

Session IV Grundlagen zum ZnO und zum Magnetronspütern

Electrical Properties of ZnO Thin Films

Introduction

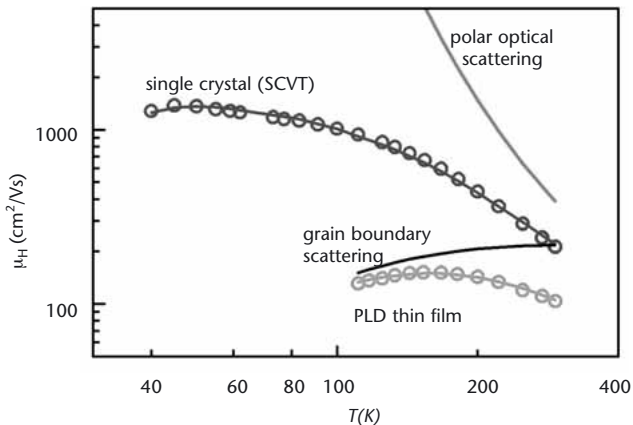
M. Grundmann
grundmann@
physik.uni-leipzig.de

H. von Wenckstern
Universität Leipzig

ZnO is a multifunctional material that is used as polycrystalline material industrially as transparent conductive oxide (TCO). Also, the piezoelectric properties of crystalline material are employed in surface acoustic wave devices.

Here, we focus on electric properties of crystalline ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on sapphire. Our studies have the aim to control donor-like defects and eventually achieve p-type conductivity [1]. This will open tremendous possibilities towards the development of UV and blue LEDs and lasers. These could pose a commercial alternative to GaN. ZnO has several (so far potential) advantages such as wet chemical processing and strong radiation hardness. We note that the electron mobility in thin films is limited by grain boundaries while in bulk material LO phonon scattering is the intrinsic limit (Fig. 1).

Figure 1
Temperature dependence of the mobility of electrons in ZnO bulk (EP) and a PLD thin film (circles: experimental data, solid lines through data: fits). Theoretical mobilities due to polar optical scattering and grain boundary scattering are shown as solid lines, other scattering mechanisms are omitted for clarity.



Shallow donors

Prerequisite for p-type conductivity is a sufficiently small concentration of donors that need to be compensated. Donors are separated into shallow and deep donors. The shallow donors have ionizations energies not larger than about 60 meV and are effective-mass like. For several elements such as hydrogen, In, Ga, and Al a microscopic identification was recently achieved [2] from a combination of Hall effect and donor-bound luminescence. We note that the deep donors are labeled E1, E2, ... and are not microscopically identified yet.

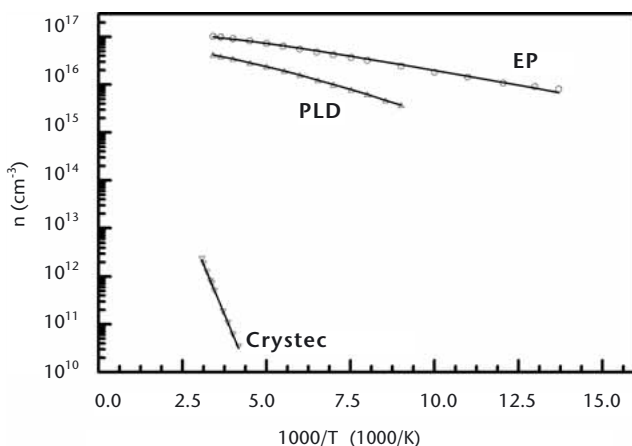


Figure 2
Free electron concentration of bulk ZnO (EP), PLD thin film and highly compensated bulk ZnO (Crystec) (symbols: experimental data, solid lines: fits)

In *Fig. 2* the temperature dependence of the electron concentration of a typical ZnO thin film is shown. Also a n-type bulk material (Eagle-Picher, EP) is shown. While the sample EP exhibits two shallow donors (*Tab. 1*), the ZnO thin films exhibits only one, namely Al. The Al diffuses during growth from the sapphire substrate, a process that can be suppressed by a thin MgO buffer layer leading to

semi-insulating ZnO thin films. The electrical activity of shallow donors was also compensated by us using nitrogen (co-)doping.

Table 1

Donor ionization energy and concentration obtained from Hall data (Fig. 2) for ZnO bulk (EP), PLD thin film and highly compensated bulk ZnO (Crystec). *: This value corresponds to the concentration of the deep donor plus all shallow donors.

Sample	E_{d1} (meV)	N_{d1} (10^{17} cm^{-3})	E_{d2} (meV)	N_{d2} (10^{17} cm^{-3})	NA (10^{15} cm^{-3})
EP	34	0.98	67	0.7	3
PLD	65	0.6	-	-	1.5
Crystec	299	1.9*	-	-	1

Deep donors

The third sample in the Hall data of Fig. 2 (Crystec) was fabricated using hydrothermal growth and is highly compensated with group-I elements. The apparent donor ionization energy is about 300 meV which is known as the E3 level. Deep donors are mainly studied with DLTS and thermal admittance spectroscopy (TAS) using Schottky diodes. Several levels are found in sample EP while only two deep levels are present in the PLD thin films (Tab. 2) [3]. We note that the E3 level found in the Hall data of the Crystec sample also shows up in the capacitance measurements on the other two samples, EP and PLD.

Table 2

Energetic position, concentration and capture cross section of deep donors in ZnO bulk (EP) and a ZnO PLD thin film

defect	$E_c - E_t$ (meV)	σ (cm^2)	bulk (EP) N_t (cm^{-3})	PLD thin film N_t (cm^{-3})
E1	110 ± 20	1×10^{-13}	1.4×10^{15}	1.4×10^{15}
E3	300 ± 30	6×10^{-16}	2×10^{14}	6×10^{15}
E4	540 ± 40	1×10^{-13}	2×10^{14}	-
E5	840 ± 50	-	4×10^{14}	-

Summary

Great progress has been made in the control and understanding of n-type doping and conductivity of ZnO bulk crystals and ZnO thin films. The energy positions and the concentrations of shallow and deep donors have been identified. This is the basis to explore p-type conductivity.

This work has been supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (Gr 1011/10-2).

Literature

- [1] M. Grundmann, H. v. Wenckstern, R. Pickenhain, S. Weinhold, B. Chengnui, O. Breitenstein, Proc. of the NATO Advanced Research Workshop 'ZnO as a material for micro- and optoelectronic applications', H. Nickel, E. Terukov, eds. (Kluwer, 2005).
- [2] B. K. Meyer et al., *phys. stat. sol. b* 241, 231 (2004).
- [3] H. v. Wenckstern, M. Grundmann et al., *Adv. Sol. State Physics* (2005), in press.

In-situ-Untersuchungen an TCO-Oberflächen und -Grenzflächen

A. Klein
aklein@surface.
tu-darmstadt.de

F. Säuberlich
R. Schafranek
C. Körber
J. A. Sans
Technische Universität
Darmstadt

Grenzflächen sind für optoelektronische Bauelemente von zentraler Bedeutung. Insbesondere die Barrieren für den Ladungstransport stellen eine maßgebliche Kenngröße dar. Diese Barrieren sind durch die Bindungen an den Grenzflächen bestimmt. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften sind bisher nur für weitgehend ideale, d.h. gitterangepasste epitaktische Grenzflächen gut untersucht und bekannt. Dazu haben insbesondere oberflächenphysikalische Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie beigetragen. Diese bietet neben den chemischen Informationen gleichzeitig eine vollständige Messung des Potenzialverlaufs und der Barrierenhöhen an den untersuchten Grenzflächen. Daher lassen sich experimentelle Werte mit theoretischen Vorhersagen vergleichen.

Im Gegensatz zu elektrischen und optischen Messtechniken, die in der Regel am fertigen Bauteil durchgeführt werden müssen, können mit oberflächenphysikalischen Methoden die Eigenschaften einzelner Grenzflächen untersucht werden. Wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Methode muss die Grenzfläche jedoch gezielt und schrittweise präpariert werden, da nur Schichtdicken im Monolagenbereich erlaubt sind. Um diese Grenzflächen vor Atmosphäreneinflüssen zu schützen, müssen diese im gesamten Verlauf der Präparation und Analyse im Ultra-Hochvakuum verbleiben. Dies lässt sich durch die Integration von Präparation und Analyse in einem System erreichen. Ein solches System wurde am Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU-Darmstadt aufgebaut. Dieses ist schematisch in *Abb. 1* gezeigt.

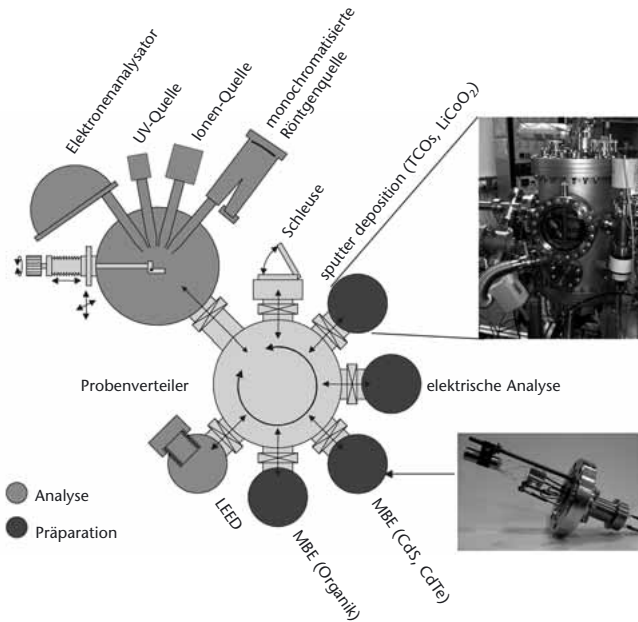


Abbildung 1
 Integriertes System (DAISY-MAT) des Fachgebiets Oberflächenforschung zur Präparation und Analyse von Halbleitergrenzflächen

In der Dünnschichttechnik treten in der Regel Grenzflächen zwischen polykristallinen Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten auf. Dabei werden aus wirtschaftlichen und prozesstechnischen Gründen oft Abscheidungsverfahren wie Magnetron-Sputtern, chemische Gasphasenabscheidung oder nasschemische Verfahren verwendet, die zu ganz unterschiedlichen Grenzflächen führen können. Die Eigenschaften derartiger Grenzflächen sind bisher nahezu nicht mit Photoemission untersucht. Eine Schwierigkeit hierbei ist sicher die Abscheidemethoden mit der für oberflächenphysikalische Methoden unabdingbaren Ultra-Hochvakuum-Technik zu verbinden. Um die Eigenschaften von TCO-Grenzflächen systematisch mit den genannten Methoden untersuchen zu können, wurde mit Unterstützung durch das ZnO-Netzwerkprojekt am gezeigten integrierten System eine Vakuumkammer eingerichtet, in der eine Schichtabscheidung mit Magnetron-Kathodenzerstäubung möglich ist.

Damit sollen insbesondere die Grenzflächen von ZnO in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS) Dünnschichtsolarzellen untersucht werden. Hierbei sind Fragen der Bandanpassung, des Potenzialverlaufs und der chemischen Wechselwirkung an den Grenzflächen von Bedeutung.

Abbildung 2
Oberflächenpotenziale von dotierten und undotierten ZnO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas für verschiedene Depositionsbedingungen

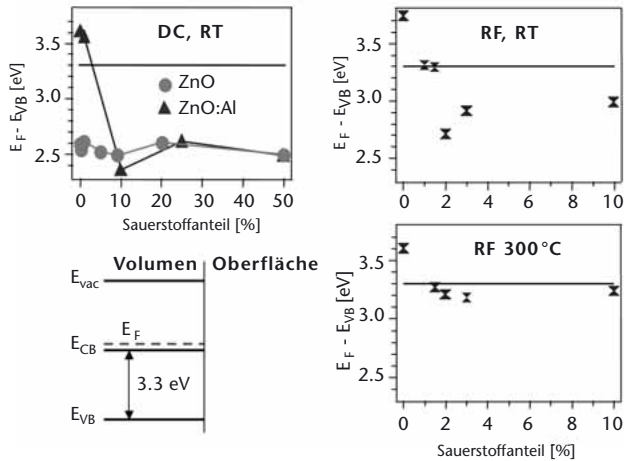
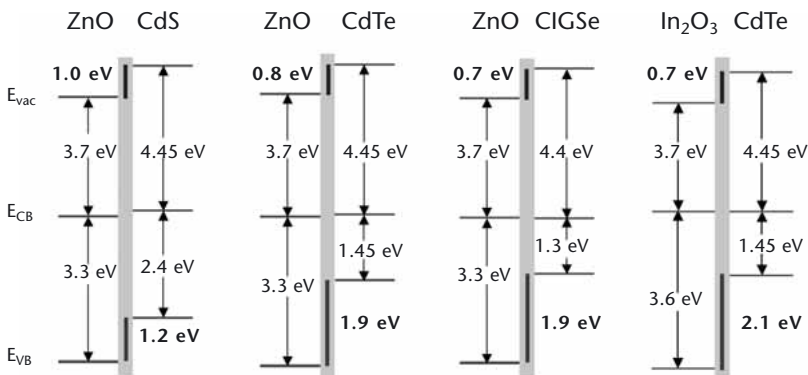


Abb. 2 zeigt die Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche von ZnO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionsbedingungen. Bei den undotierten Schichten liegt das Fermi-niveau immer etwa 2.6 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Aluminium dotierte Schichten zeigen dagegen eine Lage des Fermi-niveaus oberhalb des Leitungsbandminimums, wie es für entartete Halbleiter zu erwarten ist. Damit unterscheiden sich die Oberflächeneigenschaften von ZnO von denen von In₂O₃ und ITO, die eine Ladungsträgerverarmung an der Oberfläche zeigen [1,2]. Die Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas führt zu einem tieferen Fermi-niveau. Schichten, die bei Raumtemperatur mit DC-Anregung gesputtert wurden, zeigen eine Lage des Fermi-niveaus, welche identisch zu der von undotiertem ZnO ist.

Offensichtlich handelt es sich bei der Energie $E_F - E_{VB} = 2.6$ eV um ein charakteristisches Defektniveau in ZnO. Die Verschiebung des Fermi-niveaus erfolgt aufgrund einer Kompensation der Donatoren. Obwohl es nahe liegt, die Kompensation interstitiellen Sauerstoffatomen zuzuschreiben, gibt es hierfür bisher keinen direkten Nachweis. Generell ist das Verhalten der Defekte in ZnO, insbesondere der Eigendefekte, bisher wenig verstanden. Die Beobachtung, dass das Fermi-niveau bei RF-Abscheidung, und insbesondere bei hohen Substrattemperaturen nicht zur gleichen Lage des Fermi-niveaus führt, deutet darüber hinaus auf einen Einfluss der Depositionsmethode auf die Defekte.

Abbildung 3
Aus Photoemissionsmessungen bestimmte Bandanpassungen für verschiedene Grenzflächen zwischen TCOs und II-VI Halbleitern



In *Abb. 3* sind die Bandanpassungen an Grenzflächen verschiedener TCOs mit II-VI Halbleitern gezeigt. Derartige Grenzflächen treten zum Beispiel in CIGS- und CdTe-Dünnschichtsolarzellen auf. An den gezeigten Banddiagrammen fällt auf, dass an allen Grenzflächen deutliche Diskontinuitäten im Verlauf des Vakuumniveaus auftreten. Diese Grenzflächendipole entsprechen einem Ladungstransfer aus dem Oxid in die Kontaktmaterialien.

Die großen Grenzflächendipole sind aufgrund der bisherigen Messungen weitgehend unabhängig von der Präparation der Grenzfläche. So wurden CdS/ZnO-Grenzflächen sowohl durch Aufdampfen von CdS auf gesputterte ZnO-Schichten, als auch durch Aufspütern von ZnO auf CdS präpariert. Hierbei ergab sich teilweise ein abweichender Verlauf der Bandkanten, im Endergebnis variieren die Bandanpassungen jedoch um maximal ± 0.2 eV für unterschiedliche Präparation der Grenzfläche. Diese Variation ist deutlich kleiner als der beobachtete Dipol. Die In_2O_3 -Schichten wurden durch reaktives Verdampfen hergestellt, die TiO_2 -Schichten durch chemische Gasphasendeposition. Trotzdem zeigt sich auch bei diesen Grenzflächen ein großer Dipol.

Die in *Abb. 3* gezeigten Ergebnisse bilden erst den Beginn einer Reihe von systematischen Untersuchungen der Grenzflächeneigenschaften transparent leitfähiger Oxide. Offensichtlich zeichnet sich jedoch jetzt schon eine Besonderheit der Oxidgrenzflächen ab, da bei Grenzflächen zwischen nicht oxidischen II-VI Halbleitern nur sehr kleine Dipole auftreten. Um diese Unterschiede aufklären zu können, und die Resultate ggf. in eine gezielte Modifizierung der Grenzflächen umzusetzen, sind weitere Experimente erforderlich. Der dargestellte Ansatz der in-situ-Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie bietet hierfür ideale Voraussetzungen. Die Einbindung der Arbeitsgruppe an der TU Darmstadt in das ZnO-Vernetzungsprojekt gewährleistet einerseits eine zielgerichtete Untersuchung und andererseits eine direkte Anbindung an die Solarzellenhersteller.

Literatur

- [1] A. Klein, Appl. Phys. Lett. 77 (2000), 2009.
- [2] Y. Gassenbauer and A. Klein, Solid State Ionics 173 (2004), 141.

Reactive Sputtering of doped ZnO: Steps towards an atomistic understanding of structure formation

Introduction

O. Kappertz
wuttig@physik.
rwth-aachen.de

A. Kumar
R. Drese
J. M. Ngaruiya
D. Severin
M. Wuttig
RWTH Aachen

Zinc oxide (ZnO) continues to receive significant attention mainly due to its use as a transparent conducting oxide [1]. Therefore many studies on ZnO thin films, in which different deposition methods such as spray pyrolysis, pulsed laser deposition, metal organic chemical vapor deposition, reactive evaporation, and several sputtering techniques [2,3] are utilized, have been published. Notably RF magnetron sputtering is the most commonly used technique, since highly oriented films with low resistance and high transparency are synthesized [4]. Nonetheless, for large area coatings, such as architectural glass, reactive DC sputtering is preferable, since the process can be scaled more easily.

Therefore, we have applied the latter technique to study the influence of the process parameters on the film properties. Usually films with strong orientation of the crystallites are desirable for good electrical conductivity or piezoelectric response [5]. At the same time, the residual stresses often found in sputter-deposited films should be minimized. Finally, these film properties must not be achieved at the expense of a low deposition rate. In this report, we focus on the influence of the total gas pressure during deposition on these properties. We will show that the relationship between pressure and different film properties

can be explained by a single mechanism. This knowledge enables the tailoring of films with desired characteristics.

Results and discussion

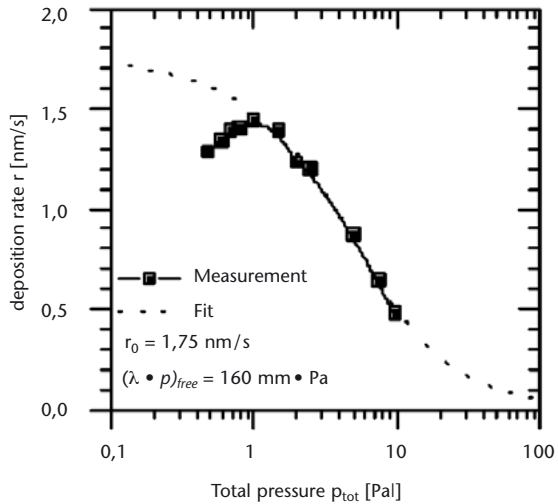
In *Fig.1*, the dependence of the deposition rate on the total pressure is depicted. At low pressures, the rate increases with total pressure until 1.5 Pa, where a maximum is reached. For higher pressure, the rate r decreases with pressure. The latter behavior can be explained by the Keller-Simmons relation [6]:

$$r = r_0 \left(1 - \frac{(pd)_0}{pd} \exp \left\{ \frac{-pd}{(pd)_0} \right\} \right),$$

where p is the total pressure, d is the distance between target and substrate, r_0 is the deposition rate without scattering losses, and $(pd)_0$ is a characteristic pressure-distance product. This formula accounts for the scattering of sputtered particles by gas atoms and molecules between the target and the substrate. After these collisions, the sputtered particles are thermalized and only contribute to the film growth by omnidirectional diffusive transport. In our case, values of $(pd)_0 = 160 \pm 12$ Pa mm and $r_0 = 1.75 \pm 0.05$ nm/s were found. From this, the average number of collisions for the sputtered particles can be estimated for each pressure.

In this model, the deposition rate can only decrease with pressure, whereas an increase of the deposition rate was observed at low pressures. A possible explanation is resputtering (i.e., the growing film is sputter-etched by energetic particles, which would be more prevalent at lower pressures).

Figure 1
Dependence of deposition rate on total pressure. The decrease in deposition rate below and above 1.5 Pa is due to resputtering and gas phase collisions, respectively. The dotted curve denotes the Keller-Simmons fit for total pressures >1.5 Pa.



To verify this concept, samples were prepared on silicon substrates facing away from the target, so that it was not possible for the zinc atoms sputtered from the target to reach these substrates directly, but only by diffusion. By placing microscope slides facing the target and the silicon substrate, an additional zinc source is introduced. From the film growing on the microscope slides, material can be resputtered and contributes to the growth of the film on the silicon substrate. If resputtering plays a major role, the growth rate on the silicon substrates should depend significantly on the presence of this additional source of zinc.

The results are shown in Fig. 2 as a function of the average number of collisions obtained from the fitting procedure described above. The direct deposition rate (Fig. 2a) shows a maximum at around 0.5 collisions. As a new target had been used for this series, the deposition rate is slightly higher than in Fig. 1. Below 0.5 collisions, the deposition rate

increases with increasing number of collisions. In this range, the indirect deposition rate is significantly higher for the samples with the microscope slides as for those without (Fig. 2b). Thus, we can conclude that there is significant material transport from the microscope slide to the silicon substrate, which is a strong indication for resputtering from the film growing on the microscope slide by energetic particles. These could be fast negative oxygen ions sputtered from the oxide-covered area of the target, which impinge on the growing film after being accelerated by the full cathode potential [7]. Indeed we have recently observed that structure formation in transition metal oxides deposited by reactive magnetron sputtering is controlled by the influence of fast oxygen ions [8].

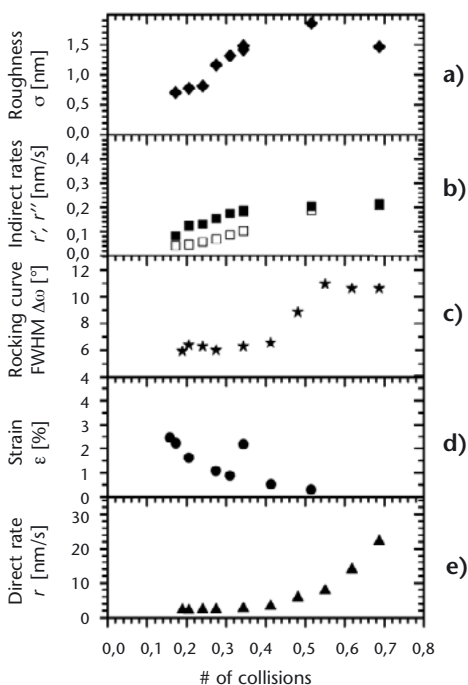


Figure 2
Variation of direct and indirect deposition rates r and r' (with microscope slides: solid symbols; without: open symbols), film strain ϵ , surface roughness r and texture (FWHM Dx of rocking curve) against the number of relevant collisions. The films used for strain, texture, and roughness analysis were of approximately 100 nm thickness. The analysis was carried out on samples prepared in four different runs: resputtering setup for (a)+(b) with $\epsilon = 0.32$ and $\epsilon = 0.32$; conventional deposition for samples (c)+(e) (one run) and (d).

Increasing the number of collisions (i.e., total pressure) should lead to a decreasing flux of fast particles. Therefore, sputter etching of the directly deposited film should decrease as well, and hence an increase of the deposition rate is observed. The increased thermalization of the sputtered particles can be seen directly from the increase of the indirect deposition rate without backing microscope slides. In this case, the zinc atoms can reach the substrate by diffusion only, so that with increasing scattering, the deposition rate also increases. For sufficiently high collision numbers, the flux of energetic particles, and therefore sputtering of the growing film facing the target, should become negligible. Hence, the difference in the deposition rates between the indirectly deposited films (i.e., with and without the microscope slides acting as additional zinc oxide source) should also vanish. This is observed for more than 0.5 collisions and, consequently, with no resputtering occurring, the direct deposition rate drops according to the Keller-Simmons law.

The impact of energetic particles does not only lead to changes in the deposition rates, but also has a pronounced influence on the properties of the directly deposited films. The film texture, as represented by the full width at half maximum in the XRD rocking curve of the most prominent (0002) peak (*Fig. 2c*), deteriorates significantly for more than 0.5 collisions. This can be explained by assuming that resputtering is selective, and c-axis-oriented grains are less rapidly etched than slightly tilted grains. Therefore, misaligned grains would only be deposited if their deposition rate is higher than the etch rate. At this rate, a step-like behavior is evident as shown in *Fig. 2c*.

Furthermore, bombardment of growing films with ions can lead to significant stress levels, which is also observed here for low numbers of collisions [9]. Instead of stress σ , the strain ϵ , which is proportional to the stress ϵ is shown (Fig. 2d), since this value can be determined directly by XRD. While above 0.5 collisions the films are almost stress free, for lower values, the stress increases smoothly with the flux of energetic particles, corresponding to low numbers of collisions. The importance of fast particles for the development of stress can also be seen from the films grown on the silicon substrates. As they were facing away from the target, they could not be reached by energetic particles. As a consequence, by XRD measurements, no stress was observed in any of these samples, no matter what the pressure was during deposition.

In addition to stress and grain orientation, the film roughness of the directly deposited samples is strongly influenced by the number of collisions. For low values, smooth films are produced. Increasing the collision number above 0.5 leads to increasingly rough films (Fig. 2e). The roughness varies smoothly with the collision number, as does the stress. The texture on contrast shows a step-like dependence. This different behavior can be exploited to produce films with tailor-made properties. In particular, close to the transition around 0.5 collisions, a variation in the film texture only leads to marginal changes in stress and roughness.

Acknowledgement

Financial support by the BMBF (research grant no. 0329923A) is gratefully acknowledged.

Literature

- [1] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, *Thin Solid Films* 351 (1999) 247.
- [2] K. Yamaya, Y. Yamaki, H. Nakanishi, S. Chichibu, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 235.
- [3] B. Szyszka, *Thin Solid Films* 351 (1999) 164.
- [4] T. Tsuji, M. Hirohashi, *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000) 47.
- [5] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7844.
- [6] T. P. Drüsedau, M. Löhmann, B. Garke, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 16 (1998) 2728.
- [7] K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato, I. Mori, *Thin Solid Films* 343 (1999) 81.
- [8] J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, S. H. Mohamed, M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 748.
- [9] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30.

Nicht-konventionelle Plasmadiagnostik

Einleitung

Eine wichtige Voraussetzung für die optimale Anwendung von Plasmaprozessen zur Abscheidung dünner metalloxidischer Schichten ist die Kenntnis der internen Plasmaparameter und deren Einfluss auf die Substratoberfläche.

Herkömmliche plasmadiagnostische Methoden gestatten nicht immer die Bestimmung der relevanten Größen unter Prozessbedingungen - so ist es z. B. schwierig, die Anteile und Energieverteilung der gesputterten Neutralteilchen oder die Verteilung der Ladungsträger in der Plasmarandschicht experimentell zu ermitteln. Um trotzdem relativ einfache Messmethoden für die Plasmaprozessdiagnostik zur Verfügung zu stellen, werden in Ergänzung zu herkömmlichen Methoden (z. B. Langmuir-Sonden, Spektroskopie) „nicht-konventionelle“ Verfahren vorgestellt. Zu diesen Methoden gehören:

- Bestimmung des axialen und radialen Profils des Energieeinstroms beim Sputtern
- Visualisierung der Wechselwirkung des Magnetrons mit mikrodispersen Testteilchen
- Charakterisierung des Randschichtbereiches am Magnetron durch Photometrie

H. Kersten
kersten@
inp-greifswald.de

R. Wiese
G. Thieme
H. Deutsch
M. Hannemann
R. Basner
M. Hähnel
Universität Greifswald

Bestimmung des Energieeinstroms mittels Thermosonden

Die thermischen Bedingungen an der Substratoberfläche bestimmen wesentlich das Zusammenwirken der Elementarprozesse (Adsorption, Diffusion, chemische Reaktionen) sowie die Mikrostruktur und Stöchiometrie der oberflächennahen Bereiche bei der Schichtabscheidung.

Deshalb kommt der experimentellen Bestimmung des Energieeinstroms auf das Substrat eine große Bedeutung zu.

Der integrale Energieeintrag wird mit speziellen Thermosonden (*Abb. 1*) gemessen. Das relativ einfache Verfahren basiert auf der Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der

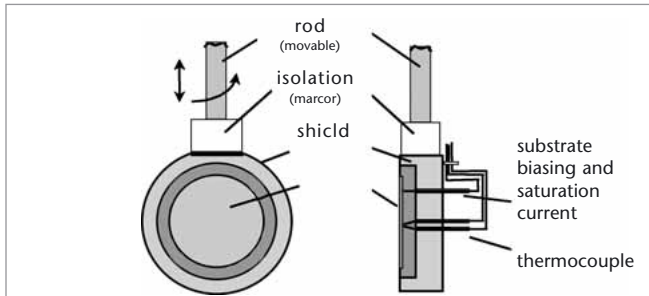
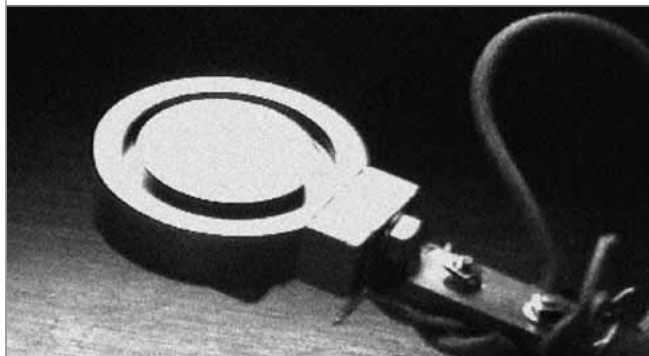


Abbildung 1
Schematische
Skizze und Foto
der Thermosonde



Substrattemperatur während des Plasmaprozesses. Dabei wird ein Substrat-Dummy, dessen Wärmekapazität entsprechend des zu erwartenden Energieeintrages gewählt werden muss und der thermisch nahezu isoliert ist, in das Plasma an die Position des Substrates gebracht. Mit der Thermosonde kann auch gleichzeitig der Strom auf das Substrat gemessen werden. Außerdem lässt sich eine Substratvorspannung anlegen, mit der der Anteil der Ladungsträger zum integralen Energieeinstrom variiert werden kann.

Bei Niederdruckplasmaprozessen (wie z. B. dem Sputtern) wird das Substrat erwärmt und erreicht - nach einer gewissen Zeit - ein thermisches Gleichgewicht. Dieser stabile Zustand wird durch eine Bilanz des Energieeinstroms aus dem Plasma und des Energieabstromes von der Oberfläche bestimmt. Das Energiegleichgewicht auf der Oberfläche ergibt sich aus:

$$Q_{\text{in}} = \dot{H}_s + Q_{\text{out}} \quad (1)$$

wobei $\dot{H}_s = mc \frac{dT_s}{dt}$ die Erwärmung des Substrates

(der Masse m und der spezifischen Wärmekapazität c) bezeichnet. Q_{out} erfasst die Wärmeverluste durch Strahlung und Wärmeleitung durch Gas und Substrat ebenso, wie Verluste durch Desorption, endotherme chemische Reaktionen sowie das Sputtern vom Substrat und Sekundärelektronenemission. In den meisten Fällen stellt die Wärmeleitung des Substrathalters, verglichen mit anderen Verlusten, die dominante Wärmesenke dar. Der integrale Energieeinstrom Q_{in} auf die Substratoberfläche ist das Oberflächenintegral über der Summe der verschiedenen Beiträge (Energiefluss pro Zeit und Fläche):

$$Q_{\text{in}} = \int (J_{\text{rad}} + J_e + J_i + J_n + J_{\text{ads}} + J_{\text{react}} + J_{\text{ext}}) dA \quad (2)$$

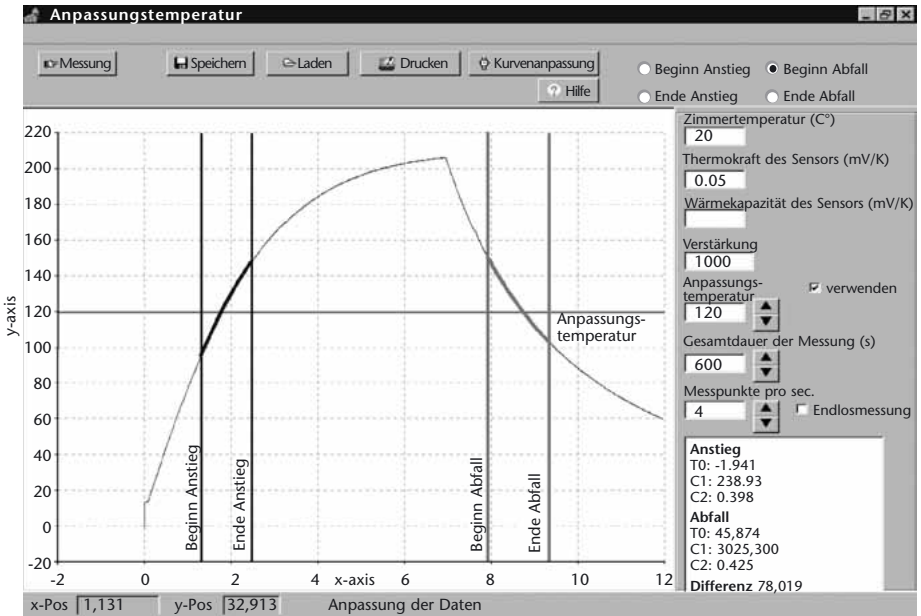
J_{rad} ist die Wärmestrahlung zur Substratoberfläche, J_e die durch die Elektronen übertragene kinetische Energie, J_i der potenzielle und kinetische Energietransfer durch Ionen und J_n ist der Beitrag neutraler Spezies aus dem Gasraum und schneller gesputterter Neutralteilchen, die zum Wachstum der Schicht beitragen. Letztere Terme in Gleichung (2) stehen für Energien, die durch Adsorption oder Kondensation (J_{ads}) freigesetzt werden sowie für die Reaktionsenergie von exothermen Prozessen, einschließlich der molekularen Oberflächenrekombination (J_{react}). Darüber hinaus wird das thermische Gleichgewicht an der Oberfläche auch durch Energieeintrag durch externe Quellen (J_{ext}), z. B. Substratheizung, beeinflusst [1,2].

Während der Aufheizphase („Plasma an“: $Q_{\text{in}} > 0$) wird H_s durch \dot{H}_s (heizen) = $Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}$ und während der Abkühlphase („Plasma aus“: $Q_{\text{out}} = 0$) durch \dot{H}_s (kühlen) = $-Q_{\text{out}}$ bestimmt. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die Gleichung (1) ergibt die Differenz den Energiezustrom:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{in}} &= \dot{H}_s \text{ (heizen)} - \dot{H}_s \text{ (kühlen)} \\
 (3) \quad &= mc \left\{ \left(\frac{dT_s}{dT} \right)_{\text{heizen}} - \left(\frac{dT_s}{dT} \right)_{\text{kühlen}} \right\}_T.
 \end{aligned}$$

Wenn der Anstieg dT_s/dt bei derselben Temperatur T bestimmt wird, ist der Ausdruck innerhalb der Klammern der Gleichung (3) eine zur Wärmeenergie am Substrat proportionale Größe (Abb. 2). Um absolute Werte von Q_{in} zu erhalten, muss die spezifische Wärme der Thermosonde jedoch mit Hilfe einer bekannten Wärmequelle bestimmt werden [3].

Durch die Messung des Energieeinstroms bei verschiedenen Spannungen am Substrat V_s können die Beiträge von Ionen und Elektronen von denen anderer Quellen separiert werden. Zu diesem Zweck kann die Thermosonde (Substrat)



mit einer externen DC-Spannung beaufschlagt werden. Gleichzeitig wird der elektrische Strom auf das Substrat gemessen und man kann somit die I-U-Charakteristik des Substrates bestimmen, welche einer üblichen Sondencharakteristik vergleichbar ist [4].

Visualisierung des Magnetroninflusses mittels mikroskopischer Testteilchen

Durch die Visualisierung der Teilchenflüsse vom Sputter-Magnetron (Elektronenfluss, Impulsübertrag, Ionenreibung etc.) mittels geladener mikroskopischer Testteilchen können Potenzial- und Feldverteilungen sowie Inhomogenitäten im Plasma tatsächlich beobachtet und abgeschätzt werden [5].

Abbildung 2
Messung des Temperaturanstiegs und -abfalls dT/dt während plasma-on- und plasma-off-Phase mit der Thermosonde und Auswertung zur Bestimmung des integrierten Energieeinstroms

Wenn Mikro-Partikel in ein Plasma injiziert werden, werden sie durch die fließenden Ströme negativ aufgeladen und können in der Entladung eingefangen werden. Das Einfangen ist auf das Gleichgewicht der auf die Teilchen wirkenden Kräfte zurückzuführen. Da die Partikel kleine isolierte Substrate in einer Plasmaumgebung darstellen, bleiben sie stets auf Floatingpotenzial. Im Ergebnis kann die Nettoladung $Q = Ze_0$ eines Teilchens in Mikrometergröße in der Größenordnung von einigen tausend Elementarladungen e_0 liegen. Die geladenen Partikel wechselwirken nun mit dem elektrischen Feld vor den Elektroden beziehungsweise Wänden, sie können als schwebende, ring- oder kuppelförmige Staubwolken in den Randschichten des Plasmas beobachtet werden (*Abb. 3*). Die elektrostatische Kraft muss dabei durch verschiedene andere Kräfte ausgeglichen werden, um die Partikel einzufangen und zu halten [6,7].

Beispielsweise wurde in Experimenten die Wirkung eines DC-Magnetrons auf eine in einem HF-Plasma aufgeladene und eingefangene Pulveransammlung untersucht. Der Effekt des Magnetrons auf das Einfangverhalten ist zurückzuführen auf:

- Änderung der Randschicht und des Feldes (Plasmadichte in der Einfangregion)
- Ladung der Pulverteilchen (erhöhte Aufladung durch Elektronen vom Magnetron)
- Beschichtung der Teilchen, sowie Aufheizung

Der zusätzliche Elektronenfluss vom Magnetron bewirkt im radialen HF-Feld und dem Magnetfeld des Magnetrons eine radiale Ablenkung der Elektronen, die ihrerseits eine ambipolare kreisförmige Ionendrift verursachen. Diese vor der

HF-Elektrode kreisenden Ionen stoßen die eingefangenen Partikel über Ionenreibung und veranlassen deren Rotation, die man tatsächlich beobachten kann (Abb. 3). Wird die Magnetronentladung abgeschaltet, so wird die Rotation augenblicklich durch Neutralteilchenreibung des Arbeitsgases gestoppt und die Teilchen schweben dann wieder bewegungslos vor der HF-Elektrode [8].

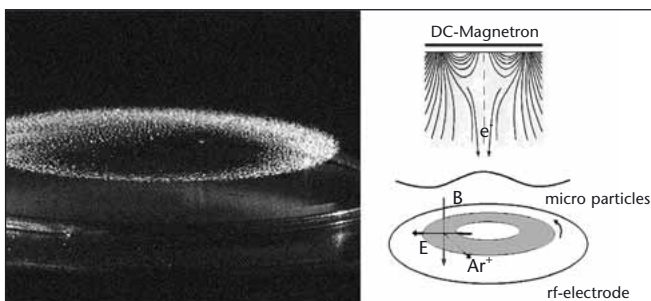


Abbildung 3
Rotierende Partikel-
wolke unter dem
Einfluss des Magnet-
ronbetriebs (links)
und Darstellung der
die Ionendrift verur-
sachenden Felder
(rechts)

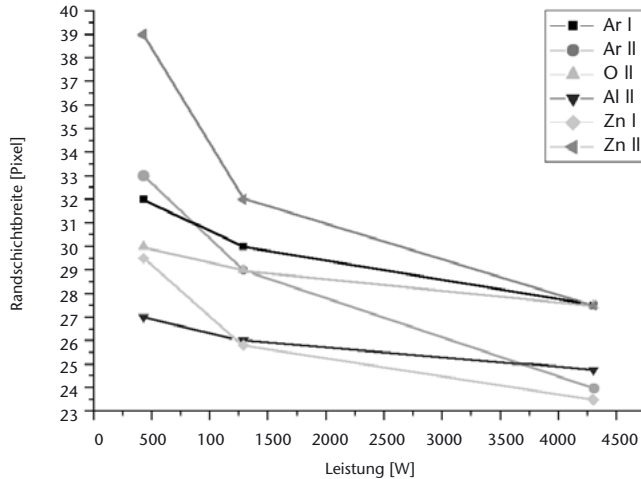
Charakterisierung der Randschicht mittels CCD-Photometrie

Schließlich gibt die analytische CCD-Photometrie bei verschiedenen Filterwellenlängen Auskunft über die Anregungsverhältnisse und damit die Energie der Elektronen zur Stoßanregung in der Randschicht vor dem Magnetron [4].

So wurde z. B. die Schichtdicke d_{sh} ZnO-Sputtern für zwei verschiedene Anregungsniveaus des Zn (Zn I und Zn II) bei 636 nm und 491.5 nm bestimmt (Abb. 4). Da die erforderliche Energie für die Anregung der Zn I-Linie kleiner als die Anregungsenergie für die Zn II-Linie ist, kann das Plasma („Glimmsaum“) bei der 636 nm Linie näher an der Kathode (Elektrode) als für die 491.5 nm Linie beobachtet werden. Diese Beobachtung (Seeliger'sche Glimmsaumregel

[9]) ist eine direkte Folge der kinetischen Energie der Elektronen, die in der Randschicht beschleunigt werden. Je größer der Abstand von der Kathode ist, desto mehr kinetische Energie gewinnen die Elektronen für Stoßanregungsprozesse.

Abbildung 4
 Beobachtung verschiedener Anregungsniveaus gesputterter Spezies (z. B. Zn I und Zn II) vor der Kathode



Zusammenfassung

Der Energiezustrom auf das Substrat ist eine der wichtigsten Kenngrößen der Plasma-Wand-Wechselwirkung für den Vergleich und die Skalierung von Plasmaprozessen. Durch die relativ einfache Bestimmung der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Oberflächentemperatur und daher der thermischen Bedingungen an der Substratoberfläche, die durch den Plasmaprozess induziert werden, gestatten ein Verständnis und die Voraussage der resultierenden Oberflächeneigenschaften. Durch Vergleich zwischen Experiment und Modell können die relevanten energetischen Beiträge separiert und identifiziert werden.

Die Methode gestattet auch eine Abschätzung der thermischen Bedingungen an der Substratoberfläche.

Durch den Einsatz von „Partikelsonden“ lassen sich lokale elektrische Felder und Potenzialverteilungen (Teilchen als elektrostatische Sonden) vor Elektroden bzw. Substraten sichtbar machen. Darüber hinaus erhält man Einblicke in das Verhalten von mikrodispersen Teilchen bei Plasmaprozessen, um das „particle management“ besser zu beherrschen.

Die Randschichtphotometrie gestattet eine qualitative Bestimmung des Ortes für bestimmte elektronische Anregungsprozesse und damit auch eine qualitative Bestimmung der energetischen Verhältnisse in der Randschicht.

Die drei vorgestellten Messmethoden der „nicht-konventionellen“ Plasmadiagnostik lassen sich relativ einfach und ohne großen Aufwand auch an Magnetron-Sputterquellen zur Abscheidung metalloxidischer Schichten realisieren.

Danksagung

Die Arbeiten wurden gefördert durch das BMBF (Projektträger im DLR) im Verbundprojekt „Erneuerbare Energien: Zinkoxidschichten für Dünnschichtsolarzellen“ unter FKZ 01SF0315.

Literatur

- [1] J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. 11, 666 (1974).
- [2] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, R. Hippler: Vacuum 63, 385 (2001).
- [3] H. Kersten, D. Rohde, J. Berndt, H. Deutsch, R. Hippler: Thin Solid Films 377-378, 585 (2000).
- [4] H. Kersten, E. Stoffels, W. W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, R. Hippler: J. Appl. Phys. 87, 3637 (2000).
- [5] K. Matyash, M. Fröhlich, H. Kersten, G. Thieme, R. Schneider, M. Hannemann, R. Hippler: J.Phys.D: Appl.Phys. 37, 2703 (2004).
- [6] A. Melzer, A. Homann, A. Piel: Phys. Rev. E 53, 2757 (1996).
- [7] G. E. Morfill, H. M. Thomas, U. Konopka, M. Zuzic: Phys. Plasmas 6, 1769 (1999).
- [8] H. Kersten, G. Thieme, M. Fröhlich, D. Bojic, D. H. Tung, M. Quaas, H. Wulff, R. Hippler: Pure Appl. Chem. 77, 415 (2005).
- [9] R. Seeliger: „Einführung in die Physik der Gasentladungen“, J. A. Barth, Leipzig 1926.