spektrum für diese WS_x -Schicht eine ausgeprägtere (001)-Textur, als die mit DC-Plasmaanregung hergestellte WS_x -Schicht. Gestützt wird dieser Befund durch eine geringe Gitterdehnung $\varepsilon < 1\%$ und das Wachstum von Kristalliten mit einer großen Ausdehnung in Richtung der c -Achse $d_g > 30$ nm. Außerdem ist der Einfluss der Prozessparameter Totalgasdruck und Leistung beim reaktiven Magnetronspütern (27,12 MHz) auf die strukturellen Eigenschaften von WS_x -Schichten untersucht worden. Die Substrate waren bei diesen Untersuchungen elektrisch isoliert ($U_f = 20$ V). Die Substrattemperatur betrug 620° C. Die WS_x -Schichten wachsen bei hohem Totalgasdruck $p \geq 2$ Pa und niedriger Leistung von 50 W mit einer ausgeprägten (001)-Textur. Die Erhöhung des Totalgasdruckes führt zu einer größeren Stoßwahrscheinlichkeit der energetischen Partikel mit Gasatomen auf dem Weg durch den Plasmaraum. Allerdings werden auch die gesputterten Atome an den Gasatomen gestreut, so dass mit zunehmendem Totalgasdruck gleichzeitig auch die Abscheiderate reduziert wird. Eine Verringerung der Sputterleistung beeinflusst sowohl die Energie der auf die Schicht treffenden Partikel als auch die Energie der sputternden Ar^+ -Ionen und damit ebenfalls die Abscheiderate. Hieraus ergibt sich, dass die Parameter Totalgasdruck und die Sputterleistung allein nicht ausreichen, um die kristallographische Qualität der gesputterten WS_x -Schichten weiter zu optimieren.

Gestützt wird dieser Befund dadurch, dass auch stark (001)-texturierte WS_x -Schichten ein Schwefel-zu-Wolfram-Verhältnis kleiner als 2 aufweisen. Die chemische Zusammensetzung der WS_x -Schichten wurde mittels ERD-Analyse in Abhängigkeit vom H_2S -Anteil beim reaktiven Magnetronspütern ($p = 4$ Pa, 100 W (27,12 MHz)) untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass schon bei einem H_2S -Anteil $\geq 11\%$ WS_x -Schichten mit $x \approx 1,8$ gebildet werden. Mit zunehmendem H_2S -Anteil wird mehr Schwefel in die Schichten eingebaut und die (001)-Textur wird dominant. Doch selbst beim Sputtern in 100% H_2S sind die WS_x -Schichten mit $x = 1,89$ substöchiometrisch. Das Schwefeldefizit kann durch ein bevorzugtes Rücksputtern von Schwefel aus in den WS_x -Schichten infolge des Beschusses mit energetischen Partikeln erklärt werden. Dieser Effekt konnte mittels TRIM-Simulationen für verschiedene Ionenergien und Ionenmassen (Ne, Ar, Xe) an einem WS_2 -Target gezeigt werden. Die Simulation des physikalischen Sputterprozess an einem WS_2 -Target hat außerdem deutlich gemacht, dass schwere Ionen (z.B. Xenon) tiefer in WS_2 eindringen als leichte Ionen (Ne, Ar). Beim Sputtern von WS_x -Schichten mit schweren Ionen (Xe) werden somit verstärkt Defekte im Schichtvolumen erwartet. Die WS_x -Schichten enthalten zusätzlich Kontaminationen von Sauerstoff und Wasserstoff. Hohe Sauerstoffgehalte (bis ca. 30 at.%) konnten mit den Vakuumbedingungen in der Sputterkammer in Verbindung gebracht werden. Bei Substrattemperaturen von 620° C werden die WS_x -Schichten durch geringe Sauerstoffgehalte in der Sputterkammer oxidiert. Doch selbst bei niedrigen Leckraten in der Vakuumkammer werden bei diesen Temperaturen noch Kontaminationen (Wasserstoff, Sauerstoff) von bis zu 3 at.% in den gesputterten Schichten festgestellt. Die optischen Absorptionsspektren von WS_x -Schichten mit einer (001)-Textur zeigen, dass die Absorptionskoeffizienten $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und die direkte Bandlücke $E_g = 2$ eV mit denen von WS_2 -Einkristallen vergleichbar sind. Diese Schichten zeigen jedoch in der Bandlücke eine zu kleinen Photonenenergien exponentiell abfallende

Absorption. Diese Absorption wird in Analogie zu defektreichen Halbleitern (z.B. a-Si:H) als Absorption an den Bandkantenausläufern interpretiert.

WS_x-Schichten, die bei kleinen Totalgasdrücken ($p < 1$ Pa) hergestellt wurden, sind einem starken Partikelbeschuss (Ar⁺, S⁻, Ar⁰) ausgesetzt. Unter dieser Bedingung wachsen stark gestörte nanokristalline Schichten, die neben WS_x metallisches Wolfram enthalten. Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung, ein geringer Seebeck-Koeffizient ($S = -3,5 \mu\text{V K}^{-1}$) und eine hohe Leitfähigkeit, deuten auf einen entarteten Halbleiter hin.

Wenn der Beschuss der wachsenden WS_x-Schicht mit energetischen Partikeln während des Magnetronsputterns ($p \geq 2$ Pa und 50 W HF 27,12 MHz) verringert wird, dann werden in den Schichten positive Hall-Koeffizienten gemessen. Die Auswertung der Leitfähigkeit $\sigma(T)$ ergibt, dass der Stromtransport in den polykristallinen Schichten verstärkt über Korngrenzen mit kleinen Barrierrhöhen $\Phi_B = 9$ meV stattfindet. Der positive Hall-Koeffizient und der positive Seebeck-Koeffizient ($S = +200 \mu\text{V K}^{-1}$) zeigen übereinstimmend p-Leitung. Die Ladungsträgerkonzentration p , die aus den Messungen der Hallspannungen berechnet wurde, sowie die Abschätzung von p aus den Seebeck-Koeffizienten beträgt für diese Schichten $p > 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Abschätzung der Löcherbeweglichkeit aus der gemessenen Leitfähigkeit (Raumtemperatur) und p ergibt $\mu_p < 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Obwohl die WS_x-Schichten mit einer ausgeprägten (001)-Textur hergestellt werden können, deuten die Ergebnisse der optischen und elektrischen Untersuchungen daraufhin, dass in den Kristalliten eine hohe Anzahl an Gitterbaufehlern (Versetzungen, Stapelfehler, Verunreinigungen) vorhanden sein müssen. Gestützt wird dieses Ergebnis durch die noch vorhandene Gitterdehnung $\varepsilon \approx 0,8\%$.

Der Einfluss der Ionenenergie auf das Wachstum von WS_x-Schichten während des reaktiven Magnetronsputterns wurde mittels *in situ*-EDXRD untersucht. Hierfür wurden die Prozessparameter Leistung (50 W, HF 27,12 MHz), Temperatur (620° C) und Druck (2 Pa) verwendet, bei denen die WS_x-Schichten mit einer (001)-Textur wachsen, und systematisch die Substratvorspannung variiert. Durch eine negative Substratvorspannung U_{sub} werden positive Ionen aus dem Plasma auf die wachsende Schicht beschleunigt. Bei einfach geladenen Ionen definiert die Differenz zwischen Plasma- und Substratpotential ($U_p - U_{sub}$) die Energie der Ionen. Die Verwendung der Gasmischungen H₂S/Ne, H₂S/Ar und H₂S/Xe beim Sputtern ermöglichte hierbei außerdem den Einfluss der Ionenmasse zu studieren. Es zeigte sich, dass beim Sputtern von (001)-texturierten WS_x-Schichten schon geringe Ionenenergien (<50 eV) ausreichen, um das Schichtwachstum deutlich zu stören.

Mit zunehmender Ionenenergie werden sowohl die Struktur (Gitterdehnung) als auch die chemische Zusammensetzung (c_S/c_W) in den WS_x-Schichten beeinflusst. Mittels reaktiven Magnetronsputterns lassen sich bei hoher Anregungsfrequenz (HF-27,12 MHz) und hohem Druck (001)-texturierte WS_x-Schichten herstellen. Die TEM-Aufnahmen dieser Schichten zeigen, dass die Kristallite parallel zur Substratfläche mit einer Ausdehnung von ca. 100 nm wachsen. Die optischen und elektrischen Charakterisierungen ergeben jedoch, dass die photoelektrische Qualität dieser gesputterten Schichten für den Einsatz als Absorbermaterial noch nicht ausreichend ist. In diesem Material führt offenbar schon der Beschuss mit niederenergetischen Ionen (Ionenenergie kleiner als 100 eV) während des reaktiven Sputterprozesses zum bevorzugten Sputtern von Schwefel aus der wachsenden Schicht. Als Ursache werden hierfür die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schwefel-

atomen benachbarter (S-Me-S)-Stapel gesehen. Denn für andere Materialien, wie z.B. CuInS_2 , konnte gezeigt werden, dass mittels reaktiven Magnetronspüterns von Kupfer- und Indium-Targets in einer $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Gasgemischung Absorberschichten mit sehr guten photo-elektrischen Eigenschaften hergestellt werden können [113].

Ausblick

Im Hinblick auf die Herstellung von WS_x -Schichten mit guten photo-elektrischen Eigenschaften mittels reaktiven Magnetronspüterns müssen die Prozessparameter dahingehend verändert werden, dass die Defektdichte und die Kontamination in den Schichten reduziert werden. Für weitere Untersuchungen ist es unumgänglich, die Schichten in einer Ultrahochvakuum-Sputterkammer herzustellen, um die Kontamination mit Sauerstoff zu minimieren. Eine weitere Option, WS_x -Schichten mit geringeren Defektdichten herzustellen, könnte in der Anwendung des gepulsten Magnetronspüterns (HF 27,12 MHz) liegen. Die Variation der Einschaltdauer (*duty cycle*) des Plasmas beim gepulsten Magnetronspütern bietet einen weiteren prozessparameter, um den Beschuss der wachsenden Schicht mit energetischen Partikeln zu minimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] Rifkin, J. *Die H₂-Revolution*. Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt, (2005).
- [2] Green, M. *Energy Policy* **28**, 989–998 (2000).
- [3] Powalla, M., Dimmler, B., Schaeffler, R., Voorwinden, G., Stein, U., Mohring, H.-D., Kessler, F., und Hariskos, D. In *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Paris, France, 7-11 June 2004).
- [4] Tributsch, H. In *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of layered Semiconductors*, Aruchamy, A., Hrsg., 83–119. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1992).
- [5] Aruchamy, A. und Agarwal, M. K. In *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, Aruchamy, A., Hrsg., 319–347. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1992).
- [6] Moser, J., Lèvy, F., und Bussy, F. *J. Vac. Sci. Technol., A* **12**(2), 494–500 (1994).
- [7] Ellmer, K., Stock, C., Diesner, K., und Sieber, I. *J. Crystal Growth* **182**, 389–393 (1997).
- [8] Chung, J.-W., Dai, Z., und Ohuchi, F. *J. Crystal Growth* **186**, 137–150 (1998).
- [9] Weiß, V., Mientus, R., und Ellmer, K. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **721**, 131–136 (2002).
- [10] Jäger-Waldau, A., Lux-Steiner, M., und Bucher, E. *Solid State Phenom.* **37-38**, 479–484 (1994).
- [11] Tsirlina, T., Cohen, S., Cohen, H., Sapir, L., Peisach, M., Tenne, R., Matthäus, A., Tiefenbacher, S., Jaegermann, W., Ponomarev, E., und Lévy-Clemént, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44**, 457–470 (1996).
- [12] Ponomarev, E., Tenne, R., Katty, A., und Lèvy-Clemént, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **52**, 125–133 (1998).

- [13] Gourmelon, E., Hadouda, H., Bernède, J., und Pouzet, J. *Vacuum* **48**(6), 506–514 (1997).
- [14] Matthäus, A., Ennaoui, A., Fiechter, S., Tiefenbacher, S., Kiesewetter, T., Diesner, K., Sieber, I., Jaegermann, W., Tsirlina, T., und Tenne, R. *J. Electrochem. Soc.* **144**(3), 1013–1019 (1999).
- [15] Lee, W., Besmann, T., und Stott, M. *J. Mater. Res.* **9**, 1474–1483 (1994).
- [16] Buck, V. *Wear* **114**, 263–274 (1987).
- [17] Regula, M., Ballif, C., und Lèvy, F. *Solid State Phenom.* **51-52**, 335–340 (1996).
- [18] Weiß, V., Bohne, W., Röhrich, J., Bloeck, U., Sieber, I., und Ellmer, K. *J. Appl. Phys.* **95**(12), 1–9 (2004).
- [19] Vaughan, D. J. und Craig, J. R. *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge University Press, Cambridge London New York Melbourne, (1978).
- [20] Schröcke, H. und Weiner, K.-L. *Mineralogie*. Walter de Gruyter, Berlin, (1981).
- [21] Ehrlich, P. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **257**, 247–253 (1948).
- [22] El-Mahallaway und Evans, B. *J. Appl. Crystallogr.* **9**, 403–406 (1976).
- [23] Méring, J. und Lévi, A. *Compt. Rend.* **213**, 798–800 (1941).
- [24] Rydberg, H., Dion, M., Jacobson, N., Schröder, E., Hyldgaard, P., Simak, S., Langreth, D., und Lundquist, B. *Phys. Rev. Lett.* **91**(12), 126402 (2003).
- [25] Webb, A., Feld, J., Skelton, E., Towle, L., Liu, C., und Spain, I. *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 329–335 (1976).
- [26] Flack, H. *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 137 (1972).
- [27] Weiss, K. und Phillips, M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **14**(12), 5392–5394 (1976).
- [28] Ellmer, K. *persönliche Mitteilung* (2004).
- [29] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München Wien, (1988).
- [30] Jellinek, F. *Arkiv för Kemi* **20**, 447–480 (1963).
- [31] Bergmann, H., Czeska, B., Haas, I., Mohsin, B., und Wandner, K.-H. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Band B7. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest, (1992).
- [32] Jehn, H., Bär, G., Best, E., und Koch, E. *Gmelin Handbook of inorganic and organometallic chemistry*, Band A 5b. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest, (1993).

- [33] Liang, W. *Mater. Sci. Eng.* **B3**, 139–143 (1989).
- [34] Wilson, J. und Yoffe, A. *Adv. Phys.* **18**, 193–335 (1969).
- [35] Coehoorn, R., Haas, C., Dijkstra, J., Flipse, C., Groot, R., und Wold, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **35**(12), 6195–6202 (1987-II).
- [36] Klein, A., Tiefenbacher, S., Eyert, V., Pettenkofer, C., und Jaegermann, W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **64**, 205416–1 (2001).
- [37] Böker, T., Severin, R., Müller, A., Jannowitz, C., Manzke, R., Voß, D., Krüger, P., Mazur, A., und Pollmann, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **64**, 235305–1 – 235305–11 (2001).
- [38] Tributsch, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **81**, 361–369 (1977).
- [39] Coehoorn, R. und Haas, C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **35**(12), 6203–6206 (1987-II).
- [40] Decker, F., Scrosati, B., und Razzini, G. In *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, Aruchamy, A., Hrsg., 83–119. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1992).
- [41] Klein, A. *Photoelektronenspektroskopie an Schichtableiter/Metall-Grenzflächen*. Dissertationsschrift, Universität Konstanz, (1994).
- [42] Jaegermann, W. In *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, Aruchamy, A., Hrsg., 197–295. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1992).
- [43] Lèvy-Clemènt, C. und Tenne, R. In *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, Aruchamy, A., Hrsg., 197–295. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1992).
- [44] Bucher, E. In *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of layered Semiconductors*, Aruchamy, A., Hrsg., 1–81. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London (1992).
- [45] Beal, A. R., Knights, J., und Liang, W. Y. *J. Appl. Phys., C* **5**, 3540–3551 (1972).
- [46] Beal, A. R., Liang, W. Y., und Hughes, H. P. *J. Appl. Phys., C* **9**, 2449–2457 (1976).
- [47] Jäger-Waldau, A. *Herstellung und Charakterisierung der Übergangsmetallchalcogenide MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 und WSe_2 als Dünnschichten für die Photovoltaik*. Dissertationsschrift, (1993).
- [48] Fiechter, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 459–477 (2004).
- [49] Weiß, V. *In situ-Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoS_x - und WS_x -Schichten mit der Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXRD)*. Dissertationsschrift, Freie Universität, (2002).

- [50] Reichelt, K. und Mair, G. *J. Appl. Phys.* **49**(3), 1245–1247 (1978).
- [51] Aubert, A., Nabot, J., Ernoult, J., und Renaux, P. *Surf. Coat. Technol.* **41**, 127–134 (1990).
- [52] Lince, J. und Fleischauer, P. *J. Mater. Res.* **2**, 827–838 (1987).
- [53] Lévy, F. und Moser, J. *Surf. Coat. Technol.* **68/69**, 433–438 (1994).
- [54] Bichsel, R., Buffat, P., und Lévy, F. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, 1575–1585 (1986).
- [55] Rumaner, L., Tazawa, T., und Ohuchi, F. *J. Vac. Sci. Technol., A* **12**(4), 2451–2456 (1994).
- [56] Lignier, O., Couturier, G., Tedd, J., Gonbeau, D., und Salardenne, J. *Thin Solid Films* **299**, 45–52 (1997).
- [57] Barreau, N., Bernède, J., Pouzet, J., Guilloux-Viry, M., und Perrin, A. *Phys. Stat. Sol. A* **187**, 427–437 (2001).
- [58] Li, S., Bernède, J., Pouzet, J., und Jamali, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2291–2304 (1996).
- [59] Ballif, C., Regula, M., und Lévy, F. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **57**, 189–207 (1999).
- [60] Regula, M., Ballif, C., und Lévy, F. *J. Crystal Growth* **193**, 109–113 (1998).
- [61] Sze, S. *Semiconductor Devices-Physics and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, (2002).
- [62] Eckstein, W. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1991).
- [63] Eckstein, W. und Biersack, J. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter* **63**, 471–478 (1986).
- [64] Döbele, H., Frey, H., Möller, W., und Taglauer, E. In *Vakuumbeschichtungen 1*, Frey, H., Hrsg. VDI-Verlag GmbH,, Dsseldorf (1995).
- [65] Chapman, B. *Glow Discharge Processes*. John Wiley, New York, (1980).
- [66] <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-magnetron-sputtering.htm>.
- [67] Rosnagel, S., Cuomo, J., und Westwood, W. *Handbook of Plasma Processing Technology*. Noyes Puplicaton, Park Ridge New Jersey, (1990).
- [68] Ellmer, K. *Solid State Phenom.* **67-68**, 261–268 (1990).
- [69] Brice, D., Tsao, J., und Picraux, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B44**, 68–78 (1989).
- [70] Wendler, E. und Wesch, W. *Adv. Solid State Phys.* **44**, 339–350 (2004).

- [71] Mayer, H. In *Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*, Auwrter, M., Hrsg., Band II, 221–243. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1971).
- [72] Müller, K.-H. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **35**, 7906 (1987).
- [73] Petrov, I., Adibi, F., Greene, J., Hultman, L., und Sundgren, J.-E. *Appl. Phys. Lett.* **63**(1), 36–38 (1993).
- [74] Biersack, J. und Eckstein, W. *Appl. Phys. A* **34**, 73–94 (1984).
- [75] Ziegler, J. und Biersack, J. *SRIM 2003.26-Stopping and Range of Ions in Matter*, <http://www.srim.org/>. (2003).
- [76] Lieberman, M. und Lichtenberg, A. *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*. John Wiley & Sons INC., New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, (1994).
- [77] Rossnagel, S. *Thin Solid Films* **171**(1), 125–142 (1989).
- [78] Thornton, J. und Penfold, A. *Thin Film Processes*. Academic, New York, (1978).
- [79] Bunshah, R. *Deposition Technologies for Films and Coatings - Developments and Applications*. Noyes Publishing, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (1982).
- [80] Garcia-Rosales, C., Eckstein, W., und Roth, J. *J. Nucl. Mater.* **218**, 8 (1994).
- [81] Bohdansky, J. und Roth, J. *J. Appl. Phys.* **51**(5), 2861–2865 (1980).
- [82] Matsunami, N., Yamamura, Y., Itikawa, Y., Itoh, N., Kazamuta, Y., Miyagawa, S., Morita, K., Shimizu, R., und Tawara, H. *At. Data Nucl. Data Tables* **31**, 1–80 (1984).
- [83] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Band Band 6 of *Gruppe III: Kristall-und Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1971).
- [84] Somekh, R. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2**(3), 1285–1291 (1984).
- [85] Ellmer, K. und Lichtenberger, D. *Surf.Coat.Technol.* **74-75**, 586–593 (1995).
- [86] Berg, S. und Nyberg, T. *Thin Solid Films* **476**, 215–230 (2005).
- [87] Thornton, J. und Hoffmann, D. *Thin Solid Films* **17**, 5–31 (1989).
- [88] Cebulla, R., Wendt, R., und Ellmer, K. *J. Appl. Phys.* **83**, 1087–1095 (1998).
- [89] Mientus, R. und Ellmer, K. *Surf.Coat.Technol.* **142-144**, 748–754 (2001).
- [90] Seto, J. Y. W. *J. Appl. Phys.* **46**(12), 5247–5253 (1975).
- [91] Werner, J. In *Polycrystalline Semiconductors Physics. Properties and Applications.*, Harbeke, G., Hrsg., 74–94. Springer-Verlag, Berlin (1988).

- [92] Orton, J. und Powell, M. *Rep. Prog. Phys.* **43**, 1263–1307 (1980).
- [93] Petritz, R. *Phys.Rev.* **110**, 1254 (1958).
- [94] Mueller, R. *J. Appl. Phys.* **32**, 635 (1961).
- [95] Pike, G. und Seager, C. *Journal of Applied Physics* **50**(5), 3414–3422 (1978).
- [96] Ellmer, K., Mientus, R., Wei, V., und Rossner, H. *Meas.Sci.Technol.* **14**, 336–345 (2003).
- [97] Gerward, L., Morup, D., und Topsoe, H. *J. Appl. Phys.* **47**, 822–825 (1976).
- [98] Ellmer, K., Mientus, R., Seeger, S., und Weiß, V. *phys. stat. sol. (a)* **201**(14), R97–R100 (2004).
- [99] van der Pauw, L. *Philips' Technische Rundschau* **8**, 230–234 (1958).
- [100] Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, U.S.A. *Model 7065 Hall Effect Card - Instruction Manual*, (1986).
- [101] Shik, A. *Electronic Properties of Inhomogeneous Semiconductors*. Gordon and Breach Publishers, (1995).
- [102] Boer, K. *Survey of Semiconductor Physics*. Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
- [103] Seeger, K. *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag, Wien New York, (1973).
- [104] Fivaz, R. und Mooser, E. *Phys.Rev.* **163**(3), 163–743 (1967).
- [105] Bohne, W., Röhrich, J., und Röscher, G. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B* **136-138**, 633 (1998).
- [106] Barbour, J. und Doyle, B. In *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Tesmer, J. und Nastasi, M., Hrsg. Materials Research Society, Pittsburgh (1995).
- [107] Benavente, E., Santa Ana, M., Mendizbal, F., und González, G. *Coord. Chem. Rev.* **224**, 87–109 (2002).
- [108] Feldmann, Y., Frey, G., Homyonfer, M., Lyakhovitskaya, V., Margulis, L., Cohen, H., Hodes, G., Hutchison, J., und Tenne, R. *J. Chem. Thermodyn.* **118**, 5362–5367 (1996).
- [109] Yen, P. C., Huang, Y. S., und Tiong, K. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2171–2180 (2004).
- [110] Liang, W. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 551 (1973).
- [111] Ouerfelli, J., Berndt, J., Khelil, A., und Pouzet, J. *Appl. Surf. Sci.* **120**, 1–8 (1997).
- [112] Bernède, J., Pouzet, J., Gourmelon, E., und Hadouda, H. *Synth. Met.* **99**, 45–52 (1999).

- [113] Unold, T., Enzenhofer, T., und Ellmer, K. In *Materials Research Society* (San Francisco, CA, 2005).

Veröffentlichungen

Seeger, S., Mientus, R., Röhrich, J., Strub, E., Bohne, W. und Ellmer, K.
Electrical and optical properties of highly (001) textured WS_x films deposited by reactive magnetron sputtering,
Surf. Coat. Technol., **200**, 1-4, (2005), 218-221.

Seeger, S., Weiß, V., Tributsch, H., Dittrich, Th., Guminskaya, T., Mientus, R. und Ellmer, K.
Reactively sputtered MoS_x and WS_x absorbers for thin film solar cells,
19th European Photovoltaik Solar Energy Conference, Paris (2004), 246-249.

Ellmer, K., Mientus, R., Seeger, S. und Weiß, V.
Highly (001)-textured WS_{2-x} films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering,
Phys. stat. sol. (a), **201**, 14, (2004), R97-R100.

Seeger, S., Mientus, R. und Ellmer, K.
Influence of the ion energy on the growth of WS_x films prepared by reactive magnetron sputtering,
HASYLAB Jahresbericht (2004), 497-498

Seeger, S., R., Ellmer, K., Bohne, W., Strub, E. und Röhrich, J.
Influence of the ion energy on the structure and growth of WS_x films prepared by reactive magnetron sputtering,
ISL-Jahresbericht (2004)

Ellmer, K., Seeger, S., Sieber, I., Bohne, W., Röhrich, J., Strub, E., und Mientus, R.
Reactive magnetron sputtering of highly (001)-textured WS_{2-x} films: Influence of Ne^+ , Ar^+ and Xe^+ ion bombardment on the film growth,
Phys. stat. sol. (a), **203**, 3, (2006), 497-503

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Hahn-Meitner-Institut Berlin in der Abteilung Solare Energetik. Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen Kolleginnen und Kollegen, die zum erfolgreichen Abschluss beitrugen.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Hoffmann von der Technischen Universität Berlin möchte ich für die Bereitschaft danken, das Erstgutachten für diese Arbeit zu übernehmen.

Herrn Prof. Dr. H. Tributsch danke ich für die Übernahme des Korreferats, sowie für das Vertrauen und die freundliche Unterstützung während meiner Arbeit am Hahn-Meitner-Institut.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Dr. K. Ellmer, der mir bei der Vielzahl der Probleme eine wertvolle Hilfe war. Viele Diskussionen haben zur Klärung und Vertiefung der physikalischen Zusammenhänge beigetragen. Für seine kritische Durchsicht des Manuskripts sowie für die wertvollen Anmerkungen möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Dr. S. Fiechter danke ich für die Einführung in die Röntgendiffraktometrie und für die thermodynamischen Berechnungen. Dank an Dr. Y. Tömm für die MoS₂-Einkristalle.

Den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Magnetronspütern und allen anderen Institutsangehörigen, die mich während meiner Zeit am Institut begleiteten, möchte ich für die große Unterstützung sowie die angenehme Arbeitssphäre danken.

Dr. V. Weiß danke ich für die Einführung in die Auswertung von den EDXRD-Spektren. Für die Messung der *Rocking*-Kurven bedanke ich mich bei Dr. G. Vollweiler. Dr. T. Unold danke ich für die Durchführung der optischen Vergleichsmessungen mit der Ulbrichtkugel. Für die Einführung in die Öffentlichkeitsarbeit bedanke ich mich bei Dr. F. Wünsch.

Dank gebührt P. Völz für das Aufdampfen der elektrischen Kontakte und für die kompetente Unterstützung bei der Lösung von technischen und konstruktiven Problemen. K. Harbauer danke ich für die schnelle Hilfe bei der Lösung von mechanischen Problemen. Vielen Dank an M. Mossner für die Unterstützung bei der Durchführung der elektrischen Messungen.

Vielen Dank an T. Guminskaya und Dr. Th. Dittrich sowie Dr. M. Kunst und Th. Moehl für die photo-elektrische Charakterisierung der Schichten

Dr. W. Bohne und Dr. E. Strub vom Ionenstrahllabor im HMI sei gedankt für die vielen ERD-Messungen an den WS_x-Schichten. Bei I. Sieber bedanke ich mich für die REM-Aufnahmen. Für die TEM-Untersuchung der Schichten danke ich U. Bloeck.

R. Mientus danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei den *in situ*-EDXRD-Experimenten im HasyLab. Ebenfalls herzlichen Dank für die Durchführung der optischen Messungen an den Schichtgittersulfiden.

An dieser Stelle danke ich ebenso den Mitarbeitern im HasyLab des DESY in Hamburg für die Betreuung und technische Unterstützung beim Experimentieren am Strahlplatz F3.

K. Martin und M. Rose aus der Konstruktionsabteilung sowie den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, danke ich für die Durchführung und Unterstützung bei den vielen größeren und kleineren experimentellen Auf- und Umbauten. Vielen Dank an D. Henning für den Umbau des Vakuum-Rezipienten am Hall-Messplatz.

Dank an Dr. F. Wulf, A. Zahr, J. Ehlers und insbesondere an W. Woletz für den Aufbau und die Programmierung der Prozess-Steuerung an der Hasyllab-Anlage.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. H. Wulff und Dr. M. Quass von der Universität Greifswald für die Bestimmung der Dichte der WS_x -Schichten mittels Röntgenreflektrometrie.

Ganz herzlich danke ich meiner lieben Familie, Serap, Milena Deniz und Jamiro Ada für die große Unterstützung.

Lebenslauf

Stefan Seeger,
geboren am 02.05.1968 in Schönebeck/Elbe.
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder.

1974 - 1984 Schulbesuch in Schönebeck/Elbe

1984 - 1987 Berufsausbildung zum Modellbauer und Tätigkeit im VEB
Modellbau in Schönebeck/Elbe

1988 - 1991 Fachschulstudium der Gießereitechnik in Leipzig

1991 - 1993 Tätigkeit als Gießereingenieur bei der Thyssen Guss AG in
Mühlheim a.d. Ruhr

1993 - 2001 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Technischen
Universität Berlin.
Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. L. Thomas im Fachgebiet Me-
tallphysik mit dem Thema: "Änderung physikalischer Ei-
genschaften von Wolframoxid-Schichten im Hinblick auf die
Nutzung in der Solarenergie"

2002 - 2005 Wissenschaftlicher Angestellter am Hahn-Meitner-Institut
Berlin in der Abteilung Solare Energetik

