

# Diagnostik der Wachstumsprozesse von Bornitridschichten durch in situ Infrarot-Reflexionspektroskopie

von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
Patrick Scheible  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. A. Lunk  
Mitberichter: Prof. Dr. E. Kasper  
Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 2002

Institut für Plasmaforschung  
Universität Stuttgart

**2002**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Wechselwirkung von Licht und Materie</b>	<b>10</b>
2.1	Die Maxwellschen Gleichungen . . . . .	10
2.2	Die dielektrische Funktion . . . . .	12
2.2.1	Das Drude Modell . . . . .	14
2.2.2	Das Lorentzsche Oszillatormodell . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Optik dünner Schichten</b>	<b>22</b>
3.1	Darstellung von polarisiertem Licht . . . . .	22
3.2	Der Jones Formalismus . . . . .	23
3.3	Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche . . . . .	25
3.3.1	Die Fresnelschen Gleichungen . . . . .	26
3.3.2	Doppelbrechung eines optisch einachsigen Mediums . . . . .	30
3.3.3	Totalreflexion . . . . .	31
3.4	Reflexion und Transmission an einer dünnen Schicht . . . . .	35
3.4.1	Kohärente Überlagerung von Teilwellen . . . . .	36
3.4.2	Inkohärente Überlagerung von Teilwellen . . . . .	38
3.5	Reflexion und Transmission an Mehrfachsichten . . . . .	38
3.6	Spektroskopische Ellipsometrie im MIR . . . . .	41
3.7	Das Problem der spektralen Rückrechnung . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Eigenschaften von Bornitrid</b>	<b>46</b>
4.1	Hexagonales Bornitrid . . . . .	47
4.1.1	Optische Eigenschaften . . . . .	48
4.2	Kubisches Bornitrid . . . . .	51
4.2.1	Optische Eigenschaften . . . . .	52
4.2.2	Verschiebung der Eigenfrequenz der Gitterschwingungen durch den Einfluss mechanischer Spannungen . . . . .	53
4.2.3	Physikalische Bedingungen für die Abscheidung dünner c-BN Schichten . . . . .	57
4.2.4	Verfahren zur Abscheidung dünner c-BN Schichten . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>60</b>
5.1	Der Hohlkatodenbogenverdampfer . . . . .	60
5.2	Der Substrathalter . . . . .	64
5.3	Erzeugung der Substratvorspannung . . . . .	65
5.4	Aufbau der in situ IR Reflexionsspektroskopie . . . . .	68
5.4.1	Signalverarbeitung bei der FTIR Spektroskopie . . . . .	70
5.4.2	Ablauf der in situ IR Messungen . . . . .	73
5.4.3	Justierung der Polarisatoren . . . . .	74
<b>6</b>	<b>In situ Diagnostik des Wachstums von BN Schichten</b>	<b>77</b>
6.1	BN Beschichtung von Siliziumsubstraten . . . . .	78
6.1.1	Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Silizium . . . . .	78
6.1.1.1	Undotierte Siliziumsubstrate . . . . .	78
6.1.1.2	Hoch dotierte Siliziumsubstrate . . . . .	83
6.1.2	Reflexionsspektren in s-Polarisation . . . . .	86
6.1.3	Reflexionsspektren verschiedener Polarisationsrichtungen . . . . .	88
6.1.4	Simulation von Reflexionsspektren . . . . .	90
6.1.5	Ellipsometrische Messungen . . . . .	95
6.1.6	Simulation von ellipsometrischen Daten . . . . .	99
6.2	BN Beschichtung von metallischen Substraten . . . . .	101

6.2.1	Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von TiN . . . . .	101
6.2.2	Reflexionsspektren in s- und p-Polarisation . . . . .	103
6.2.3	Ellipsometrische Messungen von BN Schichten auf TiN . . . . .	106
6.2.4	Simulation von ellipsometrischen Daten . . . . .	108
6.3	Ergebnisse von Temperexperimenten . . . . .	111
6.3.1	Tempern von c-BN Schichten auf Siliziumsubstraten . . . . .	112
6.3.2	Tempern von c-BN Schichten auf metallischen Substraten . . . . .	119
6.3.3	Auswertung der Temperexperimente . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Ex situ Messungen an BN Schichten</b>	<b>124</b>
7.1	FTIR Spektroskopie in Transmission . . . . .	124
7.1.1	Bestimmung des c-BN Gehalts . . . . .	126
7.1.2	Bestimmung von mechanischen Spannungen . . . . .	127
7.2	Analyse der Elementzusammensetzung der BN Schichten . . . . .	130
7.2.1	ERD Messungen . . . . .	130
7.2.2	RBS Messungen . . . . .	131
7.3	Charakterisierung der Kristallstruktur mit XRD . . . . .	133
7.4	Bestimmung der optischen Eigenschaften von BN Schichten . . . . .	139
7.5	Bestimmung der elastischen Eigenschaften von BN Schichten . . . . .	140
7.5.1	Akustische Oberflächenwellen-Spektroskopie . . . . .	140
7.5.2	Brillouin-Spektroskopie . . . . .	143
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Abstract</b>	<b>151</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Dielektrische Funktion von schwach dotiertem und hoch dotiertem Silizium	17
2.2	Dielektrische Funktion eines Lorentzschens Oszillators	20
2.3	Optische Konstanten eines Lorentzschens Oszillators	21
3.1	Darstellung von elliptisch polarisiertem Licht in der x-y-Ebene	23
3.2	Darstellung von Polarisationszuständen elektromagnetischer Wellen durch Jones Vektoren	24
3.3	Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche	26
3.4	Reflexion am optisch dichteren Medium	28
3.5	Reflexion am optisch dünneren Medium	29
3.6	Phasenverschiebung bei Totalreflexion am optisch dünneren Medium	33
3.7	Strahlengang durch ein Prisma zur Erzeugung eines Phasensprungs durch Totalreflexion	34
3.8	Vielfachreflexionen an den Grenzflächen einer dünnen Schicht	35
3.9	Vielfachreflexionen an einem Schichtsystem aus zwei dünnen Schichten	39
3.10	Optischer Aufbau bei einer ellipsometrischen Messung	41
4.1	Verlauf der optischen Konstanten von h-BN im MIR	50
4.2	Frequenzabhängigkeit der Phononenmoden vom hydrostatischen Druck in c-BN	54
4.3	Wachstumsbereiche von c-BN und h-BN	57
5.1	Beschichtungskammer	61
5.2	Messung der Substrattemperatur mit einer Thermografiekamera	65
5.3	Schaltbild einer kapazitiv gekoppelten HF-Entladung	66

5.4	Potentialverlauf einer kapazitiv gekoppelten, asymmetrischen HF-Entladung	67
5.5	Interferometer nach dem Rocksolid-Prinzip . . . . .	68
5.6	Signalspektren des FTIR Spektrometers . . . . .	71
5.7	Transmissionsspektren von unbeschichteten und mit BN beschichteten Siliziumsubstraten . . . . .	72
5.8	IR Reflexionsspektren zur Justierung der Polarisatoren . . . . .	76
6.1	Optisches Modell zur Beschreibung der Reflexion von schwach leitfähigen Siliziumsubstraten . . . . .	79
6.2	Temperaturabhängigkeit der Reflexion im MIR bei schwach dotierten Siliziumsubstraten . . . . .	80
6.3	Temperaturabhängigkeit der Transmission von Silizium bei intrinsischer Leitfähigkeit . . . . .	82
6.4	Optische Konstanten von undotiertem und hochdotiertem Silizium im MIR	84
6.5	Temperaturabhängigkeit der Reflexion eines hoch dotierten Siliziumsubstrats im IR . . . . .	86
6.6	In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf Silizium in s-Polarisation	87
6.7	In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf Silizium bei verschiedenen Analysatorstellungen . . . . .	89
6.8	Simulation von IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf Silizium . . . .	91
6.9	In situ IR Spektren einer BN Schicht auf hoch dotiertem Silizium in der Ellipsometerkonfiguration . . . . .	96
6.10	In situ IR Ellipsometriespektren einer BN Schicht auf hoch dotiertem Silizium	97
6.11	Ellipsometriespektren einer BN Schicht auf hoch dotiertem Silizium bei Zimmertemperatur . . . . .	99
6.12	Temperaturabhängigkeit der Reflexion einer TiN beschichteten Oberfläche	102
6.13	In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat . . . . .	103
6.14	Änderung der elektrischen Feldstärke bei der Reflexion an einem metallischen Substrat . . . . .	104
6.15	In situ IR Ellipsometriespektren einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat . . . . .	107
6.16	Simulation von in situ IR Ellipsometriedaten einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat . . . . .	109

6.17	IR Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf Silizium beim Tempern . . .	113
6.18	Vergleich von IR Transmissionsspektren einer c-BN Schicht auf Silizium vor und nach Tempern . . . . .	114
6.19	Temperaturabhängigkeit der Reflexion von c-BN Schichten auf Silizium . .	116
6.20	Temperaturabhängigkeit der Frequenz von Peaks in IR Reflexionsspektren bei c-BN Schichten auf hoch dotierten Siliziumsubstraten . . . . .	117
6.21	Vergleich von ellipsometrischen Spektren einer c-BN Schicht auf Silizium nach verschiedenen Temperprozessen . . . . .	118
6.22	Temperaturabhängigkeit der IR Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat . . . . .	119
6.23	Temperaturabhängigkeit der Frequenz der c-BN TO-Gitterschwingung . . .	120
6.24	Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von c-BN und Silizium . . . . .	122
7.1	IR Transmissionsspektren von BN Schichten mit unterschiedlichem h-BN Anteil . . . . .	125
7.2	IR Transmissionsspektren einer BN Schicht nach Schichtdelamination . . .	128
7.3	Frequenz des Transmissionsminimums von c-BN Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	129
7.4	RBS Spektren von BN Schichten . . . . .	132
7.5	XRD Streugeometrie bei streifendem Einfallswinkel . . . . .	133
7.6	Peakform des c-BN {111}-Reflexes bei XRD . . . . .	134
7.7	Bestimmung von Spannungen in c-BN Schichten mit der $\sin^2 \Psi$ -Methode .	135
7.8	Korrelationslänge der Kristallite einer c-BN Schicht . . . . .	136
7.9	Untersuchung des c-BN {111}-Reflexes mit XRD beim Tempern . . . . .	137
7.10	Simulation einer ellipsometrischen Messung einer c-BN Schicht im Sichtbaren und im angrenzenden UV Spektralbereich . . . . .	139
7.11	Optische Konstanten einer c-BN Schicht im Sichtbaren und im angrenzenden UV Spektralbereich . . . . .	140
7.12	Messung der Dispersion von akustischen Oberflächenwellen . . . . .	141
7.13	Bestimmung der Dichte von c-BN Schichten mit akustischen Oberflächen- wellen . . . . .	142
7.14	Frequenzverschiebung der Rayleigh-Mode bei der Beobachtung einer c-BN Schicht mit Brillouin-Spektroskopie . . . . .	143



# Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich physikalischer Eigenschaften von Graphit, h-BN, Diamant und c-BN . . . . .	47
4.2	Oszillatorparameter der dielektrischen Funktion von pyrolytischem BN . .	49
4.3	Oszillatorparameter der dielektrischen Funktion von c-BN . . . . .	52
6.1	Fitparameter von in situ IR Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf schwach dotiertem Silizium . . . . .	93
6.2	Fitparameter von IR Ellipsometriedaten einer c-BN Schicht auf hoch dotiertem Silizium bei Zimmertemperatur . . . . .	100
6.3	Oszillatorparameter von TiN bei Raumtemperatur und 550°C . . . . .	102
6.4	Fitparameter von in situ Ellipsometriespektren einer c-BN Schicht auf TiN	111
7.1	Analyse der Elementzusammensetzung von BN Schichten mit ERD . . . .	130

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Anforderungen, die in der Dünnschichtabscheidung an die Homogenität und die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften gestellt werden, sind im Lauf der Zeit stetig gestiegen. Da es nicht ungewöhnlich ist, wenn bereits der Wert der unbeschichteten Substrate 100 000 DM übersteigt, ist eine effektive Prozesskontrolle oft die Voraussetzung für eine wirtschaftliche Nutzung von Beschichtungsprozessen. Die in situ Diagnostik von Schichteigenschaften stellt aufgrund der komplexen funktionellen Abhängigkeiten verschiedener Prozessparameter eine Schlüsseltechnologie für die Realisierung von vielen Schichtsystemen dar. Bei plasmagestützten Beschichtungsprozessen werden vor allem optische Diagnostiken eingesetzt, da deren Wechselwirkung mit dem Plasma meistens vernachlässigbar ist. Einerseits wird die Messung durch die freien Elektronen und Ionen im Plasma nicht gestört und andererseits kann das Schichtwachstum nicht durch die Messung beeinflusst werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein plasmagestützter Beschichtungsprozess zur Herstellung von Bornitridschichten untersucht. Abhängig von den Beschichtungsbedingungen können die beiden Kristallmodifikationen kubisches Bornitrid (c-BN) oder hexagonales Bornitrid (h-BN) entstehen. C-BN hat aufgrund seiner besonderen physikalischen Eigenschaften ein vielfältiges Potential in verschiedenen Anwendungsbereichen. Es ist nach Diamant das zweithärteste bekannte Material. Da es außerdem chemisch bis zu hohen Temperaturen stabil ist und keine Affinität zu eisen- und nickelhaltigen Legierungen zeigt, bietet es die idealen Materialeigenschaften für Verschleißschutzschichten auf Werkzeugen, die zur Bearbeitung von Stählen eingesetzt werden. Die optischen und elektrischen Eigenschaften von c-BN sind vergleichbar mit denen von Galliumnitrid. Es hat einen Bandabstand von 6,4 eV und ist sowohl p- als auch n-dotierbar. Außerdem hat es nach Diamant die zweithöchste Wärmeleitfähigkeit. Damit ist es auch für verschiedene Anwendungen im Bereich Hochleistungselektronik in besonderer Weise geeignet, die derzeit von Siliziumcarbid abgedeckt werden. Die physikalischen Eigenschaften von h-BN sind dagegen grundlegend verschieden. Ähnlich wie Graphit ist es ein sehr weiches Material, das als Trockenschmierstoff und Trennmittel eingesetzt werden kann.

Da die Gitterschwingungen von c-BN und h-BN aufgrund der unterschiedlichen Bindungs-

stärke auch unterschiedliche Eigenfrequenzen aufweisen, kann die Infrarot Reflexionsspektroskopie (IRRS) zur in situ Diagnostik der Schichteigenschaften eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten und Grenzen der in situ IRRS für die Diagnostik der Wachstumsprozesse von BN Schichten untersucht.

C-BN Schichten können derzeit nur unter Ionenbeschuss hergestellt werden. Dabei entstehen verschiedene Defekte beim Kristallwachstum, die dazu führen, dass die Schichten sehr hohe Eigenspannungen im Bereich von 5–15 GPa aufweisen. Als Folge der Eigenspannungen wirken an der Substrat-Schicht-Grenzfläche sehr hohe Scherkräfte, die ab einer kritischen Schichtdicke zu einer Delamination der Schichten führen. Diese Begrenzung der maximal möglichen Schichtdicke stellt das größte Hindernis für technologische Anwendungen von c-BN Schichten dar. Da mechanische Spannungen zu einer Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen führen, soll insbesondere untersucht werden, ob die IRRS zur Bestimmung der Spannungen verwendet werden kann.

Für die Analyse von IR Reflexionsspektren sind die Gesetze der Optik von dünnen Schichten erforderlich. Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen der dielektrischen Funktion beschrieben, die für die hier betrachteten Materialien notwendig sind. Im Anschluss daran folgt in Kapitel 3 die Beschreibung von Reflexions- und Transmissionsgesetzen bei dünnen Schichten. In Kapitel 4 wird auf die Eigenschaften der untersuchten Schichtmaterialien c-BN und h-BN eingegangen. Der Schwerpunkt liegt dabei zunächst auf den optischen Eigenschaften. Anschließend folgt ein kurzer Überblick über den Stand der Technik der Abscheidung von c-BN Schichten. In Kapitel 5 wird der Aufbau des Experiments beschrieben. Der erste Teil des Kapitels befasst sich mit der Schichtabscheidung und der Plasmaerzeugung. Im zweiten Teil wird ausführlich auf den Aufbau der in situ IRRS eingegangen. In Kapitel 6 wird die Untersuchung der in situ IRRS zur Diagnostik der Wachstumsprozesse von BN Schichten beschrieben. Für die Beschichtungen wurden sowohl Siliziumsubstrate als auch metallische Substrate verwendet. Da die in situ IR Reflexionsspektren abhängig von der Art des Substrats stark unterschiedliche Eigenschaften zeigen, erfolgt eine Gliederung nach dem Substrattyp. Neben der Diagnostik der Schichteigenschaften *in statu nascendi*<sup>1</sup> konnte die IRRS zur Beobachtung von Temperexperimenten erfolgreich eingesetzt werden. Die Auswertung von optischen Spektren ist von der Gültigkeit der verwendeten optischen Modelle abhängig. Daher wurden c-BN Schichten mit verschiedenen ex situ Methoden untersucht, die nicht von den optischen Eigenschaften im IR abhängig sind. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 7 beschrieben. Abschließend werden in Kapitel 8 die Ergebnisse zusammengefasst.

---

<sup>1</sup>während des Wachstums

# Kapitel 2

## Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Ausbreitung von Licht in Materie kann innerhalb einer klassischen, makroskopischen Betrachtungsweise weitgehend durch die geometrische Optik beschrieben werden. Die zugrunde liegende Theorie ist die klassische Theorie der elektromagnetischen Felder und Wellen. Für eine ausführliche Beschreibung der Phänomene der geometrischen Optik und ihre Herleitung aus den Maxwell'schen Gleichungen wird auf die entsprechenden Lehrbücher verwiesen (z. B. [1, 2]). Hier werden nur einige Ansätze beschrieben, die für die Diskussion im weiteren Verlauf wichtig sind.

### 2.1 Die Maxwell'schen Gleichungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Festkörper können die folgenden Einschränkungen vorgenommen werden:

- Die Materialien sind nichtmagnetisch
- und es treten keine freien Ladungsverteilungen auf.

Folglich entfallen in den Maxwell'schen Gleichungen alle Terme, die die Magnetisierung  $\vec{M}$  und die Ladungsdichte  $\rho$  enthalten, und man erhält

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \mu_0 \vec{j}. \quad (2.4)$$

$\vec{E}$  ist die elektrische Feldstärke,  $\vec{B}$  die magnetische Induktion,  $\vec{j}$  die Stromdichte,  $\vec{P}$  die elektrische Polarisation,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Zusammen mit den Materialgleichungen

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.6)$$

bilden sie die Basis für die Beschreibung der Gesetze der klassischen Optik. Die elektrische Suszeptibilität  $\chi$  beschreibt die Reaktion der gebundenen Ladungen auf ein elektrisches Feld und die Leitfähigkeit  $\sigma$  die der freien Ladungen.

Sowohl  $\chi$  als auch  $\sigma$  sind im allgemeinen Fall symmetrische Tensoren zweiter Stufe. Für den Fall optisch isotroper Materialien verschwinden alle Nichtdiagonalelemente  $\chi_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  mit  $i \neq j$ . Für die Diagonalelemente gilt  $\chi_{11} = \chi_{22} = \chi_{33}$  und  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ . Da die Polarisation und die Stromdichte in diesem Fall parallel zur elektrischen Feldstärke sind, können die Gleichungen (2.5) und (2.6) als skalare Vernüpfungen zwischen Polarisation bzw. Stromdichte und der elektrischen Feldstärke dargestellt werden. Für kristalline Festkörper trifft dies jedoch im Allgemeinen nicht zu. Die Suszeptibilität  $\chi$  kann in Gl. (2.5) nur für Kristalle mit kubischer Symmetrie auf ein Skalar reduziert werden. Die Ursache für die optische Anisotropie aller nichtkubischen Kristalle ist der Einfluss des periodischen Gitterpotentials auf die dielektrische Verschiebung der gebundenen Ladungsträger. Vereinfacht man das periodische Potential des Kristallgitters gedanklich derart, dass sich die gebundenen Ladungsträger nur noch entlang der Gitterlinien bewegen können, wird anschaulich, dass die Polarisation nicht parallel zum elektrischen Feld sein muss. Dies verursacht die Doppelbrechung, die in der Kristalloptik in Form von vielfältigen Phänomenen beobachtet werden kann.

Die Beeinflussung der Beweglichkeit von gebundenen Ladungsträgern kann auch durch ein anisotropes, mechanisches Spannungsfeld verursacht werden. Sowohl Spannungsdoppelbrechung als auch Doppelbrechung durch die bevorzugte dielektrische Verschiebung entlang einer Kristallachse wird bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialsystemen auftreten, allerdings in einem relativ einfach zu beschreibenden Sonderfall. Da die allgemeine, mathematische Beschreibung für anisotrope Materialien aufgrund der benötigten Matrixschreibweise aller Gleichungen eher unanschaulich wirkt, erfolgt die weitere Diskussion hier zunächst für den Fall von isotropen Medien. Eine ausführliche Beschreibung des allgemeinen Falls wird beispielsweise in [3] durchgeführt. Für den hier auftretenden Spezialfall der Doppelbrechung genügen jedoch einige Ergänzungen, die in Abschnitt 3.3.2 eingeführt werden.

Eine Anisotropie der Leitfähigkeit  $\sigma$  kann bei Kristallen (z.B. Graphit) oder durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds ebenfalls auftreten. Derartige Fälle sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit und werden daher hier nicht weiter diskutiert. Die elektrische Suszeptibilität  $\chi$  und die Leitfähigkeit  $\sigma$  werden im folgenden durch die Skalare  $\chi$  und  $\sigma$  ersetzt.

In Gl. (2.5) kommt zum Ausdruck, dass im Fall von dielektrischen Medien zwischen der Polarisation und der elektrischen Feldstärke ein linearer Zusammenhang besteht. Dies ist

zwar nur eine Näherung, der eine Entwicklung der Wechselwirkung zwischen elektrischer Feldstärke und Materie zugrunde liegt, die bereits nach Gliedern erster Ordnung abgebrochen wurde. Messbare Abweichungen davon treten jedoch erst bei sehr hohen Feldstärken auf, die weit über denen liegen, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

Die Verknüpfung der Stromdichte mit der elektrischen Feldstärke in Gl. (2.6) ist ebenfalls linear. Dies gilt jedoch nur für die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit eines Materials mit ohmscher Leitung. Sowohl  $\chi$  als auch  $\sigma$  sind materialspezifische Konstanten, die in homogenen Medien nicht explizit zeit- oder ortsabhängig sein dürfen. Die Feldgrößen  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  und damit auch  $\vec{P}$  und  $\vec{j}$  sind bei der Beschreibung elektromagnetischer Wellen dagegen sowohl orts- als auch zeitabhängig. Um die Gleichungen kompakt und übersichtlich zu halten, wird teilweise auf die explizite Kennzeichnung der Zeit- und Ortsabhängigkeit der entsprechenden Größen verzichtet.

## 2.2 Die dielektrische Funktion

Wird in Gl. (2.4)  $\vec{P}$  und  $\vec{j}$  durch die entsprechenden Ausdrücke der Gleichungen (2.5) und (2.6) ersetzt, erhält man ein System linearer, gekoppelter, partieller Differentialgleichungen erster Ordnung für  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$ . Nach Anwendung des Rotationsoperators auf Gl. (2.3) kann bei Annahme der Vertauschbarkeit von zeitlichen und räumlichen Ableitungen der Term  $\text{rot } \vec{B}$  in Gl. (2.3) mit Hilfe von Gl. (2.4) eliminiert werden. Daraus folgt die Wellengleichung

$$\Delta \vec{E} - (1 + \chi)\epsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} - \sigma\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = 0, \quad (2.7)$$

die mit dem Ansatz ebener Wellen

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.8)$$

gelöst werden kann.  $\vec{E}_0$  ist die Amplitude der elektrischen Feldstärke in Richtung der Feldlinien,  $\vec{k}$  der Wellenvektor und  $\omega$  die Kreisfrequenz der Welle.  $\vec{k}$  enthält die Information über die räumliche Periodizität der Welle und zeigt in die Ausbreitungsrichtung der Ebenen konstanter Phase. Wird der Ansatz ebener Wellen aus Gl. (2.8) in die Wellengleichung (2.7) eingesetzt, erhält man daraus mit der Beziehung

$$\mu_0\epsilon_0 = \frac{1}{c^2}$$

zwischen  $\mu_0$ ,  $\epsilon_0$  und der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$  mit

$$\frac{c^2 \vec{k}^2}{\omega^2} = 1 + \chi + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \stackrel{\text{def}}{=} \epsilon(\omega) \quad (2.9)$$

die Definition der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$ . Sie beschreibt die Reaktion von Materie auf eine einfallende, elektromagnetische Welle und wird daher auch

Antwortfunktion genannt. Die dielektrische Funktion besteht aus einer Summe der Beiträge des Vakuums  $\chi_{vak} = 1$ , der gebundenen Ladungsträger  $\chi_{geb} = \chi$  und der freien Ladungsträger  $\chi_{fl} = i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ . Da die Frequenz einer elektromagnetischen Welle beim Übergang zwischen zwei Medien erhalten bleibt, stellt  $\epsilon(\omega)$  gerade das Quadrat der Phasengeschwindigkeit in einem Medium dar.

Für die Beschreibung der Welleneigenschaften der Ausbreitung von Licht in Materie wird der komplexe Brechungsindex  $N$  definiert, mit

$$N = n + i\kappa = \operatorname{Re}(\sqrt{\epsilon}) + i \cdot \operatorname{Im}(\sqrt{\epsilon}) . \quad (2.10)$$

Die optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  heißen Brechzahl und Extinktionskoeffizient <sup>1</sup>. Dadurch kann Gl. (2.8) mit der Beziehung zwischen  $\vec{k}$  und  $\epsilon(\omega)$  aus Gl. (2.9) in die anschauliche Form

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(n\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega t)} \cdot e^{-\kappa \vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad (2.11)$$

gebracht werden, wobei  $\vec{k}_0$  den Wellenvektor der Welle im Vakuum darstellt. In dieser Form ist die Bedeutung der optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  leicht ersichtlich. Die Brechzahl  $n$  beschreibt das Verhältnis von Vakuumlichtgeschwindigkeit zur Phasengeschwindigkeit der Welle im Medium und der Extinktionskoeffizient  $\kappa$  beschreibt eine exponentielle Dämpfung der Welle beim Eindringen in das Medium.

Aus Gl. (2.11) folgt für die Abnahme der Intensität  $I(x)$  einer Welle nach Durchlaufen einer Strecke  $x$  in einem absorbierenden Medium mit der Beziehung  $I \propto \vec{E}^2$

$$I(x) = I_0 \left( e^{-\frac{\kappa \omega}{c} \cdot x} \right)^2 = I_0 e^{-\frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \cdot x} , \quad (2.12)$$

wenn  $I_0$  die Intensität der Welle bei  $x = 0$  darstellt. Das exponentielle Abklingen der Lichtintensität in einem absorbierenden Medium ist in der Form

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\omega)x} \quad (2.13)$$

als Lambert-Beersches Gesetz bekannt, wobei  $\alpha(\omega)$  als Absorptionskonstante bezeichnet wird. Ein Koeffizientenvergleich der Gleichungen (2.12) und (2.13) ergibt

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} . \quad (2.14)$$

Die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von Materie kann wahlweise durch die dielektrische Funktion oder den komplexen Brechungsindex erfolgen. Zum Wechseln zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen ist es günstig, zunächst die dielektrische Funktion mit

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2.15)$$

---

<sup>1</sup> $\kappa$  beschreibt lediglich die Verringerung der Intensität einer Welle infolge von Absorption. Der Begriff Extinktion ist streng genommen allgemeiner und beinhaltet auch Verluste durch Streuung. Trotzdem wird auch hier der in der Literatur häufiger verwendete Begriff Extinktionskoeffizient für  $\kappa$  verwendet.

in Real- und Imaginärteil zu zerlegen. Für die Berechnung von  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  aus den optischen Konstanten gilt dann

$$\epsilon = N^2 \quad (2.16)$$

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (2.17)$$

$$\epsilon'' = 2n\kappa. \quad (2.18)$$

Umgekehrt können die optischen Konstanten aus der dielektrischen Funktion mit

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon')} \quad (2.19)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon')} \quad (2.20)$$

berechnet werden.

Für die Diskussion von elementaren Anregungen in Festkörpern ist die dielektrische Funktion der bessere Zugang, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die optischen Konstanten ermöglichen dagegen eine anschaulichere Darstellung der Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in Festkörpern.

### 2.2.1 Das Drude Modell

Das physikalische Modell für die Beschreibung der Bewegung von freien Elektronen in Metallen oder Halbleitern stammt größtenteils aus der kinetischen Gastheorie. Ohne den Einfluss äußerer Kräfte bewegen sich die freien Elektronen zunächst ungeordnet durch den Festkörper. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Elektronen in Richtung der elektrischen Feldstärke beschleunigt. Die Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch Streuung von Elektronen an Störstellen, Elektron-Elektron Stöße und Elektron-Phonon Stöße begrenzt. Für Temperaturen  $T \geq 300$  K dominieren in Metallen und Halbleitern dabei die Elektron-Phonon Stöße [4]. Die Bewegungsgleichung für freie Elektronen in einem elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  lautet

$$m_{e,h}^* \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + \frac{m_{e,h}^*}{\tau} \vec{v} = q \vec{E}(t), \quad (2.21)$$

wobei  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit,  $q$  die Ladung des Elektrons und  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen bezeichnen. Der Einfluss des periodischen Potentials des Gitters wird durch eine effektive Masse der Elektronen  $m_e^*$  bzw. der Löcher<sup>2</sup>  $m_h^*$  beschrieben.

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  hängt mit  $\tau$  über

$$\lambda = \tau v = \tau \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m_{e,h}^*}} \quad (2.22)$$

---

<sup>2</sup>Index  $h$  stammt von holes



zusammen. Dabei ist  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Elektronen. In nichtentarteten Halbleitern kann die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Leitungsband durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden. In diesem Fall können alle Elektronen im elektrischen Feld beschleunigt werden. Ihre mittlere thermische Energie ist  $E_{th} = \frac{3}{2}k_B T$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann Konstante darstellt. Bei Zimmertemperatur liegt  $E_{th}$  bei etwa 40 meV. In Metallen wird die Besetzung der Energiezustände der Elektronen durch die Fermiverteilung beschrieben. Da nur Elektronen an der Oberfläche der im Impulsraum besetzten Energiezustände kontinuierlich Energie aus dem elektrischen Feld entnehmen können, ist die mittlere kinetische Energie der Elektronen, die zur Leitfähigkeit beitragen, gerade die Fermienergie, die bei den meisten Leitern im Bereich von 4–12 eV liegt. Damit ist die mittlere Stoßzeit bei Metallen um mindestens eine Größenordnungen kleiner als bei Halbleitern.

Wird das elektrische Feld zu einem Zeitpunkt  $t = t_0$  abgeschaltet, so reißt die Stromdichte  $\vec{j}(t)$  nicht instantan ab, sondern sie zerfällt mit

$$\vec{j}(t) = \vec{j}_0 e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} = qn_e \vec{v}_d e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}. \quad (2.23)$$

$\vec{j}_0$  ist die Stromdichte zum Zeitpunkt  $t = t_0$ ,  $n_e$  die Anzahldichte der Elektronen und  $\vec{v}_d$  die Driftgeschwindigkeit der Elektronen zum Zeitpunkt  $t_0$ . Aufgrund des exponentiellen Abklingens der Stromdichte wird  $\tau$  auch Relaxationszeit genannt.

Mit  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  und dem Ansatz für die Geschwindigkeit der Elektronen  $\vec{v}(t) = \vec{v}_d e^{-i\omega t}$  kann leicht gezeigt werden, dass

$$\vec{v}(t) = \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \frac{q}{m^*} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.24)$$

Gl. (2.21) löst. Mit  $\vec{v}(t)$  kann bei Kenntnis der Anzahldichte der Elektronen  $n_e$  die Stromdichte  $\vec{j}(t) = qn_e \vec{v}(t) = \sigma(\omega) \vec{E}(t)$  berechnet werden. Daraus folgt die dynamische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 - i\omega\tau}, \quad (2.25)$$

wobei für die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$

$$\sigma_{DC} = \frac{q^2 n_e \tau}{m_{e,h}^*} \quad (2.26)$$

gilt. Ersetzt man nun die dynamische Leitfähigkeit in Gl. (2.9) durch Gl. (2.25) unter Berücksichtigung von Gl. (2.26), so erhält man

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{geb} - \frac{q^2 n_e}{\epsilon_0 m_{e,h}^*} \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{q^2 n_e}{\epsilon_0 m_{e,h}^*} \frac{\tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2.27)$$

Die letzten beiden Summanden in Gl. (2.27) beschreiben den Beitrag der freien Ladungen  $\chi_{fl}$  zur dielektrischen Funktion. Der Vorfaktor  $\frac{q^2 n_e}{\epsilon_0 m_{e,h}^*}$  stellt gerade das Quadrat der Plasmafrequenz  $\omega_p$  dar, die eine longitudinale Eigenschwingung der Elektronen gegen die

näherungsweise ruhenden Ionen beschreibt. Daher wird der Beitrag der freien Elektronen zur dielektrischen Funktion nach dem Drude Modell in der Literatur oft in der Form

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{geb} - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.28)$$

dargestellt.

Für Frequenzen  $\omega \ll \omega_p$  kann die Trägheit der Elektronen bei der Beschleunigung im elektrischen Feld vernachlässigt werden, wobei die Trägheit durch das kollektive Verhalten aller freien Elektronen und nicht durch die trge Masse der einzelnen Elektronen bestimmt wird. Die Welle wird beim Eindringen in den Festkörper exponentiell gedämpft. Die Ströme, die an der Oberfläche des Festkörpers fließen, reflektieren die Welle nach dem Prinzip des Hertzschen Dipols. Bei sehr guten Leitern wird dadurch über 99% der einfallenden Welle reflektiert. Für Frequenzen  $\omega \gg \omega_p$  können die Elektronen den hochfrequenten Schwingungen des elektrischen Feldes dagegen nicht mehr folgen und die Welle kann in den Festkörper eindringen. Die Plasmafrequenz ist also die Grenze, ab der Festkörper, deren dielektrische Funktion durch das Verhalten von freien Elektronen dominiert wird, für elektromagnetische Wellen transparent werden. Für Metalle liegt diese Grenze meist im Bereich des ultravioletten Spektralbereichs. Bei Halbleitern kann die Plasmafrequenz je nach Dotierung vom fernen bis zum nahen IR liegen.

In Abb. 2.1 ist der Verlauf von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion nach dem Drude Modell am Beispiel von Silizium dargestellt. Als Maß für die Frequenz  $\nu$  wurde die in der Infrarotspektroskopie gebräuchliche Einheit Anzahl der Wellenlängen pro Zentimeter ( $\text{cm}^{-1}$ ) verwendet, die mit der Kreisfrequenz  $\omega$  über  $\nu = \frac{\omega}{2\pi c}$  zusammenhängt.

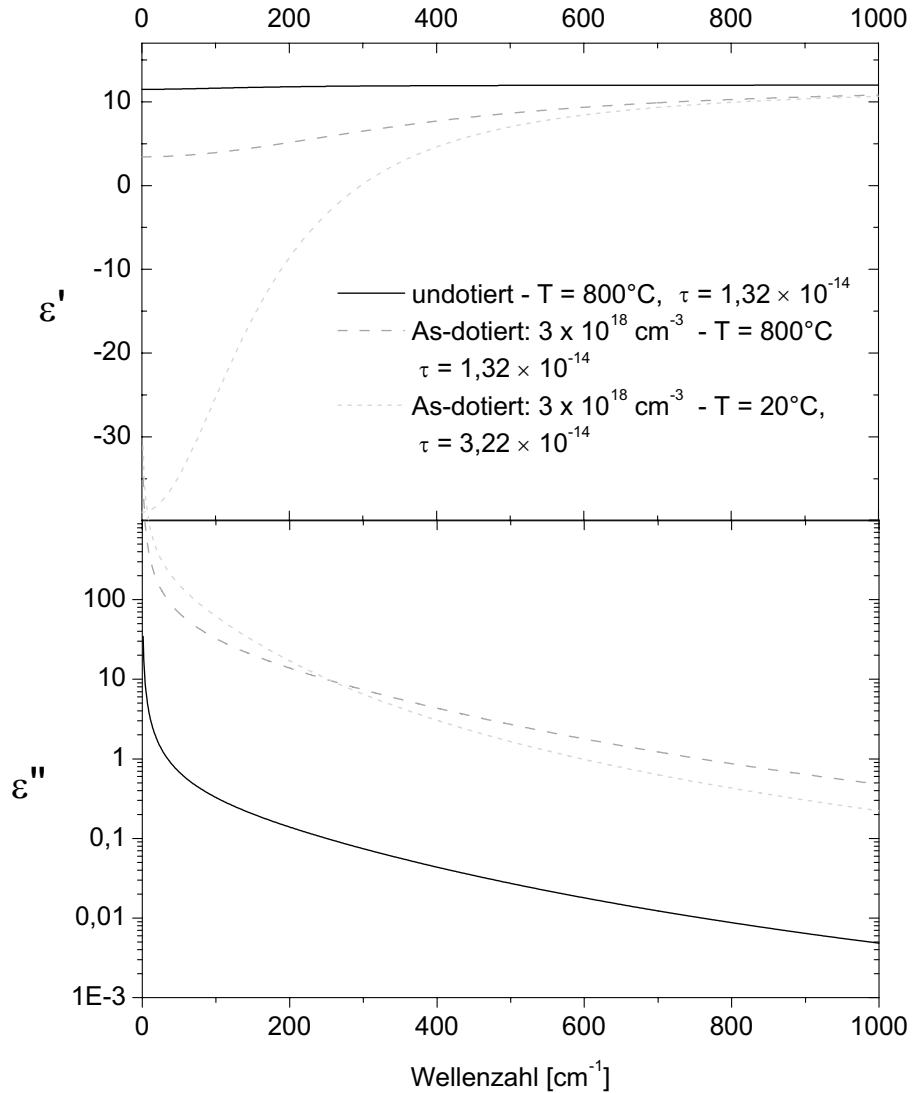
## 2.2.2 Das Lorentzsche Oszillatormodell

Das Lorentzsche Oszillatormodell beschreibt die Wechselwirkung von gebundenen Ladungen mit einem elektrischen Wechselfeld als erzwungene, gedämpfte Schwingung. Durch ein elektrisches Feld werden die gebundenen Ladungen in einem Festkörper aus ihren Ruhepositionen um eine Strecke  $x$  ausgelenkt. Dabei entsteht ein elektrisches Dipolmoment, das proportional zur Auslenkung ist. Sind die einzelnen Dipole weit genug voneinander entfernt, so dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen und nur das von außen aufgeprägte Feld spüren, kann die resultierende Polarisation mit

$$\vec{P} = n_{osz} q \vec{x} = \frac{n_{osz} q^2}{m} \frac{1}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - i\tilde{\gamma}\omega} \vec{E}(t) \quad (2.29)$$

berechnet werden. Die Polarisation hängt von der Anzahldichte der Oszillatoren  $n_{osz}$  ab und ist linear in der elektrischen Feldstärke. Man erhält die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{x} + m\tilde{\gamma} \frac{d}{dt} \vec{x} + m\tilde{\omega}_0^2 \vec{x} = -q\vec{E}(t), \quad (2.30)$$



**Abb. 2.1:** Dielektrische Funktion von schwach dotiertem und hoch dotiertem Silizium im mittleren Infraroten (MIR), berechnet nach dem Drudemodell.

die, wie man sich leicht durch Einsetzen überzeugen kann, von

$$\vec{x}(t) = \frac{1}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - i\omega\tilde{\gamma}} \frac{q}{m} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.31)$$

gelöst wird.  $\tilde{\omega}_0$  ist die Eigenfrequenz des Oszillators und  $\tilde{\gamma}$  ein Dämpfungsterm, der proportional zur Geschwindigkeit ist.

Gl. (2.31) beschreibt die Bewegung der Elektronen in einem elektrischen Wechselfeld als erzwungene, gedämpfte, harmonische Schwingung. Dieses Modell ist sehr gut geeignet, um die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Valenzelektronen oder Ionen

in Festkörpern zu beschreiben. Dies wird im Folgenden für das Beispiel von Ionen in einem Kristall ausführlich erläutert.

Die Ionen sind an ihre Gitterpositionen im Kristall gebunden und können durch ein elektrisches Feld aus ihren Gleichgewichtslagen ausgelenkt werden. Das lokale Feld, das die einzelnen Dipole sehen, wird einerseits durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}(t)$  und die makroskopische Polarisation des Gesamtkristalls beeinflusst. Andererseits entstehen durch ein elektrisches Feld auf diskreten Positionen im Gitter Dipole, die mit den elektrischen Feldern der Dipole in ihrer nächsten Umgebung wechselwirken. Für die meisten Ionenkristalle mit kubischer Symmetrie heben sich diese mikroskopischen Beiträge jedoch gerade auf. Bei Berücksichtigung aller Anteile, die zum lokalen elektrischen Feld auf den Gitterplätzen der Ionen beitragen, zeigt sich, dass das qualitative Verhalten, das mit Gl. (2.29) für die Bewegung einer einzelnen gebundenen Ladung hergeleitet wurde, auch für das kollektive Verhalten der Atome in Ionenkristallen zutrifft. Der Beitrag der Phononen zur elektrischen Suszeptibilität  $\chi_{ph}$  ergibt

$$\chi_{ph} = \frac{S}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.32)$$

Für die Erklärung der Oszillatorstärke  $S$  und der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  reichen die bisher verfolgten klassischen Betrachtungsweisen jedoch nicht mehr aus. Durch das elektromagnetische Wellenfeld werden kollektive Schwingungen der Atome in einem Kristall angeregt. Die Quantisierung der Eigenschwingungszustände des Gesamtkristalls wird durch Phononen beschrieben. Die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  ist nun eine transversal optische (TO) Eigenschwingung des Gesamtkristalls, die nicht mehr identisch mit der Eigenfrequenz  $\tilde{\omega}_0$  einer einzelnen gebundenen Ladung ist, die mit den Gleichungen (2.29)–(2.31) beschrieben wurde. Die Oszillatorstärke  $S$  ist die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines optischen Phonons und die Dämpfungskonstante  $\gamma$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung eines optischen Phonons. Die Dämpfungskonstante hängt über  $\tau = \gamma^{-1}$  mit der Lebensdauer  $\tau$  der Phononen zusammen.

In idealen Einkristallen ist die Lebensdauer von optischen Phononen hauptsächlich durch den Zerfall eines optischen Phonons in zwei akustische Phononen durch einen Normalprozess begrenzt [5]. In realen Kristallen wird die Wechselwirkung zwischen Phononen und Photonen zusätzlich durch Streuprozesse der Phononen gestört, die an Korngrenzen, Versetzungen, Stapelfehlern oder den substitutionellen Einbau von Fremdatomen auftreten können.

Falls die verschiedenen möglichen Anregungen in einem Festkörper nicht miteinander wechselwirken, kann die dielektrische Funktion als Summe der Suszeptibilitäten der einzelnen Anregungen mit

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{ve}(\omega) + \chi_{ph}(\omega) + \chi_{fl}(\omega) \quad (2.33)$$

berechnet werden. Da der Beitrag der Valenzelektronen  $\chi_{ve}$  im mittleren Infraroten (MIR) in sehr guter Näherung reell und frequenzunabhängig ist, kann er mit

$$\epsilon_\infty = 1 + \chi_{ve} \quad (2.34)$$

zu einer Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_\infty$  zusammengefasst werden. Der Beitrag der freien Ladungen  $\chi_{fl}$  wurde bereits in Abschnitt 2.2.1 diskutiert. Da in Ionenkristallen der Beitrag der freien Ladungen zur dielektrischen Funktion im Allgemeinen vernachlässigt werden kann, folgt aus Gl. (2.33) mit Gl. (2.32) und Gl. (2.34)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{S}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (2.35)$$

Ein Vergleich mit dem Ergebnis einer klassischen Behandlung der Ausbreitung von Wellen in Ionenkristallen zeigt, dass die quantenmechanische Oszillatorstärke  $S$  gerade

$$S = (\epsilon_{(\omega=0)} - \epsilon_\infty) \cdot \omega_0^2 \quad (2.36)$$

entspricht.  $\omega_0$  ist die Eigenfrequenz einer transversal optischen (TO) Eigenschwingung bei  $\vec{k} = 0$  und wird daher in der Literatur oft mit  $\omega_{TO}$  bezeichnet. Da  $\epsilon_{(\omega=0)}$  in optischen Experimenten nicht gemessen werden kann, ist es nützlich, Gl. (2.36) mithilfe der *Lyddane-Sachs-Teller-Relation*

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_{(\omega=0)}}{\epsilon_\infty} \quad (2.37)$$

in die Form

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left( 1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \quad (2.38)$$

zu bringen. Die Eigenfrequenz der longitudinal optischen (LO) Gitterschwingungen  $\omega_{LO}$  bei  $\vec{k} = 0$  ist bei Kristallen mit ionischem Bindungsanteil verglichen mit  $\omega_{TO}$  zu höheren Frequenzen verschoben<sup>3</sup>.

Sind mehrere Oszillatoren vorhanden, so kann die Suszeptibilität aus der Summe der Beiträge der einzelnen Oszillatoren mit

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{S_j}{\omega_{j,0}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.39)$$

berechnet werden.

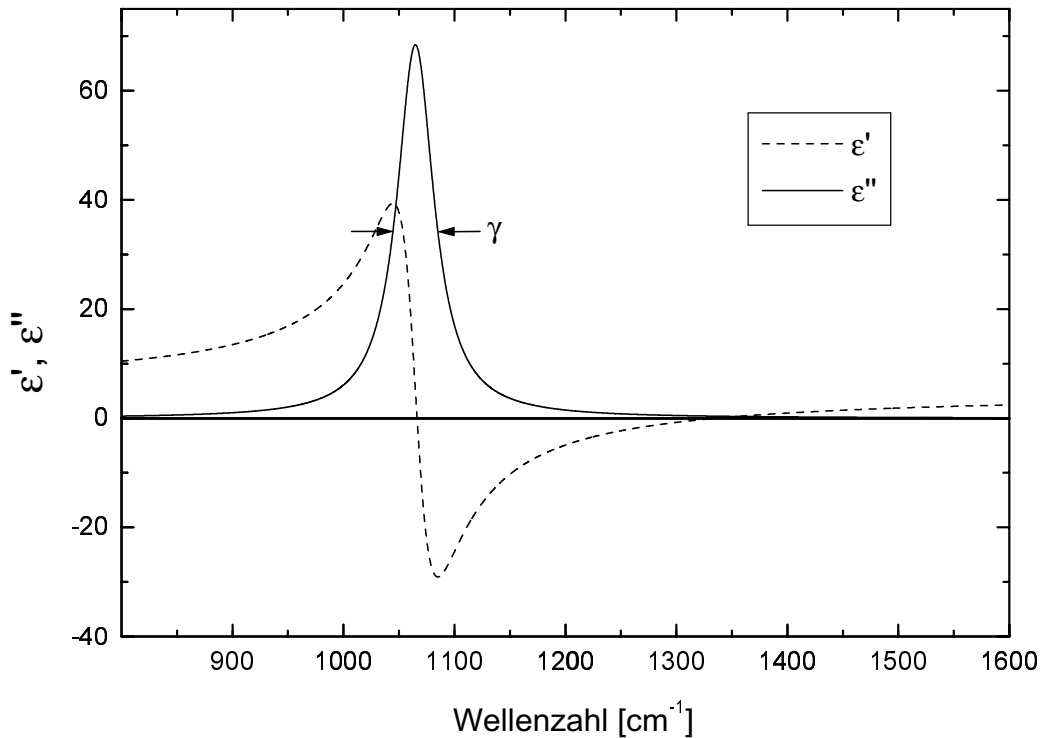
Eine Zerlegung von  $\epsilon(\omega)$  aus Gl. (2.35) in Real- und Imaginärteil ergibt

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{S(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.40)$$

$$\epsilon'' = \frac{S\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} . \quad (2.41)$$

In Abb. 2.2 ist der grafische Verlauf von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  für die in der Literatur angegebenen Oszillatorparameter von kubischem Bornitrid dargestellt [6]. Der Realteil von  $\epsilon$  steigt von

<sup>3</sup>Im Grenzfall einer verschwindenden Kopplung zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem dielektrischen Medium mit  $S \rightarrow 0$ , folgt aus den Gleichungen (2.36) und (2.37)  $\omega_{TO} = \omega_{LO}$  bei  $\vec{k} = 0$ . Dies trifft für Festkörper mit rein kovalenten Bindungen zu.

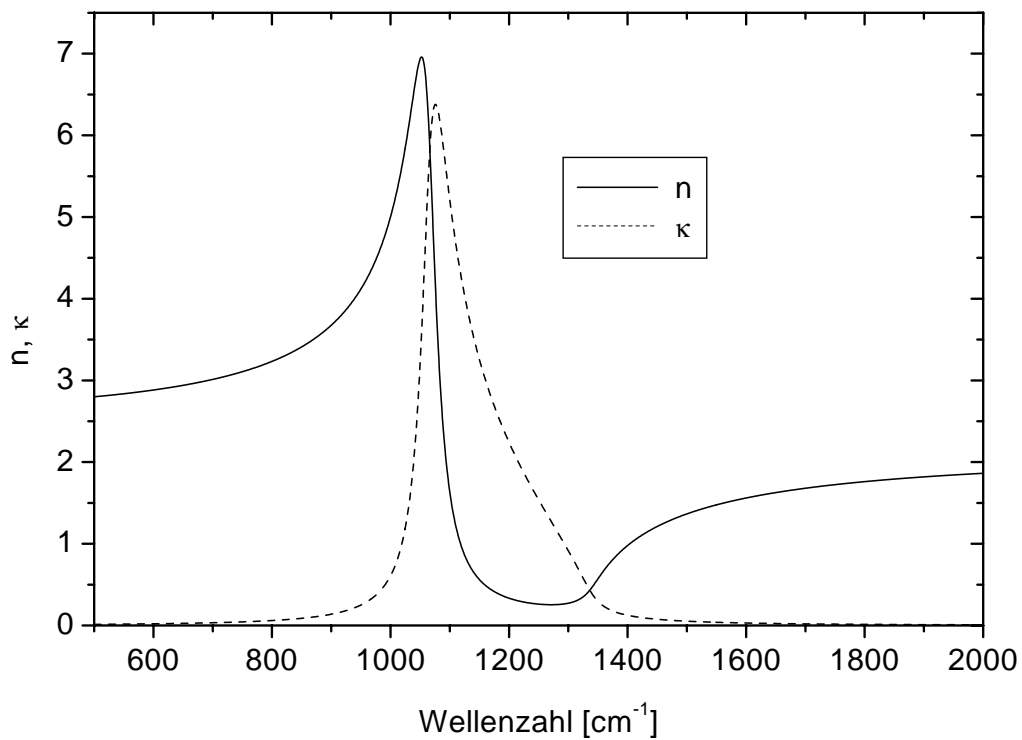


**Abb. 2.2:** Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion eines Lorentzischen Oszillators im Bereich der Resonanzfrequenz. Als Beispiel wurden die in der Literatur für einkristallines c-BN angegebenen Oszillatorparameter verwendet [6].

kleinen Wellenzahlen zu größeren zunächst stark an, zeigt in der Umgebung von  $\omega_0$  auf der niederfrequenten Seite ein Maximum und auf der hochfrequenten Seite ein Minimum, bei dem  $\epsilon'$  negativ wird. Anschließend steigt  $\epsilon'$  monoton an und nähert sich schnell dem Wert  $\epsilon_\infty$ , der durch Beiträge der Valenzelektronen verursacht wird. Bei der Frequenz  $\omega_0$  hat  $\epsilon'$  gerade den Wert  $\epsilon_\infty$ . Der Frequenzbereich, in dem  $\epsilon'$  negativ ist, wird Reststrahlenbande genannt. Er umfasst den Bereich zwischen der TO und der LO Mode in Ionenkristallen. Zwischen diesen charakteristischen Frequenzen können elektromagnetische Welle nicht in den Ionenkristall eindringen sondern werden an der Oberfläche reflektiert. Die Frequenz der LO Mode liegt beim hochfrequenten Nulldurchgang von  $\epsilon'$ . Da die Steigung in diesem Bereich relativ gering ist, hängt die Frequenz der LO Mode empfindlich vom Wert von  $\epsilon_\infty$  ab.

Der Imaginärteil von  $\epsilon$  hat die Form einer Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite  $\gamma$ . Das Maximum von  $\epsilon''$  liegt bei  $\omega_0$ . Außerhalb des Resonanzbereichs um  $\omega_0$  fällt  $\epsilon''$  rasch gegen 0.

In Abb. 2.3 ist der Verlauf der optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  eines Lorentzischen Oszillators dargestellt, der mit den Oszillatorparametern aus [6] für einkristallines c-BN berechnet wurde. Für die Berechnung wurden die Gleichungen (2.40) und (2.41) verwendet und



**Abb. 2.3:** Optische Konstanten eines Lorentzischen Oszillators, gerechnet mit den Oszillatorparametern aus [6] für einkristallines c-BN

in die Gleichungen (2.19) und (2.20) eingesetzt.

# Kapitel 3

## Optik dünner Schichten

Die Optik dünner Schichten beschäftigt sich mit der Reflexion und Transmission von Licht an Einzelschichten oder Schichtstapeln, deren Schichtdicke von atomaren Monolagen bis etwa eine Größenordnung über der Wellenlänge des Lichts reicht. Die Herleitung der Gesetze zur Beschreibung der Optik dünner Schichten gelingt mit den Maxwell'schen Gleichungen unter Berücksichtigung der Stetigkeitsanforderung an die Tangentialkomponenten von  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  beim Übergang einer elektromagnetischen Welle zwischen zwei Medien. Eine ausführliche Herleitung wird in [1] beschrieben. Hier werden nur einige Punkte diskutiert, die für die Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Probleme notwendig sind.

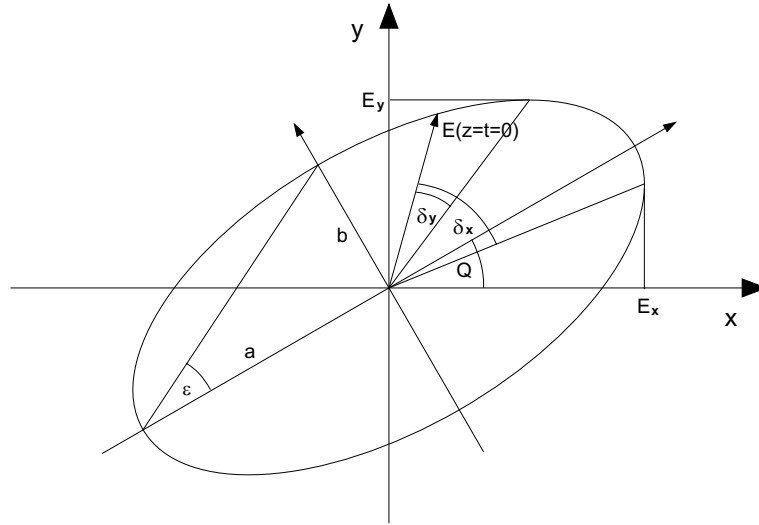
### 3.1 Darstellung von polarisiertem Licht

Die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen wird in ihrer allgemeinen Form durch die Wellengleichung (2.7) bestimmt. Als Lösungen wurden in Abschnitt 2.2 zunächst nur ebene Wellen betrachtet, bei denen die elektrische Feldstärke und die Ausbreitungsrichtung entlang der gesamten Welle in einer Ebene liegen. Die Orientierung von  $\vec{E}$  ist konstant obwohl sich Betrag und Vorzeichen zeitlich ändern. Dies entspricht jedoch nur dem Spezialfall von linear polarisiertem Licht. Allgemein können Lösungen von Gl. (2.7) für eine bestimmte Kreisfrequenz  $\omega$  durch eine Überlagerung von zwei linear polarisierten Wellen dargestellt werden, deren Polarisationsrichtung senkrecht zueinander steht. Wird in einem kartesischen Koordinatensystem als Ausbreitungsrichtung die  $z$ -Achse mit  $\vec{k} = k\vec{e}_z$  und für die Orientierung der Feldstärken der orthogonalen Wellen die  $x$ - bzw. die  $y$ -Richtung gewählt, so stellt

$$\vec{E}(z, t) = \left( E_x e^{i\delta_x} \vec{e}_x + E_y e^{i\delta_y} \vec{e}_y \right) e^{i(kz - \omega t)} \quad (3.1)$$

die allgemeine Lösung von Gl. (2.7) dar.  $E_x$  und  $E_y$  sind die Amplituden der Feldstärke entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Achse,  $\delta_x$  und  $\delta_y$  sind die relativen Phasen der Schwingungen zur Zeit  $t = 0$  am Ort  $z = 0$  und  $\vec{e}_x$  und  $\vec{e}_y$  sind die orthogonalen Einheitsvektoren in Richtung der  $x$ - und  $y$ -Achse.





**Abb. 3.1:** Darstellung von elliptisch polarisiertem Licht in der x-y-Ebene

Abb. 3.1 zeigt die Ellipse, die  $\vec{E}(z = 0, t)$  im Verlauf der Zeit in der x-y-Ebene überstreicht.  $Q$  ist der Winkel zwischen der großen Halbachse der Ellipse und der x-Achse des Bezugssystems,  $a$  und  $b$  sind die große und kleine Halbachse der Polarisationsellipse und  $\epsilon$  ist die Elliptizität, wobei  $\tan \epsilon = \frac{b}{a}$  ist.

## 3.2 Der Jones Formalismus

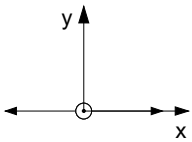
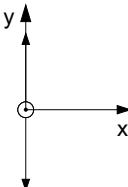
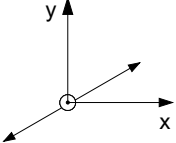
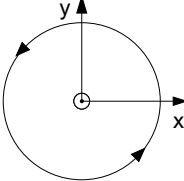
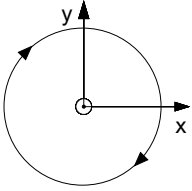
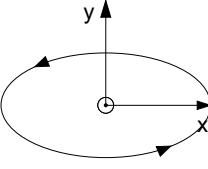
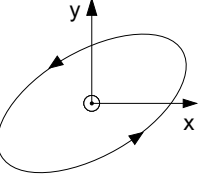
Bei der Beschreibung von polarisiertem Licht mit dem Jones Formalismus wird die Information über die Polarisationsellipse etwas reduziert. Die Darstellung erfolgt in dem in Abb. 3.1 abgebildeten kartesischen Koordinatensystem. Die für ebene Wellen charakteristische Raum-Zeitabhängigkeit  $\propto e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$  und die Komponente  $E_z = 0$  werden nicht mehr mitgeführt. Der Jones-Vektor  $\vec{J}$  wird nun definiert als

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x}e^{i\delta_x} \\ E_{0y}e^{i\delta_y} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Er wird durch einen zweikomponentigen Vektor mit komplexen Komponenten dargestellt, der zwei sinusförmige, senkrecht zu einander stehende Schwingungen repräsentiert.

Jeder beliebige Jones Vektor kann durch lineare Superposition in einem geeigneten Paar orthonormierter Basisvektoren dargestellt werden. Dazu eignen sich vor allem die kartesischen Basisvektoren

$$\vec{e}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{e}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

 <p>Polarisation parallel zum Einheitsvektor in x-Richtung</p> <p><math>Q = 0^\circ, \quad \varepsilon = 0^\circ</math></p> $\vec{E} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	 <p>Polarisation parallel zum Einheitsvektor in y-Richtung</p> <p><math>Q = 90^\circ, \quad \varepsilon = 0^\circ</math></p> $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
 <p>linear polarisiert</p> <p><math>\varepsilon = 0^\circ</math></p> $\vec{E} = \begin{pmatrix} \cos Q \\ \sin Q \end{pmatrix}$	 <p>linkszirkular polarisiert</p> <p><math>\varepsilon = 45^\circ</math></p> $\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$
 <p>rechtszirkular polarisiert</p> <p><math>\varepsilon = -45^\circ</math></p> $\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	 <p>elliptisch polarisiert</p> <p><math>Q = 0^\circ</math></p> <p><math>\tan \varepsilon = \frac{b}{a}</math></p> $\vec{E} = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon \\ i \sin \varepsilon \end{pmatrix}$
 <p>elliptisch polarisiert</p> <p><math>Q = 30^\circ</math></p> <p><math>\tan \varepsilon = \frac{b}{a}</math></p>	$\vec{E} = \begin{pmatrix} \cos Q \cos \varepsilon - i \sin Q \sin \varepsilon \\ \sin Q \cos \varepsilon + i \cos Q \sin \varepsilon \end{pmatrix}$

**Abb. 3.2:** Darstellung von Polarisationszuständen elektromagnetischer Wellen durch Jones Vektoren

und die zirkularen Basisvektoren

$$\vec{e}_l = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{e}_r = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix},$$

wobei  $\vec{E}_l$  den linkszirkularen Einheitsvektor und  $\vec{E}_r$  den rechtszirkularen Einheitsvektor darstellen. In Abb. 3.2 sind die Spezialfälle von linear und zirkular polarisiertem Licht sowie der allgemeine Fall von elliptisch polarisiertem Licht dargestellt.

Die Wirkung einer optischen Komponente auf den Polarisationszustand einer elektroma-

netischen Welle kann durch eine  $2 \times 2$  Matrix  $\mathbf{T}$  mit komplexen Koeffizienten beschrieben werden. Der Jones Vektor der Welle  $\vec{J}$  nach der Wechselwirkung mit einem optischen Element  $\mathbf{T}$  lässt sich mithilfe von

$$\vec{J}' = \mathbf{T} \vec{J} \quad (3.3)$$

berechnen, wenn  $\vec{J}$  den Jones-Vektor der Welle vor der Wechselwirkung mit dem optischen Element darstellt. Bei  $N$  aufeinanderfolgenden optischen Elementen kann die Gesamttransformationsmatrix  $\mathbf{T}_g$  als Produkt der einzelnen Matrizen dargestellt werden. Da die Matrizenmultiplikation im Allgemeinen nicht kommutativ ist, muss die Reihenfolge der Transformationsmatrizen entsprechend der Reihenfolge der optischen Komponenten im Strahlengang berücksichtigt werden:

$$\mathbf{T}_g = \mathbf{T}_N \cdot \mathbf{T}_{N-1} \cdots \mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{T}_1 . \quad (3.4)$$

Als Beispiele für Jonesmatrizen wird die Darstellung der folgenden optischen Komponenten angegeben:

- Polarisator mit der Polarisationsrichtung  $\alpha$  gemessen zu einer festgelegten Vorzugsrichtung:

$$\mathbf{P}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin \alpha \cos \alpha & \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

- Eine reflektierende, isotrope, halbbunendliche Grenzfläche <sup>1</sup>:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} |r_p|e^{i\delta_p} & 0 \\ 0 & |r_s|e^{i\delta_s} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

- Ein Kompensator, der eine Phasenverschiebung  $\delta$  erzeugt:

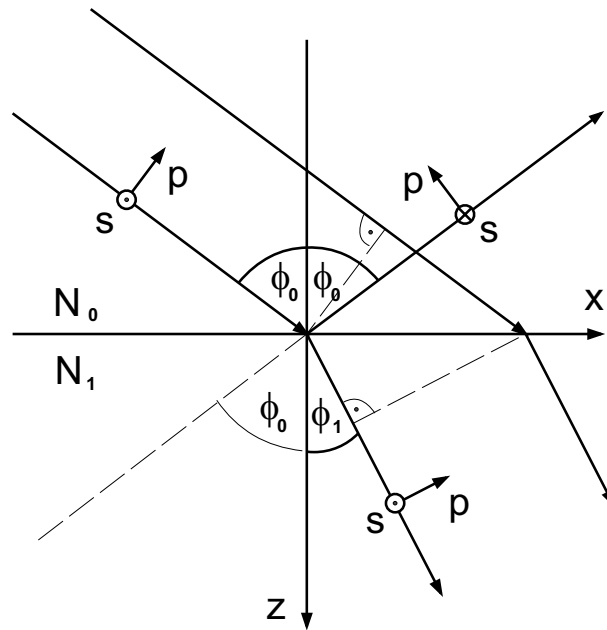
$$\mathbf{K}(\delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} . \quad (3.7)$$

### 3.3 Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

Zunächst wird die Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei homogenen, halbbunendlichen Medien diskutiert.

Abb. 3.3 zeigt die grundlegenden Prozesse, die bei jedem Übergang von Lichtwellen von einem Medium 0 mit dem Brechungsindex  $N_0$  durch eine Grenzfläche zu einem Medium 1 mit dem Brechungsindex  $N_1$  auftreten. Fällt eine Welle unter einem Einfallswinkel  $\phi_0$  auf eine Grenzfläche, so wird ein Teil der Welle an der Grenzfläche reflektiert und ein zweiter Teil breitet sich im Medium 1 aus. Gilt für die Realteile der Brechungsindizes  $n_0 < n_1$ ,

<sup>1</sup>Die Indizes  $p$  und  $s$  bedeuten parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiert; siehe auch Abb. 3.3



**Abb. 3.3:** Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

so wird die Lichtwelle zum Lot hin gebrochen. Das Medium mit der kleineren Brechzahl wird optisch dünneres Medium und entsprechend das Medium mit der größeren Brechzahl optisch dichteres Medium genannt. Mathematisch wird dies durch das Snelliussche Brechungsgesetz

$$\frac{n_0}{n_1} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_0} \quad (3.8)$$

beschrieben, wobei die Winkel  $\phi_0$  und  $\phi_1$  immer zum Lot gemessen werden. Für die reflektierte Welle gilt das Prinzip Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel.

Die Feldstärken der in Abb. 3.3 eingezeichneten Wellen werden für die Berechnung der Intensitäten der verschiedenen Teilwellen in ihre Anteile parallel und senkrecht zur Einfallsebene aufgeteilt, wobei die Einfallsebene durch die Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle und das Lot auf die Grenzfläche aufgespannt wird. Bei dem in Abb. 3.3 dargestellten Fall der Reflexion am optisch dichteren Medium zeigen die elektrischen Feldstärken  $\vec{E}_s^{(e)}$  und  $\vec{E}_s^{(t)}$  aus der Zeichenebene heraus, während  $\vec{E}_s^{(r)}$  antiparallel dazu ist, solange die Dimension des dargestellten Bildausschnitts klein gegen die Wellenlänge ist.

### 3.3.1 Die Fresnelschen Gleichungen

Das Verhältnis der elektrischen Feldstärke von reflektierter  $E^{(r)}$  bzw. durch die Grenzfläche transmittierter Welle  $E^{(t)}$  zur einfallenden Welle  $E^{(e)}$  kann mit den Fresnelschen

Gleichungen

$$\frac{E_p^{(r)}}{E_p^{(e)}} = r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (3.9)$$

$$\frac{E_s^{(r)}}{E_s^{(e)}} = r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (3.10)$$

$$\frac{E_p^{(t)}}{E_p^{(e)}} = t_p = \frac{2N_0 \cos \phi_0}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (3.11)$$

$$\frac{E_s^{(t)}}{E_s^{(e)}} = t_s = \frac{2N_0 \cos \phi_0}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} . \quad (3.12)$$

berechnet werden. Die Indizes  $p$  bzw.  $s$  kennzeichnen den Anteil der elektrischen Feldstärke, der in Abb. 3.3 parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene schwingt. Die Koeffizienten  $r_{p,s}$  und  $t_{p,s}$  heißen Fresnelsche Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten.

Zur Bestimmung der Intensitäten der reflektierten und transmittierten Wellen müssen die entsprechenden Feldstärken der Gleichungen (3.9) bis (3.12) verwendet und in die Formeln für die Energieflussdichte und die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes eingesetzt werden [2]. Daraus resultiert für das Verhältnis der Intensitäten von reflektierter zu einfallender Welle  $R_{p,s}$

$$R_{p,s} = |r_{p,s}|^2 \quad (3.13)$$

und für die Intensität der transmittierten Welle  $T_{p,s}$

$$T_{p,s} = \left| \frac{N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0} (t_{p,s})^2 \right| . \quad (3.14)$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, bleibt die Energie der Welle nach Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche mit  $R_{p,s} + T_{p,s} = 1$  erhalten.

Im Folgenden wird sich die Darstellung der komplexen Koeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  in der Schreibweise

$$r_{p,s} = |r_{p,s}| e^{i\delta_{p,s}} \quad (3.15)$$

als günstig erweisen, bei der  $|r_{p,s}|$  den Betrag und  $e^{i\delta_{p,s}}$  den Phasenfaktor der Reflexionskoeffizienten beschreiben. Durch das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  werden mit

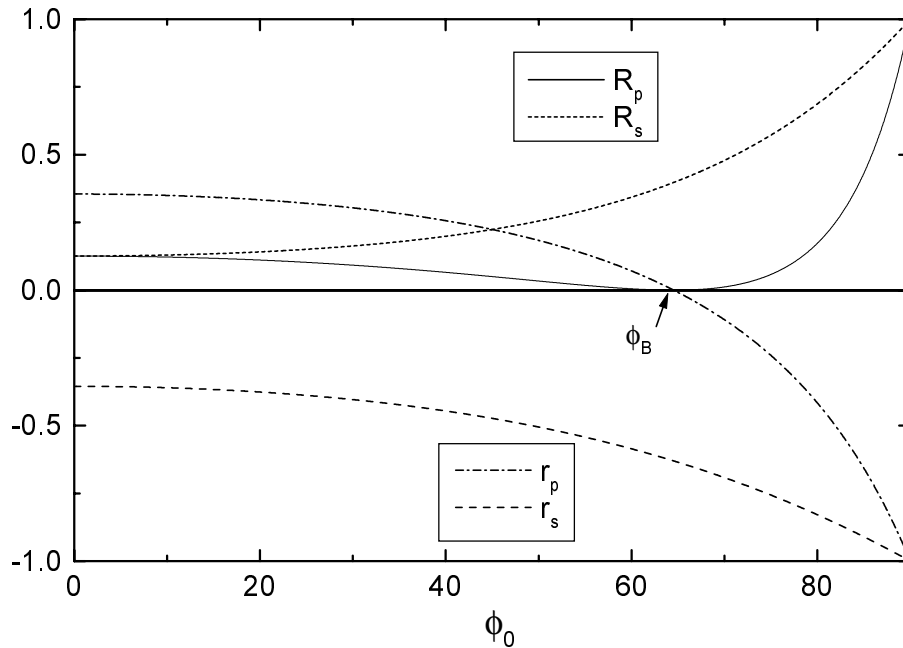
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.16)$$

die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  definiert. Mit der Schreibweise aus Gl. (3.15) folgt

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.17)$$

und

$$\Delta = \delta_p - \delta_s . \quad (3.18)$$



**Abb. 3.4:** Verlauf der Reflexionskoeffizienten  $r_{p,s}$  und der Reflexion  $R_{p,s}$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\phi_0$  bei der Reflexion am optisch dichteren Medium

In Abb. 3.4 sind die Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  und die Intensitäten der reflektierten Welle  $R_p$  und  $R_s$  für den Übergang einer Welle von einem Medium mit  $n_0 = 1$  und  $\kappa_0 = 0$  in ein Medium mit  $n_1 = 2,1$  und  $\kappa_1 = 0$  über dem Einfallswinkel  $\phi_0$  aufgetragen. Für sehr kleine Einfallswinkel wird in p- und s-Polarisation 12,6% der Intensität des einfallenden Lichts reflektiert. Bei exakt senkrechtem Einfall ist die Polarisation bedeutungslos, da zwischen p- und s-Polarisation nicht mehr unterschieden werden kann. Zu größeren Einfallswinkeln steigt  $R_s$  monoton an und strebt für  $\phi_0 \rightarrow 90^\circ$  gegen 1.  $R_p$  fällt von  $\phi_0 = 0^\circ$  zunächst bis zum Brewsterwinkel  $\phi_B = 64,54^\circ$ , erreicht dort mit  $R_p = 0$  ein absolutes Minimum und strebt anschließend gegen  $R_p = 1$  für  $\phi_0 \rightarrow 90^\circ$ .

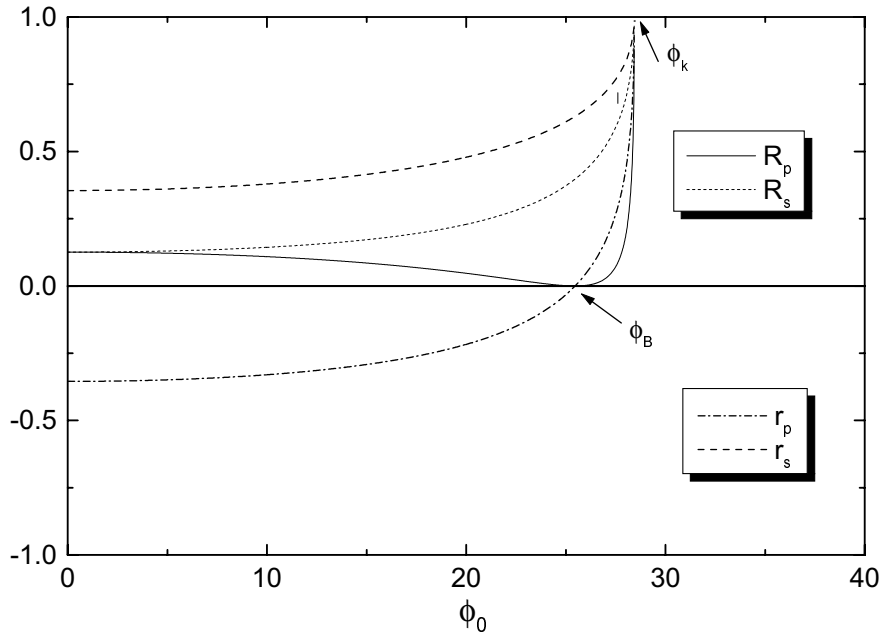
Die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten  $r_p, r_s$  fallen beide monoton mit  $\phi_0$ .  $r_s$  ist für alle Einfallswinkel negativ. Das bedeutet, dass die Richtung der elektrischen Feldstärke von einfallender und reflektierter Welle entgegengesetzt sind. Die Welle erfährt bei der Reflexion am optisch dichteren Medium einen Phasensprung um  $\pi$ . Dagegen ist  $r_p$  für kleine Einfallswinkel zunächst positiv, zeigt beim Brewsterwinkel eine Nullstelle und strebt anschließend gegen  $-1$  für  $\phi_0 \rightarrow 90^\circ$ . Für  $\phi_0 \rightarrow 0^\circ$  sollte eigentlich der Unterschied zwischen p- und s-Polarisation verschwinden. Die Reflexionskoeffizienten unterscheiden sich aber aufgrund einer Konvention im Vorzeichen. Dies kommt daher, dass bei der Herleitung der Fresnelschen Gleichungen das Bezugssystem für die Beschreibung der Feldstärken der Teilwellen festgelegt werden muss. Die hier gewählte Darstellung ist auch in [2] und [3]

zu finden. Für  $\phi_0 > \phi_B$  erfährt die Welle in p-Polarisation bei der Reflexion am optisch dichteren Medium ebenfalls einen Phasensprung um  $\pi$ . Am Brewsterwinkel  $\phi_B$  gilt beim Übergang zwischen zwei Medien, die keine Absorption zeigen, die Bedingung

$$\tan \phi_B = \frac{n_1}{n_0}.$$

In diesem Fall ist  $\phi_0 + \phi_1 = 90^\circ$ . Die elektrische Polarisierung des Mediums 1 zeigt genau in die Richtung, entlang derer sich die reflektierte Welle ausbreiten würde. Da ein Hertzscher Dipol in die Richtung seiner Schwingungsachse jedoch keine Energie abstrahlt, ist die Intensität der reflektierten Welle am Brewsterwinkel gleich 0.

Ist mindestens einer der Extinktionskoeffizienten  $\kappa_0, \kappa_1$  ungleich 0, zeigt die Reflexion in p-Polarisation zwar immer noch ein Minimum, allerdings erreicht sie dann nicht mehr  $R_p = 0$ . Den Winkel, bei dem  $R_p$  minimal wird, nennt man Pseudo-Brewsterwinkel.



**Abb. 3.5:** Verlauf der Reflexionskoeffizienten  $r_{p,s}$  und der Reflexion  $R_{p,s}$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\phi_0$  bei der Reflexion am optisch dünneren Medium

In Abb 3.5 ist der Verlauf der Reflexionskoeffizienten und der Intensität der reflektierten Strahlung in p- und s-Polarisation bei der Reflexion am optisch dünneren Medium dargestellt. Aus den Gleichungen (3.9) und (3.10) erhält man für die Reflexionskoeffizienten gerade die umgekehrten Vorzeichen verglichen mit der Reflexion am optisch dichteren Medium. Daher wird in s-Polarisation unabhängig vom Einfallswinkel kein Phasensprung beobachtet. In p-Polarisation tritt für  $\phi_0 < \phi_B$  zunächst ein Phasensprung um  $\pi$  auf. Für  $\phi_0 > \phi_B$  verschwindet der Phasensprung bei der Reflexion. Ab dem kritischen Winkel  $\phi_0^k$  tritt Totalreflexion am optisch dichteren Medium auf.

In Transmission bleibt die Phase beim Durchgang durch die Grenzfläche erhalten, da die Transmissionskoeffizienten in den Gleichungen (3.11) und (3.12) unabhängig von der Polarisierung und dem Verhältnis von  $n_0$  zu  $n_1$  immer positiv sind.

### 3.3.2 Doppelbrechung eines optisch einachsigen Mediums

Bei der Ausbreitung von Licht in einem optisch einachsigen Medium hängt die Phasengeschwindigkeit der Welle von der Ausbreitungsrichtung und der Polarisierung ab. Für Wellen, die senkrecht zur optischen Achse polarisiert sind, ist die Phasengeschwindigkeit unabhängig von der Ausbreitungsrichtung. Daher wird diese Welle ordentliche Welle genannt und mit dem Index  $o$  gekennzeichnet. Für die Polarisationsrichtung senkrecht zur optischen Achse wird der Verlauf der Phasengeschwindigkeit durch ein Ovaloid beschrieben, wobei die Rotationsachse des Ovaloids parallel zur optischen Achse liegt. Diese Welle wird außerordentliche Welle genannt und mit dem Index  $e$  gekennzeichnet<sup>2</sup>. Senkrecht zur optischen Achse wird die Ausbreitung der außerordentlichen Welle durch den Hauptbrechungsindex  $N_e$  beschrieben. Parallel zur optischen Achse verschwindet der Unterschied zwischen ordentlicher und außerordentlicher Welle, so dass der Brechungsindex identisch mit dem der ordentlichen Welle  $N_o$  wird. Für Ausbreitungsrichtungen, die schief zur optischen Achse verlaufen, wird der Brechungsindex der außerordentlichen Welle  $N_w(\phi_w)$ <sup>3</sup> durch ein Ellipsoid beschrieben mit den Hauptachsen  $N_o$  und  $N_e$ . Im allgemeinen Fall führt dies dazu, dass Licht im anisotropen Medium aus der Einfallsebene herausbrochen wird. Dadurch muss die mathematische Beschreibung von einer zweidimensionalen Betrachtungsweise auf eine dreidimensionale erweitert werden. Steht die optische Achse senkrecht zur Oberfläche, wird die Beschreibung der Lichtausbreitung in einachsigen anisotropen Medien stark vereinfacht, da der Winkel zwischen der optischen Achse und der Ausbreitungsrichtung der außerordentlichen Welle gleichzeitig die Ausbreitungsrichtung der Welle in Bezug zur Substratnormalen beschreibt.

Für die Beschreibung der Ausbreitung und Reflexion von Wellen in s-Polarisation kann der ordentliche Brechungsindex in die entsprechenden Gleichungen eingesetzt werden. Für die p-Polarisation muss berücksichtigt werden, dass der Brechungsindex in der  $m$ -ten Schicht durch den außerordentlichen Brechungsindex  $N_{m,w}$  ersetzt werden muss, mit

$$N_{m,w}(\phi_{m,w}) = \frac{N_{m,o}N_{m,e}}{\sqrt{N_{m,o}^2 \sin^2 \phi_{m,w} + N_{m,e}^2 \cos^2 \phi_{m,w}}} . \quad (3.19)$$

Wird Gl. (3.19) in das Snelliussche Brechungsgesetz eingesetzt, kann die Ausbreitungsrichtung der außerordentlichen Welle in der  $m$ -ten Schicht  $\phi_{m,w}$  bestimmt werden. Man

---

<sup>2</sup>Der Index  $e$  stammt von extra ordinary

<sup>3</sup>Der Index  $w$  soll verdeutlichen, dass hier die Ausbreitungseigenschaften der Wellen beschrieben werden. Der Poynting-Vektor, der in die Richtung des Energieflusses zeigt, ist nicht parallel zur Ausbreitungsrichtung der Wellen.



erhält

$$\sin \phi_{m,w} = \frac{N_0 N_{m,e} \sin \phi_0}{\sqrt{N_{m,e}^2 N_{m,o}^2 + N_0^2 \sin^2 \phi_0 (N_{m,e}^2 - N_{m,o}^2)}} . \quad (3.20)$$

Wird nun Gl. (3.20) in Gl. (3.19) eingesetzt, kann der Brechungsindex der außerordentlichen Welle als Funktion des Einfallswinkels  $\phi_0$  durch

$$N_{m,w}(\phi_0) = \frac{\sqrt{N_{m,e}^2 N_{m,o}^2 + N_0^2 \sin^2 \phi_0 (N_{m,e}^2 - N_{m,o}^2)}}{N_{m,e}} \quad (3.21)$$

dargestellt werden. Damit können alle bisher formulierten Gleichungen auch für die Beschreibung der außerordentlichen Welle weiter verwendet werden. Für die Berechnung der Reflexion und Transmission in p-Polarisation muss in den entsprechenden Gleichungen lediglich der Brechungsindex durch Gl. (3.21) substituiert und der Brechungswinkel mithilfe von Gl. (3.20) berechnet werden.

### 3.3.3 Totalreflexion

Beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium mit  $n_0 > n_1$  und  $\kappa_0 = \kappa_1 = 0$  wird in Gl. (3.8) der Ausdruck

$$\sin \phi_1 = \frac{n_0}{n_1} \sin \phi_0$$

für  $\phi_0 > \phi_k$  größer als 1 und hat damit keine reellen Lösungen für  $\phi_1$ . Der Winkel  $\phi_k$  ist der kritische Winkel, ab dem Totalreflexion an der Grenzfläche auftritt. Für  $\phi_0 = \phi_k$  erhält man  $\phi_1 = 90^\circ$ . Daraus folgt

$$\phi_k = \arcsin \left( \frac{n_1}{n_0} \right) . \quad (3.22)$$

Für die Untersuchung der Ausbreitung der Welle bei  $\phi_0 > \phi_k$  in Medium 1, wird die Welle in Medium 0 nach Gl. (2.8) als ebene Welle angesetzt. Legt man das Koordinatensystem, wie in Abb. 3.3 dargestellt ist, in die Grenzfläche, so erhält man mit

$$\vec{r} \cdot \vec{k}_1 = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \phi_1 \\ 0 \\ \cos \phi_1 \end{pmatrix} \cdot |\vec{k}_1| , \quad (3.23)$$

bei Verwendung von

$$\cos \phi_1 = \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_1^2} \sin^2 \phi_0} \quad (3.24)$$

nach einer kurzen Umformung

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{-i \left( \omega t - \frac{\omega}{c} \left( n_0 \sin \phi_0 x + \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} z \right) \right)} \quad (3.25)$$

für die Feldstärke der elektromagnetischen Welle in Medium 1. Für  $\phi_0 > \phi_k$  wird der Ausdruck unter der Wurzel in Gl. (3.25) negativ. Es gilt dann

$$\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} = i\sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2} \quad (3.26)$$

und für die Welle in Medium 1 folgt

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - n_0 \sin \phi_0 \frac{\omega}{c} x)} e^{-\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}\right) \cdot z} \quad (3.27)$$

Diese Gleichung beschreibt eine inhomogene Welle, die sich entlang der Grenzfläche in x-Richtung ausbreitet. Da die Feldstärke in x-Richtung jedoch nicht verschwindet, handelt es sich hier nicht mehr um eine rein transversale Welle. Die Feldstärke wird beim Eindringen in das Medium 1 exponentiell gedämpft. Es kann gezeigt werden, dass in rein dielektrischen Medien im Zeitmittel kein Energiefluss durch die Grenzfläche stattfindet [2]. Ist der Extinktionskoeffizient in Medium 1 ungleich 0, so kann ein Teil der Energie der Welle in Medium 1 absorbiert werden. Wegen der exponentiell abklingenden Feldstärke ist dieser Prozess äußerst oberflächenempfindlich. Diesen Prozess bezeichnet man als abgeschwächte Totalreflexion. Bei einer günstigen experimentellen Anordnung kann damit die Adsorption an Oberflächen bis in den Monolagenbereich untersucht werden.

Für die folgenden Betrachtungen werden absorptionsfreie Medien vorausgesetzt. Werden die Terme  $\cos \phi_1$  in den Gleichungen (3.9) und (3.10) durch Gl. (3.24) ersetzt, so erhält man  $r_p$  und  $r_s$  als Funktion des Einfallswinkels  $\phi_0$  zu

$$r_p = \frac{n_1^2 \cos \phi_0 - i n_0 \sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}}{n_1^2 \cos \phi_0 + i n_0 \sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}} \quad (3.28)$$

$$r_s = \frac{n_0 \cos \phi_0 - i \sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}}{n_0 \cos \phi_0 + i \sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}} \quad (3.29)$$

Bei Darstellung von Nenner und Zähler der Gleichungen (3.28) und (3.29) in der exponentiellen Schreibweise erkennt man schnell, dass  $|r_p| = |r_s| = 1$  gilt. Zur Bestimmung der Phasenfaktoren  $\delta_p$  und  $\delta_s$  müssen zunächst die Phasenfaktoren von Nenner  $\delta_n$  und Zähler  $\delta_z$  der Gleichungen (3.28) und (3.29) bestimmt werden. Mit

$$a + ib = \sqrt{a^2 + b^2} e^{i\phi} \quad \text{und} \quad \tan \phi = \frac{a}{b}, \quad (3.30)$$

angewendet auf die Gleichungen (3.28) und (3.29) erhält man schließlich mit  $\delta_p = \delta_{n,p} - \delta_{z,p}$  und  $\delta_s = \delta_{n,s} - \delta_{z,s}$  die Beziehungen

$$\tan \frac{\delta_p}{2} = -\frac{n_0 \sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}}{n_1^2 \cos \phi_0} \quad (3.31)$$

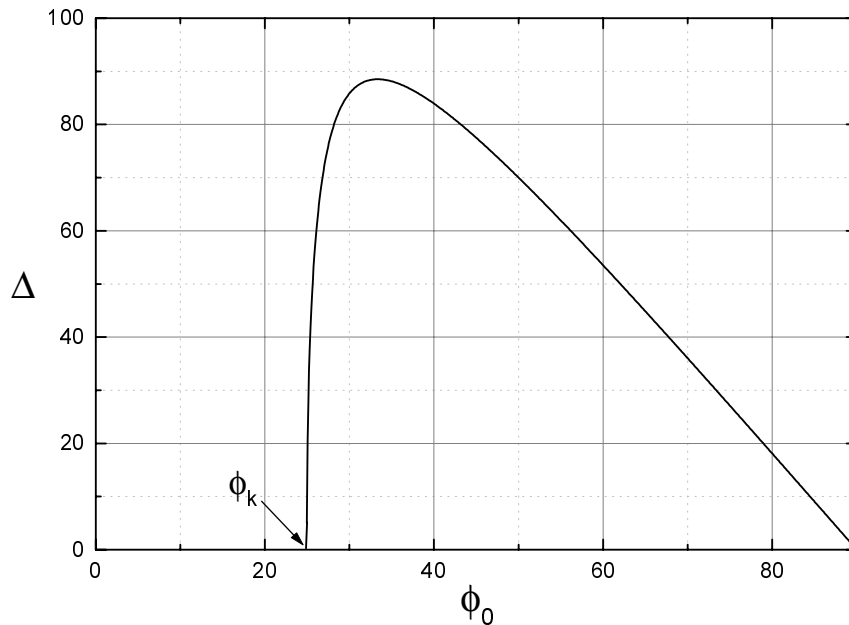
$$\tan \frac{\delta_s}{2} = -\frac{\sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2}}{n_0 \cos \phi_0} \quad (3.32)$$

Für den Gesamtphasensprung  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ , den eine linear polarisierte Welle bei Totalreflexion an einem optisch dünneren, absorptionsfreien Medium erfährt, folgt bei Verwendung der trigonometrischen Beziehung

$$\arctan(x) + \arctan(y) = \arctan\left(\frac{x+y}{1-xy}\right) \quad (3.33)$$

[7] nach einigen Umformungen

$$\tan \frac{\Delta}{2} = -\frac{\sqrt{n_0^2 \sin^2 \phi_0 - n_1^2} \cdot \cos \phi_0}{n_0 \sin^2 \phi_0}. \quad (3.34)$$



**Abb. 3.6:** Phasenverschiebung  $\Delta$ , die bei der Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen einem Medium mit  $n_0 = 2,37069$  zum optisch dünneren Medium mit  $n_1 = 1$  auftritt, aufgetragen über dem Einfallswinkel  $\phi_0$ .

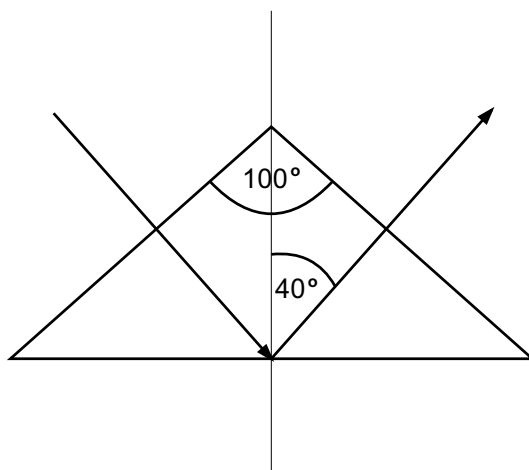
Abb. 3.6 zeigt den grafischen Verlauf von  $\Delta$  bei der Reflexion einer Lichtwelle an der Grenzfläche zwischen einem Medium 0 mit einer Brechzahl  $n_0 = 2,37069$  und Luft mit  $n_1 = 1$  aufgetragen über den Einfallswinkel  $\phi_0$ . Für streifenden Einfall mit  $\phi_0 \rightarrow 90^\circ$  und am kritischen Winkel für die Totalreflexion  $\phi_0 = \phi_k$  tritt kein Phasensprung auf. Dazwischen steigt  $\Delta$  von  $\phi_k$  aus zunächst steil an, erreicht bei  $\phi_0 = 33,34^\circ$  mit  $\Delta = 88,5^\circ$  ein Maximum und fällt im weiteren Verlauf fast linear wieder bis auf  $0^\circ$  für  $\phi_0 = 90^\circ$ .

Hat ein Medium in einem bestimmten spektralen Bereich eine näherungsweise konstante Brechzahl, so kann der Phasensprung bei der Totalreflexion dazu benutzt werden, eine

linear polarisierte Welle in eine elliptisch polarisierte zu transformieren. Im sichtbaren Bereich benutzte Fresnel ein Parallelepiped aus Glas, um mit zwei aufeinander folgenden Totalreflexionen einen Phasensprung von insgesamt  $90^\circ$  zu erhalten. Damit konnte er linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes umwandeln.

Die in Abb. 3.6 verwendete Brechzahl  $n_0 = 2,37069$  ist die von KRS-5 bei  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ . KRS-5 ist ein Mischkristall aus Thalliumbromid und Thalliumiodid. Dieses Material zeigt zwischen  $300 \text{ cm}^{-1}$  und  $5000 \text{ cm}^{-1}$  keine Absorptionsbanden und hat eine geringe Wasserlöslichkeit. Daher ist KRS-5 an Luft äußerst beständig und kann im mittleren infraroten (MIR) Spektralbereich sehr gut als Material für optische Elemente eingesetzt werden.

Die Reflexion an einem Prisma aus KRS-5 kann im IR dazu verwendet werden, eine genau definierte Phasendifferenz zwischen den Anteilen der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}_p$  und  $\vec{E}_s$  zu erzeugen, wobei sich die Indizes  $p$  und  $s$  hier auf die Einfallsebene der Reflexion an der Basisfläche des Prismas beziehen. Damit kann die Totalreflexion zur Herstellung eines Retarders verwendet werden. Da das Maximum des Phasensprungs bei  $\Delta = 88,5^\circ$  liegt, kann mit einer einmaligen Reflexion an Luft linear polarisiertes Licht in annähernd zirkular polarisiertes umgewandelt werden.



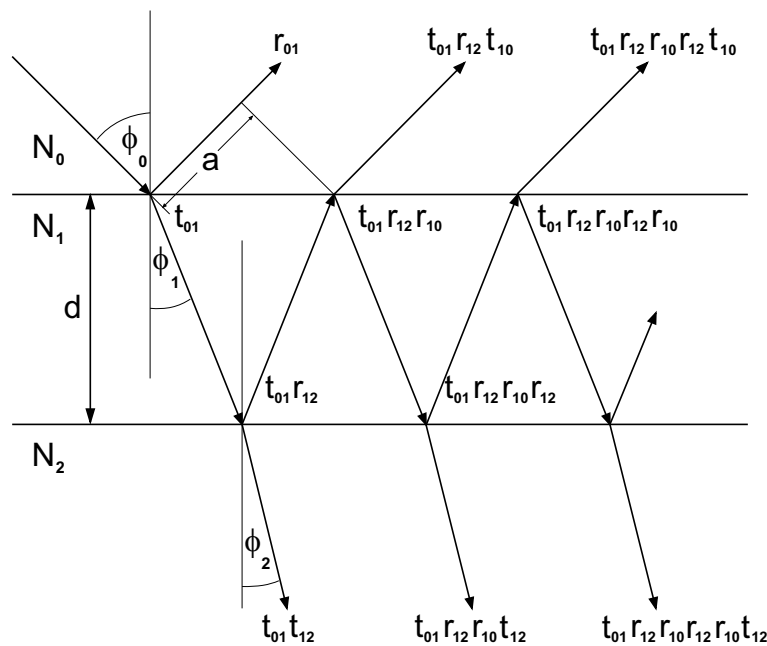
**Abb. 3.7:** Strahlengang durch ein KRS-5 Prisma zur Erzeugung eines Phasensprungs durch Totalreflexion

Abb. 3.7 zeigt den Strahlengang durch das KRS-5 Prisma, das im Rahmen dieser Arbeit als Retarder verwendet wurde. Die Dachflächen und die Basisflächen stehen senkrecht zur Zeichenebene. Der IR-Strahl geht senkrecht durch die Dachfläche, trifft auf die Basisfläche, an der die Totalreflexion mit dem Phasensprung stattfindet und tritt anschließend senkrecht durch die zweite Dachfläche aus dem Prisma heraus. Der Dachwinkel des verwendeten Prismas beträgt  $100^\circ$ . Daraus folgt ein Einfallswinkel von  $40^\circ$  für die Reflexion bezüglich der Basisfläche, so dass nach Gl. (3.34) mit dieser Anordnung eine Phasenverschiebung von  $83,9^\circ$  erzeugt wird. De Boer [8] beschreibt noch einige weitere Möglichkei-

ten für die Erzeugung von Phasensprüngen mittels Totalreflexion im MIR, die jedoch hier nicht betrachtet wurden.

### 3.4 Reflexion und Transmission an einer dünnen Schicht

Fällt eine ebene Welle auf eine dünne Schicht, die zwischen zwei halbunendlichen Medien eingebettet ist, wird ein Teil zwischen den beiden Grenzflächen hin- und herreflektiert, wobei die Feldstärke mit der Anzahl der Reflexionen abnimmt. In der Darstellung in Abb. 3.8 ist die dünne Schicht zwischen zwei halbunendlichen Medien mit unterschiedlicher Brechzahl eingebettet, wie es bei der Reflexion an einem mit einer dünnen Schicht bedeckten, dicken Substrat auftritt.



**Abb. 3.8:** Vielfachreflexionen an den Grenzflächen einer dünnen Schicht, die zwischen zwei halbunendlichen Medien eingebettet ist.

Für eine exakte Berechnung der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten einer dünnen Schicht zwischen zwei halbunendlichen Medien müssen unendlich viele Reflexionen zwischen den Grenzflächen berücksichtigt werden. Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an den Grenzflächen zwischen Medium 0 und Medium 1 und zwischen Medium 1 und Medium 2 können aus den Fresnelschen Gleichungen für p- und s-Polarisation berechnet werden. Damit gelingt es, die Feldstärken aller Teilstrahlen in Abb. 3.8 zu berechnen, wie im folgenden gezeigt wird.

### 3.4.1 Kohärente Überlagerung von Teilwellen

Für genügend kleine Schichtdicken können die in Abb. 3.8 dargestellten Teilwellen als kohärent betrachtet werden. Dies ist im Bereich dünner Schichten im Allgemeinen sehr gut erfüllt, da die Kohärenzlänge je nach Strahlungsquelle meistens wesentlich größer als die Wellenlänge ist. Für die Bestimmung des Gesamtreflexionskoeffizienten  $r_{02}$  müssen die Feldstärken aller ins Medium 0 austretenden Teilstrahlen nach dem Superpositionsprinzip unter Berücksichtigung ihrer Phasenlage aufsummiert werden. Für den Gesamttransmissionskoeffizienten  $t_{02}$  muss entsprechend die Summe der Feldstärken aller ins Medium 2 austretenden Teilwellen gebildet werden.

Zur Berechnung von  $r_{02}$  und  $t_{02}$  wird außer den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Grenzflächen noch die Phasendifferenz  $\beta$  benötigt, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wellen in Medium 0 besteht. Sie berechnet sich zu

$$\beta = 2\pi \left( \frac{2d}{\lambda_1 \cos \phi_1} - \frac{a}{\lambda_0} \right) = 4\pi \left( \frac{d}{\lambda_1 \cos \phi_1} - \frac{d \sin \phi_0 \tan \phi_1}{\lambda_0} \right), \quad (3.35)$$

wenn  $\lambda_0$  bzw.  $\lambda_1$  die Wellenlängen in Medium 0 bzw. Medium 1 bezeichnen und  $a$  die in Abb. 3.8 eingezeichnete Strecke darstellt, die eine Teilwelle in Medium 0 gegenüber der darauffolgenden ins Medium 0 austretenden Teilwelle zusätzlich zurücklegt. Wird in Gl. (3.35) der Term  $\sin \phi_0$  mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes (3.8) als Funktion von  $\phi_1$  ausgedrückt, erhält man den kompakten Ausdruck

$$\beta = \frac{4\pi d N_1}{\lambda_0} \cos \phi_1. \quad (3.36)$$

In der Praxis wird allerdings normalerweise nicht der Winkel  $\phi_1$  vorgegeben sondern der Einfallswinkel  $\phi_0$ . Wird  $\phi_1$  in Gl. (3.36) wieder mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes (3.8) als Funktion von  $\phi_0$  ersetzt, folgt mit

$$\beta = \frac{4\pi d}{\lambda_0} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0} \quad (3.37)$$

ein Ausdruck, mit dem  $\beta$  als Funktion der optischen Konstanten und des Einfallswinkels  $\phi_0$  berechnet werden kann. Die entsprechende Rechnung für die ins Medium 2 austretenden Teilwellen führt ebenfalls zu Gl. (3.36) bzw. (3.37), so dass damit die Phasendifferenz sowohl für die Reflexion als auch für die Transmission beschrieben wird. Die Aufsummierung der Feldstärken aller reflektierten Teilstrahlen ergibt

$$r_{02} = r_{01} + t_{01} r_{12} t_{10} e^{i\beta} + t_{01} r_{12} r_{10} r_{12} t_{10} e^{i2\beta} + t_{01} r_{12} r_{10} r_{12} r_{10} r_{12} t_{10} e^{i3\beta} + \dots \quad (3.38)$$

Für die aller transmittierten Teilstrahlen erhält man

$$t_{02} = t_{01} t_{12} + t_{01} r_{12} r_{10} t_{12} e^{i\beta} + t_{01} r_{12} r_{10} r_{12} r_{10} t_{12} e^{i2\beta} + \dots \quad (3.39)$$

Die Summen in den Gleichungen (3.38) und (3.39) können als Grenzwert einer geometrischen Reihe zusammengefasst werden. Mit den Beziehungen

$$r_{01} = -r_{10} \quad \text{und} \quad t_{10} = \frac{1 - r_{01}^2}{t_{01}}, \quad (3.40)$$

die aus den Fresnelschen Gleichungen bei der Umkehrung der Strahlrichtung gewonnen werden können, und einigen Umformungen erhält man für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten einer dünnen Schicht

$$r_{02} = \frac{r_{01} + r_{12} \cdot e^{i\beta}}{1 + r_{01}r_{12} \cdot e^{i\beta}} \quad (3.41)$$

$$t_{02} = \frac{t_{01} + t_{12} \cdot e^{i\beta}}{1 + r_{01}r_{12} \cdot e^{i\beta}}. \quad (3.42)$$

Da die Beziehungen in Gl. (3.40) sowohl für p- als auch für s-Polarisation gültig sind, können die Gleichungen (3.41) und (3.42) bei Verwendung der entsprechenden Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Gleichungen (3.9) und (3.11) für p-Polarisation bzw. (3.10) und (3.12) für s-Polarisation verwendet werden.

Für das Reflexionsvermögen  $R_{02}$ , das die im Experiment messbare Lichtintensität ausdrückt, gilt

$$R_{02} = |r_{02}|^2 \quad (3.43)$$

und das Transmissionsvermögen  $T_{02}$  aus

$$T_{02} = \left| \frac{N_2 \cos \phi_2}{N_0 \cos \phi_0} t_{02}^2 \right|. \quad (3.44)$$

Misst man das Reflexions- und Transmissionsvermögen einer dünnen Schicht spektral aufgelöst, werden bei geeigneter Wahl der Schichtdicke  $d$  bei verschiedenen Wellenlängen Minima und Maxima sichtbar, je nachdem ob sich die Phasen zweier aufeinanderfolgender Teilstrahlen konstruktiv oder destruktiv überlagern. Dies trifft gerade dann zu, wenn die optische Weglänge, die zwischen benachbarten Teilstrahlen liegt, ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda/2$  ist <sup>4</sup>:

$$d \cdot n_1 \cos \phi_1 = d \cdot \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} = m \frac{\lambda}{2} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, 3 \dots \quad (3.45)$$

Bei Kenntnis des spektralen Verlaufs der optischen Konstanten im Schicht-Substratsystem kann aus der Bestimmung der Wellenlänge einer Extremstelle die Schichtdicke bestimmt werden, falls die Ordnung  $m$  der Extremstelle bekannt ist. In Kapitel 6 wird die Schichtdicke von Bornitridschichten auf Silizium- und Metallsubstraten während des Beschichtungsprozesses aus Reflexionsspektren bestimmt. In s-Polarisation führt die in Gl. (3.45) beschriebene Bedingung dazu, dass für  $m = 1$  das Minimum erster Ordnung entsteht, das mit zunehmender Schichtdicke zu größeren Wellenlängen wandert.

Bei geeigneter Schichtdicke und passendem Brechungsindex kann die spektrale Modulation der Reflexion in Form von Interferenzfarben mit bloßem Auge beobachtet werden. Treten im sichtbaren Spektralbereich sowohl Maxima als auch Minima auf, sieht das menschliche

---

<sup>4</sup>Wenn die Differenz der optischen Weglängen zwischen zwei Strahlen  $\lambda/2$  ist, ist die optische Dicke der Schichten bei senkrechtem Lichteinfall gleich  $\lambda/4$ . Daher werden diese Schichten auch  $\lambda/4$ -Schichten genannt.

Auge eine Farbmischung, die vorwiegend aus den Wellenlängen der Maxima besteht. Die entstehenden Interferenzfarben sind besonders kräftig, wenn das Maximum zweiter Ordnung gerade im grünen Spektralbereich liegt. Ein geringer Unterschied in der Schichtdicke führt dazu, dass die Interferenzfarbe von tiefgrün nach blau-violett umschlägt. In diesem Bereich kann die Homogenität der Schichtdicke aufgrund der Gleichmäßigkeit der direkt für das Auge sichtbaren Interferenzfarbe beurteilt werden. Im Falle von c-BN Schichten mit  $n = 2,11$  im sichtbaren Spektralbereich liegt dieser Bereich bei einer Schichtdicke von 290 nm.

### 3.4.2 Inkohärente Überlagerung von Teilwellen

Falls zwei aufeinanderfolgende Teilstrahlen bei der Reflexion an einer Schicht auf einem halbumendlichen Substrat nicht mehr als kohärent betrachtet werden können, müssen zur Bestimmung des Reflexions- bzw. Transmissionsvermögens die Intensitäten aller in Abb. 3.8 ins Medium 0 austretenden Teilstrahlen anstelle der Feldstärken addiert werden. Dies trifft oft zu für die Reflexion an einem dicken, planparallelen Substrat. In diesem Fall erhält man für das Reflexionsvermögen

$$R_{02}^{inkoh} = R_{01} + \frac{T_{01}^2 R_{12} e^{-\beta'}}{1 - R_{01} R_{12} e^{-2\beta'}} \quad (3.46)$$

und für das Transmissionsvermögen

$$T_{02}^{inkoh} = \frac{T_{01}^2 T_{12} e^{-\beta'}}{1 - R_{01} R_{12} e^{-2\beta'}} \quad (3.47)$$

mit  $\beta' = 2\omega d \operatorname{Im} \left( \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0} \right)$  [9].

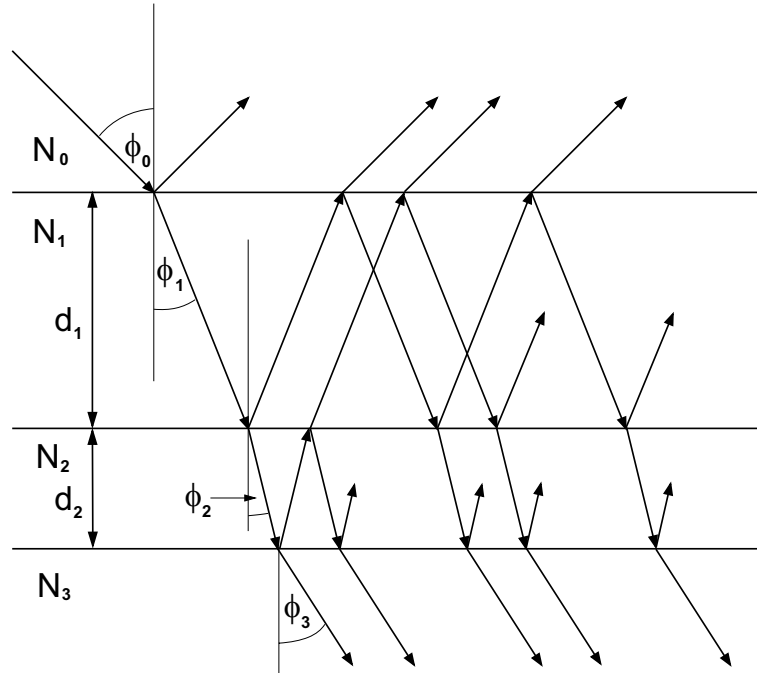
## 3.5 Reflexion und Transmission an Mehrfachschichten

In Abb. 3.9 sind Vielfachreflexionen für den Fall eines Zweischichtsystems zwischen zwei halbumendlichen, homogenen Medien abgebildet. Bei der Betrachtung der vielen verschiedenen Teilwellen wird schnell klar, dass das in Abschnitt 3.4 vorgestellte, erfolgreiche Konzept der phasenkohärenten Summation der Feldstärken aller Teilstrahlen hier nicht zum Ziel führen kann.

Zur Berechnung von Reflexion und Transmission an Schichtstapeln wird vielfach ein Matrix-Formalismus eingesetzt, der auf den Arbeiten von Abelès aufbaut und der beispielsweise in [10] ausführlich beschrieben wird. Die Feldstärke an einer Stelle  $z_0$  kann als Überlagerung aller in  $z$ -Richtung und der im Schichtstapel entgegengesetzt laufenden Wellen dargestellt werden. Die Feldstärke  $\vec{E}(z)$  wird als  $2 \times 1$  Spaltenvektor

$$\vec{E}(z) = \begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix} \quad (3.48)$$





**Abb. 3.9:** Vielfachreflexionen an einem Schichtsystem, das aus zwei dünnen Schichten besteht, die zwischen zwei halbumendlichen Medien eingebettet sind.

dargestellt, wobei  $E^+$  und  $E^-$  die komplexen Amplituden der resultierenden vorwärts und rückwärts laufenden Wellen sind. Aufgrund der Linearität eines optischen Vielschichtsystems kann allgemein gezeigt werden, dass die Feldstärken an zwei Stellen  $z$  und  $z'$  durch

$$\begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

miteinander verknüpft werden können. Die Streumatrix  $\mathbf{S}$  beschreibt den Einfluss des Schichtstapels zwischen  $z$  und  $z'$  auf die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen. Dieses Konzept wird nun auf zwei verschiedene Fälle angewendet. In einem ersten Schritt kann mit dem Grenzwert für  $z \rightarrow z_k$  und  $z' \rightarrow z_{(k-1)k}$  eine Streumatrix  $\mathbf{I}_{(k-1)k}$  angegeben werden, die den Einfluss der Grenzfläche zwischen der  $(k-1)$ -ten und der  $k$ -ten Schicht bei  $z_{(k-1)k}$  erfasst. Dies ist gerade der Fall, der durch die Fresnelschen Gleichungen beschrieben wird. Aus dem Vergleich mit den Koeffizienten des durch Gl. (3.49) definierten Formalismus erhält man

$$\mathbf{I}_{(k-1)k} = \frac{1}{t_{(k-1)k}} \begin{pmatrix} 1 & r_{(k-1)k} \\ r_{(k-1)k} & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.50)$$

Die Koeffizienten  $t_{(k-1)k}$  und  $r_{(k-1)k}$  können mit den Fresnelschen Gleichungen (3.9)–(3.12) für p- und s-Polarisation berechnet werden.

Werden nun  $z$  und  $z'$  gerade so gewählt, dass sie den beiden Grenzflächen infinitesimal nahe kommen, die die  $k$ -te Schicht einschließen, beschreibt die so definierte Streumatrix

$\mathbf{L}_k$  den Einfluss der Vielfachinterferenzen, die in der  $k$ -ten Schicht auftreten. Für  $\mathbf{L}_k$  erhält man

$$\mathbf{L}_k = \begin{pmatrix} e^{i\beta_k} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_k} \end{pmatrix}, \quad (3.51)$$

mit

$$\beta_k = d_k n_k \cos \phi_k \frac{\omega}{c}. \quad (3.52)$$

Die Gesamtstreumatrix  $\mathbf{S}$  eines Systems mit  $l$  Schichten kann jetzt durch ein Matrizenprodukt

$$\mathbf{S} = \mathbf{I}_{01} \mathbf{L}_1 \mathbf{I}_{12} \cdots \mathbf{L}_l \mathbf{I}_{l(l+1)} \quad (3.53)$$

dargestellt werden, wobei das Medium  $l + 1$  das Substrat darstellt<sup>5</sup>.

Wird Gl. (3.53) auf ein Schichtsystem, bestehend aus einer Schicht zwischen zwei halbusendlichen Medien, angewendet, erhält man die in Abschnitt 3.4 analytisch berechneten Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Gleichungen (3.41) und (3.42). Für den Fall von zwei Schichten zwischen zwei halbusendlichen Medien folgt

$$\mathbf{S} = \frac{1}{t_{01}t_{12}t_{23}} \begin{pmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{23} \\ r_{23} & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.54)$$

Da die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit einem Vielschichtsystem in der hier eingeführten Schreibweise durch

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{l+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

dargestellt werden kann, folgt aus einem Koeffizientenvergleich

$$r_{0(l+1)} = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad (3.56)$$

und

$$t_{0(l+1)} = \frac{E_{l+1}^-}{E_0^+} = \frac{1}{S_{21}}. \quad (3.57)$$

Mit den Gleichungen (3.56) und (3.57) gelingt es nun, aus den Koeffizienten der Streumatrix die im Experiment gemessenen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten von Vielschichtsystemen zu bestimmen. Für einen Schichtstapel, bestehend aus zwei Schichten zwischen zwei homogenen, halbusendlichen Medien, folgt daraus für den Reflexionskoeffizienten

$$r_{03} = \frac{(r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta_1}) + (r_{01}r_{12} + e^{-i2\beta_1})r_{23}e^{-2\beta_2}}{(1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta_1}) + r_{12} + (r_{01}e^{-i2\beta_1})r_{23}e^{-2\beta_2}} \quad (3.58)$$

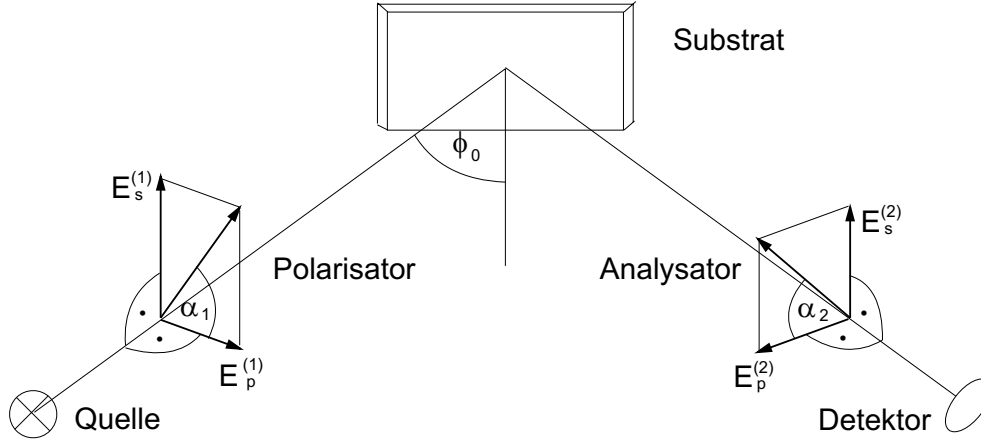
und für den Transmissionskoeffizienten

$$t_{03} = \frac{t_{01}t_{12}t_{23}e^{-i(\beta_1+\beta_2)}}{(r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta_1}) + (r_{01}r_{12} + e^{-i2\beta_1})r_{23}e^{-2\beta_2}}. \quad (3.59)$$

---

<sup>5</sup>Die Kennzeichnung der Matrizen mit  $I$  und  $L$  stammt von den englischen Begriffen Interface und Layer für Grenzfläche und Schicht.

### 3.6 Spektroskopische Ellipsometrie im MIR



**Abb. 3.10:** Optischer Aufbau bei einer ellipsometrischen Messung

In Abb. 3.10 ist der optische Aufbau skizziert, der für die in situ Diagnostik im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Das zunächst unpolarisierte Licht der Quelle fällt auf den Polarisator, der die Strahlung in linear polarisiertes Licht mit der Polarisationsrichtung  $\alpha_1$  gemessen zur Einfallsebene umwandelt. Anschließend trifft der Lichtstrahl unter dem Einfallswinkel  $\phi_0$  auf das Substrat, wird dort reflektiert und gelangt durch den zweiten Polarisator im Strahlengang, der im Folgenden Analysator genannt wird, auf den Detektor. Die Intensität der Strahlung am Detektor hängt von den Winkeln der Polarisatoren  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und von den Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  des Substrats ab. Werden die Komponenten der elektrischen Feldstärke parallel und senkrecht zur Einfallsebene nach der Reflexion mit  $E_p$  und  $E_s$  bezeichnet, so erhält man

$$E_p = r_p E^{(1)} \cos \alpha_1 \quad (3.60)$$

$$E_s = r_s E^{(1)} \sin \alpha_1, \quad (3.61)$$

wenn der Betrag der Feldstärke zwischen dem Polarisator und der Reflexion am Substrat mit  $E^{(1)}$  bezeichnet wird. Für die Feldstärke nach dem Durchgang der Strahlung durch den Analysator folgt

$$E = E_p \cos \alpha_2 + E_s \sin \alpha_2 = (r_p \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + r_s \sin \alpha_1 \sin \alpha_2) E^{(1)}. \quad (3.62)$$

Für die am Detektor gemessene Intensität  $I$  folgt mit  $I = EE^*$

$$I = (E^{(1)})^2 \left( r_p r_p^* \cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 + r_s r_s^* \cos^2 \alpha_1 \sin^2 \alpha_2 + r_p r_s^* + r_p^* r_s \right) \cdot \sin \alpha_1 \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \alpha_2. \quad (3.63)$$

Für den Fall einer unpolarisierten Lichtquelle, deren Strahlungsintensität  $I_0$  beträgt, gilt  $(E^{(1)})^2 = I_0/2$ .

An der Darstellung in Gl. (3.63) wird deutlich, dass die Winkel der beiden Polarisatoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bezüglich der am Detektor gemessenen Intensität völlig gleichberechtigt sind. Die Entscheidung, welcher der beiden Polarisatoren im Experiment in einer fixierten Stellung bleibt und welcher gedreht wird, hängt vor allem von der Polarisationsabhängigkeit der Charakteristik von Quelle und Detektor ab. Im vorliegenden Experiment ist die Stellung des Polarisators fest und die des Analysators variabel.

Für die Bestimmung der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  sind Messungen bei mindestens drei verschiedenen Stellungen des Analysators erforderlich. Die Information aus jeder zusätzlichen Messung ist zwar grundsätzlich redundant, kann aber hilfreich sein, um durch eine statistische Auswertung der verschiedenen Analysatorstellungen den Einfluss von Messfehlern zu reduzieren und damit die Genauigkeit der Messungen insgesamt zu verbessern. Bei ellipsometrischen Messungen im sichtbaren Spektralbereich ist dies das allgemein übliche Verfahren. Im IR Spektralbereich wird dagegen meist nur bei 3 oder 4 verschiedenen Stellungen des Analysators gemessen [9]. Der Grund dafür liegt vor allem darin, dass die Polarisations- und Transmissionseigenschaften der Polarisatoren im Allgemeinen deutliche Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen. Dies kann durch eine aufwendige Kalibrierung der einzelnen verwendeten Polarisatorstellungen kompensiert werden (siehe [9]). Steht der Polarisator bei  $\alpha_1 = 45^\circ$ , folgt im Falle einer Messung von drei verschiedenen Analysatorstellungen bei  $\alpha_2 = 0^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$  für die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$

$$\cos 2\Psi = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)} \quad (3.64)$$

<sup>6</sup> und

$$\cos \Delta = \frac{1}{\sin 2\Psi} \left( \frac{2I(45^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)} - 1 \right) \quad (3.65)$$

[9]. Die Genauigkeit in der Bestimmung von  $\Delta$  kann durch eine zusätzliche Messung bei  $\alpha_2 = 135^\circ$  verbessert werden. Anstelle von Gl. (3.65) tritt dann

$$\cos \Delta = \frac{1}{\sin 2\Psi} \left( \frac{I(45^\circ) - I(135^\circ)}{I(45^\circ) + I(135^\circ)} \right). \quad (3.66)$$

Aus den Messwerten der Intensitäten bei verschiedenen Analysatorstellungen werden zunächst die Größen  $\cos 2\Psi$  und  $\sin 2\Psi \cos \Delta$  bestimmt.  $\Psi$  ist daher im Bereich  $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$  und  $\Delta$  im Bereich  $0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$  eindeutig definiert. Im Bereich  $|\cos 2\Psi| \approx 1$  und  $|\cos \Delta| \approx 1$  sind ellipsometrische Messungen ungenau, da bereits kleine Fehler bei der Bestimmung von  $\cos 2\Psi$  bzw.  $\cos \Delta$  wegen des flachen Verlaufs der Cosinusfunktion zu großen Fehlern in  $\Psi$  bzw.  $\Delta$  führen. Für die genaue Bestimmung von  $\Delta$  kann dieses Problem durch Verwendung eines Retarders gelöst werden, sodass anstelle von  $\sin 2\Psi \cos \Delta$

---

<sup>6</sup>Mit Hilfe einiger trigonometrischer Beziehungen kann gezeigt werden, dass Gl. (3.64) identisch ist mit

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{I(0^\circ)}{I(90^\circ)}}.$$

nun  $\sin 2\Psi \cos(\Delta + \delta)$  aus den Messwerten bestimmt wird, wobei die Phasenverschiebung des Retarders bei  $\delta \approx 90^\circ \pm 60^\circ$  liegen sollte. Ist aber  $\cos 2\Psi \approx 1$ , wie es in der Nähe des Brewsterwinkels bei  $\Psi \approx 0^\circ$  vorkommt, wird die Bestimmung von  $\Psi$  ungenau. Dies kann auch nicht durch den Einsatz eines Retarders kompensiert werden. Weiter folgt durch den Term  $(\sin 2\Psi)^{-1}$  in Gl. (3.66) bzw. (3.65), dass ein kleiner Fehler in  $\Psi$  bei  $\Psi \approx 0$  zu einem sehr großen Fehler in  $\cos \Delta$  und damit auch in  $\Delta$  führt. Daher sind die Spektren von ellipsometrischen Messungen im Bereich des Brewsterwinkels im MIR ungenau und meistens stark vom Detektorrauschen überlagert.

### 3.7 Das Problem der spektralen Rückrechnung

Sind bei einem Mehrschichtsystem die optischen Konstanten und die Dicken aller Teilschichten bekannt, kann mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Formelapparat die Reflexion und Transmission einer bestimmten Polarisationsrichtung bei vorgegebenem Einfallswinkel eindeutig berechnet werden. Dies wird als spektrales Vorwärtsrechnen bezeichnet. In der Praxis tritt jedoch häufiger das umgekehrte Problem auf, dass aus einem gemessenen Spektrum die optischen Konstanten und Dicken von einzelnen oder mehreren Teilschichten bestimmt werden sollen. Dieses Problem bezeichnet man als spektrale Rückrechnung. Wurden beispielsweise die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  für ein Schicht-Substrat System durch Reflexionsmessungen verschiedener Polarisationsrichtungen experimentell bestimmt, so können damit zwei linear unabhängige Gleichungen für die Berechnung der unbekannt Parameter gebildet werden. Damit können beispielsweise die optischen Konstanten eines halbumendlichen Substrats eindeutig bestimmt werden. Im Falle einer Schicht, die auf einem halbumendlichen Substrat liegt, gelingt dies nur dann, wenn sowohl die Schichtdicke als auch die optischen Konstanten des Substrats bekannt sind.

Ist bei einer Schicht neben den optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  auch noch die Schichtdicke  $d$  unbekannt, so stellt dies zunächst ein mathematisch unterbestimmtes Problem dar, das grundsätzlich nicht eindeutig gelöst werden kann. Durch eine zweite Messung bei einem unterschiedlichen Einfallswinkel erhält man zwei zusätzliche Gleichungen, so dass das Problem mathematisch überbestimmt ist. Damit kann bei einer Auswahl von jeweils drei Gleichungen eine Lösung für die drei gesuchten Parameter  $n$ ,  $\kappa$  und  $d$  ermittelt werden, die im Idealfall für alle möglichen Permutationen der ausgewählten drei Gleichungen identisch sein sollte. Ob durch eine Veränderung der experimentellen Anordnung zusätzliche Messwerte bestimmt werden können, die in unterschiedlicher Weise von den physikalischen Parametern abhängen und damit bei Berücksichtigung einer gewissen Messungenauigkeit wirklich linear unabhängige Gleichungen darstellen, ist bei einem Mehrschichtsystem sehr kompliziert.

Eine weitere Schwierigkeit bei der spektralen Rückrechnung ist, dass die Gleichungen schnell so komplex werden, dass sie im Allgemeinen nicht mehr explizit nach den optischen Konstanten aufgelöst werden können. Dies wird bereits bei dem noch relativ einfachen Fall eines Zweischichtsystems auf einem halbumendlichen Substrat deutlich, das mit den

Gleichungen (3.58) und (3.59) berechnet werden kann, wenn die Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten durch die entsprechenden Ausdrücke der Fresnelschen Gleichungen (3.9)–(3.12) sowie  $\beta_k$  durch den Ausdruck in Gl. (3.52) ersetzt werden.

Aus diesen Gründen wird die spektrale Rückrechnung auf das in der Mathematik sehr gut erforschte Minimierungsproblem einer skalaren Funktion in einem mehrdimensionalen Parameterraum zurückgeführt. Dazu wird zunächst eine Fehlerfunktion  $MSE$  (Mean-Squared Error) definiert, die die mittlere quadratische Abweichung zwischen Messdaten und der mit einem optischen Modell berechneten Daten beschreibt. In der Funktion  $MSE$  werden die gesuchten Größen (optische Konstanten, Schichtdicken) als Parameter verwendet, die solange variiert werden, bis die Funktion  $MSE$  ihr absolutes Minimum angenommen hat. Im Idealfall würde dieses Minimum exakt bei  $MSE = 0$  liegen, was aber aufgrund der begrenzten Genauigkeit von experimentelle Daten in der Praxis nicht erreicht werden kann. Die Parameter, bei denen dieses Minimum auftritt, sind die gesuchten optischen Konstanten und Schichtdicken.

Zur Lösung des Minimierungsproblems können entweder sogenannte Monte Carlo Verfahren eingesetzt werden, die eine statistische Variation der Parameter durchführen, oder Algorithmen, die die Parameter systematisch variieren, so dass die Funktion  $MSE$  gegen ein Minimum konvergiert. Da Monte Carlo Verfahren sehr rechenzeitintensiv sind, werden sie für die Berechnung von Dünnschichtspektren kaum eingesetzt. Verfahren, die nach konvergierenden Lösungen suchen wie beispielsweise der Simplexalgorithmus oder der Levenberg-Marquardt Algorithmus sind wesentlich schneller. Allerdings besteht grundsätzlich die Gefahr, dass die Verfahren in einem lokalen Minimum hängenbleiben können, und damit falsche Parameter als Lösung ausgeben. Bei einer Begrenzung der Anzahl der zu bestimmenden Parameter und bei Verwendung von physikalisch sinnvollen Startwerten kann dies jedoch weitgehend ausgeschlossen werden.

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der optischen Konstanten in Schicht-Substrat Systemen ist, dass der physikalische Schichtaufbau durch ein entsprechendes optisches Modell beschrieben werden muss. Stimmt das optische Modell nicht mit dem physikalischen Schichtaufbau überein, liefert das hier beschriebene Verfahren mathematische Lösungen für die Parameter des Optimierungsproblems, die nicht die physikalischen Eigenschaften des Problems beschreiben. Daher ist es wichtig, die Richtigkeit des optischen Modells soweit wie möglich durch zusätzliche Messungen zu verifizieren, die unabhängig von den optischen Eigenschaften sind. Der Einfluss von Ungenauigkeiten des optischen Modells auf das Ergebnis der gesuchten Schichtparameter kann nur für den Einzelfall abgeschätzt werden.

Für die spektrale Rückrechnung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spektren wurde die kommerzielle Software WVASE32<sup>TM</sup> der Firma J. A. Woollam Co., Inc.<sup>7</sup> verwendet. Für den Fall einer ellipsometrischen Messung lautet die darin verwendete Fehlerfunktion

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left( \left( \frac{\Psi_i^{sim} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{sim} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right), \quad (3.67)$$

<sup>7</sup>WVASE: Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry.

wobei  $M$  die Anzahl der unbekannt Parameter,  $N$  die Anzahl der experimentellen Datensätze  $(\Psi_i^{exp}, \Delta_i^{exp})$ ,  $(\sigma_{\Psi,i}^{exp}, \sigma_{\Delta,i}^{exp})$  die Standardabweichung der experimentellen Wertepaare und  $(\Psi_i^{sim}, \Delta_i^{sim})$  die mit einem dem physikalischen Schichtaufbau entsprechenden optischen Modell berechneten Wertepaare sind. Werden Reflexions- oder Transmissionspektren ausgewertet, so müssen in Gl. (3.67) die Wertepaare  $(\Psi, \Delta)$  durch Reflexion- oder Transmissionsdaten ersetzt werden. Die Division der Werte der mittleren quadratischen Abweichung durch die Standardabweichungen der experimentellen Daten führt zu einer Wichtung der einzelnen Messdaten entsprechend der Genauigkeit, mit der sie messtechnisch erfasst werden können. Da bei der Aufnahme der Spektren mit dem zur Verfügung stehenden FTIR Spektrometer eine Standardabweichung der experimentellen Daten nur unter erheblicher Verlängerung der Messzeiten möglich gewesen wäre, wurde hier darauf verzichtet. Daher werden alle Daten bei der Berechnung der Fehlerfunktion gleich gewichtet.

Das allgemein übliche Vorgehen bei spektroskopischen Messungen ist die Annahme eines bestimmten Modells für die dielektrische Funktion einer oder mehrerer Schichten eines Mehrschichtsystems, dessen optische Konstanten bestimmt werden sollen. Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Datensätze  $N$  entspricht dann der Anzahl der verschiedenen Frequenzen, bei denen Messwerte vorliegen. Da die Anzahl der freien Parameter pro Teilschicht bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten optischen Modellen höchstens 4 ist, stellt die zu lösende Minimierungsaufgabe bei einer Messung von etwa 500 verschiedenen Wellenlängen ein mathematisch überbestimmtes Gleichungssystem dar. Die zur Verfügung stehende Software verwendet zur Lösung den Levenberg-Marquardt Algorithmus, der in Standardlehrbüchern der Mathematik ausführlich beschrieben wird.

# Kapitel 4

## Eigenschaften von Bornitrid

Verbindungen, die mit einer 1:1 Stöchiometrie aus Bor- und Stickstoffatomen zusammengesetzt sind, werden als Bornitrid (BN) bezeichnet. Die BN Verbindungen haben vergleichbare physikalische Eigenschaften wie die entsprechenden isoelektrischen Kohlenstoffverbindungen Graphit und Diamant. Von den fünf möglichen Kristallstrukturen, in denen BN vorkommt, zeigen zwei eine Vierfachkoordination der Bindungen mit  $sp^3$ -Hybridisierung der Atomorbitale und drei eine Dreifachkoordination mit  $sp^2$ -Hybridisierung.

Die  $sp^2$ -gebundenen Modifikationen sind das hexagonale BN (h-BN), das rhomboedrische BN und das turbostratische BN. Wie bei Graphit im Fall der Kohlenstoffverbindungen ist das Kristallgitter dieser Modifikationen durch eine Schichtstruktur geprägt. Die einzelnen Schichten werden durch ebene, aneinander hängende Sechsecke gebildet. Auf den Ecken sitzen abwechselnd Bor- und Stickstoffatome. Sind bei aneinander grenzenden Schichten lediglich die Positionen von Bor- und Stickstoffatomen vertauscht, entsteht eine ABAB-Schichtfolge. Diese Kristallstruktur bezeichnet man als h-BN. Bei der rhomboedrischen Kristallstruktur ist die Position der einzelnen  $B_3N_3$ -Sechseringe in benachbarten Schichten versetzt. Nach je vier Schichten ist die Position von Bor- und Stickstoffatomen wieder deckungsgleich, so dass eine ABCABC-Schichtfolge entsteht. Turbostratisches BN enthält ebenfalls Schichten, die aus  $B_3N_3$ -Sechseringen aufgebaut sind. Allerdings besteht keine Periodizität in der Anordnung der einzelnen Schichten zueinander. Es treten unregelmäßig Versetzungen und Rotationen zwischen den einzelnen Lagen auf.

Die beiden  $sp^3$ -gebundenen Modifikationen sind kubisches BN (c-BN: cubic boron nitride) und wurtzitische BN. Über die physikalischen Eigenschaften von wurtzitischem BN gibt es in der Literatur nur wenig Daten, da es nur in Form von sehr kleinen Kristalliten hergestellt werden kann, die meistens noch Anteile von c-BN und h-BN enthalten. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Prozessparametern konnte es nie beobachtet werden und wird daher nicht weiter diskutiert. C-BN kristallisiert in der Zinkblendestruktur und gehört damit zu den kubisch flächenzentrierten Gittern. Das Kristallgitter unterscheidet sich von der Diamantstruktur nur dadurch, dass die Elementarzelle mit Bor und Stickstoff zwei verschiedene Atome enthält. Da c-BN und Diamant isoelektrische Verbindungen mit



nahezu identischen Bindungslängen sind, sind auch die meisten physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoffverbindungen Graphit und Diamant gibt es keine natürlichen Vorkommen von BN. Die chemische Synthese von  $sp^2$ -hybridisiertem, graphitähnlichem Bornitrid ist bereits seit 1842 bekannt. Sie wird heute meistens mit Boroxid und Ammoniak durchgeführt [12]. Kubisches,  $sp^3$ -gebundenes BN wurde erstmals 1955 durch Wentorf mit einem Hochdruck-Hochtemperaturverfahren (HPHT: High Pressure High Temperature) hergestellt, das h-BN als Ausgangsmaterial verwendete [13].

**Tab. 4.1:** Vergleich physikalischer Eigenschaften von Graphit, h-BN, Diamant und c-BN.

	Graphit	h-BN	Diamant	c-BN
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	a: 2,46 c: 6,71	a: 2,504 c: 6,660	3,56	3,6160(3)
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]	a: 1,41 c: 3,354	a: 1,446 c: 3,33	1,544	1,57
Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]	2,27	2,27	3,52	3,4863
Härte [GPa]		$\approx 10$	100	70
Elastizitätsmodul [GPa]	a: 18,8 c: 5,24	a: 87 c: 30,4	1050	712
Wärmeleitfähigkeit [ $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ]	a: 0,1	a: 0,7 c: 0,008	2000	1300
Spezifischer Widerstand [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	a : $10^{-3}$ c: 1	a : $10^{10}$ c: $10^{12}$	$10^{13}$	$10^{16}$
Bandlücke [eV]	-0,04 Metall	4,5 indirekt	5,5 indirekt	6,4 indirekt
Dotierbarkeit			p (B), n (-)	p (Be, Mg), n (Si, S)
Oxidationsbeständigkeit [ $^{\circ}\text{C}$ ]		900	600	1000

Tabelle 4.1 zeigt einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften der für diese Arbeit wichtigen Modifikationen h-BN und c-BN mit den entsprechenden isoelektrischen Verbindungen aus Kohlenstoff.

## 4.1 Hexagonales Bornitrid

Die mechanischen Eigenschaften von h-BN sind mit denen von Graphit vergleichbar. Es ist relativ weich und kann in Pulverform als Trockenschmierstoff verwendet werden. Auf-

grund seiner hohen chemischen Stabilität und der Oxidationsbeständigkeit bis zu  $900^{\circ}\text{C}$  ist es für verschiedene Hochtemperaturanwendungen besser geeignet als die sonst gängigen Trockenschmierstoffe Graphit und Molybdändisulfid. Bringt man h-BN als dünne Schicht auf Formwerkzeuge auf, kann es als Trennmittel zum Beispiel beim Heißpressen von Brillenglasrohlingen oder optischen Linsen eingesetzt werden [14].

Die elektrischen Eigenschaften von h-BN unterscheiden sich hingegen deutlich von denen des Graphits. H-BN ist ein Isolator mit einer Bandlücke, für die in der Literatur Werte zwischen 4 eV und 5,9 eV angegeben werden. In experimentellen Untersuchungen wird meistens eine direkte Bandlücke gefunden, die zwischen 5,2 eV [15] und 5,9 eV [16] liegt. Dagegen finden neuere Bandstrukturrechnungen übereinstimmend eine indirekte Bandlücke [17, 18]. Allerdings ist die Differenz zwischen dem Wert der indirekten Bandlücke von 4,07 eV zu der geringsten Energiedifferenz für einen direkten Band-Bandübergang mit 4,2 eV relativ gering [17].

H-BN zeigt bei Untersuchungen der optischen Eigenschaften zwischen 1 eV und 5 eV eine kontinuierlich zunehmende Absorption. Hoffman et al. führen dies auf lokalisierte Zustände zurück, die durch Verunreinigungen und Defekte verursacht werden und die energetisch über die gesamte Bandlücke verteilt sind [15]. Durch diese kontinuierliche Absorption im sichtbaren Spektralbereich bekommt pyrolytisches h-BN eine weiße Farbe, die normalerweise beobachtet wird. Lediglich in [19] wird berichtet, dass transparente, klare h-BN Kristalle hergestellt werden konnten.

H-BN kann als Isolator bis zu sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden. Die Kombination von geringer Härte, guter Wärmeleitfähigkeit und des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erlaubt sehr schnelle Temperaturänderungen ohne Zerstörung des Materials durch thermische Spannungen. Deswegen wird h-BN beispielsweise zur Kapselung von Heizelementen eingesetzt, die in Vakuum und Schutzgas bei  $1800^{\circ}\text{C}$  betrieben werden können und dadurch eine sehr hohe Strahlungsleistung pro Flächeneinheit erreichen.

### 4.1.1 Optische Eigenschaften

Das mit der konventionellen Gasphasenabscheidung hergestellte h-BN wird auch pyrolytisches BN genannt. Die Kristallite wachsen mit der *c*-Achse senkrecht zur Substratebene als Vorzugsrichtung auf. Der mittlere Winkel zwischen der *c*-Achse der Kristallite und der Substratnormalen liegt meistens in der Größenordnung von  $30^{\circ}$  [21, 22]. Durch ein HPHT Verfahren kann die Fehlorientierung der Kristallite deutlich verringert werden [23]. Man spricht dann von hoch orientiertem h-BN. Da h-BN jedoch nicht in Form von makroskopischen Einkristallen hergestellt werden kann, sind die optischen Eigenschaften immer stark abhängig von der Herstellungsmethode und der dabei erzielten Kristallqualität. Insbesondere können die optischen Eigenschaften von dünnen Schichten, die unter Ionenbeschuss hergestellt wurden, stark von denen von pyrolytischem oder hoch orientiertem BN abweichen.

Im sichtbaren Spektralbereich ist h-BN negativ einachsig doppelbrechend. Die optische Achse liegt in Richtung der  $c$ -Achse der Einheitszelle. Ishii et al. geben im sichtbaren Spektralbereich für die ordentliche Brechzahl  $n_o = 1,65$  und für die außerordentliche Brechzahl  $n_e = 2,13$  an [19] an<sup>1</sup>. Die starke optische Anisotropie spiegelt das Verhältnis der Stärke der Bindungen senkrecht und parallel zur  $c$ -Achse wieder.

Im infraroten Spektralbereich untersuchten Geick et al. freistehende Plättchen aus pyrolytischem BN [21]. Die Daten aus parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse polarisierten Reflexions- und Transmissionsspektren konnten mit einem Lorentzischen Oszillatormodell mit zwei Oszillatoren je Polarisationsrichtung für die dielektrische Funktion mit Gl. (2.39) gefittet werden.

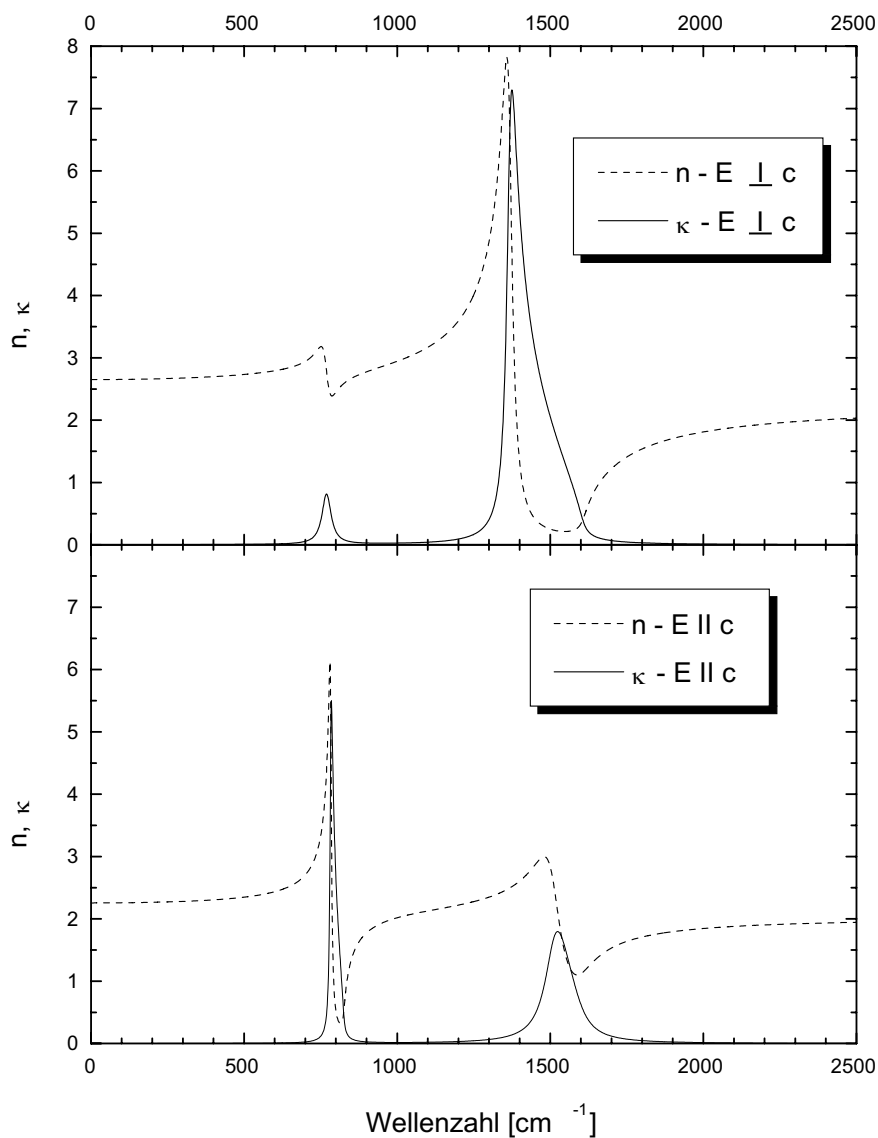
**Tab. 4.2:** Oszillatorparameter der dielektrischen Funktion von pyrolytischem BN nach Geick et al. [21].

		$\nu_{TO}$ [ $cm^{-1}$ ]	$\nu_{LO}$ [ $cm^{-1}$ ]	$S$ [ $cm^{-1}$ ]	$\gamma$ [ $cm^{-1}$ ]
$E \parallel c$	$\epsilon_\infty = 4,1$	783	828	$3,26 \cdot 10^5$	8,0
	$\epsilon_{\omega=0} = 5,09$	1510	1595	$1,04 \cdot 10^6$	80
$E \perp c$	$\epsilon_\infty = 4,95$	767	778	$1,23 \cdot 10^5$	35,0
	$\epsilon_{\omega=0} = 7,04$	1367	1610	$3,49 \cdot 10^6$	29,0

In Tabelle 4.2 sind die von Geick et al. ermittelten Oszillatorparameter aufgelistet.

Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  im mittleren IR, die mit den Oszillatorwerten aus Tabelle 4.2 nach Gl. (2.39) berechneten wurden. Je nachdem, ob die Brechzahl bei der Resonanzstelle eines Oszillators kleiner als 1 wird oder größer als 1 bleibt, wird er als starker oder schwacher Oszillator bezeichnet. Im oberen Teil von Abb. 4.1 wurde die Polarisationsrichtung senkrecht zur optischen Achse gewählt. Der Verlauf der Brechzahl zeigt einen schwachen Oszillator bei  $767 \text{ cm}^{-1}$  und einen starken Oszillator bei  $1367 \text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrische Linienform von  $\kappa$  bei  $1367 \text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für einen Lorentzischen Oszillator. Im unteren Teil von Abb. 4.1 sind die optischen Konstanten für parallel zur optischen Achse polarisiertes Licht abgebildet. Hier ist die niederenergetische Schwingung bei  $783 \text{ cm}^{-1}$  ein starker Oszillator, während die hochenergetische Schwingung bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  nur ein schwaches Resonanzverhalten zeigt. Die Autoren führen das Auftreten der schwachen Oszillatoren auf den Anteil der fehlorientierten Kristallite zurück, die den jeweiligen Polarisationsrichtungen zu einem gewissen Teil beigemischt sind. Ordin et al. [22] begründen das Auftreten eines Resonators bei

<sup>1</sup>Die Wellenlänge, bei der die Messungen durchgeführt wurden, ist in der Literaturstelle nicht explizit angegeben. Vermutlich wurde mit der Natrium-D Linie bei  $589,3 \text{ nm}$  gemessen.



**Abb. 4.1:** Verlauf der optischen Konstanten von h-BN im MIR für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur c-Achse polarisiert ist.

1510 cm<sup>-1</sup> bei Beobachtung mit parallel zur optischen Achse polarisiertem Licht ebenfalls durch die Fehlorientierung der Kristallite und dem Auftreten von Streuprozessen in den Kristalliten und zwischen den Kristalliten.

## 4.2 Kubisches Bornitrid

Kubisches Bornitrid (c-BN) ist nach Diamant das zweithärteste bekannte Material. Die Härte von einkristallinem c-BN beträgt 70 GPa. Damit zählt es zur Klasse der sogenannten superharten Materialien<sup>2</sup>. C-BN wird großtechnisch mit einem HPHT Prozess bei etwa 55 000 bar und 1600°C hergestellt [12]. Der typische Durchmesser der Kristallite beträgt 0,1–1 mm. Sie sind braun bis gelblich gefärbt und zeichnen sich durch äußerst scharfkantige Formen aus. Eingebettet in eine Matrix aus einem keramischen oder metallischen Binder werden daraus Schleifscheiben [24] oder Schneidwerkzeuge [25, 26] gefertigt. Aufgrund der außerordentlichen chemischen Stabilität und Oxidationsbeständigkeit werden diese Werkzeuge aus c-BN zur Bearbeitung von eisen- und nickelhaltigen, gehärteten Stählen eingesetzt

Die elektrischen und optischen Eigenschaften von c-BN sind ebenfalls außergewöhnlich und für verschiedene Anwendungen sehr interessant. C-BN ist ein Halbleiter mit einem Bandabstand von 6,4 eV, der sowohl p- (Be, Mg) als auch n-dotierbar (S, Si) ist. Bereits 1988 gelang es Mishima et al., mit c-BN eine im UV emittierende Leuchtdiode herzustellen [28]. Die Kombination von großem Bandabstand, Dotierbarkeit, hoher Ladungsträgerbeweglichkeit ( $500 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  [46]) und der außerordentlichen Wärmeleitfähigkeit von  $1300 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  [27], sind ideale physikalische Eigenschaften für Anwendungen im Bereich Hochfrequenzelektronik und Hochleistungselektronik. Die in [27] für Einkristalle berechnete Wärmeleitfähigkeit konnte experimentell bislang nicht bestätigt werden. Messungen an verschiedenen polykristallinen und einkristallinen Proben ergaben Werte zwischen 416 und  $742 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  [23]. Doch ein Vergleich mit den besten metallischen Wärmeleitern Kupfer und Silber, die  $372 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  bzw.  $408 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  aufweisen, zeigt dass auch die in realen Kristallen gemessenen Wärmeleitfähigkeiten außergewöhnlich hoch sind.

Eine weitere Nutzung der Materialeigenschaften von konventionellem, mit HPHT-Verfahren hergestellten c-BN wird durch die extremen Druck- und Temperaturbedingungen bei der Herstellung begrenzt. Unter diesen Bedingungen können die meisten technologisch relevanten Substrate für eine epitaktische Beschichtung nicht mehr eingesetzt werden. Andererseits lassen sich die relativ kleinen Kristallite des HPHT Verfahrens wegen ihrer extremen Härte kaum weiterverarbeiten. Deswegen wird intensiv an der Entwicklung von Gasphasenprozessen für die Dünnschichtabscheidung von c-BN gearbeitet.

Wie aktuelle Untersuchungen zeigen, ist c-BN bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck die thermodynamisch stabile Modifikation [29, 30]. Trotzdem gelingt die Synthese nur entweder unter den oben beschriebenen HPHT-Bedingungen oder durch die in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen, gleichgewichtsfernen Beschichtungsverfahren, die einen Beschuss der Schichten durch schnelle Teilchen erfordern.

---

<sup>2</sup>Härte von mindestens 40 GPa

### 4.2.1 Optische Eigenschaften

Die umfangreichste Untersuchung der optischen Eigenschaften von c-BN vom MIR über den sichtbaren bis zum angrenzenden Ultravioletten (UV) Spektralbereich wurde von Eremets et al. [6] durchgeführt. Für die verschiedenen Messungen wurden transparente, meist farblose bis schwach bräunliche c-BN Einkristalle verwendet und als freistehende Plättchen mit Dicken zwischen  $0,45 \mu\text{m}$  und  $4,35 \mu\text{m}$  präpariert. Der Bereich im MIR, in dem Absorption bei den Frequenzen der Phononenmoden auftritt, wurde mit Transmissionsmessungen, Reflexionsmessungen und Ramanspektroskopie untersucht. Die Ramanspektren zeigten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gruppen [31] scharfe Peaks bei  $1055,7 \text{ cm}^{-1}$  und  $1304,8 \text{ cm}^{-1}$ , die der TO- und der LO-Mode von c-BN im Zentrum der Brillouinzone ( $\Gamma$ -Punkt) entsprechen. In einigen Kristallen waren zusätzliche Peaks bei  $1260,9 \text{ cm}^{-1}$  und  $1276,1 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar, die die Autoren jedoch auf Verunreinigungen zurückführen. Die optischen Konstanten wurden aus Reflexions- und Transmissionsmessungen bestimmt, wobei die Eigenfrequenzen der Phononenmoden aus den Ramanspektren benutzt wurden. Die verschiedenen Spektren konnten mit einem Ein-Oszillatormodell simuliert werden.

Der Verlauf der optischen Konstanten im sichtbaren Spektralbereich wurde mit einem Sellmeier Modell beschrieben, das den Beitrag der elektronischen Übergänge auf die dielektrische Funktion  $\epsilon_{elec}$  durch Band-Band Absorption erfasst:

$$\epsilon_{elec} = 1 + \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{1 - \left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right)^2}. \quad (4.1)$$

**Tab. 4.3:** Oszillatorparameter der dielektrischen Funktion von c-BN nach Eremets et al. [6] und Gielisse et al. [32]

Eremets et al. $\nu_{TO} = 1055,7 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_{\infty} = 4,46$ $\nu_{LO} = 1304,8 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_{\omega=0} = 6,8$ $S = 2,61 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$E_0 = 13 \text{ eV}$ $\gamma = 40,3 \text{ cm}^{-1}$
Gielisse et al. $\nu_{TO} = 1065 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_{\infty} = 4,5$ $\nu_{LO} = 1340 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_{\omega=0} = 7,1$ $S = 2,95 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$\gamma = 40,5 \text{ cm}^{-1}$

In Tabelle 4.3 sind die Parameter für die dielektrische Funktion von c-BN zusammengefasst. Damit kann mithilfe der Gleichungen (4.1) und (2.35) die dielektrische Funktion von c-BN vom MIR bis in den UV-Spektralbereich berechnet werden. Als Vergleich sind die Ergebnisse einer Untersuchung von Gielisse et al. [32] beigelegt, bei der ausschließlich IR Reflexionsmessungen bei fast senkrechtem Einfallswinkel zur Bestimmung der Oszillatorparameter verwendet wurden. Da die Spektren jedoch recht breite Strukturen zeigen, ist die Empfindlichkeit für die Bestimmung der Oszillatorparameter grundsätzlich

geringer verglichen mit der Vorgehensweise von Eremets et al.. Andererseits wurden die Untersuchungen an verschiedenen Proben durchgeführt, die höchst wahrscheinlich nicht unter identischen Bedingungen hergestellt wurden. Daher könnten die leicht voneinander abweichenden Ergebnisse, obwohl beide Autorengruppen ihre Proben als Einkristalle bezeichnen, teilweise durch Unterschiede im verwendeten Material verursacht werden<sup>3</sup>.

### 4.2.2 Verschiebung der Eigenfrequenz der Gitterschwingungen durch den Einfluss mechanischer Spannungen

Wird ein Festkörper allseitigen mechanischen Spannungen ausgesetzt, so reagiert er darauf mit einer Verringerung der Bindungslängen und folglich einer Volumenabnahme. Im Modell des harmonischen Oszillators einer linearen Kette von Massenpunkten, die mit Federn verbunden sind, wird durch eine Verkürzung der Bindungslängen zunächst keine Änderung der Resonanzfrequenz erwartet. Die rücktreibende Kraft ist proportional zur Auslenkung aus der Ruhelage und unabhängig von der Federvorspannung. Eine Änderung der Resonanzfrequenz wird im Festkörper durch nichtharmonische Anteile des Gitterpotentials verursacht, die bei einer Volumenabnahme durch Kompression zu einem steileren Verlauf des Potentials um die Ruhelage der Ladungsträger führen. Bei einer Erhöhung des Drucks wird daher eine Erhöhung der Resonanzfrequenz erwartet.

Die Ramanspektroskopie von Kristallen in Hochdruckzellen bietet einen experimentellen Zugang zur Bestimmung der Verschiebung der Resonanzfrequenz der Gitterschwingungen. Damit kann aus einer relativ einfachen, makroskopischen Messung Information über die mikroskopischen Verhältnisse der Potentiale der Atome im Festkörper erhalten werden. Für kubische Kristalle konnte gezeigt werden, dass die Frequenzverschiebung linear mit dem hydrostatischen Druck ansteigt [33].

Abb. 4.2 zeigt eine Messung der Frequenzverschiebung von Ramanlinien, aufgetragen über dem hydrostatischen Druck, die an c-BN Einkristallen aus einem HPHT-Verfahren durchgeführt wurde [34]. Die c-BN Kristallite wurden in einer speziellen Hochdruckzelle<sup>4</sup> mit Ramanspektroskopie in Rückwärtsstreuung bei Anregung mit einem Argonionenlaser bei 514,5 nm beobachtet. Sowohl die Frequenzverschiebung der TO-Mode als auch die der LO-Mode zeigt im untersuchten Druckbereich einen linearen Verlauf. Als Ergebnis eines linearen Fits erhält man die Beziehungen

$$\nu_{TO} = (1054,7 \pm 0,6) \text{ cm}^{-1} + (3,39 \pm 0,08) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \cdot p \quad (4.2)$$

$$\nu_{LO} = (1305,5 \pm 1) \text{ cm}^{-1} + (3,45 \pm 0,07) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \cdot p. \quad (4.3)$$

Diese experimentellen Daten für die Frequenzverschiebung bei hydrostatischem Druck stimmen sehr gut mit Ergebnissen überein, die mit sogenannten *ab initio total energy*

<sup>3</sup>Beide Autorengruppen beschreiben ihre Proben als farblos bis gelblich-bräunlich aussehend. Daher kann vermutet werden, dass in den verwendeten Proben zumindest eine unterschiedliche Defektkonzentration vorlag, die die Ergebnisse grundsätzlich beeinflussen könnte.

<sup>4</sup>Diamond Anvil Cell

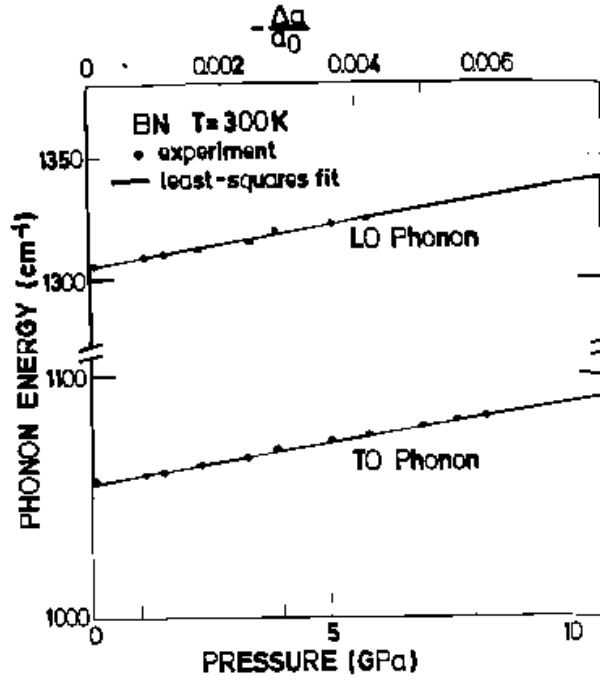


Abb. 4.2: Frequenzabhängigkeit der Phononenmoden vom hydrostatischen Druck in c-BN

Berechnungen erhalten wurden. Bei diesen theoretischen Arbeiten wird die Kristallstruktur von c-BN mit bestimmten Ansätzen für die Atomorbitale bei Minimierung der freien Energie untersucht. C-BN ist für derartige Berechnungen in besonderer Weise geeignet, da es aufgrund der hohen Gittersymmetrie und der geringen Anzahl an Atomorbitalen das einfachste Modellsystem aus der Familie der Zinkblende Kristalle darstellt. Damit kann z.B. die Bindungsenergie, die Gitterkonstante, die elastischen Eigenschaften, die Resonanzfrequenz der Phononen und die Frequenzverschiebung der Phononenenschwingungen bei einer vorgegebenen elastischen Verzerrung des Kristallgitters berechnet werden [35, 36, 37].

Eine isotrope, elastische Verzerrung des Kristallgitters von c-BN um  $\epsilon_h = 1\%$  führt nach den Berechnungen von Fahy [35, 36] zu einer Frequenzverschiebung der TO Mode um  $36 \text{ cm}^{-1}$ . Da kubische Kristalle auf eine Erhöhung des hydrostatischen Drucks um  $\Delta p$  mit einer gestaltstreuen Verringerung des Volumens  $\Delta V$  reagieren [38], kann die elastische Verzerrung des Kristallgitters dazu benutzt werden, mithilfe von

$$\Delta p = -K \frac{\Delta V}{V} = -K \cdot (1 - 0,99^3) \quad (4.4)$$

die Druckdifferenz  $\Delta p$  zu berechnen, wobei die Konstante  $K$  den Kompressionsmodul darstellt. Bei Verwendung des experimentellen Werts von  $K = 369 \text{ GPa}$  aus [41] folgt bei einer Verzerrung von  $\epsilon_h = 1\%$  eine Druckdifferenz  $\Delta p = 10,96 \text{ GPa}$  und schließlich



eine Frequenzverschiebung von  $-3,28 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa. Vergleicht man diesen Wert mit dem experimentellen Wert von Sanjurjo et al. [34], zeigt sich unter Berücksichtigung der Fehlerangaben in Gl. (4.2) und der Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung von  $K$  eine hervorragende Übereinstimmung, die die Zuverlässigkeit und den hohen Standard von *ab initio* Berechnungen bei c-BN widerspiegelt.

Die biaxialen Spannungszustände von einigen GPa, die in dünnen, nanokristallinen c-BN Schichten beobachtet werden, können an makroskopischen c-BN Einkristallen experimentell nicht untersucht werden. Eine theoretische Bestimmung der Frequenzverschiebung der Phononenmoden bei c-BN Einkristallen mit biaxialen Spannungen ist aber mithilfe von *ab initio* Berechnungen möglich und kann zur Vorhersage der Frequenzverschiebung in c-BN Schichten verwendet werden.

Für die Beschreibung von biaxialen Spannungszuständen muss zunächst eine einachsige, elastische Verzerrung mit

$$\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\epsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\epsilon}{3} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

in zwei Teile zerlegt werden. Der erste Teil beschreibt eine gestalttreue Volumenveränderung mit  $\text{Spur}(\boldsymbol{\epsilon}_{iso}) \neq 1$  und der zweite eine spurtreue Gestaltsänderung mit  $\text{Spur}(\boldsymbol{\epsilon}_{aniso}) = 1$ . Dem Schema aus Gl. (4.5) folgend werden auch biaxiale, elastische Verzerrungen in einen gestalttreuen und einen volumentreuen Anteil zerlegt.

Der Einfluss einer spurlosen, elastischen Verzerrung um 1% entlang der [111] und [001]-Kristallrichtungen auf die Frequenzverschiebung der Phononenmoden wurde von verschiedenen Autoren [35, 36, 37] für c-BN Einkristalle untersucht. Als Ergebnis gibt Fahy [36]

$$\Delta\nu_{\parallel}^{[001]} = -5 \text{ cm}^{-1} \quad (4.6)$$

$$\Delta\nu_{\parallel}^{[111]} = -26 \text{ cm}^{-1} \quad (4.7)$$

für eine spurtreue, elastische Verzerrung von  $2\epsilon/3 = 1\%$  entlang der [001] bzw. der [111]-Richtung an, für Phononenmoden, deren Polarisationsrichtung parallel zur elastischen Verzerrung liegt. Für Phononenmoden, die senkrecht zur elastischen Verzerrung polarisiert sind, gilt

$$\Delta\nu_{\perp} = -\frac{1}{2}\Delta\nu_{\parallel} \quad (4.8)$$

für alle Kristallrichtungen [39].

Die Gleichungen (4.5)–(4.8) können nun zur Berechnung der Frequenzverschiebung bei biaxialen Spannungszuständen in c-BN Einkristallen benutzt werden. Da die c-BN Schichten, die Gegenstand dieser Arbeit sind, aus Kristalliten mit typischen Durchmessern von etwa 10 nm und statistischer Verteilung der Lage der Kristallachsen bestehen, müssen sie bezüglich ihrer elastischen Eigenschaften als isotrop betrachtet werden. Fahy berücksichtigte dies und führte eine Mittelung der Frequenzverschiebung entlang der verschiedenen

Kristallachsen durch. Er erhielt  $-17,6 \text{ cm}^{-1}$  bei einer spurlosen Verzerrung von 1% für Phononen, die parallel zu dieser Verzerrungsrichtung liegen und  $+8,8 \text{ cm}^{-1}$  für Phononenmoden senkrecht dazu [40]. Daraus folgt für die Frequenzverschiebung in biaxial verspannten c-BN Schichten mit statistischer Orientierung der Kristallite  $-29 \text{ cm}^{-1}$  für Phononen, die in der Schichtebene polarisiert sind, und  $-7 \text{ cm}^{-1}$  für Phononen, die senkrecht zur Schichtebene polarisiert sind, wenn die Verzerrung in der Schichtebene 1% beträgt und die Spannung auf der freien Oberfläche verschwindet. Für einen ebenen Spannungszustand mit  $\sigma_{zz} = 0$  folgt

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{E}{1 - \nu} \epsilon_{xx} = \frac{E}{1 - \nu} \epsilon_{yy} , \quad (4.9)$$

wobei  $E$  der Elastizitätsmodul und  $\nu$  die Poissonzahl sind. Werden die Literaturwerte von  $E = 850 \text{ GPa}$  [42, 43] und  $\nu = 0,121$  [43] für einkristallines c-BN in Gl. (4.9) eingesetzt, folgt eine Schichtspannung von  $\sigma = 7,47 \text{ GPa}$  und damit eine Frequenzverschiebung von  $\Delta\nu_{\parallel} = 3,88 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa für Phononen, die parallel zur Schichtebene polarisiert sind, und  $\Delta\nu_{\perp} = 0,937 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa für Phononen senkrecht dazu. Anstelle von Gl. (4.2), die die Frequenzverschiebung bei hydrostatischem Druck beschreibt, gilt dann

$$\nu_{TO_{\parallel}} = 1054,7 \text{ cm}^{-1} - 3,88 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \cdot \sigma \quad (4.10)$$

$$\nu_{TO_{\perp}} = 1054,7 \text{ cm}^{-1} - 0,937 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \cdot \sigma \quad (4.11)$$

für die Frequenz von c-BN TO-Moden, die parallel und senkrecht zur Schichtebene polarisiert sind. Da kompressive Schichtspannungen aufgrund einer Konvention ein negatives Vorzeichen besitzen, verursacht eine Erhöhung der Spannungen eine Verschiebung der Frequenz der Phononenmoden zu höheren Werten.

Werden allerdings in Gl. (4.9) elastische Konstanten eingesetzt, wie sie an dünnen Schichten gemessen werden, erhält man mit  $E = 500 \text{ GPa}$  [44] und  $\nu = 0,23$  [45] bei einer Verzerrung von 1% in der Schichtebene eine Spannung von nur  $3,85 \text{ GPa}$ . Anstelle der Gleichungen (4.10) und (4.11) folgt daraus

$$\Delta\nu_{TO_{\parallel}} = -7,53 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \cdot \sigma \quad (4.12)$$

$$\Delta\nu_{TO_{\perp}} = -1,82 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \cdot \sigma . \quad (4.13)$$

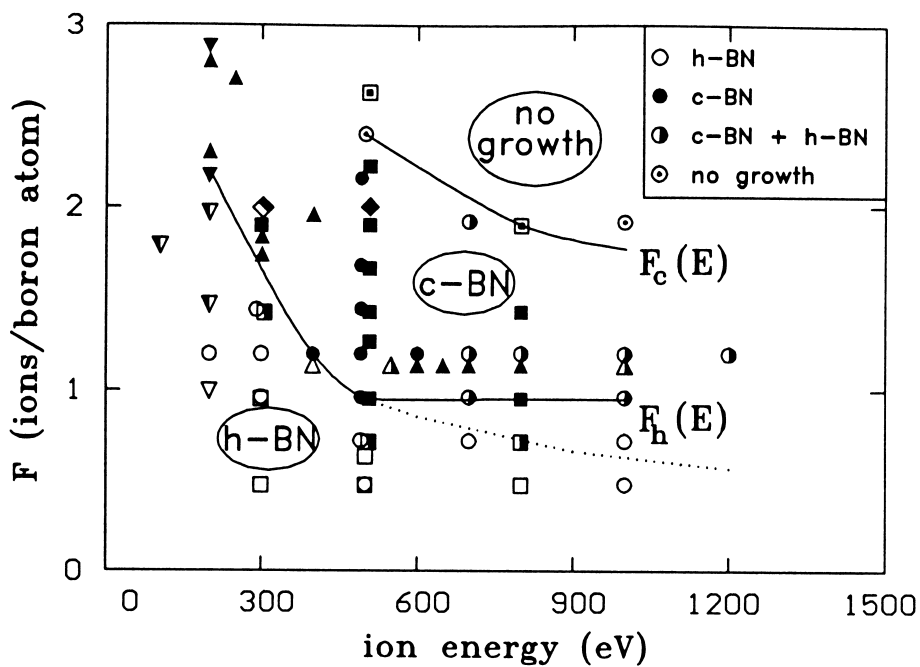
Die Argumentation, die zu den Werten in den Gleichungen (4.12) und (4.13) führt, ist allerdings nicht vollständig konsistent, da bis auf den letzten Schritt Daten von einkristallinem c-BN verwendet wurden und erst bei der Umrechnung der elastischen Verzerrung in mechanische Spannungen Werte von c-BN Schichten mit deutlich davon abweichenden physikalischen Eigenschaften verwendet wurden. Eine Bestimmung der Genauigkeit der Gleichungen (4.12) und (4.13) ist daher quantitativ nicht möglich. Der tatsächliche Wert der Frequenzverschiebung bei biaxial verspannten, nanokristallinen c-BN Schichten wird auf jeden Fall zwischen den Werten von einkristallinem c-BN aus Gl. (4.10) und (4.11) und den Werten aus Gl. (4.12) und (4.13) liegen, die bei Verwendung der elastischen Konstanten von c-BN Schichten berechnet wurden.

Da die Eigenfrequenzen der Gitterschwingungen in c-BN Schichten im spannungsfreien Zustand von denen in einkristallinem c-BN durchaus abweichen können, wird in den

Gleichungen (4.12) und (4.13) lediglich die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{TO_{\parallel}}$  bzw.  $\Delta\nu_{TO_{\perp}}$  gegenüber einem spannungsfreien Zustand angeben.

### 4.2.3 Physikalische Bedingungen für die Abscheidung dünner c-BN Schichten

Alle Verfahren, mit denen derzeit die Dünnschichtabscheidung von c-BN gelingt, benötigen sowohl für die Nukleation von c-BN als auch für die darauffolgende Wachstumsphase den Energie- und Impulseintrag von schnellen Teilchen. Je nach Herstellungsprozess wird dabei eine Mindestenergie für die Nukleation von c-BN angegeben, die im Bereich von 50-200 eV liegt. Der genaue Wert dieser Energieschwelle ist neben der Substrattemperatur vor allem vom Verhältnis der Ionenflussrate zu der Flussrate an schichtbildenden Teilchen auf das Substrat abhängig.



**Abb. 4.3:** Wachstumsbereiche von c-BN und h-BN in Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Verhältnis von Ionenflussrate zur Borflussrate

In Abb. 4.3 sind die experimentell bestimmten c-BN und h-BN Wachstumsbereiche verschiedener Arbeitsgruppen zusammengefasst [47]. Die offenen Symbole kennzeichnen h-BN Wachstum und die ausgefüllten c-BN Wachstum. Ist das Verhältnis von Ionenflussrate zur Flussrate an schichtbildenden Teilchen unterhalb einer bestimmten Schwelle, wächst h-BN. Die Höhe dieser Schwelle wird mit steigender Ionenenergie zu kleineren Werten verschoben. Die obere Grenze für die Ionenenergie bildet die Resputtergrenze, die abhängig

von den Prozessbedingungen bei etwa 600–1500 eV liegt. In diesem Bereich wird die Rate der durch den Ionenbeschuss aus der Oberfläche herausgeschlagenen Teilchen größer als die Auftreffrate der schichtbildenden Teilchen.

Beim Wachstum von c-BN Schichten wird an der Grenzfläche zum Substrat zunächst eine dünne Schicht aus turbostratischem bzw. hexagonalem Bornitrid beobachtet. Da h-BN relativ weich ist, wird diese Nukleationsschicht im Allgemeinen als Schwachpunkt im Schicht-Substrat Gefüge betrachtet. Die minimale Dicke dieser Nukleationsschicht liegt bei etwa 5–50 nm. Bei den üblicherweise verwendeten Silizium- und Metallsubstraten scheint dies eine Bedingung für die Nukleation von c-BN zu sein. Allerdings zeigen neuere Untersuchungen von Feldermann et al. Bereiche in HRTEM Aufnahmen von c-BN Schichten auf Galliumnitrid Substraten, in denen c-BN ohne h-BN Zwischenschicht an das Substrat grenzt [48]. Möglicherweise ist die h-BN Nukleationsschicht bei Substraten nicht notwendig, deren Ionizität stark genug ist, dass durch den Ionenbeschuss keine Amorphisierung der Kristallstruktur auftreten kann.

Nach der Nukleation von c-BN kann der Energieeintrag der Ionen etwas reduziert werden, ohne dass wieder das Wachstum von h-BN einsetzt. Der Ionenbeschuss der BN Schichten beim Wachstum führt zwar einerseits zu der erwünschten Verdichtung der Schichten, die als Voraussetzung für das Wachstum der kubischen Phase betrachtet wird, andererseits aber auch zu den für die ionenstrahlgestützte Dünnschichtabscheidung charakteristischen hohen Eigenspannungen [49, 50], die bei c-BN Schichten üblicherweise bei 5–15 GPa liegen [51]. Bei Erreichen einer kritischen Schichtdicke führen die an der Substrat-Schicht Grenzfläche resultierenden Nettoscherkräfte zum Abplatzen der Schichten. Die maximal erreichbare Schichtdicke wird durch das Produkt aus Schichtspannungen und Schichtdicke sowie durch die Haftfestigkeit der Schichten am Substrat begrenzt. Für die Herstellung von dicken c-BN Schichten ist daher eine Reduzierung der Eigenspannungen und eine Verbesserung der Haftung erforderlich.

Als Anwendungsgebiet für c-BN Schichten kommt derzeit vor allem der Einsatz als Verschleißschutzschichten zur Erhöhung der Standzeit von Werkzeugen in Frage. Dazu ist eine Beschichtung von dreidimensionalen, scharfkantigen Flächen an Schneidwerkzeugen wie Wendeschneidplatten, Bohrern oder Fräsern mit c-BN Schichten notwendig, die eine Schichtdicke von mindestens 1–2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Diese Schichtdicke wurde von einigen Gruppen bereits erreicht [52, 53, 54, 55], allerdings ausschließlich auf ebenen, epipolierten Siliziumsubstraten. Die Beschichtung von metallischen Substraten mit einer c-BN Schicht über 1  $\mu\text{m}$  konnte bisher meiner Kenntnis nach noch nicht gezeigt werden.

#### 4.2.4 Verfahren zur Abscheidung dünner c-BN Schichten

Wie bei der Abscheidung von dünnen Schichten allgemein üblich werden die Verfahren in physikalische Gasphasenabscheidung (PVD: Physical Vapor Deposition) und chemische Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapor Deposition) unterteilt. Entscheidend dafür ist der Aggregatzustand der Ausgangssubstanzen. Ein ausführlicher Überblick über die verschiedenen Verfahren zur Abscheidung von BN Schichten ist in [47] dargestellt. In der

folgenden Charakterisierung der physikalischen Bedingungen werden typische Werte für die c-BN Abscheidung angegeben.

Im Falle der PVD-Verfahren werden Bor, BN oder Borcarbid (chemisch:  $B_4C$ ) als feste Materialien und Stickstoff und Argon als Prozessgase eingesetzt. Zur Überführung der festen Bestandteile in die Gasphase eignen sich Elektronenstrahlverdampfen [56], Ionenzerstäuben (Sputtern) [57], gepulste Laserablation [58] und der hier verwendete Hohlkathodenbogenverdampfer [59].

Die PVD-Verfahren arbeiten überwiegend bei einem gaskinetischen Druck  $p \leq 1$  Pa, Ionenergien im Bereich 100–900 eV und Substrattemperaturen von 300–700°C. Der Temperaturbereich, für den gezeigt werden konnte, dass die Abscheidung von c-BN Schichten prinzipiell möglich ist, ist allerdings wesentlich größer. Litvinov et al. konnten bei einer Substrattemperatur von 1000°C c-BN Schichten mit bis zu 2  $\mu\text{m}$  [46] Schichtdicke herstellen und Hofsäß et al. gelang es, nach erfolgter Nukleation das Wachstum von c-BN Schichten bei Raumtemperatur nachzuweisen [60]. Die Temperatur scheint kein notwendiger Parameter für das Wachstum von c-BN Schichten zu sein. Trotzdem wird ihr im Allgemeinen eine große Bedeutung in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der Schichten zugeschrieben.

Bei CVD-Verfahren kommen neben Argon, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak ( $NH_3$ ) auch äußerst toxische und explosive Gase wie Diboran ( $B_2H_6$ ), Borazin ( $B_3N_3H_6$ ) und Bortrifluorid ( $BF_3$ ) zum Einsatz. Die in den letzten Jahren verfolgten Ansätze zur Abscheidung von c-BN Schichten mit CVD Prozessen zielten darauf ab, die Bedingungen der äußerst erfolgreichen CVD Diamantsynthese auf das c-BN Wachstum zu übertragen. Doch während Diamantschichten heute mit Durchmesser von bis zu 150 mm und Dicken von bis zu 2 mm ohne Ionenbeschuss abgeschieden werden können [61], gelingt die Synthese von c-BN mit CVD-Verfahren nur bei simultanem Ionenbeschuss. Die physikalischen Parameter bei CVD-Beschichtungen unterscheiden sich meistens nur wenig von denen der PVD-Verfahren. Der Druck liegt üblicherweise unterhalb von 2 Pa und die Substrattemperaturen variieren zwischen 300°C und 900°C. Die Ionenenergie ist tendenziell etwas niedriger als bei PVD-Verfahren. Trotzdem zeigen c-BN Schichten aus CVD-Verfahren vergleichbar hohe Eigenspannungen wie die mit PVD Verfahren hergestellten. Der maximale c-BN Gehalt der CVD Schichten liegt meist bei 50–70% und ist damit etwas niedriger verglichen mit den Ergebnissen von PVD Schichten. Allerdings gelang vor kurzem Matsumoto et al. die Abscheidung von bis zu 20  $\mu\text{m}$  dicken c-BN Schichten mit einem CVD-Verfahren bei einem Druck von 5000 Pa [53, 62]. Ob mit diesem Verfahren ein Durchbruch bei der Dünnschichtabscheidung von c-BN Schichten gelang, der großtechnisch umgesetzt werden kann, muss noch gezeigt werden. Auf jeden Fall beweisen die Ergebnisse, dass die Abscheidung von dicken c-BN Schichten bei geeigneten physikalischen und chemischen Bedingungen prinzipiell möglich ist.

# Kapitel 5

## Experimenteller Aufbau

In Abb. 5.1 ist der experimentelle Aufbau dargestellt, der in der vorliegenden Arbeit für die Abscheidung von BN Schichten verwendet wurde. Die Beschichtungskammer besteht aus einem doppelwandigen, wassergekühlten, zylindrischen Hochvakuumkessel mit 330 mm Durchmesser und 374 mm Höhe. Am Boden befindet sich der Hohlkatodenbogenverdampfer und der Ansaugstutzen des Pumpstands. Der Kessel wird mit einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums gepumpt. Zwischen den beiden Pumpen ist ein Molekularsieb angebracht, um eine Diffusion von Öldämpfen der Drehschieberpumpe in den Kessel zu verhindern. Der erreichbare Restgasdruck beträgt  $3 \cdot 10^{-4}$  Pa.

Zusätzlich wurde ein differentiell gepumptes Massenspektrometer (Typ Quadrex der Firma Inficon) angeschlossen. Damit ist es möglich, die Gaszusammensetzung unter Beschichtungsbedingungen zu messen.

Am Kesseldeckel ist an drei Feingewindeschrauben der Substrathalter befestigt, wodurch eine Justierung der Substratebene ermöglicht wird. Die beiden seitlich am Kessel angebrachten Arme ermöglichen den optischen Zugang für die in situ IR Reflexionsspektroskopie (IRRS) über Kaliumbromidfenster. Die Länge der Arme beträgt 200 mm, und ihr Innendurchmesser ist 50 mm. In dieser Anordnung liegen die IR Fenster im Schatten des direkten Teilchenstroms der verdampfenden Borteilchen. Da der Haftkoeffizient für die Borteilchen an den Kesselwänden annähernd eins ist, wird gewährleistet, dass die Beschichtungsrate der Fenster während einer Beschichtung vernachlässigbar klein bleibt, sodass die in situ Reflexionsspektren nicht beeinflusst werden.

### 5.1 Der Hohlkatodenbogenverdampfer

Der hier eingesetzte Hohlkatodenbogenverdampfer gehört zu den Bogenentladungen mit Glühkatode im Niederdruckbereich. Die Hohlkatode besteht aus einem Röhrchen eines Materials mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit und hohem Schmelzpunkt. Zur Zündung

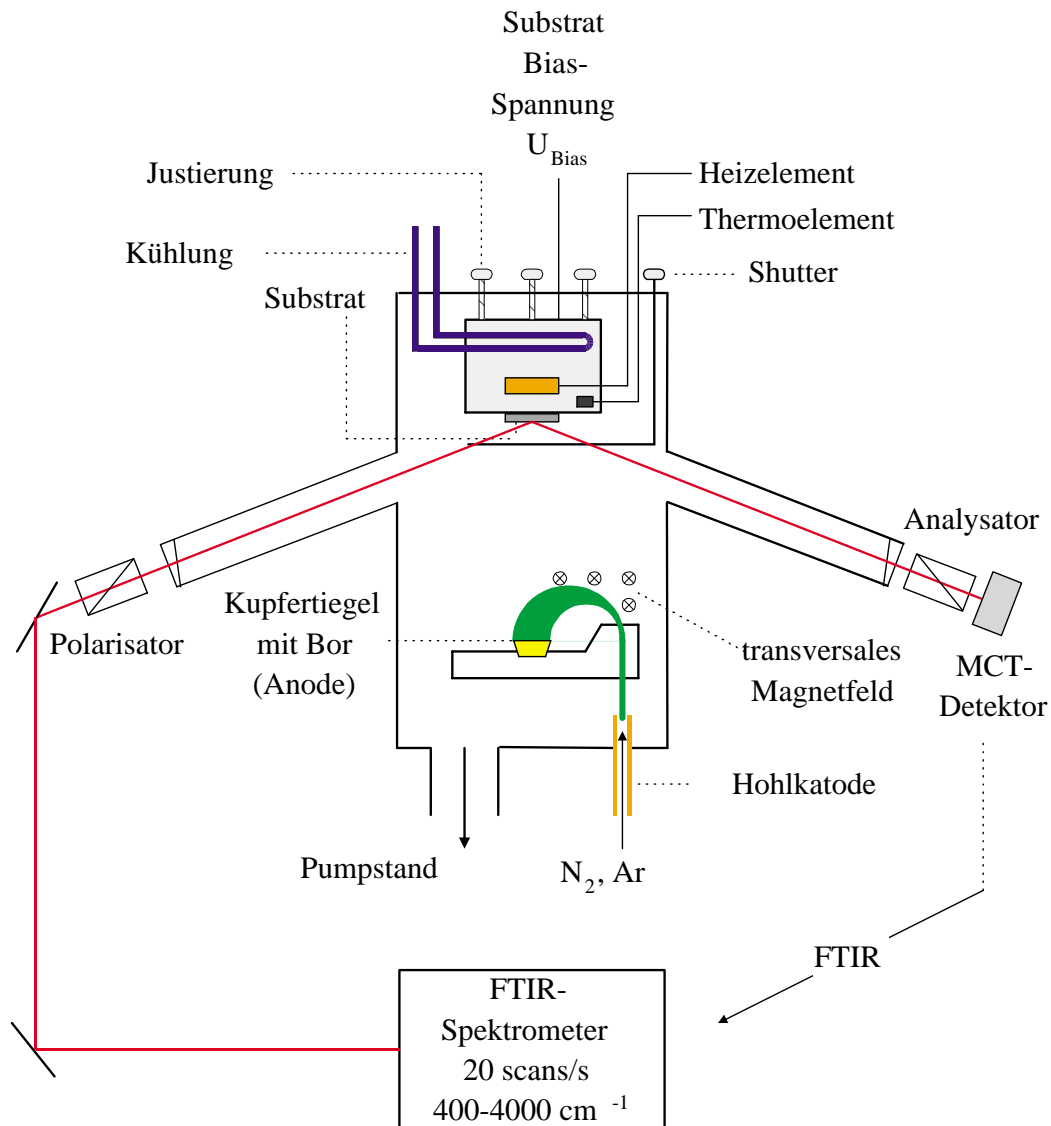


Abb. 5.1: Beschichtungskammer

der Bogenentladung wird ein Strom von etwa 100 A durch eine Wolframwendel geschickt, die die Hohlkatode umgibt. Dadurch wird die Hohlkatode erhitzt, bis sie die zur Zündung der Bogenentladung erforderliche Temperatur von etwa 2000°C erreicht hat. Nach der Zündung kann der Heizstrom abgeschaltet werden. Die Energie der auftreffenden Ionen reicht jetzt aus, um die Katode auf der erforderlichen Betriebstemperatur zu halten.

Die Stromdichte für die thermische Emission von Elektronen aus Metallen  $j_e$  ist in erster Näherung durch die Richardson-Gleichung

$$j_e(T) = AT^2 e^{-\frac{e\Phi_0}{k_B T}} \quad (5.1)$$

gegeben. Dabei ist  $e\Phi_0$  die Elektronenaustrittsarbeit,  $A$  eine weitere für das Katodenmaterial spezifische Konstante und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Wie Gl. (5.1) zeigt, sind für hohe Stromdichten Materialien mit geringer Elektronenaustrittsarbeit und hohem Schmelzpunkt günstig.

Im vorliegenden Experiment wird ein 70 mm langes Röhrchen aus Tantal mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Wandstärke von 3 mm als Hohlkatode verwendet. Die Elektronenaustrittsarbeit von Tantal ist mit 4,12 eV relativ niedrig und der Schmelzpunkt mit 2996°C sehr hoch [63]. Die verwendeten Tantalkatoden zeichnen sich durch problemloses Handling und hohe Standzeiten aus.

Das Gas strömt durch die Hohlkatode in den Kessel. An der Innenfläche der Hohlkatode werden Elektronen thermisch emittiert und durch das elektrische Feld beschleunigt. Überschreitet ihre kinetische Energie die Ionisierungsenergie des durchströmenden Gases, können sie durch Stoßionisation weitere Ladungsträger erzeugen. Aufgrund der höheren Beweglichkeit, können die Elektronen diesen Bereich sehr schnell verlassen. Die langsameren, trägen Ionen bleiben zurück und bilden eine positive Raumladungszone. Dieser Bereich bildet den sogenannten Katodenfall. Daran schließt die positive Säule der Entladung an, in der die Dichte der positiven und der negativen Ladungsträger gleich ist.

Damit der Hohlkatodeneffekt eintritt, muss die positive Säule teilweise in die Hohlkatode eindringen. Ein aus der Katodenwand emittiertes Elektron, wird im Katodenfall zur Mitte der Hohlkatode beschleunigt. Erfährt es keine inelastischen Stöße, kann es mehrmals im Potentialtopf der Hohlkatode hin- und herreflektiert werden. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für ionisierende Stöße.

Ionen, die in den Einflussbereich der hohen Feldstärken des Katodenfalls gelangen, werden auf die Katode beschleunigt. Beim Aufprall auf die Katode wird ihre Energie in Wärme umgewandelt. Nach Gl. (5.1) ist die thermische Emission von Elektronen stark temperaturabhängig. Da eine höhere Elektronenemissionsstromdichte eine höhere Ionendichte erzeugt, die wiederum zu einer höheren Ionenstromdichte zur Katodenwand führt und sie verstärkt aufheizt, bildet sich in der Katode eine sogenannte aktive Zone aus. Sie ist etwa 5–20 mm lang und erfüllt die Bedingung  $p \cdot r_i \approx 100 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$  [64], wobei  $r_i$  den Innenradius der Hohlkatode bezeichnet.

Der Teil der Elektronen, der keine ionisierenden Stöße in der Hohlkatode erfahren hat, bildet nach Verlassen der Hohlkatode einen gerichteten Elektronenstrahl mit einem stark ausgeprägten Maximum der Energieverteilung. Die mittlere kinetische Energie dieser Strahlelektronen ist abhängig von den experimentellen Bedingungen und liegt im Bereich zwischen 10 und 30 eV. Die restlichen Elektronen können als freies Elektronengas mit nahezu Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung betrachtet werden [59]. Ihre mittlere kinetische Energie liegt bei 1–5 eV.

Für die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{e \rightarrow a}$  für Stöße zwischen Elektronen und Gasteilchen gilt

$$\lambda_{e \rightarrow a} = \frac{1}{n_a Q_{e \rightarrow a}} = \frac{k_B T}{p Q_{e \rightarrow a}} \quad (5.2)$$



[65]. Dabei ist  $n_a$  die Dichte der Gasteilchen  $a$ ,  $Q_{e \rightarrow a}$  der Stoßquerschnitt für ein Elektron auf ein Teilchen  $a$  und  $p$  der Gasdruck. Für eine einfache Abschätzung kann für  $Q_{e \rightarrow a}$  der gaskinetische Querschnitt  $\pi r_a^2$  verwendet werden, wobei  $r_a$  der Atomradius des Teilchen  $a$  ist. Im Fall von Argon erhält man mit  $r_{Ar} = 0,980 \text{ \AA}$  bei einem Druck von  $0,6 \text{ Pa}$  und einer Gastemperatur von  $400^\circ\text{C}$ , die unter Beschichtungsbedingungen im Experiment ungefähr vorliegt, eine mittlere freie Weglänge  $\lambda_{e \rightarrow Ar} \approx 0,51 \text{ m}$ . Da die Strahlelektronen auf ihrem Weg von der Katode zur Anode nur etwa  $0,15 \text{ m}$  im Kessel zurücklegen, treffen sie größtenteils ungestreut auf die Anode. Die Energie, die sie bei ihrem Aufprall dort deponieren, entspricht nahezu der gesamten Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode.

Wie Abb. 5.1 zeigt, ist die Anode horizontal versetzt zur Katode angebracht. Um die Elektronen auf einer Halbkreisbahn auf die Anode zu führen, wird ein transversales Magnetfeld erzeugt. Die Anode besteht aus einem Kupfertiegel, der in eine wassergekühlte Halterung eingeschraubt wird. In den Tiegel wird kristallines Bor gefüllt. Bei Raumtemperatur ist Bor nur schlecht elektrisch leitfähig, so dass der Strom zunächst überwiegend über den Rand des Kupfertiegels abfließt. Trotzdem treffen genügend energiereiche Elektronen auf das Bor, so dass es sich langsam erhitzt. Ab etwa  $700^\circ\text{C}$  steigt die elektrische Leitfähigkeit des Bors. Damit wächst der Anteil der Elektronen, die auf das Bor in der Mitte des Tiegels treffen. Die Heizung wird effektiver und durch zusätzlich auftretende, ohmsche Verluste im Bor verstärkt. Bei  $2450^\circ\text{C}$  wird das Bor an der Oberfläche flüssig. Die Verdampfungsrate der Borschmelze ist gleichmäßig und kann über die Stromstärke der Bogenentladung gesteuert werden.

Die positive Säule der Hohlkatodenbogenentladung füllt den gesamten Kessel und bildet ein quasineutrales Plasma mit relativ hohem Ionisierungsgrad. Sondenmessungen in der Nähe der Substratposition ergaben für ein reines Argonplasma bei den für Beschichtungen typischen Parametern der Bogenentladung eine Elektronendichte von  $(1 - 3) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  und eine mittlere kinetische Energie von  $3,9 - 4,4 \text{ eV}$ . Es zeigte sich, dass die Elektronendichte sehr empfindlich von der Stärke des transversalen Magnetfelds abhängig ist, mit dem die Strahlelektronen auf den Tiegel gelenkt werden. Da Elektronendichte und Ionendichte gleich groß sind, kann über die Stärke des Magnetfelds die Ionendichte am Substrat und damit auch die Ionenstromdichte zum Substrat verändert werden.

Charakteristische Werte der Hohlkatodenbogenentladung in der hier verwendeten Anordnung bei Beschichtungsbedingungen sind ein Strom von  $80 \text{ A}$  bei einer Spannung von  $36 \text{ V}$  und ein Gasfluss von insgesamt  $77,5 \text{ sccm}^1$  durch die Katode ( $60 \text{ sccm}$  Argon +  $17,5 \text{ sccm}$  Stickstoff). Daraus resultiert bei einer Saugleistung der Pumpe von  $215 \text{ l/s}$  ein Beschichtungsdruck von  $0,6 \text{ Pa}$ .

---

<sup>1</sup>sccm: Standard Kubikzentimeter pro Minute; Gasmenge, die ein Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  bei Standardbedingungen ( $10^5 \text{ Pa}$  und  $20^\circ\text{C}$ ) einnimmt, pro Minute.

## 5.2 Der Substrathalter

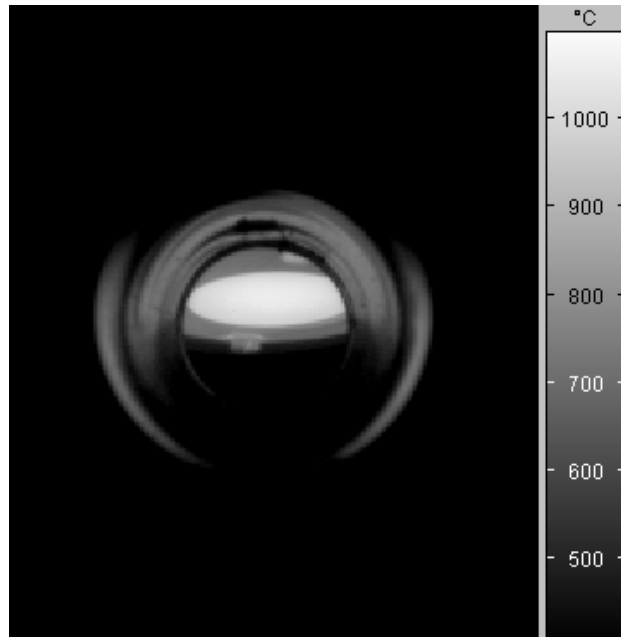
Der Substrathalter ist an drei Feingewindeschrauben am Kesseldeckel aufgehängt. Die Schrauben erlauben bei gleichmäßiger Verstellung aller drei Schrauben eine Variation der Substratposition in der Vertikalen von bis zu 20 mm oder, falls nur eine Schraube verstellt wird, eine Verkippung der Substratebene um bis zu  $10^\circ$  aus der Horizontalen. Dadurch erhält die Substratebene genügend Freiheitsgrade für die Justierung des IR-Strahls.

Der oberste Teil des Substrathalters, an dem die Feingewindeschrauben befestigt sind, besteht aus einer wassergekühlten Edelstahlplatte. Dies ermöglicht, die bei der Beschichtung entstehende Wärme vom Deckel des Vakuumgefäßes und insbesondere von den Viton-Vakuumdichtungen fernzuhalten. Es folgt eine 18 mm starke Keramikplatte, die Verkapselung des Heizelements und eine Blende, in der die Substrate befestigt werden. Das Heizelement besteht aus einer gesinterten Platte aus h-BN mit einem Durchmesser von 50 mm, in die Leiterbahnen aus Kohlenstoff eingelassen sind. Bei der maximal zulässigen Heizleistung von 1,3 kW steigt die Temperatur an der Oberfläche des Heizers bis auf  $1800^\circ\text{C}$  an. Auf der Rückseite des Heizers sind drei dünne Bleche aus Wolfram als Strahlungsschilde angebracht. Die hohe Strahlungsdichte, die mit dieser Anordnung erzeugt wird, erlaubt es, Siliziumsubstrate mit 2 Zoll Durchmesser homogen auf über  $1000^\circ\text{C}$  aufzuheizen.

Die Kalibrierung der Substrattemperatur wurde mit einem Nickel-Chrom/Nickel Mantelthermoelement mit 0,5 mm Durchmesser durchgeführt, das in eine Bohrung mit 0,55 mm Durchmesser gesteckt wurde. Die Bohrung verläuft parallel zur Substratebene in einem Abstand von 0,6 mm von der Oberfläche. Zusätzlich wurde der Substrathalter mit einer abbildenden Thermografiekamera der Firma Jenoptik vom Typ VarioTHERM<sup>TM</sup> beobachtet.

Abb. 5.2 zeigt ein Bild des Substrathalters bei  $800^\circ\text{C}$  Substrattemperatur. Die am stärksten emittierende, ovale Fläche in der Mitte ist ein 2"-Siliziumsubstrat, das unter einem Winkel von  $70^\circ$  zur Substratnormalen beobachtet wird. Die Temperaturdifferenz zwischen der Mitte des Substrats und dem Rand beträgt nur  $5^\circ\text{C}$ . Die Kalibrierung des Emissionskoeffizienten erfolgte mit dem Mantelthermoelement. Damit kann die Substrattemperatur auf  $\pm 10^\circ\text{C}$  genau bestimmt werden.

Unter Beschichtungsbedingungen sind dagegen beide Methoden zur Temperaturbestimmung nur ungenau. Das Thermoelement darf während der Beschichtung keinen elektrischen Kontakt zum Substrat haben, da sonst die anliegende Hochfrequenzspannung die Temperaturmessung stört. Wird es elektrisch isoliert in der Nähe des Substrats angebracht, ist der Wärmekontakt zum Substrat zu schwach, so dass das Thermoelement systematisch zu niedrige Temperaturen anzeigt. Bei der pyrometrischen Bestimmung der Temperatur mithilfe der Thermografiekamera wird die Messung durch die aufwachsende Schicht gestört, die den Gesamtemissionskoeffizienten des Schicht-Substrat-Systems kontinuierlich verändert. Daher kann die Temperatur unter Beschichtungsbedingungen nur auf  $\pm 40^\circ\text{C}$  genau angegeben werden.

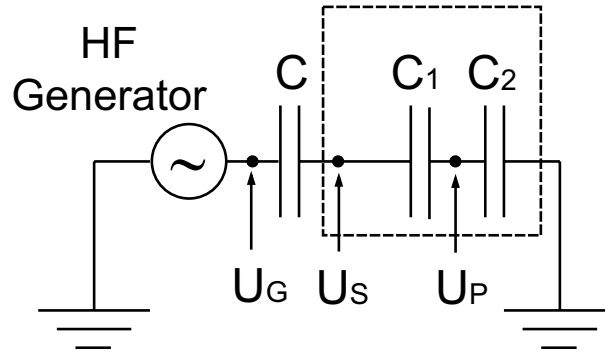


**Abb. 5.2:** Messung der Temperatur einer BN Schicht auf einem 2"-Silizium-Wafer in der Beschichtungskammer mit einer abbildenden Thermografiekamera während eines Temperprozesses

### 5.3 Erzeugung der Substratvorspannung

An den Substrathalter wird während der Beschichtung eine Hochfrequenzspannung angelegt. In den Phasen negativer Spannung werden die Ionen auf das Substrat beschleunigt und deponieren dort beim Aufprall Energie und Impuls. Als Hochfrequenz (HF) Quelle wurde ein 13,56 MHz Generator der Firma ENI (Typ ACG-10B) benutzt. Zur Anpassung der kapazitiven Last des Plasmas an die HF Quelle wurde eine sogenannte Matchbox der Firma ENI (Typ MW-10D) verwendet. Sie besteht aus verstellbaren Eingangs- und Ausgangskondensatoren, die über eine Induktivität miteinander verbunden sind. Die Kapazität des Eingangs- und Ausgangskondensators kann über eine RS232 Schnittstelle mit einem PC gesteuert werden.

Abb. 5.3 zeigt ein vereinfachtes Schaltbild der HF-Einkopplung. Die Spannung des HF-Generators  $U_G(t) = U_0 \sin(\omega t)$  wird kapazitiv über den Kondensator C in die Entladung eingekoppelt. Mit dem Substrat liegen aus Konstruktionsgründen auch die Halterung des Substrats und die Kapselung des Heizelements auf Substratpotential  $U_S$ . Die Gegenelektrode der Entladung ist der gesamte Kessel, der auf Erdpotential festgelegt ist. Diese Anordnung wird wegen der unterschiedlich großen Elektrodenflächen asymmetrische, kapazitiv gekoppelte HF-Entladung genannt [66]. Das Verhältnis der Flächen von Substrat und Substrathalter mit der Kapselung des Heizelements zu der Fläche des Kessels beträgt im Experiment etwa 1 : 5.



**Abb. 5.3:** Vereinfachtes elektrisches Schaltbild einer kapazitiv gekoppelten HF-Entladung

Die Kondensatoren  $C_1$  und  $C_2$  in Abb. 5.3 beschreiben im elektrischen Schaltbild die Eigenschaften der Plasmarandschichten, die sich an den Elektrodenflächen ausbilden. Das Plasma dazwischen stellt den Leiter dar, der die Randschichten elektrisch verbindet.

Über den Kondensator  $C$  kann im zeitlichen Mittel kein Nettostrom fließen. Da der Elektronenstrom in Phasen positiver Substratspannung wegen der höheren Beweglichkeit der Elektronen zunächst viel größer ist als der Ionenstrom in Phasen negativer Substratspannung, werden negative Ladungsträger auf dem Substrat angesammelt. Das Substratpotential verschiebt sich zu negativeren Werten, bis Elektronen- und Ionenstrom innerhalb einer Periode der angelegten Spannung gleich groß sind.

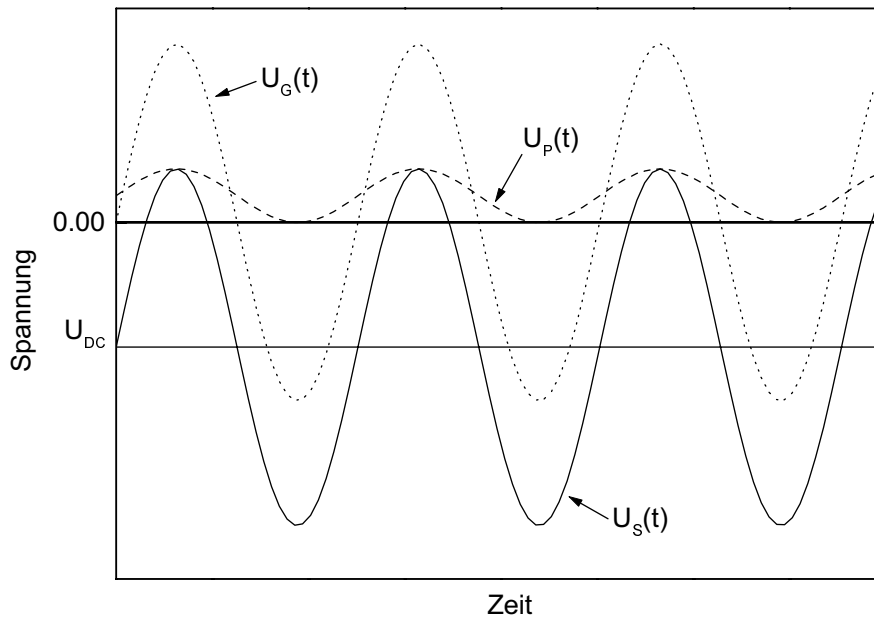
Abb. 5.4 zeigt, wie sich die Substratspannung  $U_S$  und das Plasmapotential  $U_P$  bei einer vorgegebenen Generatorspannung  $U_G$  in der asymmetrischen, kapazitiv gekoppelten HF-Entladung einstellen.  $U_{DC}$  ist die Differenz, die sich zwischen den am Generator und am Substrat anliegenden Spannungen  $U_G(t)$  und  $U_S(t)$  einstellt. Sie wird Selbst-Bias- oder Bias-Spannung genannt. Die Substratspannung  $U_S$  oszilliert um diesen mittleren Wert. Die Größe der Biasspannung hängt von  $C_1$  und  $C_2$  und von der Amplitude der am Generator anliegenden Spannung  $U_0$  ab. Nach [66] gilt

$$U_{DC} = \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} U_0. \quad (5.3)$$

Die Größe von  $C_1$  und  $C_2$  wird von den Flächen der Elektroden und von der Dicke der Randschichtbereiche bestimmt. Ist die Fläche der geerdeten Elektrode wesentlich größer als die Substratelektrode ( $C_2 \gg C_1$ ), folgt aus Gl. (5.3) eine negative Biasspannung, die fast den Wert der Amplitude der am Generator anliegenden Spannung erreicht.

Der zeitliche Verlauf des Plasmapotentials  $U_P$  wird durch

$$U_P(t) = \frac{U_0 + U_{DC}}{2} (1 + \sin(\omega t)) \quad (5.4)$$



**Abb. 5.4:** Potentialverlauf von Plasma und HF-Elektrode bei der kapazitiv gekoppelten, asymmetrischen HF-Entladung

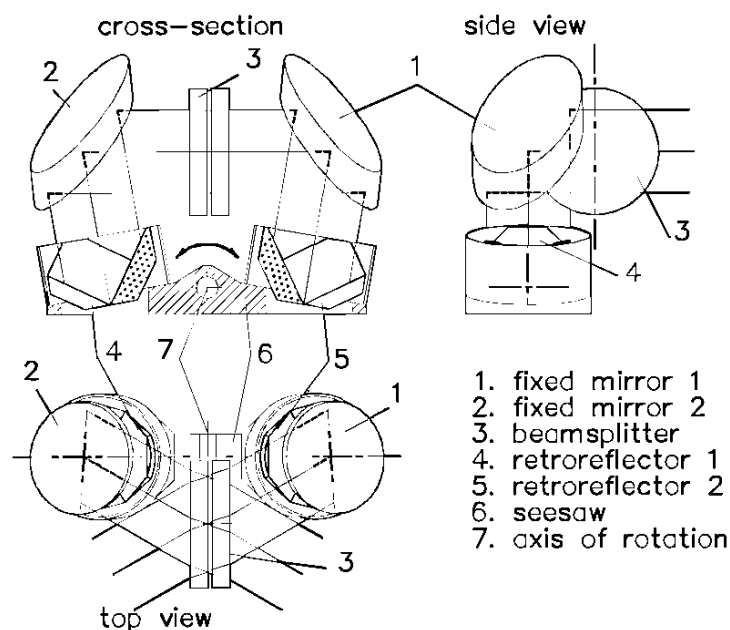
beschrieben. Aus Gl. (5.4) folgt, dass  $U_P(t)$  immer größer gleich 0 ist. Für die Potentialdifferenz, mit der die Ionen aus dem Plasma auf das Substrat beschleunigt werden, gilt  $U_B(t) = U_P(t) - U_S(t)$ .

Der Verlauf der HF-Spannung wurde mit einem 1 : 1000-Spannungsteiler der Firma Textronix und einem Oszilloskop beobachtet. Es wurden Messungen sowohl direkt am Ausgang der Matchbox der HF-Quelle als auch an der Durchführung in den Hochvakuumkessel bei unterschiedlichen Leiterlängen zwischen Matchbox und Kessel bei gezündetem HF-Plasma durchgeführt. Damit sollte überprüft werden, ob die Induktivität und die Streukapazität der Leitungen von der Matchbox zum Substrat einen spürbaren Einfluss auf die am Substrat anliegende Spannung haben. Bei den Messungen wurde der im Mittel anliegende DC Anteil der Spannung und die Differenz von Maximum zu Minimum der anliegenden, sinusförmigen HF-Spannung bestimmt. Der Vergleich der Messungen am Ausgang der Matchbox und an der Durchführung in den Kessel bei 500 mm Leiterlänge<sup>2</sup> ergab einen um 6% niedrigeren Wert an der Durchführung zum Kessel. Daher kann für die am Substrat anliegende Spannung die am Generator anliegende mal 0,94 genommen werden.

<sup>2</sup>Dies entspricht der gesamten Leiterlänge von der Matchbox zum Substrat.

## 5.4 Aufbau der in situ IR Reflexionspektroskopie

Als Quelle für die in situ IRRS dient ein Bruker IFS28 Fourier-Transform IR (FTIR) Spektrometer, das mit einer optionalen externen IR Quellenkammer ausgestattet ist<sup>3</sup>. Zur Modulation des IR Strahls wird das Rocksolid-Verfahren eingesetzt, das in Abb. 5.5 dargestellt ist<sup>4</sup>.



**Abb. 5.5:** Interferometer nach dem Rocksolid-Prinzip

Anstelle des klassischen Michelson Interferometeraufbaus mit einem festen und einem parallel zur Strahlrichtung verschiebbaren Planspiegel werden hier würfelförmige Retroreflektoren eingesetzt, die auf einer Wippe angebracht sind. Der Vorteil der Retroreflektoren besteht darin, dass bei einer möglichen Verkippung eines Reflektors die Parallelität von einfallendem und reflektiertem Strahl erhalten bleibt. Das Verfahren ermöglicht sehr schnelle Messungen und ist robust gegen Vibrationen, wie sie im Einsatz als in situ Gerät am Experiment auftreten.

Der IR Strahl wird als Parallelstrahl aus dem Spektrometer ausgekoppelt und über zwei Planspiegel und einen Hohlspiegel mit einer Brennweite von 600 mm auf das Substrat geführt. Das am Substrat reflektierte Licht wird über einen Ellipsoid-Spiegel mit 48,6 mm Brennweite um 90° umgelenkt und auf einen Mercury-Cadmium-Telluride (MCT) Detektor<sup>5</sup> fokussiert. Der verwendete Detektor ist mit einem Messbereich, der von 500

<sup>3</sup>Damit ist die Optik des Geräts identisch mit dem aktuellen Modell Bruker Equinox 55.

<sup>4</sup>Patent der Firma Bruker.

<sup>5</sup>Firma GRASEBY INFRARED, Typ D315.

$\text{cm}^{-1}$  bis  $12000 \text{ cm}^{-1}$  reicht, besonders breitbandig. Bei den üblicherweise verwendeten MCT-Detektoren liegt die niederfrequente Grenze der Empfindlichkeit bei etwa  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Dafür erreichen sie zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $5000 \text{ cm}^{-1}$  eine etwa drei- bis vierfach höhere Empfindlichkeit als der hier verwendete Detektor. Der Nachteil der geringeren Empfindlichkeit wird dadurch aufgewogen, dass die Messungen dadurch sehr robust gegen Störungen durch die Temperaturstrahlung der geheizten Substrate sind.

Die verwendeten Polarisatoren der Firma Science Services, Inc. sind jeweils unmittelbar vor den Fenstern der optischen Zugänge am Kessel positioniert. Sie bestehen aus einem auf Zinkselenid aufgebrachtem Metallgitter. Die Periodizität des Gitters beträgt  $0,25 \mu\text{m}$ , wobei die einzelnen Gitterstäbe  $0,175 \mu\text{m}$  breit und  $0,15 \mu\text{m}$  tief sind. Der Kontrast der Polarisatoren, der als das Verhältnis von maximaler zu minimaler Transmission eines ebenen, linear polarisierten Lichtstrahls definiert ist, wird bei einer Wellenlänge von  $10,6 \mu\text{m}$  auf größer  $10^4$  spezifiziert. Bei Wellenzahlen über  $3500 \text{ cm}^{-1}$  nimmt er jedoch deutlich ab. Für Licht, das in Durchlassrichtung polarisiert ist, liegt die Transmission bei 80%.

Die Polarisatoren haben einen nutzbaren Durchmesser von 24 mm, der gleichzeitig als Aperturblende für den auf das Substrat fokussierten IR Strahl wirkt. Der Abstand des Polarisators auf der Spektrometerseite zum Substratmittelpunkt beträgt 500 mm. Der auf der Detektorseite aufgestellte Polarisator steht 400 mm vom Substratmittelpunkt entfernt. Mit dem nutzbaren Durchmesser von 24 mm folgt bei der idealisierten Annahme eines Parallelstrahls vom Spektrometer, der durch den Hohlspiegel auf den Mittelpunkt des Substrats fokussiert wird, ein nutzbares Strahlenbündel mit einem Einfallswinkel von  $75^\circ \pm 1,4^\circ$ . Da der Abstand zwischen Polarisator und Substrat auf der Detektorseite etwas geringer ist als auf der Spektrometerseite, gelangt bei optimaler Justierung des Substrats das gesamte, am Substrat reflektierte Strahlenbündel ohne weitere Abschattungsverluste durch den zweiten Polarisator und kann über den Ellipsoidspiegel auf die lichtempfindliche Fläche des Detektors fokussiert werden.

Der Einsatz jedes Polarisators führt zu einer erheblichen Schwächung des Signals am Detektor. Das erschwert die Beobachtung eines dynamischen Prozesses bei in situ Messungen, die innerhalb möglichst kurzer Messzeit durchgeführt werden müssen. Neben der Möglichkeit, aus polarisationsabhängigen Messungen mehr Information über das Schicht-Substrat System zu erhalten, hat der Polarisator auf der Detektorseite noch eine weitere, entscheidende Funktion. Er begrenzt die Temperaturstrahlung vom Substrat auf den Detektor, die teilweise im Empfindlichkeitsbereich des Detektors liegt und damit die Messungen stören kann. Die Sperrung in einer Polarisationsrichtung und die Absorption von 20% des in Durchlassrichtung polarisierten Anteils verursacht zunächst eine Reduzierung der Temperaturstrahlung um 60%. Mindestens ebenso wichtig ist aber die Begrenzung des Raumwinkelbereichs durch den kleinen Durchmesser des Polarisators bei verhältnismäßig großem Abstand vom Substrat. Die Kombination der Reduzierung der Temperaturstrahlung durch den Polarisator zusammen mit dem Einsatz des breitbandigen, nicht auf maximale Empfindlichkeit getrimmten MCT-Detektors ermöglicht den Einsatz der IRRS in der hier beschriebenen Anordnung bis zu Substrattemperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$ .

### 5.4.1 Signalverarbeitung bei der FTIR Spektroskopie

Bei der FTIR Spektroskopie im MIR wird üblicherweise ein Global<sup>6</sup> als Strahlungsquelle verwendet. Die Strahlung gelangt durch eine Lochblende auf einen Hohlspiegel, der das divergente Strahlenbündel der Quelle als Parallelstrahl in Richtung Interferometer reflektiert. Im Interferometer wird der Lichtstrahl an einem Strahlteiler zunächst in zwei Teilstrahlen aufteilt und anschließend mit Hilfe von Spiegeln wieder am Strahlteiler zusammengeführt. Die Strahlung, die das Interferometer in Richtung Detektor verlässt, besteht aus einer kohärenten Überlagerung der beiden Teilstrahlen. Ist  $x$  die Differenz der im Interferometer zurückgelegten Wegstrecken, kann die Intensität der Strahlung  $I(\lambda, x)$  für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  mit

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \cos^2\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (5.5)$$

berechnet werden, wobei  $I_0(\lambda)$  die spektrale Charakteristik der Quelle und die des Strahlteilers enthält. Die Interferogrammfunction  $I(x)$ , die am Detektor gemessen wird, entspricht einer Integration von Gl. (5.5) über alle Wellenlängen. Mithilfe einer Fouriertransformation kann daraus der spektrale Verlauf der Intensität der Strahlung am Detektor bestimmt werden. Dieses Signalspektrum enthält außer der Information über die Wechselwirkung der IR Strahlung mit einer Probe auch den spektralen Verlauf der Quelle, die spektrale Empfindlichkeit des Detektors und die spektrale Charakteristik des Strahlteilers.

Abb. 5.6 zeigt die Signalspektren von Transmissionsmessungen ohne Probe, eines unbeschichteten Siliziumsubstrats und eines BN-beschichteten Siliziumsubstrats. Die ausgeprägtesten Absorptionsbanden zwischen  $2285 \text{ cm}^{-1}$  und  $2395 \text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $1335 \text{ cm}^{-1}$  und  $1985 \text{ cm}^{-1}$  werden von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf in der Luft verursacht. Die charakteristischen Strukturen durch die Absorption des Siliziumsubstrats und der BN Schicht sind in dieser Darstellung kaum zu erkennen.

Werden die Signalspektren des unbeschichteten und des mit BN beschichteten Siliziumsubstrats durch das Signalspektrum ohne Probe geteilt, fallen die spektralen Eigenschaften des Spektrometers heraus und man erhält die in Abb. 5.7 gezeigten Transmissionspektren.

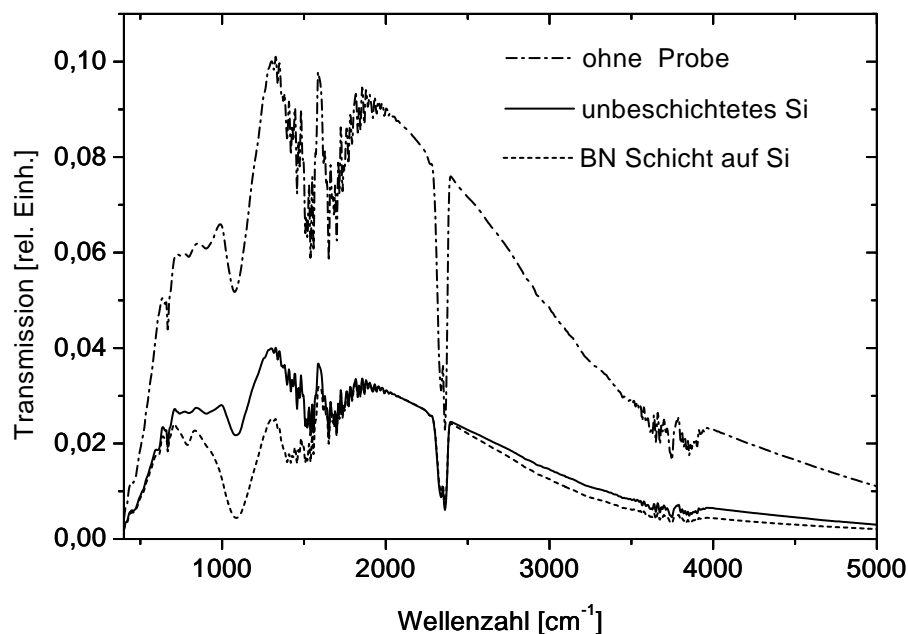
In dieser Darstellung enthalten die Spektren nur noch die spektralen Eigenschaften des reinen Siliziumsubstrats bzw. der BN Schicht auf dem Siliziumsubstrat. Die Absorptionsbanden durch den Wasserdampf in der Luft sind nicht mehr sichtbar. Lediglich im Bereich der  $\text{CO}_2$ -Schwingungsbanden sind Strukturen übrig geblieben, die nicht von den Proben stammen.

Im Spektrum des unbeschichteten Siliziumsubstrats sind im Bereich  $\nu \leq 1180 \text{ cm}^{-1}$  charakteristische Absorptionsbanden sichtbar, die durch Mehrphononenabsorption verursacht

---

<sup>6</sup>Es besteht aus einem Siliziumkarbidstab, der mit einem Strom von etwa 5 A auf  $1200^\circ\text{C}$  aufgeheizt wird.

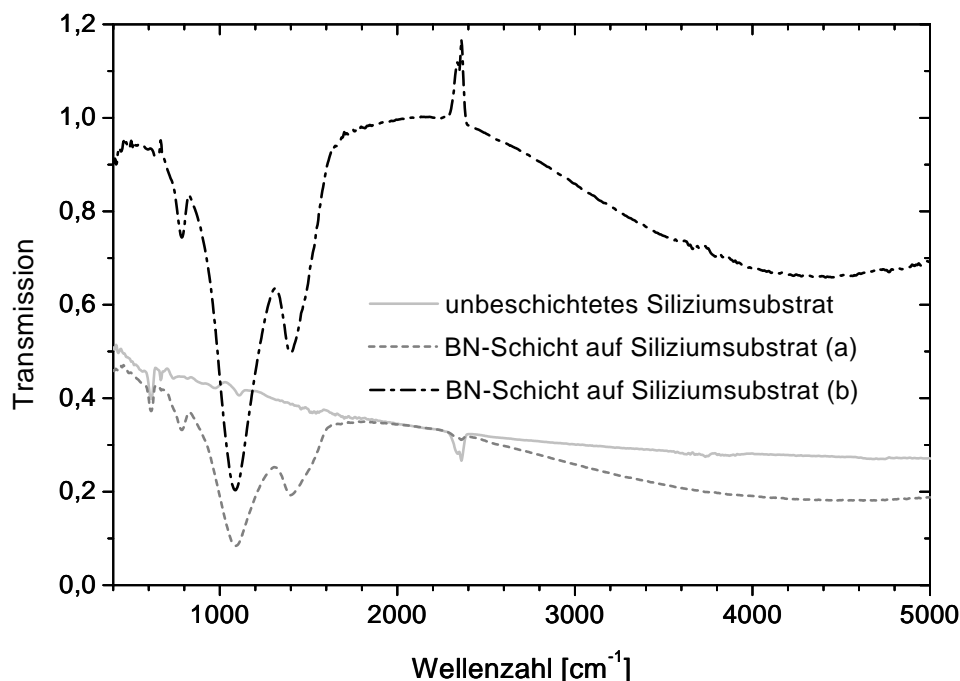




**Abb. 5.6:** Signalspektren des FTIR Spektrometers bei einer Transmissionsmessung; verglichen werden Spektren, die ohne Probe, mit einem unbeschichtetes Siliziumsubstrat und mit einem BN-beschichtetes Siliziumsubstrat aufgenommen wurden.

werden [67]. Der zu höheren Wellenzahlen abnehmende Verlauf wird durch die Frequenzabhängigkeit der Streuung an der rauen Rückseite der hier verwendeten, einseitig polierten Siliziumsubstrate verursacht. Im Spektrum des beschichteten Substrats sind die spektralen Eigenschaften des unbeschichteten Siliziumsubstrats ebenfalls sichtbar. Zusätzlich erscheint ein breites Minimum bei der Frequenz der TO-Mode von c-BN bei  $\nu = 1070 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwei kleinere Minima bei den Frequenzen der h-BN TO-Moden bei  $\nu = 780 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1390 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Spektren des unbeschichteten Siliziumsubstrats und der BN Schicht auf Silizium (a) in Abb. 5.7 sind Transmissionsspektren in absoluten Einheiten, deren Verlauf mit den optischen Konstanten und den Dicken der Teilschichten aus den entsprechenden Formeln für die Reflexion an dünnen Schichten berechnet werden kann. Das in Abb. 5.7 strichpunktiert gezeichnete Spektrum (BN Schicht auf Si (b)) wurde durch Division des Signalspektrums des BN-beschichteten Siliziumsubstrats durch das Signalspektrum des unbeschichteten Siliziumsubstrats berechnet. Zusätzlich zur spektralen Charakteristik des Spektrometers werden in dieser Darstellung auch die Eigenschaften des Siliziumsubstrats fast vollständig herausgefiltert. Die spektralen Eigenschaften der BN Schicht treten dadurch stärker hervor. Neben den Peaks an den Frequenzen der Absorptionsbanden der BN Schicht wird im höherfrequenten Teil des Spektrums eine wellenförmige Struktur sichtbar, die durch Vielstrahlinterferenz innerhalb der BN Schicht verursacht wird.



**Abb. 5.7:** Transmissionsspektren von unbeschichteten und mit BN beschichteten Siliziumsubstraten

Dieses Spektrum zeigt die spektralen Eigenschaften der BN Schicht qualitativ besonders deutlich. Allerdings kann der spektrale Verlauf nicht mehr aus den optischen Konstanten und den Dicken der Teilschichten berechnet werden. In dieser Darstellung wird die Transmission in relativen Einheiten angegeben.

Das Signalspektrum, das dazu benützt wird, die spektrale Charakteristik des Spektrometers oder die spektrale Charakteristik von Spektrometer und Substrat herauszufiltern, wird Hintergrundspektrum genannt.

Die Darstellung der Spektren in relativen Einheiten, bei der sowohl die spektralen Eigenschaften des Spektrometers als auch die des Substrats herausgefiltert werden, ist die am häufigsten verwendete Methode in der FTIR Spektroskopie. Sie wird üblicherweise auch zur Darstellung von Reflexionsspektren verwendet. Eine Bestimmung von Reflexionsspektren in absoluten Einheiten ist wesentlich schwieriger als im Fall von Transmissionsspektren, da ein Festkörper Licht grundsätzlich nicht zu 100% reflektieren kann. Wird als Hintergrundspektrum die Messung an einem goldbeschichteten Substrat verwendet, so entspricht dies zwar nicht exakt einer 100% Messung. Allerdings liegt die Reflexion an Gold im MIR in den meisten Fällen<sup>7</sup> bei über 99%, so dass die Spektren mit einem

<sup>7</sup>Die Reflexion ist vor allem vom Einfallswinkel und der Polarisation abhängig. Für Hintergrundmessungen eignen sich Messungen in s-Polarisation bei hohen Einfallswinkeln, da in diesem Fall die Reflexion besonders hoch wird.

geringen systematischen Fehler als absolute Reflexionsdaten betrachtet werden können.

Eine weitere Möglichkeit, Reflexionsspektren in absoluten Einheiten zu bestimmen, besteht darin, die Messung des Hintergrundspektrums an einem halbbunendlichen Medium durchzuführen, dessen optische Konstanten sehr genau bekannt sind. In diesem Fall kann die Reflexion des für das Hintergrundspektrum verwendeten Substrats mit Hilfe des in Kapitel 3 beschriebenen Formelapparats berechnet werden. Da in der Darstellung von Spektren in relativen Einheiten die Messung des Hintergrundspektrums als Bezugspunkt auf 100% normiert wird, können Spektren durch Multiplikation mit der berechneten Reflexion des für die Hintergrundmessung verwendeten Substrats in Spektren in absoluten Einheiten umgerechnet werden. Die auf diese Weise korrigierten Spektren können bei Verwendung der entsprechenden Gleichungen für die Reflexion an dünnen Schichten zur Bestimmung der optischen Konstanten oder der Schichtdicken von verschiedenen Teilschichten verwendet werden.

### 5.4.2 Ablauf der in situ IR Messungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden die in situ Spektren nach dem folgenden Verfahren aufgenommen. Zu Beginn der Messungen wird die Durchlassrichtung des Polarisators in einen Winkel von  $45^\circ$  und die des Analysators in einen Winkel von  $90^\circ$  zur Einfallsebene gebracht. In dieser Konfiguration wird das Hintergrundspektrum aufgenommen. Während der Beschichtung bleibt der Polarisator in seiner Stellung von  $45^\circ$  zur Einfallsebene. Der Analysator wird mithilfe einer Schrittmotorsteuerung von  $90^\circ$  in die Stellungen  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $\dots$  gefahren. In jeder Stellung wird ein Reflexionsspektrum aufgenommen. Die Messzeit für ein Spektrum beträgt 10 Sekunden und die Zeit für die Rotation des Polarisators in die folgende Stellung benötigt weitere 14 Sekunden. Die Messungen sind so getriggert, dass im Abstand von jeweils 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen wird. Dazwischen bleibt genügend Zeit für die Fouriertransformation und die grafische Darstellung, so dass die Spektren in Echtzeit während der Beschichtung vorliegen. Da die Phase der aufwachsenden Schicht aus dem Verlauf der Amplituden der für h-BN und c-BN charakteristischen Peaks und die Schichtdicke aus der Interferenzstruktur bestimmt werden kann, ist die in situ IRRS zur Prozesskontrolle des Wachstums von BN Schichten einsetzbar. Die Beschichtungsbedingungen können anhand der optischen Eigenschaften der Schichten im MIR beurteilt werden. Die Diagnostik der Beschichtungsbedingungen durch eine Messung aller für das Schichtwachstum wichtigen physikalischen Parameter<sup>8</sup> wäre dagegen unter den Bedingungen eines beschichtenden Plasmas mit angelegter HF Spannung sehr viel aufwändiger.

In der hier verwendeten Konfiguration können die Spektren sowohl als Reflexionsspektren in verschiedenen Polarisationsrichtungen als auch in Form der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  ausgewertet werden. Der in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Einfallsebene justierte Polarisator gewährleistet, dass trotz der komplexen Polarisations-eigenschaften der IR

---

<sup>8</sup>Ionendichten am Substrat, Energieverteilung der Ionen beim Aufprall auf das Substrat, die Auftreffrate an schichtbildenden Teilchen etc.

Strahlung des Spektrometers, die Anteile der auf das Substrat treffenden Strahlung in p- und s-Polarisation gleich groß sind. Dies ist die Voraussetzung für die quantitativen Auswertungen der in situ IR Reflexionsspektren, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

Für eine qualitative Analyse der in situ IR Reflexionsspektren zur Prozesskontrolle würde grundsätzlich ein Polarisator genügen. Damit könnte man entweder nur Spektren in p- oder s-Polarisation oder abwechselnd Spektren in p- und s-Polarisation zur Prozesskontrolle verwenden<sup>9</sup>. Um die Temperaturstrahlung des Substrats auf den Detektor zu minimieren, sollte dieser Polarisator dann auf der Detektorseite stehen.

### 5.4.3 Justierung der Polarisatoren

Die Strahlung des FTIR Spektrometers ist elliptisch polarisiert, wobei die große Halbachse im Allgemeinen weder exakt horizontal noch vertikal verläuft. Die Ursache dafür liegt vor allem in der optischen Wirkung des Strahlteilers, der aus einem dielektrischen Mehrschichtsystem aufgebaut ist. Da jede optische Komponente im Strahlengang die Polarisationscharakteristik der Strahlung beeinflusst, müsste für die Bestimmung der Polarisations-eigenschaften des Spektrometers der Einfluss aller Elemente im Strahlengang<sup>10</sup> auf die Polarisation der IR-Strahlung sehr genau analysiert werden. Dies ist unter den Bedingungen des hier verwendeten in situ Aufbaus kaum zu realisieren. Erschwerend kommt hinzu, dass der Strahlteiler im Lauf der Zeit etwas altert. Folglich ändert sich auch die Polarisation des Spektrometers, so dass die Messung der Polarisations-eigenschaften des Spektrometers regelmäßig wiederholt werden müsste.

In der Literatur werden verschiedene Verfahren zur Justierung von Polarisatoren beschrieben, die jedoch meistens für Ellipsometer im sichtbaren Spektralbereich entwickelt wurden. Ein weit verbreitetes ist die sogenannte Restwertmethode, die in [68] ausführlich beschrieben wird. Sie beruht darauf, dass linear polarisiertes Licht bei schrägem Lichteinfall an einer Fläche nur dann als linear polarisiertes Licht reflektiert wird, wenn die Polarisation des einfallenden Strahls entweder senkrecht oder parallel zur Einfallsebene orientiert ist. Dies ist auch die Grundlage der Prozedur, die hier verwendet wurde. Zur Verbesserung der Empfindlichkeit wird bei dem im Folgenden beschriebenen Verfahren vor allem der spektrale Verlauf der Reflektivität der Substrate für die Justierung der Polarisatoren ausgenutzt.

Für die Justierung der Polarisatoren muss zunächst untersucht werden, ob die Empfindlichkeit des Detektors von der Polarisation der einfallenden Strahlung abhängig ist. Dazu wurden beide Polarisatoren auf der Detektorseite vor dem 90°-Umlenkspiegel aufgestellt. Anschließend wurde der zweite Polarisator im Strahlengang in 9°-Schritten um insgesamt 360° gedreht, wobei jeweils ein Spektrum aufgenommen wurde. Dies wurde bei

---

<sup>9</sup>Falls die verschiedenen BN Schichten optisch einachsiger doppelbrechend sind, ist die einzig mögliche Vorzugsrichtung die Substratnormale. In diesem Fall kann Licht, das in p-Polarisation auf das Schicht-Substrat System trifft, auch nach der Reflexion keine Anteile von s-Polarisation enthalten und umgekehrt.

<sup>10</sup>Verschiedene Spiegel, Fenster und Polarisatoren

einer veränderten Stellung des ersten Polarisators wiederholt. Die Auswertung dieser beiden Messreihen ergab, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abweichung von dem erwarteten Verlauf der am Detektor gemessenen Intensitäten  $I(\alpha) \propto \cos^2 \alpha$  festgestellt werden kann, wenn  $\alpha$  den Winkel zwischen den Durchlassrichtungen der beiden Polarisatoren bezeichnet. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Einheit Umlenkspiegel und Detektor keine Artefakte bei polarisationsabhängigen Messungen verursacht.

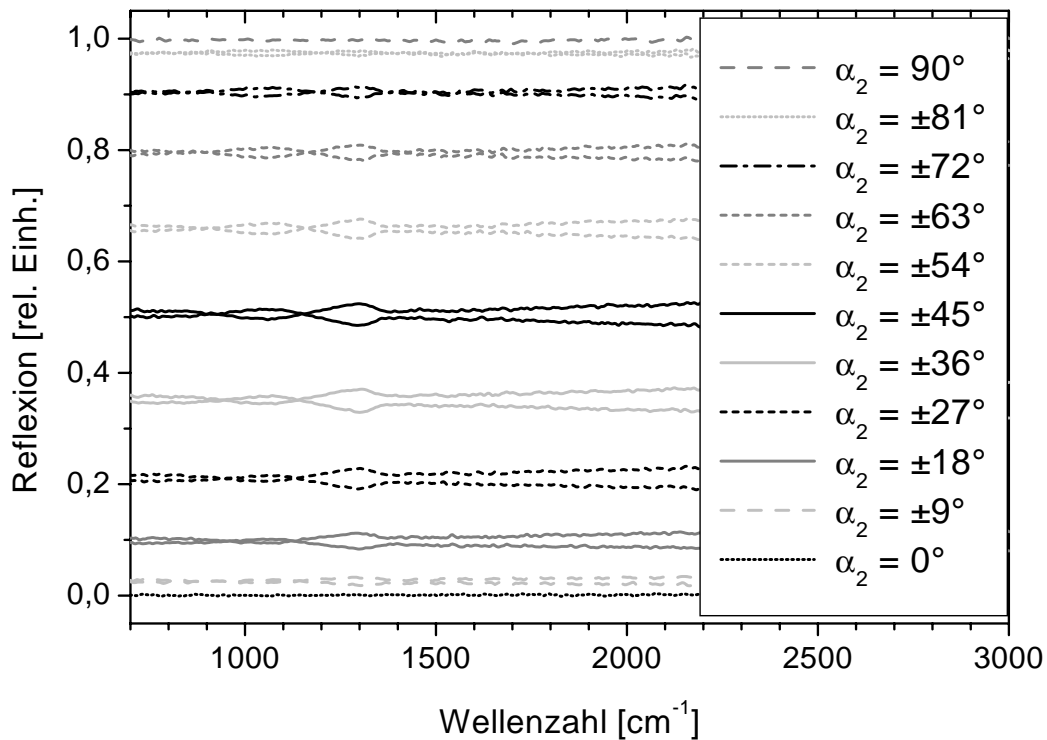
Für die Justierung der Polarisatoren werden Polarisator und Analysator zunächst in die Stellung gebracht, in der die Lage der s-Polarisation vermutet wird. In dieser Stellung wird ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Nun wird der Analysator in äquidistanten Schritten von  $\alpha_2 = -180^\circ$  bis  $\alpha_2 = +180^\circ$  gedreht. In jeder Stellung wird ein Spektrum aufgenommen. Steht die Polarisationsrichtung des Polarisators exakt senkrecht zur Einfallsebene, erhält man für die verschiedenen Stellungen des Analysators jeweils Spektren mit konstanter Intensität im gesamten Spektralbereich. Die Ausgangsstellung des Analysators wird solange variiert, bis Spektren, die bei Analysatorstellungen von  $-\alpha_2$  und  $+\alpha_2$  aufgenommen wurden, deckungsgleich sind.

Ist die Stellung des Polarisators nicht exakt parallel zur s-Polarisation, erhält man bei dieser Prozedur einen spektralen Verlauf<sup>11</sup>. Dies ist in Abb. 5.8 am Beispiel einer BN Schicht auf einem Siliziumsubstrat dargestellt.

Zur Demonstration der Wirkung einer Fehlstellung des Polarisators wurde er um  $2,7^\circ$  gegen die s-Polarisation verstellt. Für die Justierung wird nun der Analysator von  $-90^\circ$  nach  $+90^\circ$  in  $9^\circ$ -Schritten gefahren. In jeder Stellung wird ein Spektrum aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 5.8 zu sehen. Der Unterschied zwischen Spektren, die bei  $-\alpha_2$  und bei  $+\alpha_2$  aufgenommen wurden, wird besonders deutlich im Bereich der Phononenmoden und im Bereich hoher Wellenzahlen, in dem die Reflexionsspektren von Interferenzeffekten bestimmt werden.

Da die Differenz zwischen Spektren, die in  $-\alpha_2$  und in  $+\alpha_2$  aufgenommen wurden, bei  $\alpha_2 = \pm 45^\circ$  maximal wird, genügt es, die Prozedur mit der Variation der Analysatorstellung von  $-90^\circ \leq \alpha_2 \leq +90^\circ$  einmal für die Grobjustierung durchzuführen. Anschließend werden für die Feinjustierung nur noch die Spektren bei  $\alpha_2 = \pm 45^\circ$  verwendet. Aus der Größe der Abweichung zwischen den Spektren bei  $\alpha_2 = \pm 45^\circ$  kann die korrekte Polarisatorstellung mit etwas Erfahrung bereits auf  $\pm 0,5^\circ$  genau abgeschätzt werden. Im zweiten Schritt wird der Polarisator von  $\alpha_1 = 89,4^\circ$  bis  $\alpha_1 = 90,6^\circ$  in  $0,2^\circ$ -Schritten gedreht. In jeder Stellung wird zunächst ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Dazu wird der Analysator in die Stellung s-Polarisation gebracht. Anschließend werden Spektren in den Analysatorstellungen  $\alpha_2 = \pm 45^\circ$  aufgenommen. Vergleicht man die Spektren der verschiedenen Polarisatorstellungen, die in einer bestimmten Analysatorstellung (z.B. bei  $+45^\circ$ ) aufgenommen wurden, wird deutlich, dass im Bereich der Phononenmoden aus einem Maximum bei einer Fehlstellung des Polarisators um einen negativen Winkel gegenüber s-Polarisation zunächst die Amplitude abnimmt und sich anschließend in ein Minimum umkehrt, wenn eine Fehlstellung des Polarisators um einen negativen Winkel gegenüber

<sup>11</sup>Dies stimmt nicht, wenn die optischen Konstanten des Substrats im gesamten Spektralbereich identisch sind. Bei einem ausreichend großen Bereich ist dies allerdings sehr unwahrscheinlich.



**Abb. 5.8:** IR Reflexionsspektren zur Justierung der Polarisatoren, aufgenommen an einer BN Schicht auf Silizium. Die Stellung des Polarisators weicht um  $2,7^\circ$  von der s-Polarisation ab. Der Analysator wurde von  $-90^\circ$  nach  $+90^\circ$  in  $9^\circ$ -Schritten gefahren. Die Fehlstellung des Polarisators wird im Bereich der Phononenmoden besonders deutlich.

der s-Polarisation erreicht wird. Aus einem Minimum wird entsprechend umgekehrt ein Maximum, sobald die korrekte Position des Polarisators überschritten wird.

Diese Prozedur zur Justierung der Polarisatoren ist besonders eindeutig und damit auch empfindlich bei BN Schichten im Bereich der Phononenmoden. Unabhängig von der Art des Substrats kann die Unsicherheit der Stellungen von Polarisator und Analysator auf  $\pm 0,2^\circ$  eingegrenzt werden.

Im Fall eines unbeschichteten Siliziumsubstrats ist die Empfindlichkeit mit etwa  $\pm 0,6^\circ$  deutlich geringer. Dies ist etwas problematisch, da die Justierung der Polarisatoren normalerweise nach dem Einbau der Substrate in die Beschichtungskammer durchgeführt wird. Allerdings kann die Justierung der Polarisatoren nach erfolgter Beschichtung mit höherer Genauigkeit überprüft werden. Es zeigt sich, dass mit etwas Erfahrung eine Justierung der Polarisatoren, die an unbeschichteten Substraten durchgeführt wurde, um weniger als  $0,2^\circ$  von einer nach der BN Beschichtung mit höherer Empfindlichkeit durchgeführten Kontrollmessung abweicht.

# Kapitel 6

## In situ Diagnostik des Wachstums von BN Schichten

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurden BN Beschichtungen auf Siliziumsubstraten unterschiedlicher Dotierung und auf verschiedenen metallischen Substraten durchgeführt. Die aufwachsenden Schichten wurden in situ mit polarisierter IR Reflexionsspektroskopie beobachtet. Diese Analytik wird nach meinem Kenntnisstand zur Zeit von keiner weiteren Arbeitsgruppe zur Diagnostik der Wachstumsprozesse von BN Schichten eingesetzt. Die in situ Spektren von BN Schichten auf Siliziumsubstraten können teilweise mit Untersuchungen von Arbeitsgruppen verglichen werden, die ex situ mit IR Ellipsometrie bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden (z.B. [69]). Dagegen sind mir zu den in situ Spektren von BN Schichten auf metallischen Substraten, die in Abschnitt 6.2 vorgestellt werden, außer eigenen, bereits veröffentlichten Arbeiten [70, 71] keine vergleichbaren ex situ Untersuchungen bekannt.

Da in situ IR Reflexionsspektren abhängig von den optischen Eigenschaften der verwendeten Substrate völlig unterschiedliche charakteristische Strukturen zeigen, wird für die Diskussion der Ergebnisse eine Gliederung nach der Art der Substrate vorgenommen.

Für die Herstellung der BN Schichten, die in diesem Kapitel diskutiert werden, wurde versucht, soweit als möglich identische Beschichtungsbedingungen herzustellen. Da bestimmte Parameter, wie beispielsweise der Füllstand des Bortiegels, nicht exakt reproduzierbar sind, wurden einige Parameter anhand von Erfahrungswerten für die im jeweiligen Experiment vorliegenden Bedingungen optimiert. Daher variieren die Werte der im Folgenden als Standardbedingungen bezeichneten Parameter innerhalb der angegebenen Grenzen:

- Spannung der Hohlkatodenbogenentladung: 35–39 V,
- Stromstärke der Hohlkatodenbogenentladung: 79–85 A,
- Gasfluss: 17,5 sccm Stickstoff und 60 sccm Argon,
- Gasdruck: 0,6 Pa,

- Substrattemperatur: 400–600°C,
- angelegte Substratvorspannung:
  - Nach Starten des Beschichtungsprozesses bis zum Beginn des Wachstums von c-BN: 700–800 V,
  - Im weiteren Verlauf des c-BN Wachstums: 600–750 V.

## 6.1 BN Beschichtung von Siliziumsubstraten

Für quantitative Auswertungen von Reflexionsspektren an dünnen Schichten ist es wichtig, die optischen Eigenschaften des Substrats möglichst genau zu kennen. Bei der Untersuchung von Schichten auf Siliziumsubstraten besteht im IR Spektralbereich das Problem, dass die optischen Konstanten von der Art und der Konzentration der Dotierung abhängig sind. Die in der Literatur veröffentlichten optischen Konstanten im IR sind auf undotiertes Silizium bei Raumtemperatur beschränkt [72]. Da die Beschichtungen bei Substrattemperaturen zwischen 400°C und 600°C durchgeführt werden, musste zunächst eine ausführliche Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der verwendeten Siliziumsubstrate durchgeführt werden.

### 6.1.1 Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Silizium

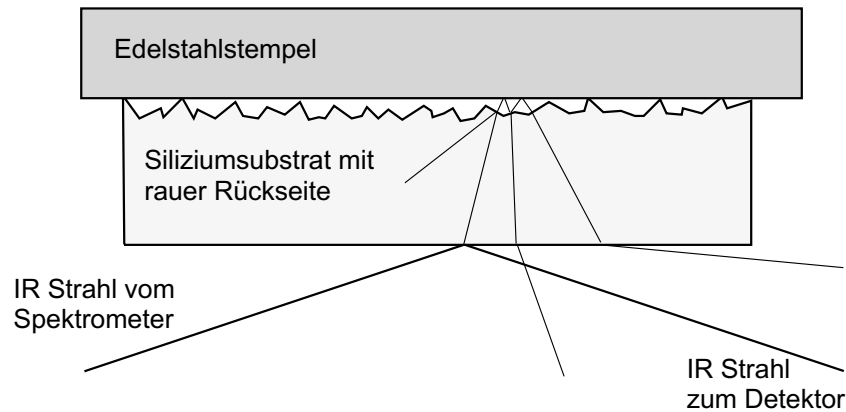
#### 6.1.1.1 Undotierte Siliziumsubstrate

Für die Diskussion, welches optische Modell die Reflexion an einem einseitig polierten Siliziumsubstrat in der im Versuch verwendeten Anordnung am besten beschreibt, wird die Reflexion der IR Strahlung an einem nahezu transparenten, undotierten Siliziumsubstrat in Abb. 6.1 skizziert.

Das Substrat wird auf der Rückseite über einen Edelstahlstempel in den Substrathalter geklemmt, der auf dem Potential der HF Spannung liegt. Diese Anordnung ist für die c-BN Beschichtung sehr günstig, da auch bei schwach leitfähigen Substraten aufgrund kapazitiver Kopplung eine hohe elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Substrats wirksam wird.

Wie in Abb. 6.1 dargestellt ist, wird ein Teil des IR Strahls an der Oberfläche des Siliziumsubstrats transmittiert und gelangt zur Rückseite. An der rauen Grenzfläche, wird die Strahlung im Idealfall diffus gestreut. Der Anteil der Strahlung, der das Siliziumsubstrat schließlich wieder in Richtung Detektor verlässt, ist vernachlässigbar klein. Die Voraussetzung für eine diffuse Streuung der Strahlung ist, dass die Dimension der geometrischen Strukturen der Rückseite groß gegen die Wellenlänge ist. Der umgekehrte Grenzfall, dass die Dimension der Rauigkeit klein gegen die Wellenlänge ist, entspricht der Reflexion an





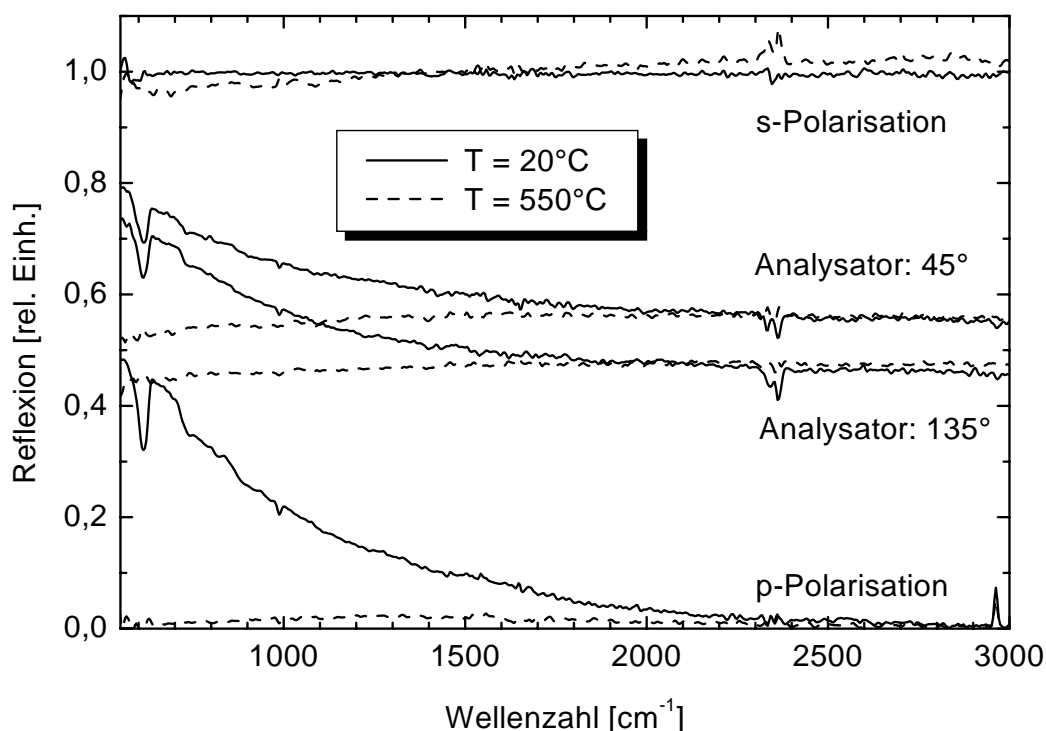
**Abb. 6.1:** Optisches Modell zur Beschreibung der Reflexion von schwach leitfähigen Siliziumsubstraten; an der unpolierten Rückseite der Substrate wird die Strahlung diffus gestreut, sofern die Wellenlänge klein gegen die Dimension der Rauigkeit ist.

einer ebenen Grenzfläche und wird durch die Fresnelschen Gleichungen beschrieben. Der Übergangsbereich zwischen diffuser Streuung und Reflexion an einer ebenen Grenzfläche ist einer exakten Beschreibung dagegen nicht zugänglich.

Bei den handelsüblichen, einseitig polierten Siliziumsubstraten liegt die Strukturgröße der Rauigkeit der unpolierten Rückseite bei etwa  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$  und damit gerade im Bereich der Wellenlänge im niederfrequenten Teil des untersuchten Spektralbereichs. Die Reflexion an der Rückseite des Siliziumsubstrats liegt innerhalb des problematischen Übergangsbereichs zwischen den Grenzfällen der rauhen und der ebenen Grenzfläche. Daher sind IR Reflexionsspektren auf schwach leitfähigen Siliziumsubstraten bei Raumtemperatur quantitativ nur im Rahmen von empirischen Näherungen beschreibbar.

Bei höheren Temperaturen steigt die intrinsische Leitfähigkeit der Substrate. Ist die Temperatur genügend hoch, wird die Strahlung schließlich vollständig im Siliziumsubstrat absorbiert. Die Spektren können dann mit dem Modell eines halbenendlichen Substrats ohne Berücksichtigung von Reflexionen an der Rückseite exakt gerechnet werden, sofern die optischen Konstanten bei der entsprechenden Temperatur bekannt sind.

In Abb. 6.2 ist ein Vergleich der Reflexion eines undotierten Siliziumsubstrats bei Raumtemperatur und bei  $550^\circ\text{C}$  in verschiedenen Analysatorstellungen dargestellt. Als Hintergrundspektrum wurde eine Messung in s-Polarisation bei Raumtemperatur benutzt. Verwendet man die optischen Konstanten von undotiertem Silizium [72] und berechnet die Reflexion für den im Experiment vorliegenden Einfallswinkel von  $75^\circ$ , erhält man mit dem Modell der Reflexion an einem halbenendlichen Medium in s-Polarisation  $R_s = 0,73$  und in p-Polarisation  $R_p \leq 0,002$  für den gesamten in Abb. 6.2 dargestellten Spektralbereich. Die Ursache für die geringe Reflexion in p-Polarisation ist, dass der Einfallswinkel



**Abb. 6.2:** Temperaturabhängigkeit der Reflexion im MIR bei schwach dotierten Siliziumsubstraten

sehr nahe am Brewsterwinkel<sup>1</sup> liegt.

Die Abweichung der gemessenen Spektren aus Abb. 6.2 von Spektren, die bei einer Reflexion an einem halbbunendlichen Substrat mit den optischen Konstanten von undotiertem Silizium erwartet werden, können mithilfe des in Abb. 6.1 skizzierten Bildes erklärt werden. An der Siliziumoberfläche wird in p-Polarisation über 99% der einfallenden Strahlung transmittiert. Bei einer diffusen Reflexion an der rauen Rückseite des Substrats würde keine Strahlung von der Rückseite wieder zum Detektor kommen. Da dies insbesondere im Bereich kleiner Wellenzahlen nicht zutrifft, durchdringt ein Teil der Strahlung die Rückseite ungestreut. Dieser Teil wird am Edelstahlstempel zu etwa 90% reflektiert, durchläuft anschließend wieder das Siliziumsubstrat, trifft auf den Detektor und verursacht damit das in Abb. 6.2 sichtbare Ansteigen des Spektrums bei Raumtemperatur im Bereich kleiner Wellenzahlen. Der Verlauf des Spektrums in p-Polarisation bei Raumtemperatur aus Abb. 6.2 zeigt, dass für  $\nu \geq 2300 \text{ cm}^{-1}$  die Annahme einer diffusen Reflexion an der rauen Rückseite gerechtfertigt ist. Zu niedrigeren Wellenzahlen hin werden die Abweichungen dagegen immer stärker. Die Absorptionspeaks, die zwischen  $500$  und  $780 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar sind, werden von Mehrphononenabsorptionen in Silizium verursacht [67].

Mit steigender Temperatur nimmt die Reflexion in p-Polarisation auch im Bereich niedri-

<sup>1</sup> $\phi_B = 73,7^\circ$  bei  $n(\text{Si}) = 3,43$

ger Wellenzahlen ab. Nach dem Drude Modell wird für undotiertes Silizium aufgrund der Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Leitfähigkeit ein mit der Temperatur zunehmender Extinktionskoeffizient erwartet. Von den Parametern der dielektrischen Funktion nach dem Drude Modell aus Gl. (2.27) ist vor allem bei der Ladungsträgerdichte  $n_e$  und der Relaxationszeit  $\tau$  eine starke Temperaturabhängigkeit zu erwarten.

Die Dichte der Elektronen im Leitungsband  $n_e$  und die Dichte der Löcher im Valenzband  $n_h$  kann bei intrinsischer Leitfähigkeit in Halbleitern durch

$$n_e = n_h = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (6.1)$$

bestimmt werden, wobei  $m_e^*$  bzw.  $m_h^*$  die effektiven Massen von Elektronen im Leitungsband bzw. von Löchern im Valenzband bezeichnen und  $E_g$  die Energie der Bandlücke darstellt [73].

Die Relaxationszeit  $\tau$  ist mit der Beweglichkeit  $\mu$  durch

$$\tau = \frac{m^*}{q} \mu \quad (6.2)$$

verknüpft. Für die Leitfähigkeit  $\sigma$  gilt in Halbleitern

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (6.3)$$

[74], wobei  $\mu_e$  und  $\mu_h$  die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern und  $e$  die Elementarladung bezeichnen. Bei intrinsischer Leitung erhält man die Leitfähigkeit  $\sigma$  durch Zusammenfassen der Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern zu einer Gesamtbebeweglichkeit  $\mu_g = \mu_e + \mu_h$ , wobei für die Dichte der Ladungsträger  $n_e = n_h$  gilt.

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern in Silizium kann innerhalb eines empirischen Modells durch

$$\mu_{e,h}(T) = \mu_{e,h}^0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-\alpha_{e,h}} \quad (6.4)$$

beschrieben werden [75]. Bei Elektronen gilt für die Konstanten in Gl. (6.4)

$$1430 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1} \leq \mu_e^0 \leq 1448 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1} \quad \text{und} \quad 2,20 \leq \alpha_e \leq 2,33$$

bei  $T_0 = 300 \text{ K}$ <sup>2</sup>. Im Fall von Löchern liegen die entsprechenden Werte bei

$$473 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1} \leq \mu_h^0 \leq 495 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1} \quad \text{und} \quad 2,20 \leq \alpha_h \leq 2,23 .$$

Damit folgt für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

$$\tau(T) \approx \frac{m^*}{q} (\mu_e^0 + \mu_h^0) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-2,2} = \frac{m^*}{q} \cdot 1923 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-2,2} . \quad (6.5)$$

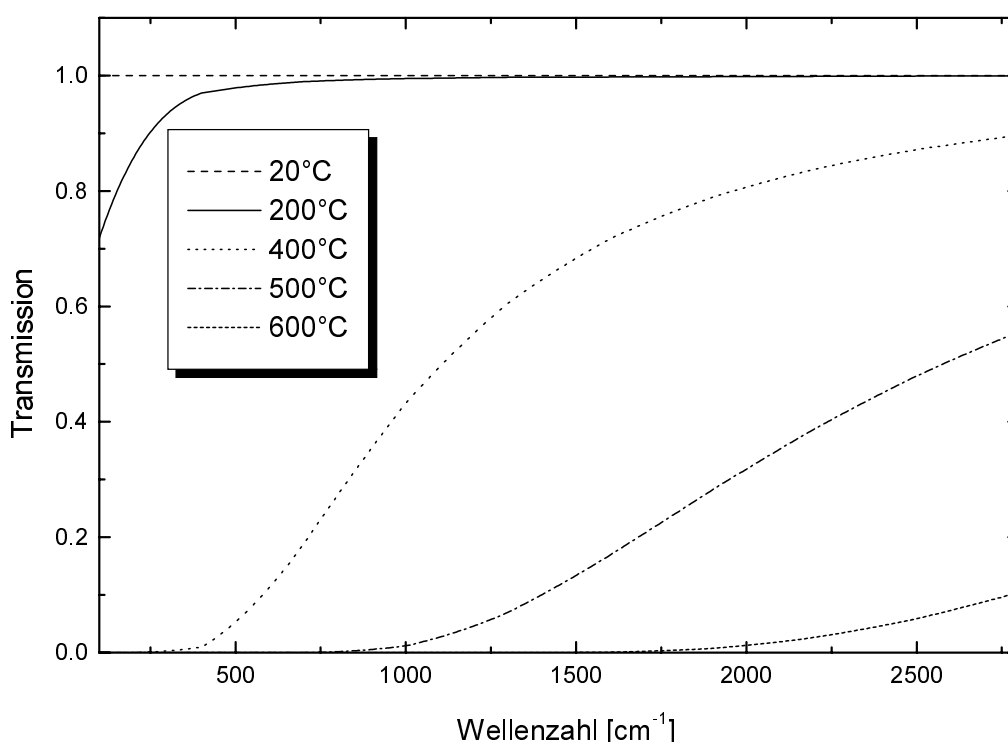
---

<sup>2</sup>Im hier interessierenden Temperaturbereich  $T \geq 20^\circ\text{C}$  wird die elektrische Leitfähigkeit durch Elektron-Phonon Stöße begrenzt, deren Relaxationszeit eigentlich einem  $T^{-1,5}$ -Gesetz gehorchen sollte [76].

Die effektiven Massen von Elektronen und Löchern in Silizium liegen bei  $m_e^* = 0,19 m_e$  und  $m_h^* = 0,16 m_e$  [73], wenn für die elektrische Leitung in erster Näherung nur der Beitrag der leichten Löcher berücksichtigt wird. Für die folgende Abschätzung wird die Näherung

$$m_e^* \approx m_h^* \approx 0,18 m_e = m^* \quad (6.6)$$

verwendet. Werden die Ausdrücke  $n_e(T)$  aus Gl. (6.1) und  $\tau(T)$  aus Gl. (6.5) in die dielektrische Funktion nach dem Drudemodell aus Gl. (2.27) eingesetzt, erhält man einen geschlossenen Ausdruck, der die Temperaturabhängigkeit des Beitrags der freien Elektronen zur dielektrischen Funktion bei intrinsischer Leitfähigkeit in Silizium beschreibt.



**Abb. 6.3:** Temperaturabhängigkeit der Transmission eines 0,6 mm dicken Siliziumsubstrats bei intrinsischer Leitfähigkeit

Mit steigender Temperatur erhält man einen zu kleineren Wellenzahlen steigenden Extinktionskoeffizienten. Eingesetzt in Gl. (2.14) und in Gl. (2.13) erhält man für ein 0,6 mm dickes, undotiertes Siliziumsubstrat den in Abb. 6.3 dargestellten Verlauf der Transmission in Abhängigkeit von der Temperatur<sup>3</sup>. Bereits ab 500°C beträgt die Transmission bei 1000 cm<sup>-1</sup> nur noch 1%. Bei 600°C liegt die 1% Grenze bei etwa 2000 cm<sup>-1</sup>. Diese berechneten Werte für die Temperaturabhängigkeit der Transmission von IR Strahlung

<sup>3</sup>Die an der Rückseite reflektierte IR Strahlung legt bei den im Experiment verwendeten Standardsiliziumwafern einer Dicke von 0,3 mm ungefähr 0,6 mm in Silizium zurück.

in Silizium passen sehr gut mit der in Abb. 6.2 dargestellten Abnahme der Reflexion in p-Polarisation bei steigender Temperatur zusammen.

Die beobachtete Änderung der Reflexion bei steigender Temperatur wird ausschließlich durch die Absorption des an der Rückseite reflektierten Lichts verursacht. Die Änderungen des Extinktionskoeffizienten und der Brechzahl durch freie Elektronen sind bis zu 800°C noch so gering, dass sie keinen messbaren Einfluss auf die Reflektivität der Substratoberfläche haben. Die Temperaturabhängigkeit, die bei der Brechzahl beobachtet wird, stammt von der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, die den Wert der Hochfrequenzdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_\infty$  beeinflusst.

Experimentelle Daten des Verhaltens der Brechzahl bei Temperaturen über Raumtemperatur sind im IR Spektralbereich äußerst selten in der Literatur zu finden. In einer Arbeit von Šik et al. wurden die optischen Konstanten von undotiertem Silizium im Spektralbereich von 620 nm bis 288 nm zwischen 25°C und 850°C untersucht [77]. Die Spektren konnten mit einem Modell aus Gauss-Lorentzoszillatoren zur Beschreibung der Band-Band-Übergänge modelliert werden. Eine Extrapolation der Daten in den IR Spektralbereich ergibt

$$n(T) = n(0) + \frac{(4,28 \pm 0,50) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1} T^2}{(988 \text{ K} \pm 250 \text{ K}) + T} \quad (6.7)$$

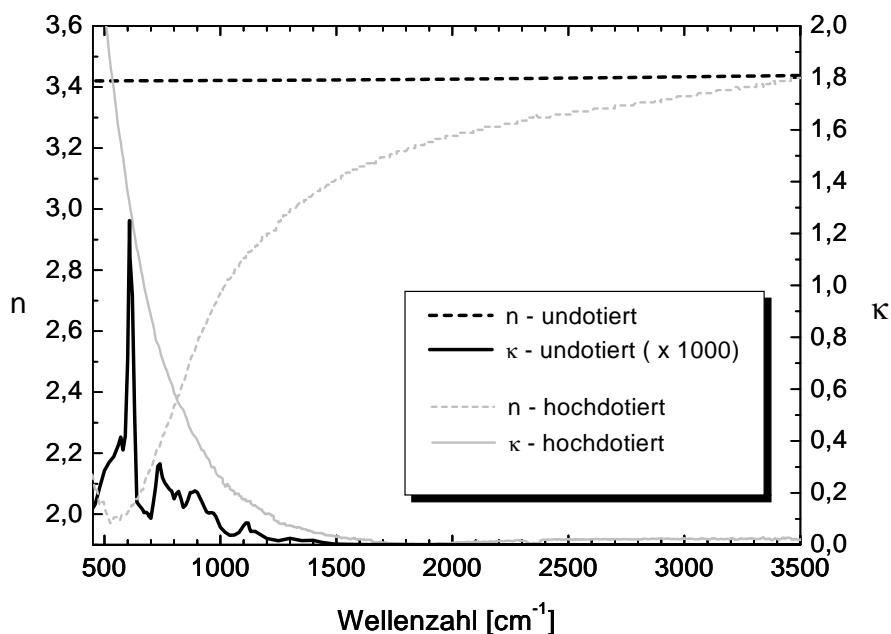
für die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl. Der Vergleich mit experimentellen Werten von Lukeš bei 6500 cm<sup>-1</sup> und 7500 cm<sup>-1</sup> [78] zeigt eine Übereinstimmung im Rahmen der Fehlerangaben, so dass Gl. (6.7) zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Brechzahl von undotiertem Silizium benutzt werden kann.

In s-Polarisation sind die Auswirkungen der Reflexion an der Rückseite des Siliziumsubstrats und am Edelstahlstempel in Abb. 6.2 zwar weniger ausgeprägt aber dennoch deutlich sichtbar. Mit steigender Temperatur nimmt die Reflexion im Bereich niedriger Wellenzahlen wegen der Absorption im Siliziumsubstrat wie bei den Spektren in p-Polarisation ab. Im Spektralbereich zwischen 2500 cm<sup>-1</sup> und 3500 cm<sup>-1</sup> liegt die Reflexion dagegen bei 550°C um etwa 2% höher verglichen mit den Spektren bei Raumtemperatur. Dies könnte von dem Anstieg der Brechzahl verursacht werden, der Gl. (6.7) zufolge  $\Delta n = 0,13$  beträgt. Damit erhält man für die Reflexion in s-Polarisation bei einem Einfallswinkel von 75° eine Erhöhung um 1,2%, die ungefähr mit der im Experiment beobachteten übereinstimmt.

### 6.1.1.2 Hoch dotierte Siliziumsubstrate

Um die nur ungenügend theoretisch beschreibbaren Reflexionen an einer rauen Rückseite zu vermeiden, wurden die meisten Schichten auf sehr hochdotierten Siliziumsubstraten mit einem spezifischen Widerstand  $\rho \leq 0,01 \Omega \text{ cm}$  abgeschieden. Transmissionsmessungen dieser Substrate bei senkrechter Inzidenz zeigten, dass bereits bei 0,3 mm dicken Substraten die IR Strahlung zwischen 400 cm<sup>-1</sup> und 8000 cm<sup>-1</sup> vollständig absorbiert wird. Die Reflexion an der Oberfläche kann daher mit dem optischen Modell eines halbbunendlichen

Substrats beschrieben werden. Allerdings weichen die optischen Konstanten stark von den Literaturwerten von undotiertem Silizium [72] ab.



**Abb. 6.4:** Optische Konstanten von undotiertem und hochdotiertem Silizium im mittleren IR bei 20°C. Die Daten des undotierten Siliziums stammen aus [72], die des hochdotierten Siliziums wurden experimentell bestimmt.

Abb. 6.4 zeigt einen Vergleich der optischen Konstanten im MIR bei 20°C zwischen den in der Literatur beschriebenen Daten von undotiertem Silizium [72] und den hoch dotierten Siliziumsubstraten, die hier vorwiegend verwendetet wurden. Die experimentelle Bestimmung der optischen Konstanten der hoch dotierten Siliziumsubstrate wurde am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Berlin mit spektroskopischer Ellipsometrie bei Verwendung eines Retarders durchgeführt.

Bei undotiertem Silizium ist die Brechzahl im hier untersuchten Spektralbereich nahezu konstant. Der Extinktionskoeffizient zeigt einige charakteristische Maxima, die durch Mehrphononenabsorption verursacht werden [67]. Die mit  $\kappa = 1,22 \cdot 10^{-3}$  stärkste Absorption bei 608  $\text{cm}^{-1}$  wird beispielsweise durch die Absorption eines transversal optischen und eines transversal akustischen Phonons verursacht. Die Absolutwerte des Extinktionskoeffizienten sind allerdings so gering, dass sie keinen Einfluss auf Reflexionsspektren haben, sofern die in Abschnitt 6.1.1.1 diskutierten Reflexionen an der Rückseite ausgeschlossen sind.

Die Brechzahl des hoch dotierten Siliziumsubstrats zeigt mit  $n = 1,99$  bei 540  $\text{cm}^{-1}$  ein Minimum und steigt zu größeren Wellenzahlen auf den Wert von undotiertem Silizium bei  $n = 3,42$  an. Der Extinktionskoeffizient steigt ab 1700  $\text{cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen

stark an, wie es bei der Absorption durch freie Elektronen nach dem Drude Modell erwartet wird. Ein ähnlicher Verlauf der optischen Konstanten von hoch dotiertem Silizium wurde auch von Röseler [9] gefunden.

Bei n-dotierten Halbleitern kann die Dichte der Elektronen im Leitungsband, die durch Ionisierung der Donatoratome entstehen, mit

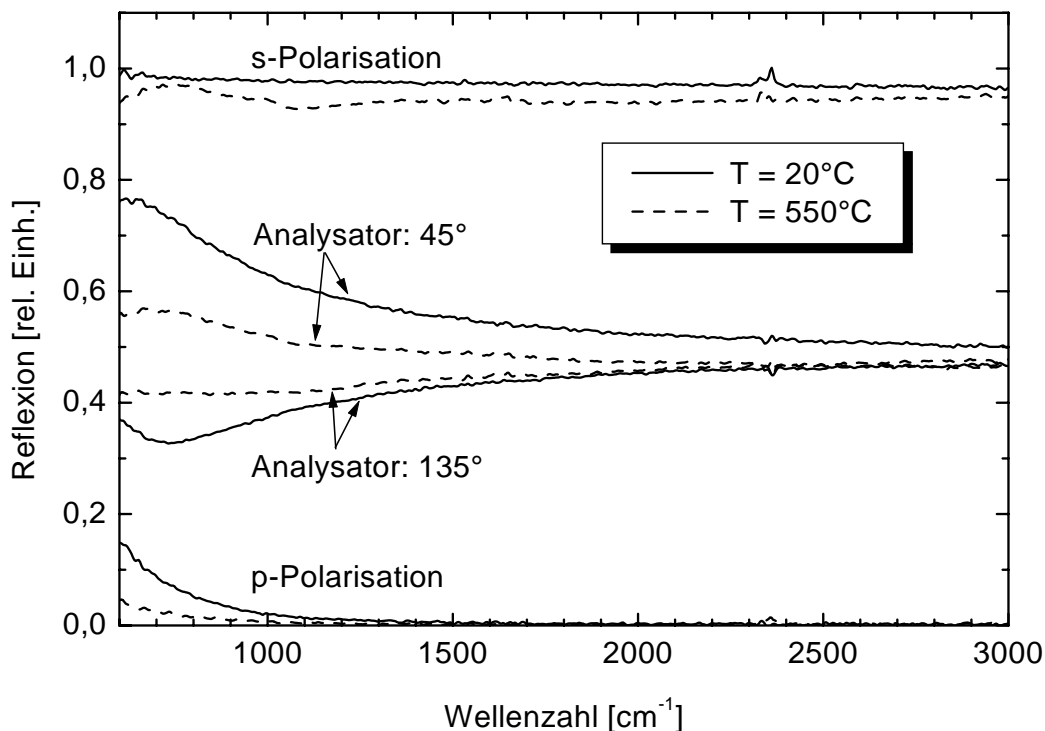
$$n_e(T) = \frac{2 n_d}{1 + \sqrt{1 + 8n_d \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_e^* k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_d}{k_B T}}} \quad (6.8)$$

berechnet werden.  $n_d$  ist die Anzahldichte der Donatoratome und  $E_d$  die Aktivierungsenergie des Donators, die bei dem hier verwendeten Arsen-dotierten Silizium  $E_d = 49$  meV beträgt [75]. Für  $T > 200$  K nähert sich Gl. (6.8) dem konstanten Wert  $n_d$  an. Bei Zimmertemperatur sind bereits fast alle Donatoren ionisiert [73]. Da die Substrate mit einem spezifischen Widerstand  $\leq 0,01 \Omega \text{ cm}$  spezifiziert sind, kann auf eine Anzahldichte der Donatoratome von  $n_d \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  geschlossen werden [75].

Bei Raumtemperatur liegt die Beweglichkeit von Arsen-dotiertem Silizium mit einer Anzahldichte von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei  $\mu = 108,1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  [75]. Daraus lässt sich der spektrale Verlauf der Brechzahl bei Raumtemperatur nach dem Drude Modell mithilfe von Gl. (2.27) berechnen. In qualitativer Übereinstimmung mit der in Abb. 6.4 gezeigten Messung erhält man für  $n_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ein Minimum im Verlauf der Brechzahl bei etwa  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Abb. 6.5 zeigt die Änderung der IR Reflexionsspektren eines hoch dotierten Siliziumsubstrats bei verschiedenen Analysatorstellungen beim Aufheizen. Als Referenzspektrum dient wieder ein Spektrum in s-Polarisation bei Zimmertemperatur. Die Änderung der Spektren beim Aufheizen wird durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt, die wiederum vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Elektronen verursacht wird. Zusätzlich zur Elektron-Phonon-Streuung muss in hochdotierten Halbleitern vor allem die Coulomb-Streuung der Elektronen an den ionisierten Störstellen berücksichtigt werden. Für  $T \geq 200^\circ\text{C}$  dominiert allerdings wieder die Elektron-Phonon Streuung (siehe [76]), sodass mit steigender Temperatur eine Abnahme der Beweglichkeit erwartet wird. Bei einer Abnahme der Beweglichkeit der Elektronen verschwindet für  $n_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  das Minimum im Verlauf der Brechzahl bei  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Damit kann die in Abb. 6.5 dargestellte Änderung der Reflexion von hoch dotiertem Silizium beim Aufheizen qualitativ erklärt werden.

Es wurden einige Versuche durchgeführt, die optischen Konstanten von Siliziumsubstraten mithilfe eines zusätzlich in den optischen Strahlengang eingeführtes Retarder-Prismas auch bei höheren Temperaturen zu bestimmen. Dabei traten erhebliche Probleme bei der Justierung des Strahlengangs und der Polarisatoren auf, so dass diese Experimente ohne Ergebnis abgebrochen werden mussten.



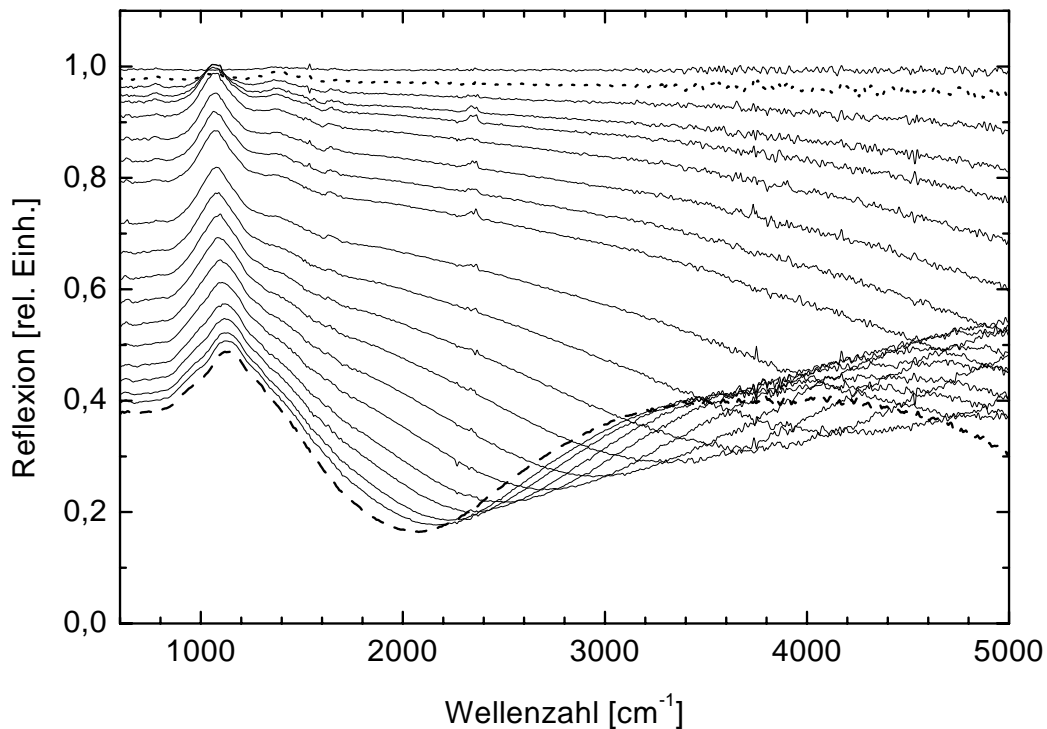
**Abb. 6.5:** Temperaturabhängigkeit der Reflexion eines hoch dotierten Siliziumsubstrats in verschiedenen Polarisationszuständen

### 6.1.2 Reflexionsspektren in s-Polarisation

Die starke Änderung der optischen Konstanten von h-BN und c-BN im Bereich der Phononenmoden erzeugt in Reflexionsspektren charakteristische Maxima und Minima, die von der Polarisationsrichtung der IR Strahlung abhängig sind. Zunächst werden einige Besonderheiten, die bei der Aufnahme von in situ IR Spektren von BN Schichten auf Siliziumsubstraten auftreten, am Beispiel der in Abb. 6.6 dargestellten Beschichtung diskutiert.

Bei dieser Beschichtung wurde das Schichtwachstum mit IR Reflexionsspektren in s-Polarisation beobachtet. Als Hintergrundspektrum wurde eine Messung des unbeschichteten Siliziumsubstrats bei der während der Beschichtung vorliegenden Substrattemperatur von  $T = 550^\circ\text{C}$  benutzt. Das erste Spektrum wurde nach einer Minute Beschichtungszeit aufgenommen und liegt ungefähr bei  $R = 1$  im gesamten abgebildeten Spektralbereich. Die folgenden Spektren wurden im Abstand von jeweils zwei Minuten aufgenommen. Die Reflexion nimmt insgesamt im Verlauf der Beschichtung kontinuierlich ab. Die Ursache dafür ist eine Verbiegung des Siliziumsubstrats durch die hohen kompressiven Eigenspannungen der BN Schicht, was dazu führt, dass das zunächst ebene Substrat zunehmend konvex wird. Es bildet damit ein zusätzliches, optisch abbildendes Element im Strahlengang und verursacht eine Reduzierung der Strahlung, die auf den Detektor trifft.





**Abb. 6.6:** In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem Siliziumsubstrat in s-Polarisation

Das in Abb. 6.6 gepunktet gezeichnete Spektrum bei  $R \approx 0,97$  wurde nach 3 Minuten Beschichtungszeit aufgenommen. Es zeigt bereits zwei noch relativ schwache Peaks bei den charakteristischen Frequenzen der TO Moden von h-BN bei  $1380 \text{ cm}^{-1}$  und von c-BN bei  $1070 \text{ cm}^{-1}$ . In dem hier nicht abgebildeten Spektrum, das nach 2 Minuten Beschichtungszeit aufgenommen wurde, ist der Peak bei der h-BN TO Mode bereits deutlich sichtbar, der für c-BN charakteristische Peak aber noch nicht. Folglich wächst zu Beginn der Beschichtung 2 Minuten lang eine dünne Schicht aus h-BN. Anschließend beginnt die Nukleation von c-BN auf der h-BN Zwischenschicht. Im weiteren Verlauf der Beschichtung wächst der Peak bei der c-BN TO Mode kontinuierlich. Dagegen nimmt die Höhe des h-BN Peaks ab, obwohl sich die Dicke der h-BN Nukleationsschicht und ihre optischen Eigenschaften sicherlich nicht mehr ändern. Die optische Wirkung der h-BN Nukleationsschicht wird bei Reflexionsspektren in s-Polarisation von einer dicken, darüberliegenden c-BN Schicht etwas verdeckt. Durch die Änderung der Amplituden der verschiedenen Peaks im Verlauf der Beschichtung ist es möglich, die Kristallstruktur<sup>4</sup> der momentan aufwachsenden Schicht in situ und in Echtzeit zu bestimmen. Damit kann die in situ IR Reflexionsspektroskopie zur Prozesskontrolle während BN Beschichtungen eingesetzt werden.

Im weiteren Verlauf der Beschichtung wird das Interferenzminimum erster Ordnung sicht-

<sup>4</sup>c-BN oder h-BN.

bar, das mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Wellenzahlen wandert. Ist der Einfallswinkel und die Brechzahl der Schicht bekannt, genügt eine Bestimmung der Frequenz des Minimums, um daraus mithilfe von Gl. (3.45) die Schichtdicke zu berechnen. Bei den letzten Spektren wird zusätzlich das darauffolgende Interferenzmaximum erster Ordnung sichtbar. Da die Spektren im Bereich des Maximums jedoch einen relativ flachen Verlauf zeigen, ist es für eine Bestimmung der Schichtdicke eher ungeeignet.

Für das zuletzt aufgenommene Spektrum in Abb. 6.6 folgt aus der Frequenz des Interferenzminimums mit  $\nu = 2068 \text{ cm}^{-1}$  bei Verwendung der Brechzahl von c-BN eine Gesamtschichtdicke von 730 nm. Aus der Beschichtungsdauer von 78 Minuten folgt eine mittlere Wachstumsrate von 9,4 nm/min.

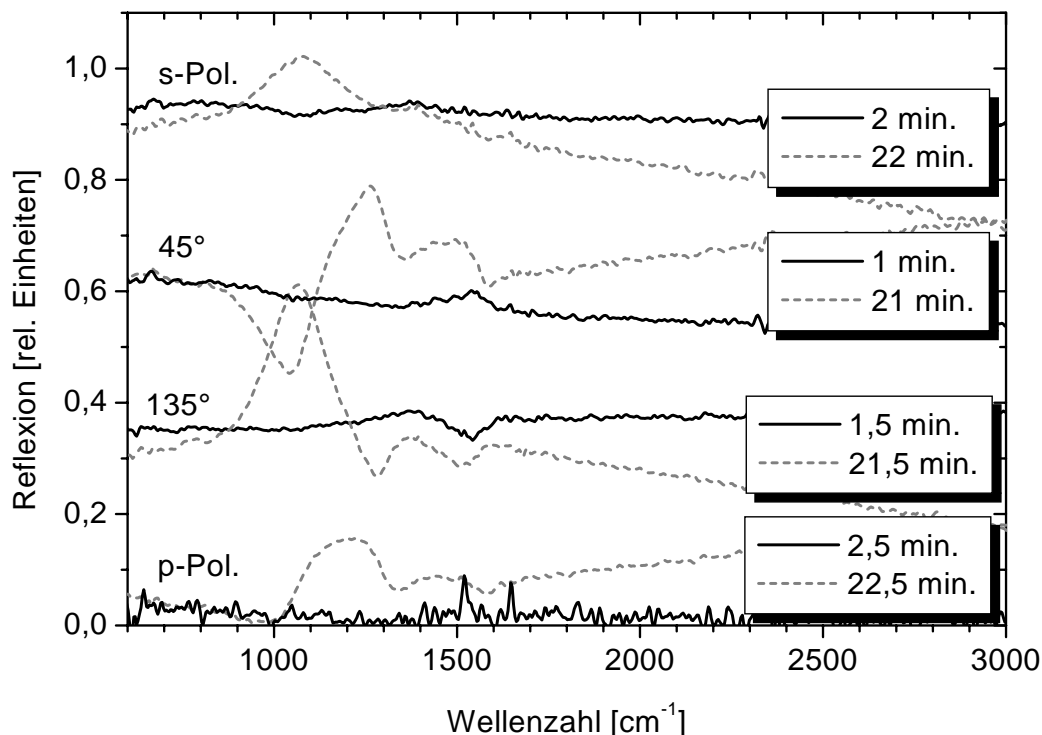
Da im Verlauf der Beschichtung nur 2 Minuten lang h-BN und anschließend 76 Minuten lang c-BN aufwuchs, wird die mittlere Wachstumsrate durch die Wachstumsrate von c-BN dominiert. Unter der Annahme, dass der Fluss der schichtbildenden Teilchen über die Beschichtungsdauer näherungsweise konstant bleibt, kann die h-BN Schichtdicke als Produkt aus der Dauer des h-BN Wachstums, der Wachstumsrate der c-BN Schicht und dem Dichteverhältnis von c-BN zu h-BN berechnet werden. Für die in Abb. 6.6 gezeigten Beschichtung erhält man eine h-BN Schichtdicke von  $d = 28,7 \text{ nm}$ , wenn für die Dichten von h-BN und c-BN die in Tabelle 4.1 beschriebenen Literaturwerte verwendet werden. Die Fehlerquellen für die Bestimmung der h-BN Schichtdicke sind die Genauigkeit bei der Bestimmung der Dauer der h-BN Wachstumsphase und die beschriebenen Annahmen für die Bestimmung der h-BN Wachstumsrate. Die Zeitspanne des h-BN Wachstums kann auf  $\pm 20$  Sekunden genau bestimmt werden. Zusammen mit einer relativen Unsicherheit bei der Wachstumsrate für h-BN von etwa 20% erhält man als Abschätzung für die Genauigkeit der h-BN Schichtdicke  $\pm 10 \text{ nm}$ .

Bei Standardbedingungen dauert die Wachstumsphase der h-BN Nukleationsschicht etwa 2–3 Minuten. Sie kann durch Verringern der Beschichtungsrate und Erhöhen der Substratspannung bis auf etwa eine Minute verkürzt werden. Bei einer Gesamtwachstumsrate von 10 nm/min erhält man für die Dicke der h-BN Schicht bei Standardbedingungen etwa 30–45 nm.

Bei BN Schichten, die unter Standardbedingungen mit einer relativ dünnen h-BN Zwischenschicht abgeschieden wurden, kann die Dicke der c-BN Schicht mit dem in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren bis auf  $\pm 40 \text{ nm}$  genau bestimmt werden. Für eine präzisere Bestimmung der Schichtdicken ist eine Simulation der Spektren mit einem optischen Mehrschichtmodell erforderlich (siehe Abschnitt 6.1.4 und 6.1.6).

### 6.1.3 Reflexionsspektren verschiedener Polarisationsrichtungen

Die Verbiegung des Substrats im Verlauf der Beschichtung kann durch Verwenden von dickeren Substraten fast vollständig unterdrückt werden. Die Änderung der Spektren im Verlauf der Beschichtung wird dann nahezu ausschließlich durch die Änderung der optischen Eigenschaften des Schicht-Substrat-Systems bestimmt.



**Abb. 6.7:** In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem Siliziumsubstrat bei verschiedenen Analysatorstellungen. Die Spektren, die als durchgezogene Linien dargestellt sind, wurden zwischen 1 und 2,5 Minuten nach Beschichtungsbeginn aufgenommen und die gestrichelt gezeichneten zwischen 21 und 22,5 Minuten.

Abb. 6.7 zeigt in situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem hoch dotierten, 2 mm dicken Siliziumsubstrat, die in der in Abschnitt 5.4.2 beschriebenen Ellipsometerkonfiguration aufgenommen wurden. Dargestellt sind jeweils 4 Spektren in unterschiedlichen Analysatorstellungen, die zwischen 1 und 2,5 Minuten und zwischen 21 und 22,5 Minuten aufgenommen wurden.

Die Spektren der Analysatorstellungen 45° und 135° zeigen bereits zu Beginn der Beschichtung bei einer Schichtdicke von 15–23 nm deutlich eine für h-BN charakteristische Struktur im Bereich der Reststrahlenbande zwischen 1380 cm<sup>-1</sup> und 1600 cm<sup>-1</sup>. Die Amplitude der charakteristischen Strukturen beträgt 3,3% bei 15 nm Schichtdicke bzw. 3,8% bei 23 nm Schichtdicke. Setzt man für eine eindeutige Identifizierung der charakteristischen Strukturen einer h-BN Schicht eine Amplitude der Peaks von  $\Delta R \geq 1\%$  voraus, folgt bei den beobachteten Peakhöhen eine minimal beobachtbare Schichtdicke von etwa 5 nm, wenn in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Amplitude der charakteristischen Strukturen und der Schichtdicke angenommen wird.

Das abgebildete Spektrum in s-Polarisation, das einer Schichtdicke von 30 nm entspricht,

zeigt ein noch schwaches, für h-BN charakteristisches Maximum bei  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Die Amplitude liegt im Bereich von etwa 1% und wird erst bei einer Vergrößerung des Ausschnitts deutlicher sichtbar. In p-Polarisation ist das Spektrum bei etwa 37 nm Schichtdicke wegen des insgesamt zu geringen IR-Signals am Detektor stark verrauscht. Charakteristische Strukturen sind hier noch nicht zu erkennen.

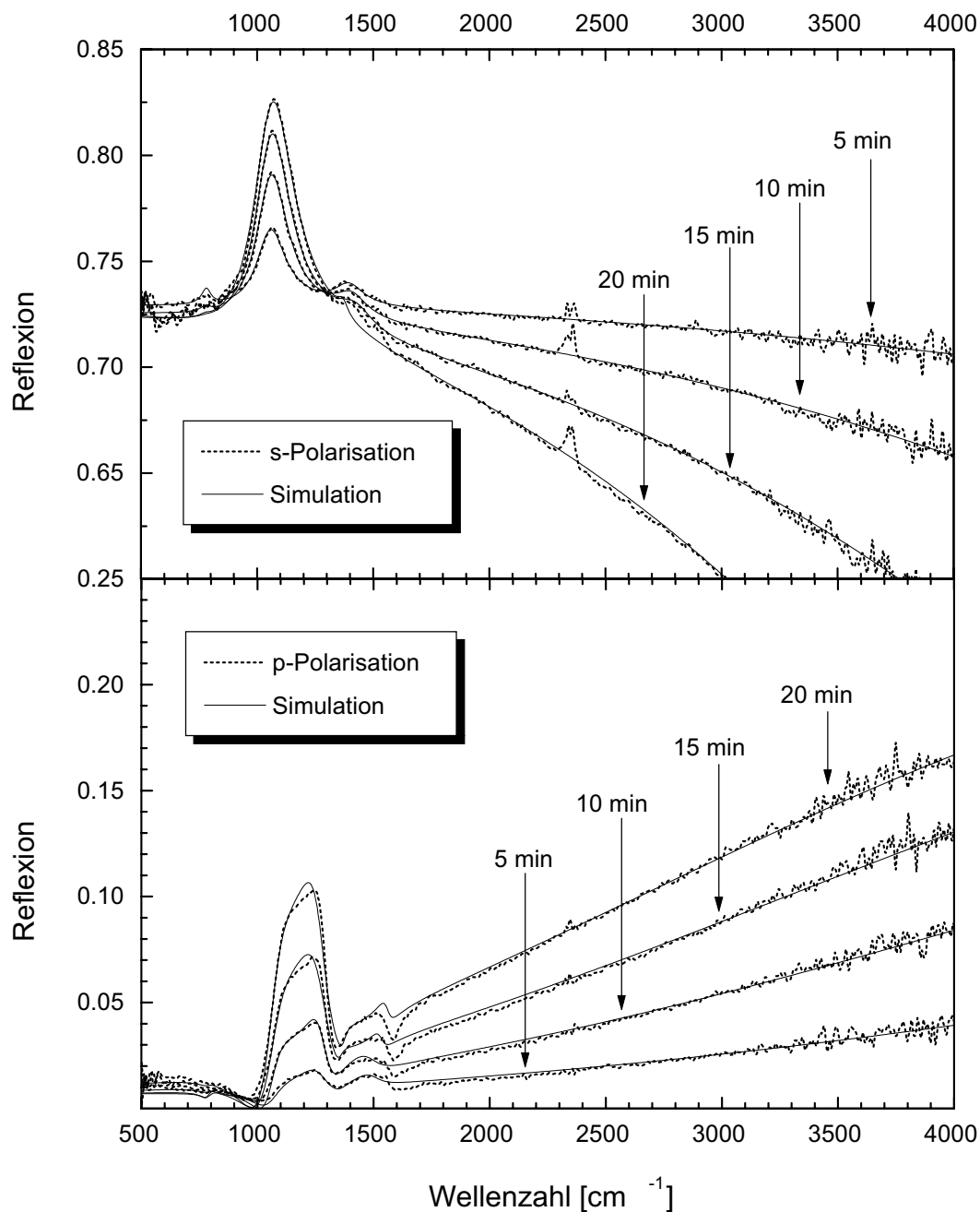
Die Schichtdicke der gestrichelt gezeichneten Spektren liegt zwischen 220 und 235 nm. Das Schichtsystem besteht aus einer 35 nm dicken h-BN Schicht, über der eine 185–200 nm dicke c-BN Schicht liegt. In s-Polarisation ergibt sich der bereits in Abschnitt 6.1.2 beschriebene spektrale Verlauf. Die c-BN Schicht verursacht ein Maximum bei  $1075\text{ cm}^{-1}$ . Die dünne h-BN Nukleationsschicht ist daran als leichte Schulter bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. In p-Polarisation sind zwei ausgedehnte Maxima im Bereich der Reststrahlenbanden von c-BN zwischen  $1030\text{ cm}^{-1}$  und  $1330\text{ cm}^{-1}$  und von h-BN zwischen  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Amplitude des für c-BN charakteristischen Maximums in p-Polarisation ist vergleichbar mit der des Maximums in s-Polarisation bei entsprechender Schichtdicke.

Wie bei den geringen Schichtdicken unmittelbar zu Beginn der Beschichtung, sind auch bei größeren Schichtdicken die charakteristischen Strukturen bei Beobachtung in den Analysatorstellungen von  $45^\circ$  und  $135^\circ$  am stärksten ausgeprägt. Im Bereich der TO- und LO-Moden von c-BN und h-BN entstehen charakteristische Strukturen in den Spektren, die aus einem Minimum und einem Maximum zusammengesetzt sind. Die dünne h-BN Zwischenschicht bleibt hier deutlich sichtbar und wird nicht, wie bei Spektren in s-Polarisation, von einer dicken, darüberliegenden c-BN Schicht verdeckt.

Bei größerer Schichtdicke werden ebenfalls Interferenzstrukturen sichtbar, die zur Bestimmung der Schichtdicke benutzt werden können. Daher sind die IR Spektren in der Ellipsometerkonfiguration bei Analysatorstellungen von  $45^\circ$  und  $135^\circ$  für die Prozesskontrolle des Wachstums von BN Schichten auf Siliziumsubstraten insgesamt am besten geeignet. Eine Simulation der Reflexionsspektren ist allerdings mathematisch wesentlich aufwändiger verglichen mit Spektren in p- oder s-Polarisation.

#### 6.1.4 Simulation von Reflexionsspektren

Bei schwach dotierten Siliziumsubstraten wird als Hintergrundspektrum eine Messung des Substrats in s-Polarisation bei der Beschichtungstemperatur benutzt. Der Beitrag der freien Elektronen zur dielektrischen Funktion ist so gering, dass die Reflexion an der Substratoberfläche bei  $T = 550^\circ\text{C}$  dadurch nicht merklich beeinträchtigt wird. Die Absorption reicht aber dennoch aus, um Effekte in den Spektren durch Rückseitenreflexe zu verhindern, die bei Raumtemperatur im Bereich niedriger Wellenzahlen deutlich zu den Reflexionsspektren beitragen. Da die Brechzahl von schwach dotierten Siliziumsubstraten im untersuchten Spektralbereich bei den im Experiment vorliegenden Beschichtungstemperaturen in guter Näherung konstant ist, können die Reflexionsdaten der in situ IR Spektren durch Multiplikation mit der Reflexion von Silizium bei Verwendung von  $n(T)$  aus Gl. (6.7) eingesetzt in Gl. (3.13) in absolute Reflexionsdaten umgerechnet werden.



**Abb. 6.8:** Vergleich von in situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem schwach dotierten Siliziumsubstrat in s- und p-Polarisation mit der Simulation. Die h-BN Schicht und die folgende c-BN Schicht werden bei der Simulation durch ein optisches Zweischichtsystem berücksichtigt.

Abb. 6.8 zeigt in situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem undotierten Siliziumsubstrat in s- und p-Polarisation. Für die Simulation der Spektren wurde ein optisches

Zweischichtmodell verwendet. Der spektrale Verlauf der optischen Konstanten von h-BN und c-BN wird durch das Lorentzsche Oszillatormodell aus Gl. (2.35) beschrieben. Bei dünnen Substraten<sup>5</sup> nimmt der Betrag der gemessenen Reflexion durch die zunehmende Substratverbiegung im Verlauf der Beschichtung ab. Dies muss durch einen zusätzlichen Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Im Bereich zwischen  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $600 \text{ cm}^{-1}$  ist die optische Wirkung der BN Schicht auf die Reflexion in s-Polarisation bei hinreichend dünnen Schichten<sup>6</sup> vernachlässigbar. Die in den Spektren in s-Polarisation gemessene Reflexion multipliziert mit der für ein halbumendliches Siliziumsubstrat berechneten Reflexion kann daher als Korrekturfaktor für die Substratverbiegung verwendet werden. Die Spektren in p-Polarisation zeigen keine Bereiche, die für eine Korrektur der Substratverbiegung genutzt werden können. Daher wurde der Mittelwert der davorliegenden und der darauffolgenden Messung in s-Polarisation verwendet.

Der Einfallswinkel  $\phi_0$  muss als Fitparameter zugelassen werden, da es bei der im Experiment vorliegenden optischen Anordnung zu schwierig und aufwändig wäre, den Einfallswinkel des IR-Strahls an der Substratebene präzise zu messen<sup>7</sup>.

Zur Bestimmung der Oszillatorparameter und der Dicke der h-BN Schicht wird eine Simulation der Spektren nach 5 Minuten Beschichtungszeit durchgeführt. Da nach 5 Minuten die Wachstumsphase der h-BN Schicht bereits abgeschlossen ist, werden diese Werte für die Simulation der darauffolgenden Spektren konstant gehalten. Als Fitparameter werden dann die c-BN Oszillatorparameter Oszillatorstärke  $S$ , Dämpfungskonstante  $\gamma$  und Oszillatorfrequenz  $\nu_0$ , sowie die c-BN Schichtdicke  $d$  und der Einfallswinkel  $\phi_0$  zugelassen.

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Fitprozeduren zusammengefasst, die an den in Abb. 6.8 dargestellten Spektren durchgeführt wurden. Ein Vergleich der Oszillatorparameter von c-BN mit den Literaturwerten zeigt, dass bei der Oszillatorfrequenz insgesamt eine recht gute Übereinstimmung herrscht. Dagegen weichen die Oszillatorstärke und die Dämpfungskonstante deutlich von den Literaturwerten ab.

Bei der Bewertung der verschiedenen Parameter ist die Übereinstimmung von gemessenen und gerechneten Spektren in Abb. 6.8 vor allem im Bereich der charakteristischen Phononenmoden entscheidend. Dies ist für die Spektren in s-Polarisation sehr gut erfüllt. Die Simulation ist sehr empfindlich für eine Bestimmung der Oszillatorfrequenz. Dagegen besteht eine gewisse Korrelation zwischen den Parametern Oszillatorstärke und Dämpfungskonstante. Werden beide Parameter gleichzeitig etwas erhöht oder erniedrigt, ist die Änderung der Form des Maximums bei der TO Mode von c-BN nur gering.

Im Bereich höherer Wellenzahlen zeigt sich ebenfalls eine ausgezeichnete Übereinstimmung von gemessenen und gerechneten Spektren. Dieser Bereich ist von Interferenzstrukturen geprägt, die empfindlich von der optischen Weglänge in der Schicht abhängen. Da

<sup>5</sup>Standard-Siliziumwafer mit 0,3 mm Dicke

<sup>6</sup>Die Wellenlänge muss groß gegenüber der optischen Dicke (Produkt aus Brechzahl und physikalischer Schichtdicke) sein. Dies ist für  $500 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Wellenlänge von  $20 \mu\text{m}$  und einer Brechzahl von  $n = 2,74$  bis zu einer Schichtdicke von etwa  $500 \text{ nm}$  hinreichend gut erfüllt.

<sup>7</sup>Da vor jeder Beschichtung zur Optimierung des Signal/Rauschverhältnisses eine Justierung der Substratebene und einiger Spiegel erforderlich ist, kann der Einfallswinkel bei verschiedenen Beschichtungen leicht variieren.

**Tab. 6.1:** Fitparameter von in situ IR Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf schwach dotiertem Silizium, gerechnet mit einem optischem Zweischichtmodell.

	$d$ [nm]	$S$ [cm <sup>-2</sup> ]	$\gamma$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\phi_0$ [°]
Literaturwerte:					
c-BN [6]		$2,61 \cdot 10^6$	40,3	1055,7	
h-BN [21]		$3,49 \cdot 10^6$	29,0	1367,0	
s-Pol., 5 min.	59,2	$2,11 \cdot 10^6$	132,1	1056,0	75,0
p-Pol., 5 min.	54,3	$2,21 \cdot 10^6$	143,3	1056,0	76,2
s-Pol., 10 min.	128,4	$1,93 \cdot 10^6$	123,9	1059,6	74,8
p-Pol., 10 min.	92,9	$2,29 \cdot 10^6$	107,0	1058,1	76,2
s-Pol., 15 min.	184,5	$2,04 \cdot 10^6$	125,4	1060,0	74,7
p-Pol., 15 min.	168,5	$2,24 \cdot 10^6$	139,2	1057,5	76,3
s-Pol., 20 min.	237,3	$2,06 \cdot 10^6$	121,9	1061,5	74,9
p-Pol., 20 min.	199,7	$2,31 \cdot 10^6$	130,3	1048,8	76,8
Fehlerangabe des Simulationsprogramms					
s-Pol., 20 min.	$\pm 0,8$	$\pm 10^4$	$\pm 6$	$\pm 4$	$\pm 0,125$
p-Pol., 20 min.	$\pm 2$	$\pm 4 \cdot 10^3$	$\pm 3$	$\pm 5$	$\pm 0,25$
p-Pol., h-BN	30	$2,17 \cdot 10^6$	102,2	1370	

bei der Simulation der Spektren eine größere Schichtdicke zwar mit einem kleineren Einfallswinkel kompensiert werden kann, andererseits aber der Einfallswinkel durch das Experiment in engen Grenzen vorgegeben ist, sind Spektren in s-Polarisation sehr gut zur Bestimmung der Schichtdicke geeignet. Wird für den maximal möglichen Fehler bei der Ermittlung des Einfallswinkels  $\pm 2^\circ$  angenommen, folgt daraus eine Unsicherheit für die Bestimmung der Schichtdicke von  $\Delta d/d \leq 0,8\%$ . Die Genauigkeit der Bestimmung der Schichtdicke wird vor allem durch die Genauigkeit von  $\epsilon_\infty$  bestimmt. Mit ellipsometrischen Messungen im Sichtbaren konnte gezeigt werden, dass  $\epsilon_\infty$  sehr gut mit den Literaturwerten für einkristallines c-BN übereinstimmt (siehe Abschnitt 7.4). Wird die Genauigkeit der Brechzahl im Sichtbaren mit  $\Delta n = 0,05$  abgeschätzt, folgt für die Schichtdicke  $\Delta d/d \leq 2,5\%$ , so dass insgesamt eine Unsicherheit von  $\Delta d/d \leq 3,3\%$  folgt. Der größte Anteil der Unsicherheit bei der Bestimmung von  $d$  liegt im Bereich systematischer Fehler. Soll die Schichtdicke von verschiedenen c-BN Schichten miteinander verglichen werden, liegt der relative Fehler im Bereich von  $\Delta d/d \leq 1\%$ .

Bei Spektren in p-Polarisation bestimmt die Oszillatorstärke die Breite des Maximums zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Da das Maximum an den Flanken sehr viel steiler abfällt als bei Spektren in s-Polarisation, kann durch eine Veränderung der Dämpfungskon-

stanten die Breite kaum beeinflusst werden. Zwischen Oszillatorstärke und Dämpfungs-konstante besteht hier nicht die starke Korrelation, die bei Spektren in s-Polarisation beobachtet wird. Die Form des Maximums ist außerdem sehr empfindlich vom Einfallswinkel abhängig. Dadurch kann der Einfallswinkel auf  $\pm 0,5^\circ$  genau festgelegt werden. Dagegen gibt es keine Möglichkeit, aus einem bestimmten Bereich des Spektrums den Korrekturfaktor für die Substratverbiegung zu bestimmen. Im Bereich höherer Wellenzahlen, der durch Interferenzen von der Schichtdicke abhängt, steigen die Spektren linear an, wobei die Steigung proportional zur Schichtdicke zunimmt. Da ein Fehler im Korrekturfaktor denselben Effekt hat, sind Spektren in p-Polarisation weniger gut zur Bestimmung der Schichtdicke geeignet, solange das Interferenzmaximum außerhalb des Messbereichs liegt. Berücksichtigt man dies, ist die Übereinstimmung der Schichtdicken, die aus den Spektren in p- und s-Polarisation erhalten wurden, recht gut.

Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Spektren im Bereich der Phononenmoden bei Beobachtung in p-Polarisation etwas schlechter verglichen mit den Spektren in s-Polarisation. Im Bereich der h-BN Moden ist dies nicht überraschend, da die optischen Eigenschaften von h-BN im Allgemeinen nicht exakt durch einen einfachen Lorentz-Oszillator dargestellt werden können (siehe Abschnitt 4.1.1 und [22, 69]). Die Abweichung im Bereich der für c-BN charakteristischen Strukturen wird vermutlich dadurch verursacht, dass die Spektren nur mit einem optisch isotropen Modell gerechnet wurden. Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt wurde, erwartet man wegen der kompressiven Schichtspannungen und der damit verbundenen Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen ein einachsig doppelbrechendes optisches Verhalten. Diese Spannungsdoppelbrechung wirkt sich im Bereich der Phononenmoden am stärksten aus, da hier die größten Brechzahlgradienten auftreten. Werden die Spektren mit einem optisch anisotropen Modell gerechnet, ist die Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulation etwas besser. Allerdings funktioniert die freie Variation der Parameter des Oszillatormodells mit dem durch das verwendete Programm vorgegebenen Fitalgorithmus (siehe Seite 44) dann nicht mehr. Das Programm findet keine eindeutigen Lösungen bei der Minimierung der Differenz zwischen Messdaten und Simulation im Bereich physikalisch sinnvoller Lösungen.

Werden die verschiedenen Parameter des anisotropen Schichtmodells einzeln optimiert, erhält man eine bessere Übereinstimmung verglichen mit einem isotropen Modell. Doch da das Ergebnis eines Fits durch die zusätzliche Freigabe von Parametern nur verbessert werden kann, sollte dies meines Erachtens nicht als Verbesserung der Bestimmung der physikalischen Schichtparameter sondern lediglich als Verbesserung der Lösung des mathematischen Optimierungsproblems interpretiert werden.

Die Fehler, die in Tabelle 6.1 in den beiden vorletzten Zeilen stehen, geben die Genauigkeit an, mit der das Simulationsprogramm das Minimum des mathematischen Optimierungsproblems bestimmen kann. Exemplarisch sind die Werte für die Spektren nach 20 Minuten Beschichtungszeit angegeben. Vergleicht man die Fehlerangaben des Programms mit der Streuung der Ergebnisse bei verschiedenen Schichtdicken und Polarisationsrichtungen, wird deutlich, dass die Fehlerangaben des mathematischen Optimierungsproblems die Streuung der physikalischen Parameter nicht erklären kann. Vergleicht man die Größe



der relativen Fehler, die das Simulationsprogramm für die verschiedenen Polarisationsrichtungen angibt, zeigt sich jedoch, dass für Parameter, die in einer Polarisationsrichtung empfindlicher bestimmt werden können, auch bei dem mathematischen Optimierungsverfahren kleinere Fehler angegeben werden und umgekehrt. Die einzige Ausnahme bildet die Fehlerangabe für die Bestimmung des Einfallswinkels.

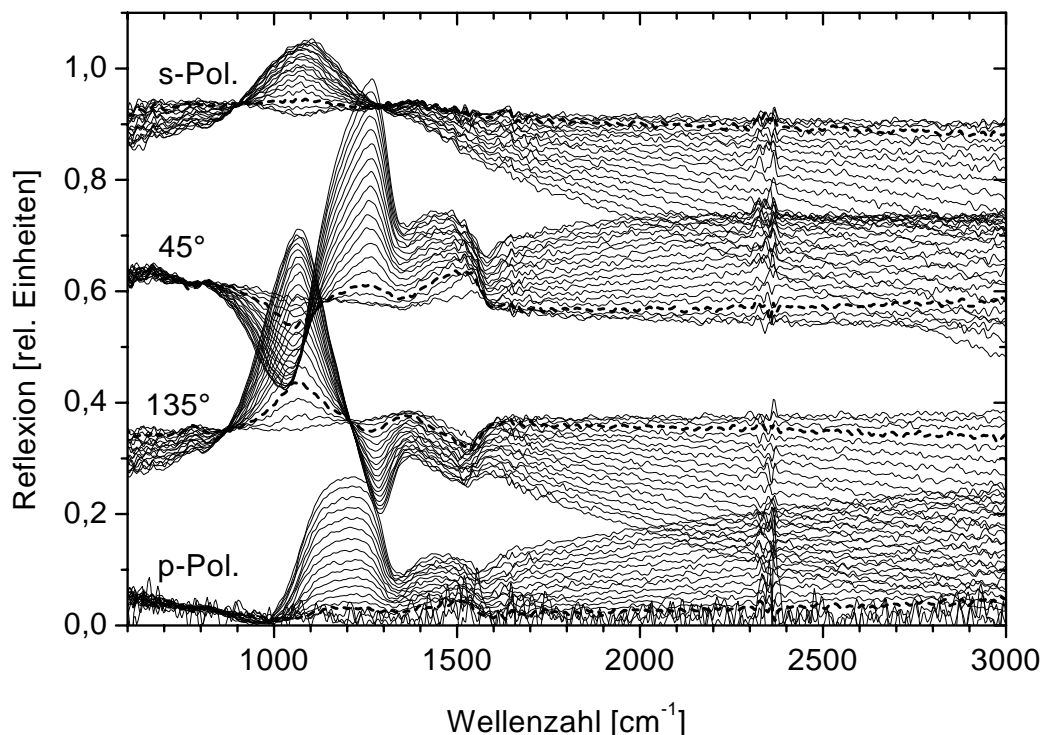
Insgesamt hängt die Genauigkeit aller Parameter stark von der Schichtdicke ab. Mit wachsender Schichtdicke werden die charakteristischen Maxima ausgeprägter und die relativen Fehler bei der Bestimmung der Parameter werden kleiner. Bei Schichtdicken über 100 nm kann die Oszillatorfrequenz parallel zur Schichtebene durch Simulation der Spektren in s-Polarisation zu  $\nu_0 = (1060 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$  genau bestimmt werden. Dabei sind jedoch keine systematischen Fehler berücksichtigt. Allerdings ist die Oszillatorfrequenz insgesamt relativ stabil gegen Variationen der übrigen Parameter. Die Oszillatorstärke kann durch Auswerten der Spektren in p-Polarisation zu  $S = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt werden. Der Wert der Dämpfungskonstanten in c-BN Schichten unterscheidet sich am stärksten vom Literaturwert für einkristallines c-BN. Er ist unabhängig von der Polarisationsrichtung und liegt bei  $\gamma = 125 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist der Mittelwert der in Tabelle 6.1 dargestellten Ergebnisse, wobei die Messungen nach 5 Minuten Beschichtungszeit aufgrund der geringen c-BN Schichtdicke nicht berücksichtigt wurden.

Berücksichtigt man, dass die verschiedenen Spektren auf einige Parameter empfindlich, auf andere jedoch relativ unempfindlich sind, kann die Übereinstimmung der Parameter, die aus verschiedenen Spektren bei unterschiedlichen Schichtdicken erhalten wurden, als zufriedenstellend betrachtet werden. Die teilweise erheblichen Unterschiede der an dünnen BN Schichten bestimmten Oszillatorparameter verglichen mit den Literaturdaten kann überwiegend mit der unterschiedlichen Kristallitgröße erklärt werden. Während die in der Literatur beschriebenen Daten an makroskopischen, einkristallinen Proben ermittelt wurden, haben die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten eine nanokristalline Struktur. Dies konnte sowohl mit Transmissionselektronenmikroskopie [79] als auch mit Röntgenbeugung [80] (siehe Abschnitt 7.3) übereinstimmend gezeigt werden. Die größten Unterschiede treten bei der Dämpfungskonstanten auf, die den Literaturwert um etwa 200% übertrifft. Die Oszillatorstärke liegt dagegen nur 15% unter dem Wert von einkristallinem c-BN und die Oszillatorfrequenz liegt sogar innerhalb des in der Literatur an verschiedenen einkristallinen Proben gefundenen Wertebereichs (siehe Seite 52).

### 6.1.5 Ellipsometrische Messungen

Das Vorgehen bei der Bestimmung der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  aus in situ IR Reflexionsspektren wird am Beispiel der Beschichtung beschrieben, deren IR Spektren bereits in Abschnitt 6.1.3 diskutiert wurden.

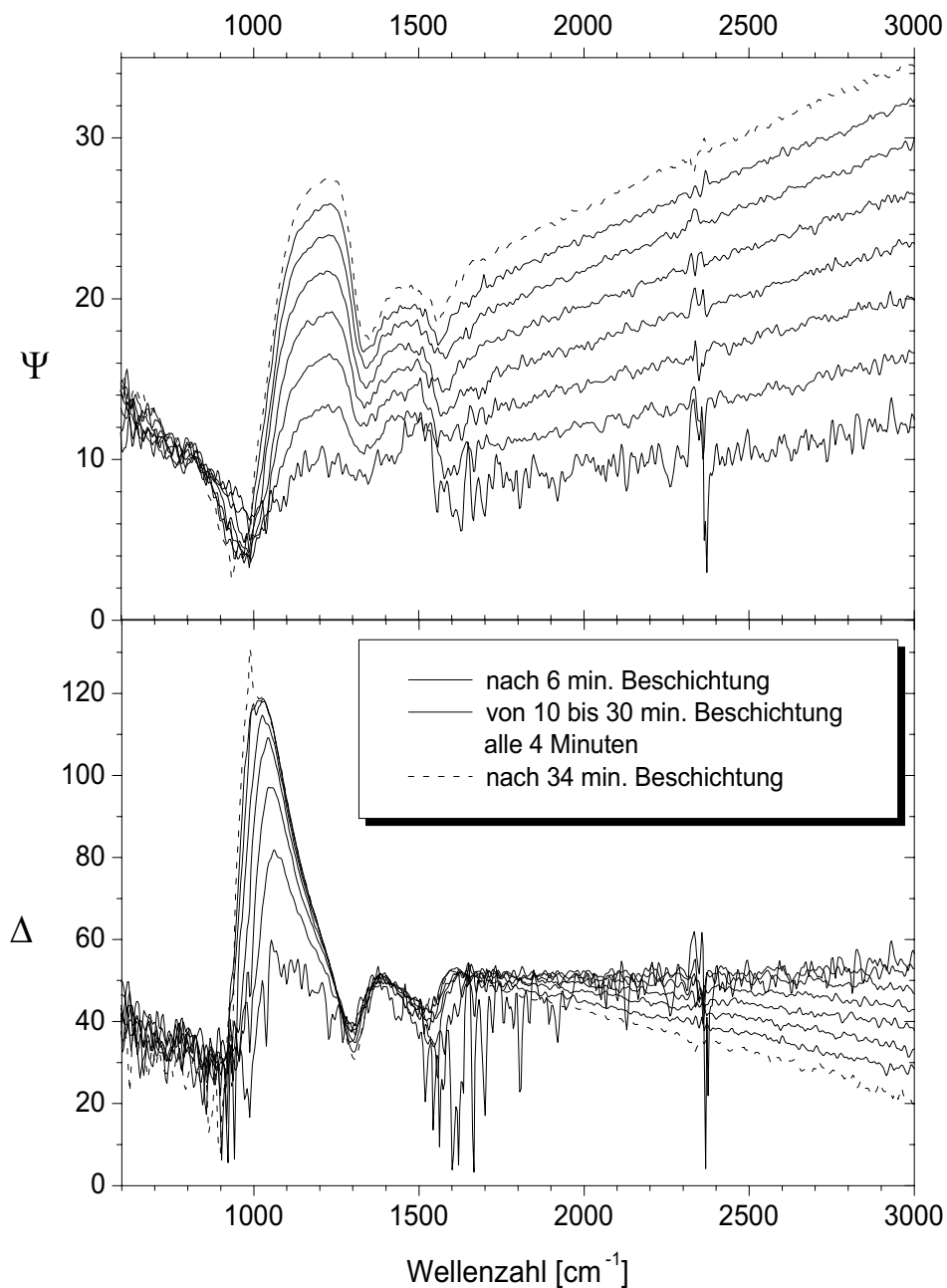
In Abb. 6.9 sind alle Spektren gezeigt, die im Verlauf von 38 Minuten Beschichtungszeit bei verschiedenen Analysatorstellungen aufgenommen wurden. Zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren einer bestimmten Analysatorstellung liegen jeweils 2 Minuten Beschichtungszeit.



**Abb. 6.9:** In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem hoch dotierten Siliziumsubstrat in der Ellipsometerkonfiguration

Für die Berechnung der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  werden die Gleichungen (3.64) und (3.66) verwendet. Da die einzelnen Messungen bei unterschiedlichen Schichtdicken aufgenommen wurden, müssen die Spektren der verschiedenen Analysatorstellungen zunächst für eine bestimmte Schichtdicke berechnet werden. Der frühestmögliche Zeitpunkt für die Berechnung der ellipsometrischen Winkel ist nach 90 Sekunden Beschichtungszeit. Zu diesem Zeitpunkt wurde ein Spektrum bei einer Analysatorstellung von  $135^\circ$  aufgenommen. Die IR Spektren der anderen Analysatorstellungen bei dieser Schichtdicke werden durch lineare Interpolation der Spektren der davorliegenden und der nachfolgenden Messung der betreffenden Analysatorstellung berechnet. Wie in Abb. 6.9 zu sehen ist, ändern sich die Spektren über den gesamten abgebildeten Spektralbereich mit zunehmender Schichtdicke überaus gleichmäßig. Daher ist der Fehler, der bei der linearen Interpolation der Spektren auftritt, vernachlässigbar. Während der Nukleationsphase stimmt diese Argumentation im Bereich der charakteristischen Phononenmoden jedoch nur näherungsweise. Das hier angewendete Verfahren zur Bestimmung der ellipsometrischen Winkel ist daher frühestens 2 Minuten nach Beginn der Nukleation der c-BN Phase korrekt.  $\Psi$  und  $\Delta$  können dann für jeden beliebigen Beschichtungszeitpunkt berechnet werden.

In Abb. 6.10 sind die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  der in Abb. 6.9 gezeigten Messreihe zwischen 6 und 34 Minuten Beschichtungszeit im Abstand von jeweils 4 Minuten



**Abb. 6.10:** Auswertung der in situ IR Reflexionsspektren aus Abb. 6.9 in Form der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$ ; dargestellt sind Spektren, die zwischen 6 und 34 Minuten Beschichtungszeit in Intervallen von 4 Minuten aufgenommen wurden.

abgebildet. Die Spektren nach 6 Minuten Beschichtungszeit sind noch verhältnismäßig stark verrauscht. Die in Abb. 6.9 gestrichelt hervorgehobenen Spektren, die zwischen 6 Minuten und 7,5 Minuten Beschichtungszeit aufgenommen wurden, zeigen aber einen

wesentlich geringeren Rauschanteil. Die Ursache dafür ist, dass zu der Berechnung von  $\Psi$  und  $\Delta$  nach 6 Minuten Beschichtungszeit unter anderem das noch stark verrauschte Spektrum in p-Polarisation bei 4,5 Minuten Beschichtungszeit beiträgt. Während die Spektren bei Analysatorstellungen von  $45^\circ$  und  $135^\circ$  bereits sehr deutlich die charakteristischen Strukturen bei den Frequenzen der c-BN und h-BN Moden zeigen, ist dies in den  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren noch kaum zu erkennen. Erst ab 10 Minuten Beschichtungszeit wird der Rauschanteil der  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren geringer, so dass die charakteristischen Strukturen deutlich sichtbar werden.

Nach einer einfachen trigonometrischen Umformung von Gl. (3.64) kann  $\Psi$  durch

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{I(0^\circ)}{I(90^\circ)}} \quad (6.9)$$

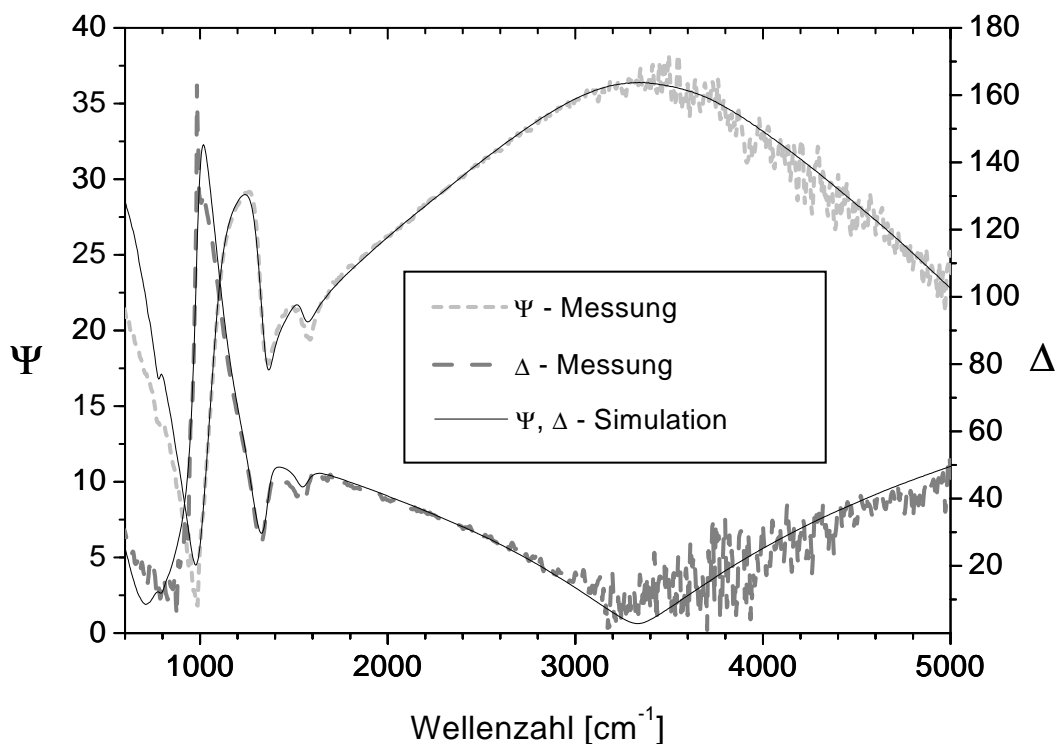
dargestellt werden. In dieser Form wird deutlich, dass  $\Psi$  von Intensitätsverhältnis der Spektren in p- und s-Polarisation abhängig ist. In s-Polarisation liegt das Maximum nach 36 Minuten Beschichtungszeit in der in Abb. 6.9 gewählten Darstellung bei 1,05 und die seitlichen Fußpunkte des Peaks bei 0,90 auf der Seite niedriger Wellenzahlen bzw. 0,93 auf der Seite hoher Wellenzahlen. Der Wert des Maximums in p-Polarisation nach 36 Minuten Beschichtungszeit beträgt 0,27. Die benachbarten Minima liegen bei 0,01 bzw. bei 0,09. Bei der Bildung des Verhältnisses von  $I(0^\circ)$  zu  $I(90^\circ)$  nach Gl. (6.9) geht die Information der Spektren in s-Polarisation als Division durch eine Zahl nahe eins (0,9–1,05) ein. Bei der Berechnung von  $\Psi$  wird der Verlauf der Spektren in p-Polarisation zwischen 0,01 und 0,27 von der geringen relativen Änderung der Intensität der Spektren in s-Polarisation kaum beeinflusst.

Der Verlauf der  $\Delta$ -Werte zeigt im Bereich  $\nu \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$  selbst nach 28 Minuten Beschichtungszeit noch einen sehr hohen Rauschanteil. Dies wird dadurch verursacht, dass bei der Berechnung von  $\Delta$  nach Gl. (3.66) der Term  $\sin \Psi$  im Nenner steht. Da  $\sin \Psi$  im Bereich zwischen  $800 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sehr klein ist, wird der Rauschanteil der IR-Spektren in p-Polarisation in diesem Bereich stark auf den Verlauf von  $\Delta$  übertragen. Dieses Rauschen verursacht zum Beispiel den scharfen Peak bei  $990 \text{ cm}^{-1}$ , der das breite Maximum im Verlauf von  $\Delta$  nach 34 Minuten Beschichtungszeit überlagert. Insgesamt sind die  $\Delta$ -Werte zwischen  $800 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  dadurch stark fehlerbehaftet und für eine Simulation ungeeignet, obwohl der Rauschanteil der Spektren der Reflexionsdaten, aus denen sie berechnet werden, gering ist.

Bei einer ellipsometrischen Auswertung der in situ Spektren von BN Schichten auf Siliziumsubstraten wird der Verlauf von  $\Psi$  und  $\Delta$  von den Spektren in p-Polarisation dominiert. Die Information der Spektren der übrigen Analysatorstellungen trägt kaum zum Ergebnis bei. Der Vorteil, dass die Umrechnung der gemessenen Reflexionsspektren in relativen Einheiten in Spektren in absoluten Einheiten als Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann, wiegt dies nicht auf.

### 6.1.6 Simulation von ellipsometrischen Daten

Da in situ Messungen an BN Schichten auf Siliziumsubstraten für eine Simulation von ellipsometrischen Daten ungeeignet sind, wird in diesem Abschnitt eine Simulation anhand von Messungen vorgestellt, die nach Beenden des Beschichtungsprozess bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Die beiden wesentlichen Vorteile unter diesen experimentellen Bedingungen sind erstens, dass das Signal-Rausch-Verhältnis durch eine Verlängerung der Messzeit erheblich verbessert werden kann, und zweitens, dass für die optischen Konstanten des Substrats zuverlässige Werte bekannt sind.



**Abb. 6.11:** Vergleich von Messwerten und Simulation bei Auswertung von IR Reflexionsspektren einer 410 nm dicken BN Schicht in Form der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$ . Die Messungen wurden nach der Beschichtung bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren in Abb. 6.11 wurden mit einem optisch isotropen Zweischichtmodell gerechnet. Die Simulation beschreibt die Messdaten insgesamt sehr gut. Die Abweichungen im Bereich von  $600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1000 \text{ cm}^{-1}$  werden durch die nicht exakt bekannten optischen Konstanten des Substrats verursacht. Das verwendete Siliziumsubstrat ist relativ hoch dotiert. Im Bereich  $\nu \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$  weichen die optischen Konstanten sehr wahrscheinlich von den für die in Abb. 6.4 dargestellte Simulation verwendeten optischen Konstanten etwas ab. Für  $\nu \geq 1000 \text{ cm}^{-1}$  werden die experimentellen  $\Psi$ -Werte sehr gut

von der Simulation wiedergegeben. Kleinere Abweichungen treten lediglich bei den für h-BN charakteristischen Frequenzen auf.

Im Verlauf von  $\Delta$  treten bei  $980 \text{ cm}^{-1}$  wieder einige Ausreißer bei den Messdaten auf, die wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durch den Rauschanteil der Spektren in p-Polarisation verursacht werden. Die Differenz der Amplituden der Maxima von gemessenem und berechnetem Verlauf von  $\Delta$  deutet darauf hin, dass in dem verwendeten optischen Modell nicht alle Abweichungen von einer idealen Reflexion an einem ebenen Schicht-Substrat-System erfasst wurden. Berücksichtigt wurde das Auflösungsvermögens des Spektrometers mit  $\delta\lambda = 80 \text{ nm}$  und ein Wertebereich für den Einfallswinkel von  $75^\circ \pm 1,4^\circ$ . Zu höheren Wellenzahlen ist die Übereinstimmung bis auf den für h-BN charakteristischen Bereich sehr gut.

**Tab. 6.2:** Fitparameter der in Abb. 6.11 gezeigten Simulation von IR Ellipsometriedaten einer c-BN Schicht auf hoch dotiertem Silizium bei Zimmertemperatur

	$d \text{ [nm]}$	$S \text{ [cm}^{-2}\text{]}$	$\gamma \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu_0 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\phi_0 \text{ [}^\circ\text{]}$
Literaturwerte:					
c-BN [6]		$2,61 \cdot 10^6$	40,3	1055,7	
h-BN [21]		$3,49 \cdot 10^6$	29,0	1367,0	
c-BN	380	$2,4 \cdot 10^6$	113,6	1080,8	75,5
h-BN	30	$2,3 \cdot 10^6$	83,6	1367,0	75,5

In Tabelle 6.2 sind die Oszillatorparameter zusammengefasst, die für die in Abb. 6.11 dargestellte Simulation verwendet wurden. Die beste Übereinstimmung von Messung und Simulation im Bereich der Phononenmoden wurde nicht mit der Variation der Parameter durch die Fitprozedur des Programms erzielt, sondern durch sukzessives Optimieren der einzelnen Parameter. Das Optimierungsverfahren des Simulationsprogramms zeigte keine Konvergenz im Bereich physikalisch sinnvoller Lösungen.

Die Parameter für die dünne h-BN Zwischenschicht sind nur als Orientierungswert anzusehen. Wegen der geringen Amplitude der charakteristischen Strukturen und der mäßigen Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Spektren dürften die Werte für die Schichtdicke, die Oszillatorstärke und die Dämpfungskonstante mit einer relativen Unsicherheit im Bereich von 40% behaftet sein. Dagegen ist die Oszillatorfrequenz relativ unabhängig von den übrigen Parametern. Die Genauigkeit liegt auch bei der geringen Schichtdicke bei  $\nu_0 = (1367 \pm 8) \text{ cm}^{-1}$ .

Vergleicht man die Parameter der c-BN Schicht aus Tabelle 6.2 mit den Werten aus Abschnitt 6.1.4, so liegt die Oszillatorstärke bei der Auswertung der ellipsometrischen Daten um 9% höher und die Dämpfungskonstante dafür um 9% niedriger. Beide Parameter stimmen im Rahmen der angegebenen Genauigkeit aber gerade noch überein. Die

Oszillatorfrequenz liegt dagegen mit  $\nu = 1081 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich höher verglichen mit den Ergebnissen der in situ Spektren. Die Ursache dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorfrequenz, die in Abschnitt 6.3 ausführlich diskutiert wird.

## 6.2 BN Beschichtung von metallischen Substraten

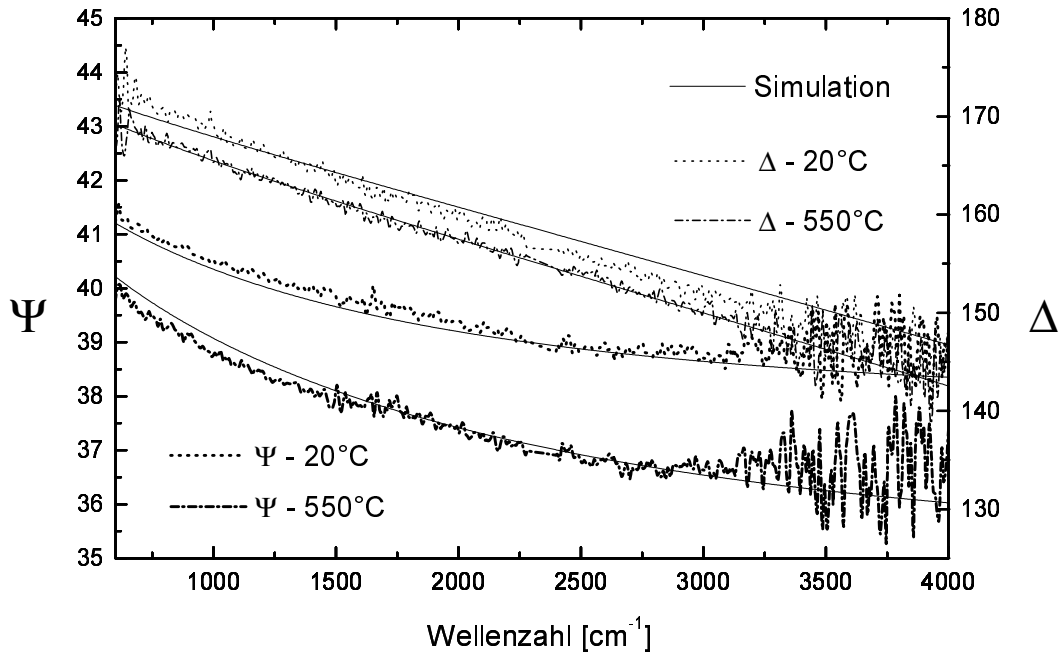
Die BN Beschichtung von metallischen Substraten ist aufgrund des Potentials von c-BN als Verschleißschicht auf Werkzeugen technologisch sehr reizvoll. Da die IR Reflexionsspektren verglichen mit Spektren von BN Schichten auf Siliziumsubstraten völlig unterschiedliche Strukturen im Bereich der Phononenmoden zeigen, sind sie auch für die in situ IRRS besonders interessant.

Die Haftung von c-BN Schichten auf Hartmetallsubstraten ist aufgrund des körnigen Mikrostrukturgefüges von Hartmetall problematisch. Deswegen wurden verschiedene Hartstoffschichten wie z.B. Titanitrid (TiN), Titancarbid oder Titancarbonitrid, die sich in der Werkzeugindustrie bereits seit einigen Jahren als Verschleißschichten bewährt haben, als haftungsvermittelnde Schichten verwendet. Die Experimente, die im Folgenden vorgestellt werden, wurden mit TiN beschichteten Stahl- und Hartmetallsubstraten durchgeführt. Da die verwendeten etwa 2–3  $\mu\text{m}$  dicken TiN Schichten für IR-Strahlung undurchlässig sind, können IR-Reflexionsspektren mit dem optischen Modell eines halben unendlichen Substrats aus TiN beschrieben werden.

### 6.2.1 Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von TiN

Die optischen Eigenschaften von TiN sind stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. Werden TiN Schichten mit einem leichten Stickstoffüberschuss abgeschieden, bekommen sie eine dunkelbraune bis gelblich-braune Färbung und zeigen nur einen schwachen metallischen Glanz. Stöchiometrische TiN Schichten sind dagegen goldfarben, metallisch glänzend. Die optischen Konstanten von TiN Schichten im IR wurden mit der in Abschnitt 5.4 beschriebenen Messanordnung bei Auswertung der Spektren als Ellipsometriedaten bestimmt.

In Abb. 6.12 sind die  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren eines TiN beschichteten Substrats bei Raumtemperatur und bei 550°C dargestellt. Für die Simulation der Daten wurde ein Oszillatormodell verwendet, das in dem verwendeten Programm als Materialdatei für TiN enthalten war. Die dielektrische Funktion wird mit Gl. (2.39) aus insgesamt 3 verschiedenen Oszillatoren berechnet. Die für die optischen Konstanten im MIR entscheidenden Parameter sind die Oszillatorstärke und die Dämpfungskonstante eines Oszillators, dessen Resonanzfrequenz  $\nu_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$  ist. Dadurch wird der Einfluss der Leitfähigkeit der freien Ladungsträger auf die optischen Eigenschaften beschrieben. Die Änderung der ellipsometrischen Winkel



**Abb. 6.12:** Temperaturabhängigkeit der Reflexion einer TiN beschichteten Oberfläche; die Messungen sind in Form der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$ ,  $\Delta$  dargestellt.

nach dem Aufheizen des Substrats auf die Beschichtungstemperatur von  $550^\circ\text{C}$  konnte durch Optimieren dieser beiden Parameter hinreichend gut gefittet werden.

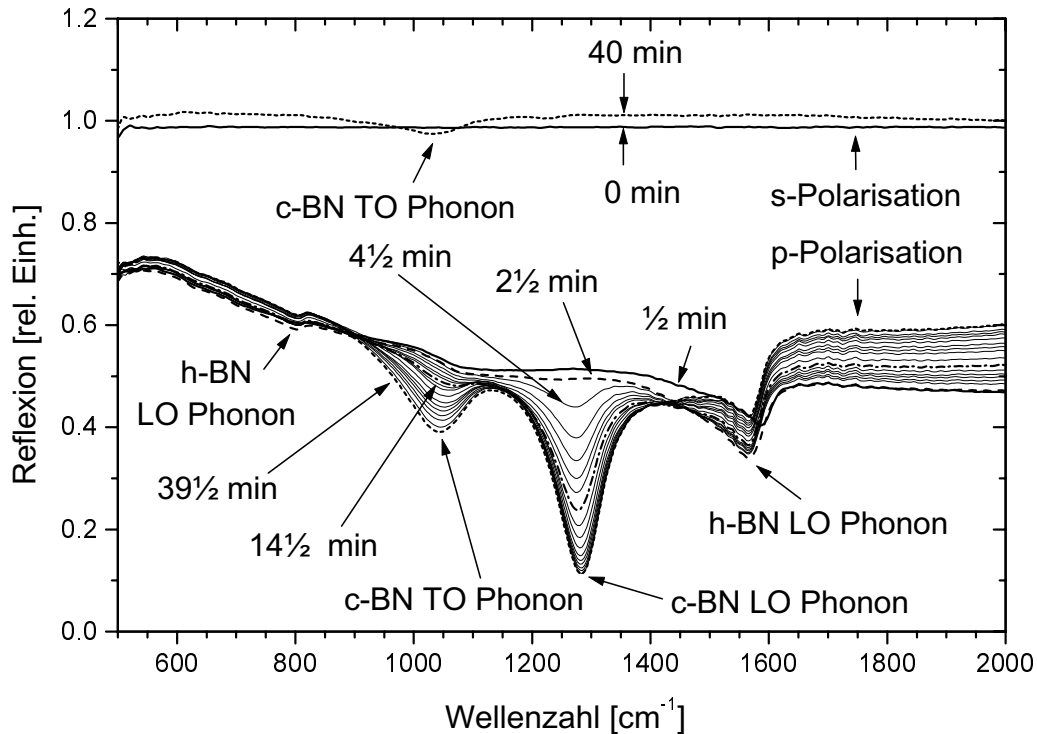
**Tab. 6.3:** Oszillatorparameter des in Abb. 6.12 gezeigten Fits der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  bei Zimmertemperatur und bei  $550^\circ\text{C}$

	$S [\text{cm}^{-2}]$	$\gamma [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_0 [\text{cm}^{-1}]$
$20^\circ\text{C}$	$2,93 \cdot 10^9$	3 875	0
	$0,130 \cdot 10^9$	8 222	24 715
	$14,96 \cdot 10^9$	44 060	47 994
$550^\circ\text{C}$	$2,54 \cdot 10^9$	5 162	0
	$0,130 \cdot 10^9$	8 222	24 715
	$14,96 \cdot 10^9$	44 060	47 994

In Tabelle 6.3 sind die Oszillatorparameter dargestellt, die für die Simulation in Abb. 6.12 verwendet wurden. Bei Erhöhung der Temperatur steigt vor allem die Dämpfungskonstante des Oszillators bei  $\nu_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ursache dafür ist die Abnahme der Leitfähigkeit bei Metallen mit steigender Temperatur.



## 6.2.2 Reflexionsspektren in s- und p-Polarisation



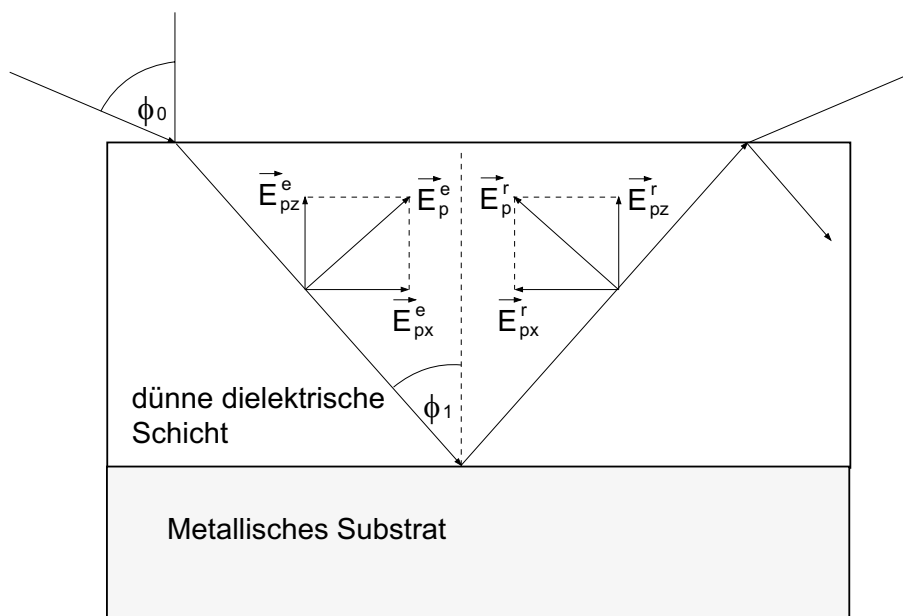
**Abb. 6.13:** In situ IR Reflexionsspektren einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat in s- und p-Polarisation

In Abb. 6.13 sind in situ IR Reflexionsspektren dargestellt, die während einer BN Beschichtung eines TiN beschichteten Hartmetallsubstrats aufgenommen wurden. Die Messungen wurden abwechselnd in s- und p-Polarisation in 30 Sekunden Intervallen durchgeführt. Als Hintergrundspektrum wurde eine Messung in s-Polarisation bei der während der Beschichtung vorliegenden Substrattemperatur von  $550^{\circ}\text{C}$  verwendet.

In s-Polarisation ist nur ein Spektrum unmittelbar nach Beginn der Beschichtung und ein Spektrum nach 40 Minuten Beschichtungszeit dargestellt. Die dazwischenliegenden Spektren in s-Polarisation sind wegen der minimalen relativen Änderungen nicht abgebildet. Das Spektrum in s-Polarisation unmittelbar nach Beginn der Beschichtung zeigt keinerlei charakteristische Strukturen. Nach 40 Minuten Beschichtungszeit ist bei der Frequenz der TO Mode von c-BN eine schwache Absorptionsstruktur zu erkennen. Außerhalb des hier abgebildeten Spektralbereichs liegt ein Interferenzminimum bei  $5800\text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt eine Schichtdicke von  $200\text{ nm}$  und eine Wachstumsrate von  $5\text{ nm/min}$ . Der Umstand, dass die Reflexion nach 40 Minuten Beschichtungszeit außerhalb des Resonanzbereichs der TO Mode größer als 1 ist, deutet darauf hin, dass die Substrattemperatur bei Beschichtungsende etwas niedriger war als zum Zeitpunkt der Hintergrundmessung.

In p-Polarisation sind dagegen sehr ausgeprägte Absorptionspeaks zu sehen. Das erste Spektrum, das hier gestrichelt gezeichnet ist, wurde nach 30 Sekunden Beschichtungszeit aufgenommen. Es zeigt bereits deutlich eine Absorptionsbande, deren Minimum mit  $R = 0,403$  bei  $1585 \text{ cm}^{-1}$  in der Nähe der Frequenz der LO Mode von h-BN liegt. Zu höheren Wellenzahlen steigt die Reflexion sehr schnell auf  $R = 0,48$  an. Eine Abschätzung mit dem in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen Verfahren ergibt eine Schichtdicke von 3,8 nm. Wird für eine eindeutige Identifizierung der h-BN Schicht eine Amplitude der charakteristischen Absorptionsbande von  $\Delta R \geq 1\%$  gefordert, folgt eine minimale Schichtdicke  $d_{min} \approx 0,5$  nm, ab der h-BN auf einem TiN beschichteten Substrat bei in situ Bedingungen nachgewiesen werden kann. Mit einer ex situ Messung, bei der durch Verlängerung der Messzeit eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses möglich ist, kann die Empfindlichkeit um einen Faktor 2–2,5 gesteigert werden. Die entsprechende minimal nachweisbare mittlere Schichtdicke liegt dann bei 0,2 nm – 0,25 nm.

Diese außerordentliche Empfindlichkeit, die bei dielektrischen Schichten mit ionischem Bindungsanteil auf metallischen Substraten auftritt, wurde erstmals von Berreman beobachtet [81]. Sie ist umso erstaunlicher, wenn man bedenkt, dass die Wellenlänge um mehr als 4 Größenordnungen über der Schichtdicke liegt. Eine Voraussetzung für das Auftreten des nach dem Entdecker benannten Berreman-Effekts ist die Bedingung  $d \ll \lambda$  für das Verhältnis von Schichtdicke  $d$  zur Wellenlänge der optischen Moden  $\lambda$ . Da im Bereich der c-BN und h-BN Moden die Wellenlängen zwischen 6 000 nm und 10 000 nm liegen, ist diese Bedingung für alle in Abb. 6.13 dargestellten Spektren erfüllt.



**Abb. 6.14:** Änderung der elektrischen Feldstärke bei der Reflexion an einem metallischen Substrat

Die Ursache für die Empfindlichkeit der Spektren in p-Polarisation kann durch die in Abb. 6.14 dargestellten Verhältnisse der Feldstärken bei der Reflexion veranschaulicht werden. Sie gelten für die Reflexion am optisch dichteren Medium, wenn der Einfallswinkel kleiner als der Pseudobrewsterwinkel ist. Dies trifft bei der Grenzfläche zwischen einer dielektrischen Schicht und einem metallischen Substrat im MIR meist bis zu einem Einfallswinkel von  $\phi_0 \geq 85^\circ$  zu. Die Komponenten der elektrischen Feldstärke von einfallender Welle  $\vec{E}_{pz}^e$  und reflektierter Welle  $\vec{E}_{pz}^r$ , die senkrecht zur Substratebene liegen, sind parallel und überlagern sich konstruktiv. Das elektrische Feld erzeugt an den Grenzflächen des Dielektrikums Oberflächenladungen, die das lokale elektrische Feld, das die Ionen im Festkörper spüren, erhöhen [73]. Die dünne Schicht erfüllt durch das Auftreten der Oberflächenladungen genau die Bedingungen für eine longitudinal optische Gitterschwingung. Dies ermöglicht eine starke Kopplung des elektromagnetischen Wellenfeldes mit der LO Mode der Gitterschwingung und führt zu der beobachteten, starken Absorption bei der Frequenz der LO Moden [82].

Die Anteile der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle  $\vec{E}_{px}^e$  und der reflektierten Welle  $\vec{E}_{px}^r$ , die parallel zur Substratebene liegen, sind antiparallel. Da sie außerdem bei einer Reflexion an einem metallischen Substrat nahezu gleich groß sind, ist die resultierende Feldstärke parallel zur Schichtebene sehr klein. Die Wechselwirkung der Strahlung mit den Ionen ist daher schwach. Aus diesem Grund zeigt die BN Schicht in Abb. 6.13 erst bei verhältnismäßig großen Schichtdicken eine merkliche Absorption in s-Polarisation.

Nach 2,5 Minuten Beschichtungszeit hat die Absorption in Abb. 6.13 bei der Frequenz der LO Mode von h-BN bereits ihre maximale Amplitude erreicht. In den darauffolgenden Spektren in p-Polarisation wächst zunächst nur der Peak bei der Frequenz der LO Mode von c-BN bei  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Wie bei der Beschichtung von Siliziumsubstraten dauert auch hier die Wachstumsphase von h-BN etwa 2–3 Minuten. Anschließend beginnt die Phase des c-BN Wachstums. Das nach 15,5 Minuten Beschichtungszeit aufgenommene Spektrum ist in Abb. 6.13 strichpunktiert gezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt wird bei der Frequenz der TO Mode von c-BN bei  $1050 \text{ cm}^{-1}$  erstmals eine Absorptionsstruktur sichtbar. Bei der Wachstumsrate von  $5 \text{ nm/min}$  entspricht dies einer Dicke der c-BN Schicht von  $65 \text{ nm}$ . Im weiteren Verlauf der Beschichtung wachsen die Absorptionspeaks der c-BN TO und LO Moden zunächst kontinuierlich. Ab etwa  $100 \text{ nm}$  erreicht die Amplitude der LO Mode ihren Sättigungswert.

Die Absorption bei der Frequenz der TO Mode von c-BN wird durch den Anteil der elektrischen Feldstärke verursacht, der parallel zur Schichtebene liegt. Vergleicht man das in Abb. 6.13 punktiert gezeichnete Spektrum in p-Polarisation mit dem Spektrum bei  $200 \text{ nm}$  Schichtdicke in s-Polarisation, erkennt man, dass obwohl der Anteil der Feldstärke der einfallenden Welle parallel zum Substrat geringer ist als in s-Polarisation, trotzdem wesentlich mehr Strahlung absorbiert werden kann. Dies wird verständlich, wenn man sich den Verlauf der optischen Konstanten im Bereich der TO Mode ansieht. Sowohl Brechzahl als auch Extinktionskoeffizient sind in der Nähe der TO Mode groß. In s-Polarisation führt dies dazu, dass die Reflexion an der c-BN Oberfläche für den im Experiment vorliegenden Einfallswinkel von  $\phi_0 = 75^\circ$  bei  $R \approx 0,85$  liegt. Der Anteil der Strahlung, der in die

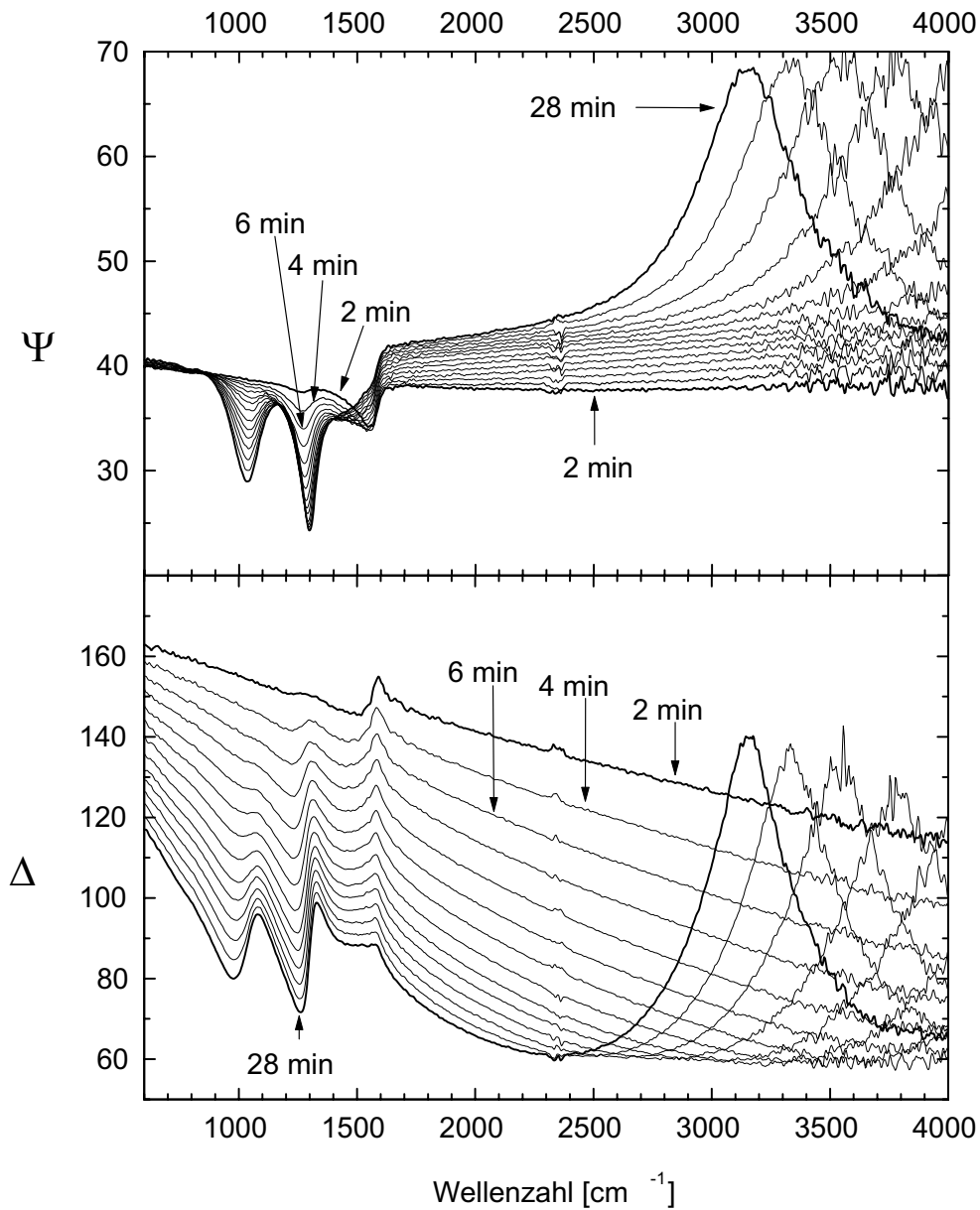
Schicht eindringen kann, ist relativ gering. In p-Polarisation liegt die Reflexion dagegen nur bei  $R \approx 0,2$ . Setzt man die Amplituden der Peaks der TO Moden von Spektren in s- und p-Polarisation ins Verhältnis zu dem Anteil, der in die c-BN Schicht eindringt, so zeigt sich, dass die Anteile der elektrischen Feldstärke parallel zur Schicht in s- und p-Polarisation ungefähr gleich stark absorbiert werden.

Die Information über die Wechselwirkung der Strahlung mit der Schicht kann bei BN Schichten auf metallischen Substraten für Komponenten der elektrischen Feldstärke senkrecht und parallel zur Schichtebene sehr empfindlich in p-Polarisation beobachtet werden. Eine Simulation von Reflexionsspektren in s-Polarisation mit einem Lorentzischen Oszillatormodell ist erst bei Schichtdicken über 500 nm sinnvoll, da die charakteristischen Strukturen vorher zu schwach ausgeprägt sind. Allerdings zeigen sie bereits ab etwa 190 nm ein Interferenzminimum, das zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden kann. In p-Polarisation treten Interferenzen dagegen erst bei etwa der doppelten Schichtdicke auf.

### 6.2.3 Ellipsometrische Messungen von BN Schichten auf TiN

Für eine Simulation der Spektren in p-Polarisation bei BN Schichten auf TiN beschichteten Substraten müssten diese zunächst mit einem geeigneten Kalibrierungsverfahren in absolute Reflexionsdaten umgerechnet werden. Dazu müssen die Spektren mit dem Betrag der Reflexion der aufgeheizten TiN Oberfläche multipliziert werden, die als Hintergrundmessung verwendet wurde. Da die optischen Konstanten von TiN, wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt wurde, bei der Beschichtungstemperatur mittels Ellipsometrie hinreichend genau bestimmt werden können, ist dieses Vorgehen möglich. Allerdings ist für die Bestimmung der Dicke von Schichten unter 500 nm zusätzlich die Auswertung von Spektren in s-Polarisation erforderlich. Wird dagegen aus den Spektren in s- und p-Polarisation  $\Psi$  nach Gl. (3.64) bestimmt, entfallen diese beiden Schritte. Der Verlauf von  $\Psi$  wird bei hohen Wellenzahlen von den Interferenzstrukturen des Spektrums in s-Polarisation geprägt und bei niedrigen Wellenzahlen im Bereich der Phononenmoden von den Absorptionen des Spektrums in p-Polarisation. Daher ist eine Simulation der Eigenschaften von BN Schichten auf metallischen Substraten anhand von ellipsometrischen Daten naheliegend.

In Abb. 6.15 ist der Verlauf der  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren während des Wachstums einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat dargestellt. Die Form der charakteristischen Peaks in den  $\Psi$ -Spektren ist im Bereich der Phononenmoden den Strukturen, die bei Spektren in p-Polarisation aus Abb. 6.13 beobachtet wurden, sehr ähnlich. Ein Vergleich der  $\Psi$ -Spektren nach 2 und nach 4 Minuten Beschichtungszeit zeigt, dass die Absorption bei der Frequenz der LO Mode von h-BN bereits nach 2 Minuten ihren maximalen Wert erreicht hat. Bei der Frequenz der c-BN LO Mode ist zu diesem Zeitpunkt bereits eine geringe Absorption zu erkennen. Daraus folgt, dass die c-BN Nukleation etwa 2 Minuten nach Beginn der Beschichtung stattgefunden hat. Die Interferenzstruktur, die mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Wellenzahlen wandert, wird von den Spektren in s-Polarisation verursacht. Aus dem Maximum des Verlaufs von  $\Psi$  bei  $3150 \text{ cm}^{-1}$



**Abb. 6.15:** In situ IR Ellipsometriespektren einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat

erhält man für die Schichtdicke insgesamt 400 nm. Davon entfallen 40 nm auf die h-BN Zwischenschicht und 360 nm auf die darauffolgende c-BN Schicht.

Die Phasenverschiebung  $\Delta$ , die bei der Reflexion am Schicht-Substrat-System auftritt, zeigt ebenfalls im Bereich der Phononenmoden für c-BN und h-BN charakteristische Strukturen, die mit zunehmender Schichtdicke ausgeprägter werden. Im Bereich hoher Wellenzahlen wird mit zunehmender Schichtdicke ein Interferenzmaximum sichtbar, das

im weiteren Verlauf der Beschichtung in Richtung kleinerer Wellenzahlen wandert.

### 6.2.4 Simulation von ellipsometrischen Daten

Die Simulation von in situ Daten mit ellipsometrischer Auswertung wird am Beispiel der in Abb. 6.15 gezeigten  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren bei 28 Minuten Beschichtungszeit diskutiert.

In Abb. 6.16 ist der Verlauf von  $\Psi$  und  $\Delta$  zusammen mit zwei unterschiedlichen Simulationen im Frequenzbereich der charakteristischen Phononenmoden dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung wurden zunächst sowohl die c-BN Schicht als auch die h-BN Schicht als optisch isotrope Medien behandelt. Beide Materialien wurden als Lorentz-Oszillatoren mit jeweils einer Resonanzfrequenz angesetzt. Die Simulation beschreibt den Verlauf der Spektren im Bereich der c-BN Moden qualitativ richtig. Allerdings gelingt es nicht, die Amplituden der Peaks der c-BN TO und LO Mode in  $\Psi$  und  $\Delta$  mit einem einzelnen Oszillator quantitativ richtig zu beschreiben. Bei der Frequenz der LO Mode von h-BN ist die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation noch größer. Der Verlauf der Messdaten ergibt hier für  $\Psi$  eine Schulter am c-BN LO Peak und für  $\Delta$  ein Plateau. In der Simulation bleibt jedoch immer eine peakartige Struktur bei der Frequenz der h-BN LO Mode, solange eine h-BN Schicht von 40 nm im optischen Modell eingesetzt wird. Da dies aus den in situ Spektren zu Beginn der Beschichtung eindeutig hervorgeht, wurde für eine Verbesserung der Übereinstimmung von Messdaten und Simulation das optische Modell verfeinert.

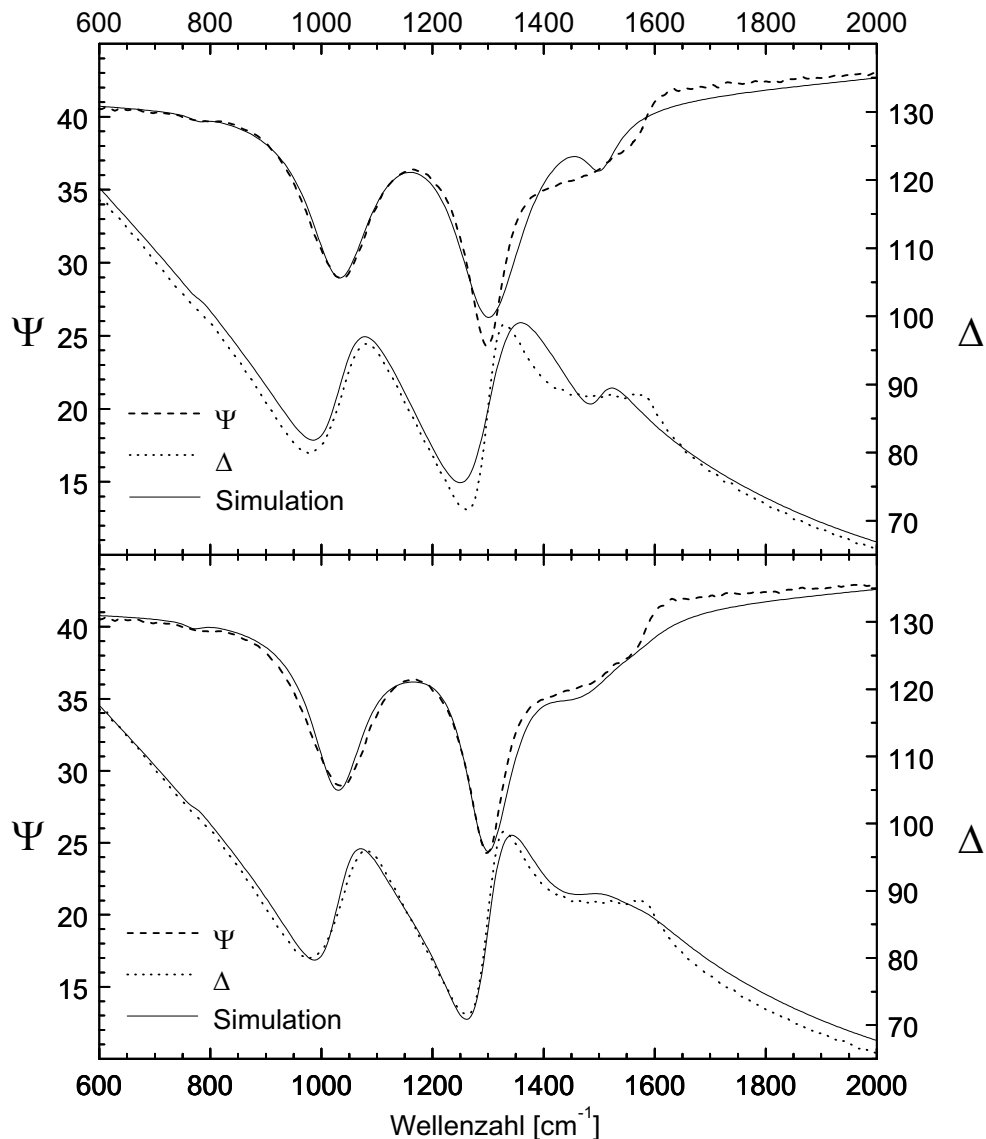
Das Ergebnis ist im unteren Teil von Abb. 6.16 dargestellt. Im Bereich der LO Mode von h-BN ist die Übereinstimmung von Messung und Simulation nun wesentlich besser. Dies wurde dadurch erreicht, dass anstelle einer reinen c-BN Schicht eine Mischung aus c-BN und h-BN angenommen wurde. Als Verhältnis der Volumina wurde 93% c-BN und 7% h-BN verwendet. Zur Beschreibung der Mischschicht wurde das Effective-Medium-Approximation Modell nach Maxwell-Garnett benutzt (siehe z.B. [9]). Es beschreibt die dielektrische Funktion einer Mischschicht  $\epsilon_m$ , bei der ein Medium  $a$  mit  $\epsilon_a$  zu geringen Anteilen Einschlüsse eines Mediums  $b$  mit  $\epsilon_b$  enthält, durch

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_a (\epsilon_b (2f_b + 1) - \epsilon_a (f_b - 1))}{\epsilon_a (f_b + 2) - \epsilon_b (f_b - 1)}, \quad (6.10)$$

wenn  $f_b$  der Anteil von Medium  $b$  in der Mischschicht ist.

Da vermutet wird, dass die Korngrenzen in nanokristallinen c-BN Schichten überwiegend aus  $sp^2$ -gebundenem BN bestehen, könnte dies eine Erklärung für den geringen h-BN Anteil in der c-BN Schicht sein. Obwohl das optische Modell, das für den unteren Teil in Abb. 6.16 verwendet wurde, insgesamt mehr h-BN enthält als das für den oberen Teil verwendete, sind die Strukturen im Bereich der h-BN LO Mode dennoch abgeflacht und insgesamt etwas schwächer ausgeprägt.

Eine weitere Verfeinerung des optischen Modells wurde zur Verbesserung der Fits im Bereich der TO und der LO Mode von c-BN eingeführt. Da c-BN Schichten unter extrem



**Abb. 6.16:** Simulation von in situ IR Ellipsometriedaten einer BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat mit einem Zweischichtmodell. Im oberen Teil wurden beide Schichten als isotrope Medien gerechnet. Im unteren Teil wurde die c-BN Schicht anisotrop gerechnet. Außerdem wurde die reine c-BN Schicht durch eine Mischung aus 93% c-BN und 7% h-BN ersetzt.

hohen Eigenspannungen aufwachsen, erwartet man eine Verschiebung der Resonanzfrequenz der Gitterschwingungen parallel zur Schichtebene zu höheren Frequenzen (siehe Abschnitt 4.2.2). Senkrecht zur Schichtebene können makroskopische Spannungszustände relaxieren. Dieser biaxiale Spannungszustand der c-BN Schicht wird durch ein optisch einachsiger doppelbrechendes Medium mit der optischen Achse senkrecht zur Schichtebene

ne beschrieben. Der ordentliche Brechungsindex, der die Ausbreitung von parallel zur Schichtebene polarisiertem Licht beschreibt, wird von einem Lorentz-Oszillator bestimmt, dessen Resonanzfrequenz  $\nu_{TO\parallel}$  zu höheren Frequenzen verschoben ist. Der außerordentliche Brechungsindex für parallel zur optischen Achse polarisiertes Licht folgt dagegen aus einer unverschobenen Resonanzfrequenz  $\nu_{TO\perp}$  mit  $\nu_{TO\perp} < \nu_{TO\parallel}$ . Dies wurde in der Simulation im unteren Teil von Abb. 6.16 berücksichtigt. Zunächst wurde untersucht, ob die Parameter Oszillatorstärke und Dämpfungskonstante für beide Richtungen identisch gewählt werden können. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die damit erzielbare Verbesserung der Fits nur gering ausfällt. Wird eine unabhängige Variation der Parameter Oszillatorstärke und Dämpfungskonstante für die parallel und senkrecht zur Schichtebene orientierten Lorentzoszillatoren zugelassen, werden die Fits erheblich besser. Damit kann der Verlauf der  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren im Bereich der Peaks der TO und der LO Mode von c-BN sehr gut beschrieben werden. Allerdings tritt hier das bereits in Abschnitt 6.1.4 bei der Simulation von BN Schichten auf Siliziumsubstraten beschriebene Problem auf, dass die Fitprozedur des verwendeten Simulationsprogramms bei Berechnung mit einem optisch anisotropen Schichtmodell keine Konvergenz im Bereich physikalisch sinnvoller Lösungen zeigt.

Bei c-BN Schichten auf metallischen Substraten wird der Peak bei der LO Mode ausschließlich vom Anteil der elektrischen Feldstärke senkrecht zur Schichtebene und damit parallel zur optischen Achse verursacht. Die spektrale Lage des Peaks der LO Mode ist neben der Oszillatorfrequenz  $\nu_{TO\perp}$  auch von der Oszillatorstärke  $S$  und der Hochfrequenzdielektrizitätskonstanten  $\epsilon_\infty$  abhängig<sup>8</sup>.

Die Frequenz des Peaks bei der TO Mode von c-BN ist dagegen unabhängig von  $S$  und  $\epsilon_\infty$ . Aus einem Fit der in Abb. 6.16 dargestellten  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektren kann auch bei Verwendung eines optisch anisotropen Modells  $\nu_{TO\parallel}$  bestimmt werden. Der Wert von  $\nu_{TO\perp}$  kann dagegen nicht zuverlässig aus den Fits ermittelt werden. Bereits eine geringe Variation von  $\epsilon_\infty$  oder  $S_{TO\perp}$  führt dazu, dass das Ergebnis von  $\nu_{TO\perp} < \nu_{TO\parallel}$ , wie von der Theorie erwartet wird, zu  $\nu_{TO\perp} > \nu_{TO\parallel}$  umschlägt.

Die Oszillatorparameter der in Abb. 6.16 gezeigten Fits sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Für die Bestimmung der Oszillatorparameter der h-BN Zwischenschicht wurde das  $\Psi$ - $\Delta$ -Spektrum nach einer Beschichtungszeit von 8 Minuten untersucht. Da zu diesem Zeitpunkt weder ein Peak bei der TO Mode von h-BN noch eine Interferenzstruktur sichtbar ist, die zur Bestimmung von  $\nu_{TO}$  bzw. der Schichtdicke verwendet werden könnten, ist die Korrelation der verschiedenen Fitparameter zu stark, als dass ein Fit durchgeführt werden könnte. Die in Tabelle 6.4 aufgeführten Oszillatorparameter für h-BN sind daher lediglich als eine grobe Abschätzung zu betrachten.

---

<sup>8</sup>Siehe Gl. (2.38) auf Seite 19.



**Tab. 6.4:** Oszillatorparameter des in Abb. 6.16 gezeigten Fits einer c-BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat

	$d$ [nm]	$S$ [cm <sup>-2</sup> ]	$\gamma$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\phi_0$
Literaturwerte:					
c-BN [6]		$2,61 \cdot 10^6$	40,3	1055,7	
h-BN [21]		$3,49 \cdot 10^6$	29,0	1367,0	
Fit - isotropes Modell:					
c-BN	357	$2,26 \cdot 10^6$	131,5	1059,8	75,5
h-BN	40	$2,6 \cdot 10^6$	121	1367,0	75,5
Fit - anisotropes Modell:					
c-BN <sub>  </sub>	372	$2,49 \cdot 10^6$	131,1	1052,5	75,5
c-BN <sub>⊥</sub>	372	$2,36 \cdot 10^6$	91,7	1049,3	75,5
h-BN	40	$3,16 \cdot 10^6$	122	1367,0	75,5

### 6.3 Ergebnisse von Temperexperimenten

Als ein experimentell verhältnismäßig einfach zu realisierendes Verfahren zur Reduzierung der Spannungen in c-BN Schichten wurde mehrfach das Tempern untersucht [43, 83, 84]. Die Idee dabei ist, dass bei ausreichend hohen Temperaturen den Atomen genügend thermische Energie zur Verfügung steht, um in einer merklichen Anzahl Umordnungen ausführen zu können, die zu einer Reduzierung der elastischen Energie und damit auch der Schichtspannungen führen. Da im Falle einer Spannungsrelaxation erwartet wird, dass die Frequenz der charakteristischen Phononenmoden abnimmt, sollte dieser Prozess in situ mit IRRS beobachtet werden können. Falls es gelingt, den zeitlichen Verlauf einer Spannungsrelaxation zu bestimmen, kann daraus die Aktivierungsenergie der für die Relaxation verantwortlichen Vorgänge ermittelt werden. Damit könnte ein Beitrag zum besseren Verständnis der atomaren Prozesse geleistet werden, die die makroskopischen Spannungen verursachen. Über diese mikroskopischen Vorgänge beim Kristallwachstum ist bislang wenig bekannt.

Für die Temperexperimente wurde die Beschichtungsanlage in mehreren Schritten derart modifiziert, dass schließlich Substrattemperaturen von über 1000°C realisiert werden konnten.

Bei einer Temperaturänderung können folgende reversible und irreversible Prozesse auftreten, die IR Reflexionsspektren beeinflussen können:

1. Reversible Prozesse

- (a) Die Frequenz der Phononenmoden ist temperaturabhängig. Bei einer Erhöhung der Temperatur führen nichtharmonische Anteile der Wechselwirkung zwischen

benachbarten Atomen zu einer Reduzierung der Frequenz der Gitterschwingungen. Dieser Zusammenhang wurde experimentell mittels Ramanspektroskopie an c-BN Einkristallen zwischen 300 K und 1830 K untersucht [85, 86]. Die Daten aus [85] können mit

$$\nu_{TO}(T) = (1060,6 - 0,010 \text{ K}^{-1} \cdot T - 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2} \cdot T^2) \text{ cm}^{-1} \quad (6.11)$$

$$\nu_{LO}(T) = (1307,6 - 0,003 \text{ K}^{-1} \cdot T - 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2} \cdot T^2) \text{ cm}^{-1} \quad (6.12)$$

gefittet werden. Die Frequenzverschiebung besteht aus einem Teil, der eine Volumenänderung durch die thermische Expansion berücksichtigt, und einem zweiten Teil, der durch die Änderung der mittleren Schwingungsenergie bei konstantem Volumen verursacht wird.

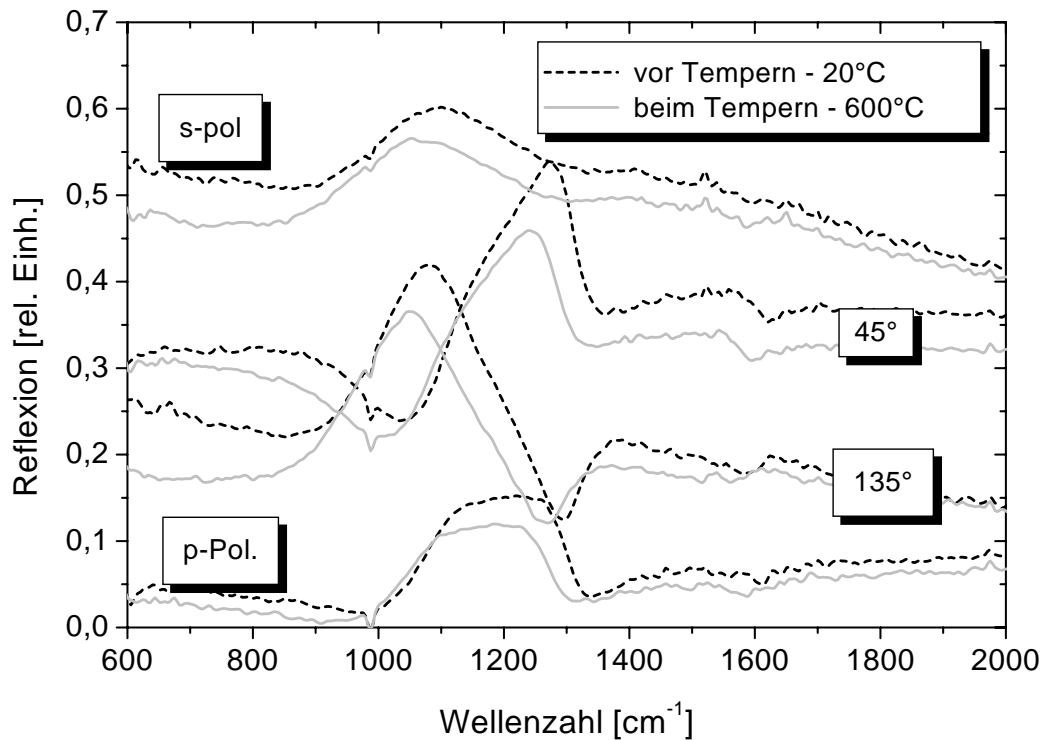
- (b) Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat verursachen thermische Spannungen, die zu einer spannungsinduzierten Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen führen.
- (c) Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten der c-BN Schicht führt zu einer Veränderung der mechanischen Spannungen, die wiederum eine Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen verursacht.
- (d) Eine Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Schicht und Substrat kann die Frequenz, bei der die charakteristischen Strukturen in den IR Reflexionsspektren auftreten, beeinflussen. Insbesondere kann eine Änderung von  $\epsilon_\infty$  die Frequenz der charakteristischen Strukturen in der Nähe der LO-Mode im Fall von c-BN Schichten auf metallischen Substraten stark verändern.

## 2. Irreversible Prozesse

- (a) Eine Relaxation von Spannungen führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz der Phononenmoden zu niedrigeren Frequenzen (siehe Abschnitt 4.2.2).
  - (b) Diffusionsvorgänge bei hohen Temperaturen können die Materialeigenschaften von Schicht und Substrat verändern und damit die IR Reflexionsspektren beeinflussen.
3. Bei sehr hohen Temperaturen kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Oberfläche der Schicht durch den steigenden Dampfdruck der Materialien in der Umgebung des Heizers kontaminiert wird und dass sich die IR Reflexionsspektren infolgedessen verändern.

### 6.3.1 Tempern von c-BN Schichten auf Siliziumsubstraten

Zunächst wurden Temperexperimente mit c-BN Schichten durchgeführt, die auf Standard-Siliziumwafern mit einer Dicke von 0,3 mm und einem Durchmesser von 50,8 mm abgeschieden wurden.

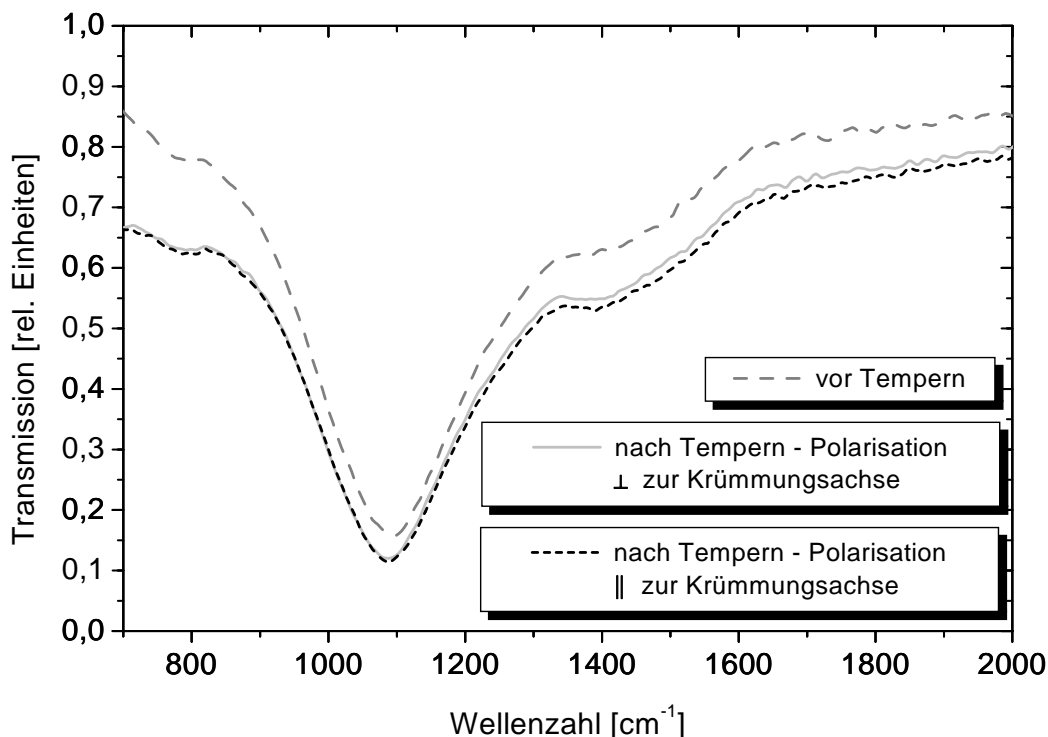


**Abb. 6.17:** IR Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf Silizium beim Tempern in verschiedenen Polarisationsrichtungen

In Abb. 6.17 ist ein Vergleich von Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf einem schwach dotierten Siliziumsubstrat dargestellt, die bei Raumtemperatur und bei 600°C aufgenommen wurden. Unabhängig von der Stellung des Analysators zeigen die Spektren bei steigender Temperatur die von der Theorie vorhergesagte Verschiebung der charakteristischen Phononenmoden zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Intensität der Spektren bei 600°C hat insgesamt bereits leicht abgenommen. Eine signifikante Verbreiterung der Peaks ist nicht zu erkennen. Dies zeigt, dass der für die Dämpfung der Phononenschwingungen dominierende Mechanismus unabhängig von der Temperatur sein muss.

Nach einer weiteren Erhöhung der Substrattemperatur auf 750°C nahm die Intensität der Strahlung, die den Detektor erreichte, sehr schnell um etwa 80% ab. Daraufhin wurde der Temperprozess abgebrochen. Nach dem Ausbau des Substrats wurde die Ursache für den Abfall der Strahlungsintensität am Detektor sichtbar. Die geometrische Form des Siliziumsubstrats hatte sich von einer ebenen Scheibe zu einem kreisförmigen Ausschnitt aus einer Zylinderfläche verformt. In Richtung der stärksten Krümmung wurde der Krümmungsradius auf  $(80 \pm 20)$  mm abgeschätzt. Senkrecht dazu betrug der Krümmungsradius dagegen etwa  $(320 \pm 100)$  mm.

Ein Vergleich von Transmissionsspektren vor und nach dem Temperprozess ist in Abb. 6.18 dargestellt. Nach dem Tempern wurden Spektren in verschiedenen Polarisationsrich-



**Abb. 6.18:** Vergleich von IR Transmissionsspektren einer c-BN Schicht auf Silizium vor und nach Tempern. Da das Substrat nach dem Tempern eine ungleichmäßige Verformung zeigte, wurden parallel und senkrecht zur Krümmungsachse polarisierte Spektren aufgenommen.

tungen aufgenommen, da erwartet wurde, dass aufgrund der ungleichmäßigen Verformung des Substrats eine anisotrope Spannungsrelaxation aufgetreten sein müsste. Der Vergleich der gemessenen Spektren parallel und senkrecht zur Krümmungsachse<sup>9</sup> zeigt dagegen, dass sich die Frequenzen der Transmissionsminima der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen nur marginal unterscheiden.

Da die Gestaltsänderung beim Tempern überwiegend durch eine plastische Deformation des Substrats hervorgerufen wurde, ist es nicht möglich, die Spannungen entlang der verschiedenen Krümmungsradien zu berechnen. Der Vergleich mit dem Spektrum vor dem Temperprozess zeigt eine Frequenzverschiebung von etwa  $4\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen, die nach den Ausführungen in Abschnitt 4.2.2 einer Spannungsrelaxation von weniger als 1 GPa entspricht.

Diese extreme Verformung der Substrate beim Tempern kann durch eine Fixierung des Substrats am Rand weitgehend vermieden werden. Um noch stabilere Bedingungen für

<sup>9</sup>Parallel zur Krümmungsachse ist entlang der Richtung des größten Krümmungsradius und senkrecht zur Krümmungsachse ist entlang der Richtung des kleinsten Krümmungsradius.

die in situ Beobachtung von Temperprozessen mit IRRS zu erhalten, wurden die weiteren Versuche mit 2 mm dicken, hoch dotierten Siliziumsubstraten durchgeführt.

Um die erwarteten, irreversiblen Prozesse eindeutig nachweisen zu können, wurden zunächst Spektren bei den Analysatorstellungen  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $135^\circ$  vor dem Tempern bei Zimmertemperatur aufgenommen. Anschließend wurde die Schicht 6 Stunden lang bei  $600^\circ\text{C}$  getempert, wobei die eben beschriebene Messreihe alle 20 Minuten wiederholt wurde. Nachdem die Schicht über Nacht wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde vor dem nächsten Temperdurchgang wieder eine Kontrollmessung durchgeführt. Bei den folgenden Temperdurchgängen wurde die Temperatur auf  $735^\circ\text{C}$ ,  $825^\circ\text{C}$ ,  $895^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  und  $1015^\circ\text{C}$  erhöht. Die Haltezeit betrug bei den Temperdurchgängen bis zu  $950^\circ\text{C}$  jeweils 6 Stunden. Bei  $1015^\circ\text{C}$  wurde der Kesseldeckel mit den Vakuumdichtungen sehr heiß, sodass die Haltezeit auf 3 Stunden verkürzt werden musste. Da die Messungen an Tagen mit unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit durchgeführt wurden, sind die Reflexionsspektren im Bereich zwischen  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  stark von den Absorptionsbanden von Wasserdampf überlagert<sup>10</sup>. Bei Darstellung der Spektren in Form des ellipsometrischen Winkels  $\Psi$  tritt dieser unerwünschte Effekt nicht auf, da er unabhängig von der Polarisationsrichtung ist.

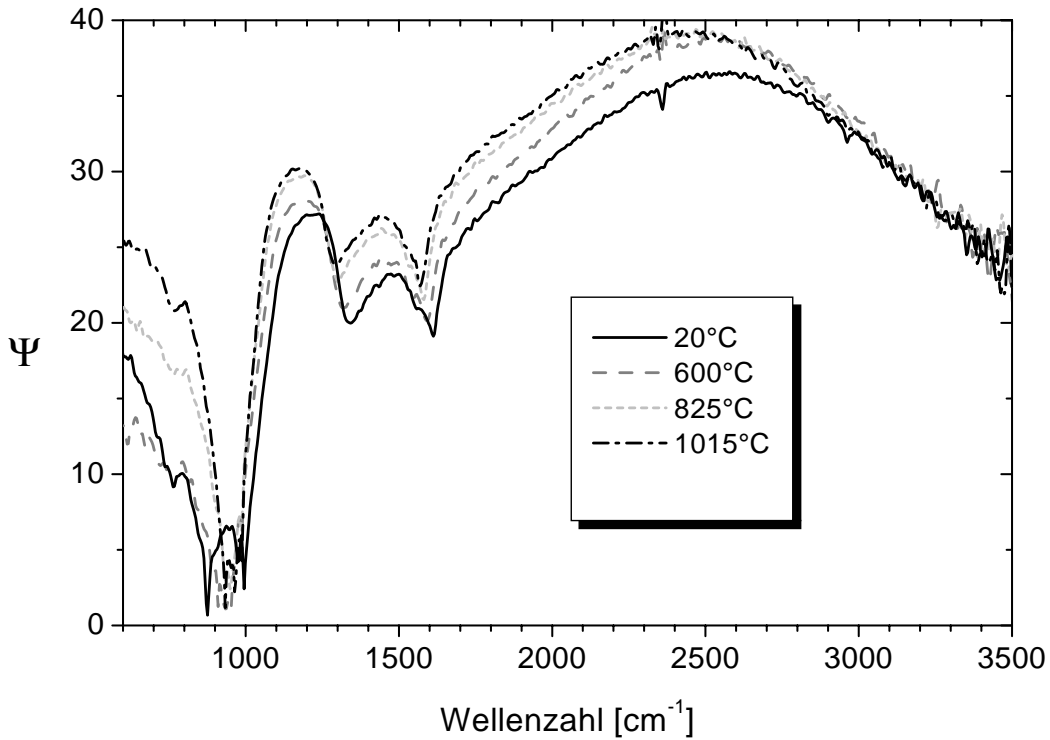
In Abb. 6.19 sind IR Reflexionsmessungen einer c-BN Schicht in Form des ellipsometrischen Winkels  $\Psi$  abgebildet, die während verschiedener Temperdurchgänge bei Temperaturen zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $1015^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden. Alle Spektren zeigen qualitativ dieselben Strukturen im Bereich der Phononenmoden von c-BN, die bereits bei der Untersuchung der in situ Spektren beobachtet wurden (vgl. Abb. 6.10 und 6.11). Dies zeigt, dass mit der hier verwendeten experimentellen Anordnung IR Reflexionsspektren bis zu Substrattemperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  möglich sind.

Die  $\Psi$ -Spektren zeigen die erwartete Verschiebung der Peaks zu kleineren Wellenzahlen bei Erhöhung der Temperatur. Eine Frequenzverschiebung der Peaks bei konstanter Temperatur infolge einer Spannungsrelaxation konnte dagegen bei keinem Temperprozess beobachtet werden. Allerdings kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, dass bereits bis zum Erreichen der Endtemperatur der verschiedenen Temperdurchgänge irreversible Prozesse aufgetreten sind.

Bei einer genaueren Betrachtung der Reflexionsdaten, die für die Berechnung des ellipsometrischen Winkels  $\Psi$  in Abb. 6.19 herangezogen wurden, wird deutlich, dass der Peak bei der TO Mode von c-BN in s-Polarisation fast keine Frequenzverschiebung bei steigender Temperatur zeigt. Darin unterscheiden sich IR Reflexionsspektren von c-BN Schichten auf hoch dotierten Siliziumsubstraten gegenüber Spektren von c-BN Schichten auf schwach dotierten Siliziumsubstraten (siehe Abb. 6.17). Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz der TO Mode von c-BN wird durch den entgegengesetzt wirkenden Einfluss der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten des hoch dotierten Siliziumsubstrats offenbar gerade kompensiert. Spektren, die bei Analysatorstellungen von  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $135^\circ$  aufgenommen wurden, zeigen dagegen mit steigender Temperatur eine Verschiebung der

---

<sup>10</sup>Die Strecke, die der IR-Strahl vom Ausgang des Spektrometers bis zum Detektor an Umgebungsluft zurücklegt, ist etwa 1,5 m lang.



**Abb. 6.19:** Temperaturabhängigkeit der Reflexion von c-BN Schichten auf hoch dotiertem Silizium

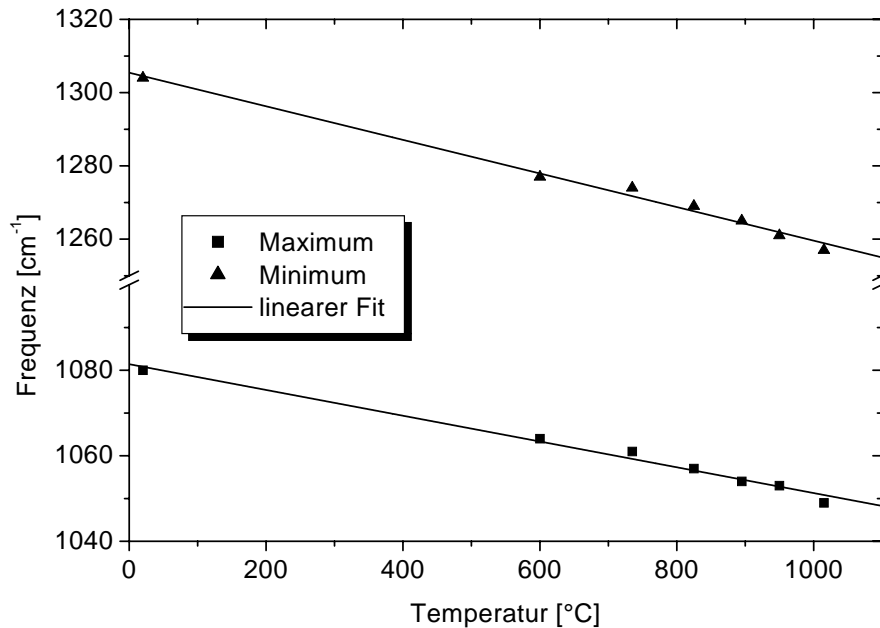
charakteristischen Strukturen zu niedrigeren Frequenzen. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten des Siliziumsubstrats hat hier einen geringeren Einfluss auf die Frequenzen, bei der die Peaks in den IR Reflexionsspektren auftreten.

Da Spektren, die bei der Analysatorstellung  $135^\circ$  aufgenommen wurden, besonders schmale Maxima bzw. Minima im Bereich der c-BN TO- bzw. der LO-Mode zeigen, sind sie für eine quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen in den IR Reflexionsspektren am besten geeignet. Eine Auswertung der Spektren, die im Verlauf der auf Seite 115 beschriebenen Temperdurchgänge aufgenommen wurden, ist in Abb. 6.20 dargestellt. Die Frequenzen des Maximums  $\nu_{max}$  und des Minimums  $\nu_{min}$  im Bereich der c-BN TO- und LO-Moden wurden über der Temperatur aufgetragen. Eine lineare Regression der Daten ergibt

$$\nu_{min} = 1081,4 \text{ cm}^{-1} - 0,0301 \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot T \quad (6.13)$$

$$\nu_{max} = 1305,4 \text{ cm}^{-1} - 0,0458 \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot T . \quad (6.14)$$

Da der Einfluss der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten des hoch dotierten Siliziumsubstrats auf die Frequenz, bei der die charakteristischen Peaks in den Spektren bei  $135^\circ$  Analysatorstellung auftreten, quantitativ nicht bekannt ist, können die Gleichungen (6.13) und (6.14) nicht direkt als Frequenzverschiebung der Eigenschwingungen des Kristallgitters interpretiert werden.

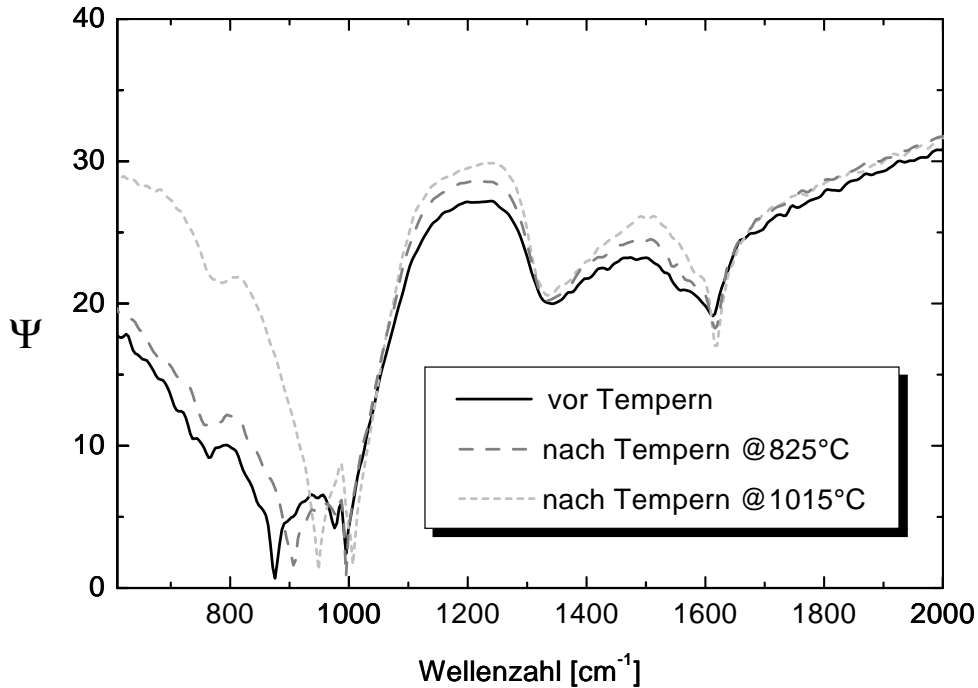


**Abb. 6.20:** Temperaturabhängigkeit der Frequenz von Peaks in IR Reflexionsspektren bei c-BN Schichten auf hoch dotierten Siliziumsubstraten. Ausgewertet wurde die Frequenz des Maximums und des Minimums bei der Analysatorstellung  $135^\circ$  während der auf Seite 115 beschriebenen Temperprozesse.

Um die Frage beantworten zu können, ob beim Tempern irreversible Prozesse in den c-BN Schichten ablaufen, die zu einer Spannungsrelaxation führen, genügt es, Spektren miteinander zu vergleichen nachdem die Schichten wieder auf Raumtemperatur abgekühlt sind. Dies ist in Abb. 6.21 für die Spektren dargestellt, die im Anschluss an die Temperdurchgänge bei  $825^\circ\text{C}$  und  $1015^\circ\text{C}$  bei Zimmertemperatur aufgenommen wurden.

Der Vergleich der Spektren im Bereich der charakteristischen Phononenmoden vor dem Tempern und nach Tempern bei  $825^\circ\text{C}$  zeigt, dass bis dahin keine irreversiblen Änderungen stattgefunden haben. Nach Tempern bei  $1015^\circ\text{C}$  wird im Bereich kleiner Wellenzahlen eine Erhöhung der Reflexion sichtbar. Als mögliche Ursachen dafür kommen vor allem eine Kontamination der Oberfläche der Schicht oder eine Veränderung der Leitfähigkeit des Substrats in Frage<sup>11</sup>. Trotz dieser Veränderung kann festgestellt werden, dass eine Frequenzverschiebung der charakteristischen Strukturen zu kleineren Wellenzahlen selbst nach mehrstündigem Tempern bei  $1015^\circ\text{C}$  nicht stattgefunden hat. Bei genauer Betrachtung der  $\Psi$ -Spektren in Abb. 6.21 kann eine leichte Veränderung der Form der Peaks im Bereich der c-BN und h-BN Moden beobachtet werden. Am deutlichsten ist dies am Minimum im Bereich der LO Mode von h-BN bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Aber auch

<sup>11</sup>Eventuell überstöchiometrisch vorhandenes Bor an der Substrat-Schicht-Grenzfläche könnte bei hohen Temperaturen in die Oberfläche des Siliziumsubstrats eindiffundieren und damit die Leitfähigkeit verändern.



**Abb. 6.21:** Vergleich von ellipsometrischen Spektren einer c-BN Schicht auf Silizium nach Temperprozessen, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden. Die Messungen wurden nach Abkühlen der Schichten bei Raumtemperatur durchgeführt.

im Bereich der c-BN Mode ist ein steileres Abfallen der Flanken des Maximums nach dem Tempern bei 1015°C sichtbar. Da die Amplituden der Peaks insgesamt leicht zugenommen haben, wird eine Änderung der kristallinen Struktur beim Tempern vermutet. Dabei könnte es sich entweder um ein Ausheilen von Kristalldefekten oder um sekundäres Kornwachstum handeln.

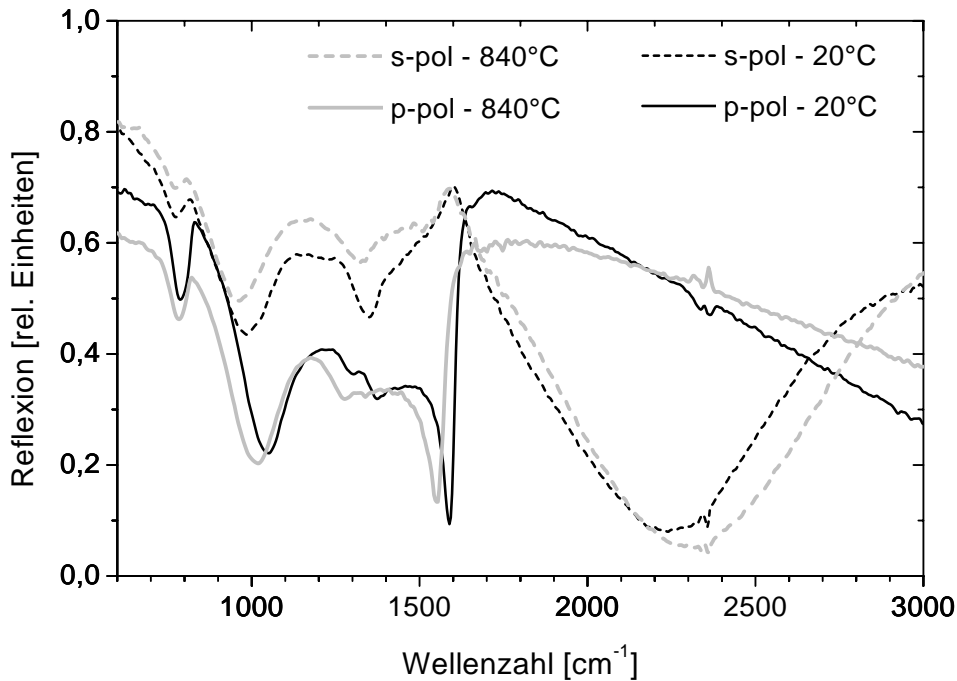
Das Maximum im Verlauf von  $\Psi$ , das sich von 1000  $\text{cm}^{-1}$  in Richtung niedriger Wellenzahlen erstreckt, wird durch ein Minimum bei den Spektren in p-Polarisation verursacht, das geringfügig in den Bereich negativer Werte reicht. Dabei ist es ausreichend, wenn dieses Minimum bei  $R = -0,5\%$  liegt, um im Verlauf von  $\Psi$  ein Maximum von etwa  $4^\circ$  zu verursachen<sup>12</sup>. Die scharfen Minima in Abb. 6.21 treten an den Stellen der Nulldurchgänge auf. Die Ursache für das Auftreten von negativen Werten ist sehr wahrscheinlich eine Kombination von Messungenauigkeit und der Wirkung der mathematischen Algorithmen, mit denen das Detektorsignal verarbeitet wird. Auf jeden Fall kann eine Änderung der physikalischen Eigenschaften des Schicht-Substrat-Systems als Ursache für den Verlauf von  $\Psi$  in diesem Bereich ausgeschlossen werden.

<sup>12</sup>Folgt aus Gl. (3.64), wenn für die Reflexion in s-Polarisation ein Wert in der Nähe von 1 eingesetzt wird



### 6.3.2 Tempern von c-BN Schichten auf metallischen Substraten

Für die Temperexperimente von c-BN Schichten auf metallischen Substraten wurden TiN beschichtete Hartmetallronden verwendet. Die maximal mögliche Temperatur lag bei 900°C, da ein geeigneter Substrathalter aus einem hochtemperaturfesten Material nicht zur Verfügung stand.



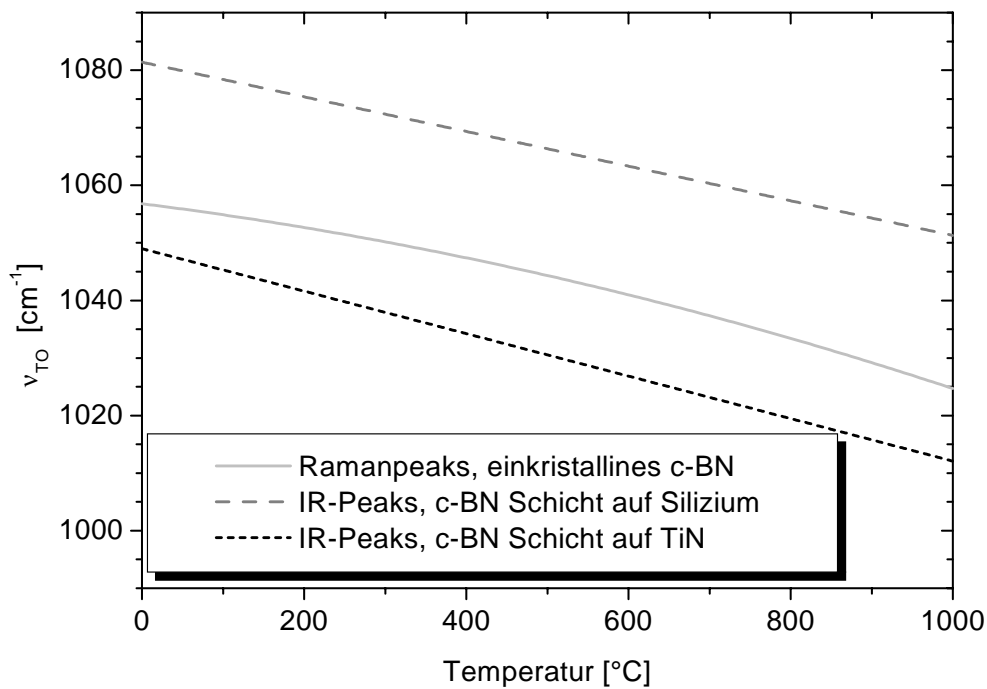
**Abb. 6.22:** Temperaturabhängigkeit der IR Reflexionsspektren einer c-BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat. Mit steigender Temperatur wird eine Frequenzverschiebung der Peaks zu kleineren Wellenzahlen beobachtet.

Wie im Fall der Siliziumsubstrate zeigte sich mit steigender Temperatur eine deutliche Verschiebung der charakteristischen Peaks zu niedrigeren Wellenzahlen. In Abb. 6.22 sind Spektren einer c-BN Schicht auf einem TiN beschichteten Hartmetallsubstrat in p- und in s-Polarisation bei 20°C und 840°C dargestellt. Bei dieser Beschichtung wuchs zunächst eine etwa 350 nm dicke h-BN Zwischenschicht bevor die Nukleation der c-BN Phase einsetzte. Die relativ dicke h-BN Zwischenschicht unterdrückt die Absorption im Bereich der LO Mode von c-BN bei den Spektren in p-Polarisation. Dafür ist die Absorption in s-Polarisation im Bereich der TO Mode von c-BN wesentlich ausgeprägter verglichen mit den in Abb. 6.13 dargestellten Spektren einer c-BN Schicht, die auf einer nur 15 nm dicken h-BN Zwischenschicht gewachsen ist. Die Frequenzverschiebung des Minimums im Bereich der c-BN TO Mode in p-Polarisation konnte mit

$$\nu_{TO} = 1049 \text{ cm}^{-1} - 0,0369 \text{ cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot T \quad (6.15)$$

gefittet werden. Wie bei den Temperexperimenten von c-BN Schichten auf Siliziumsubstraten konnte keine irreversible Frequenzverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden.

### 6.3.3 Auswertung der Temperexperimente



**Abb. 6.23:** Temperaturabhängigkeit der Frequenz der c-BN TO-Gitterschwingung. Vergleich der Ergebnisse von Ramanmessungen an einkristallinem c-BN [85] aus Gl. (6.11) und IR Reflexionsmessungen an dünnen Schichten aus Gl. (6.13) und (6.15)

In Abb. 6.23 sind die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der IR Peaks im Bereich der c-BN TO-Mode aus Gl. (6.13) und (6.15) zusammen mit den Werten von Ramanmessungen an einkristallinem c-BN [85] aus Gl. (6.11) aufgetragen. Die an c-BN Schichten beobachtete Frequenzverschiebung von IR Peaks ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Ramanmessungen an einkristallinem c-BN. Die Absolutwerte unterscheiden sich dagegen aufgrund des Einfluss der optischen Konstanten der verwendeten Substrate auf die Position der IR Peaks deutlich davon.

Die Frequenzverschiebung der Peaks in den IR Reflexionsspektren von c-BN Schichten wird nicht ausschließlich durch die reine Temperaturabhängigkeit der Frequenz der Phononenmoden verursacht. Weitere Einflussgrößen sind die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten des Substrats und die thermische Ausdehnung des Substrats, die

aufgrund der Änderung der Spannungen in der Schicht eine Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen bewirkt (siehe Abschnitt 4.2.2).

Für eine einfache Abschätzung der thermischen Spannungen genügt es, das Substrat als starr anzunehmen, so dass eine durch thermische Spannungen verursachte Durchbiegung des Substrats vernachlässigt werden kann. Die thermische Spannung  $\sigma_{th}$ , die in einer Schicht durch die thermische Ausdehnung des Substrats beim Aufheizen von einer Temperatur  $T_0$  auf  $T$  entsteht, kann mit

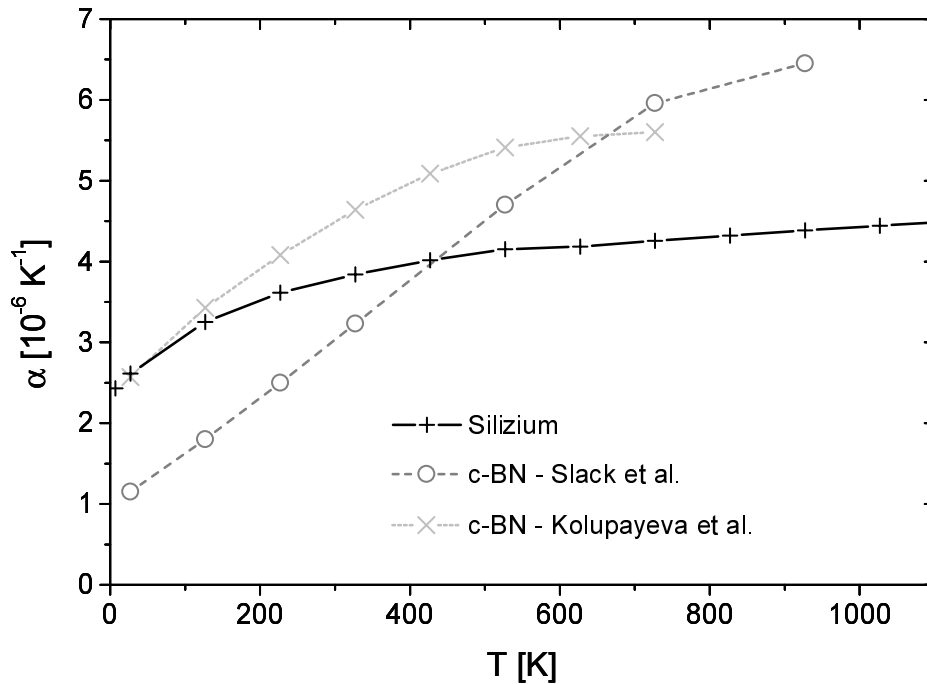
$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) (T_0 - T) \quad (6.16)$$

berechnet werden [87].  $E_f$  und  $\nu_f$  bezeichnen Elastizitätsmodul und Poissonzahl der Schicht und  $\alpha_f$  und  $\alpha_s$  sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Messungen der elastischen Konstanten von c-BN Schichten ergaben Werte im Bereich von  $E = 500$  GPa und  $\nu_f = 0,23$  (siehe Abschnitt 7.5). Daher wird für die folgenden Abschätzungen 640 GPa für den ersten Term in Gl. (6.16) verwendet. Der Einfluss einer Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten ist vermutlich gering. An einkristallinem c-BN wurde eine geringfügige Abnahme des Elastizitätsmoduls von 847 GPa auf 812 GPa sowie eine leichte Erhöhung der Poissonzahl von 0,121 auf 0,127 zwischen 20°C und 900°C gefunden [42]. Der Einfluss der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten auf die thermischen Schichtspannungen liegt im Bereich  $\leq 5\%$ , so dass dieser Effekt im Rahmen der hier vorgestellten Abschätzungen vernachlässigt werden kann.

In Abb. 6.24 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von c-BN nach Slack et al. [88] und nach Kolupayeva et al. [89] zusammen mit den Daten für Silizium aufgetragen<sup>13</sup>. Den Daten von Slack et al. zufolge ist die thermische Ausdehnung von Silizium von Raumtemperatur bis 427°C zunächst größer als die von c-BN. Über 427°C ist es dann umgekehrt. Beim Aufheizen einer c-BN Schicht auf einem Siliziumsubstrat würde man demnach bis 427°C eine Erhöhung der kompressiven Schichtspannungen erwarten. Bei Temperaturen über 427°C nehmen die kompressiven Spannungen dann wieder ab. Den Daten von Kolupayeva et al. zufolge sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und c-BN bei Raumtemperatur praktisch identisch. Zu höheren Temperaturen hin steigt die thermische Ausdehnung von Silizium etwas weniger als die von c-BN. Die thermischen Spannungen in den c-BN Schichten beim Aufheizen sind demzufolge ausschließlich kompressiv, wenn  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  als Ausgangszustand gewählt wird. Da die Ergebnisse dieser Untersuchung sehr gut mit den Daten von Harms et al. übereinstimmen [90], die erste Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von c-BN Schichten vorgestellt haben, wird für die im Folgenden vorgestellte Abschätzung der thermischen Spannungen die thermische Ausdehnung von c-BN nach Kolupayeva et al. verwendet.

Der Term  $(\alpha_f - \alpha_s)(T_0 - T)$  in Gl. (6.16) wurde durch numerische Integration der entsprechenden Kurven in Abb. 6.24 ausgewertet. Damit folgt eine thermische Spannung von -205 MPa bei 530°C und -376 MPa bei 730°C. Extrapoliert man den Verlauf der thermischen

<sup>13</sup>Beide Autorenguppen verwendeten für ihre Experimente polykristallines c-BN aus einem HPHT-Herstellungsverfahren



**Abb. 6.24:** Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium [75] und von c-BN nach Slack et al. [88] und nach Kolupayeva et al. [89]

Expansion von c-BN in Abb. 6.24 derart, dass er parallel zur thermischen Ausdehnung von Silizium verläuft, erhält man für die in den Temperexperimenten maximal erreichte Temperatur von  $1015^\circ\text{C}$  einen zugehörigen Wert von  $\sigma_{th} \approx -741 \text{ MPa}$ .

An dieser Stelle muss jedoch angemerkt werden, dass in Silizium bei Einwirkung von äußeren Kräften ab etwa  $700^\circ\text{C}$  eine plastische Verformung auftreten kann. In diesem Fall kann Gl. (6.16) nicht mehr angewendet werden, da hierfür das lineare, verallgemeinerte Hookesche Gesetz der Elastizitätstheorie voraussetzt wird. Die für  $1015^\circ\text{C}$  berechnete thermische Spannung von  $-741 \text{ MPa}$  kann aber für eine Abschätzung als obere Grenze betrachtet werden.

Da die c-BN Schichten bei  $T = 20^\circ\text{C}$  Druckspannungen im Bereich mehrerer GPa aufweisen, führt der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von c-BN und Silizium zu einer leichten Erhöhung der Spannungen (siehe Abschnitt 7.3). Dies müsste den Überlegungen aus Abschnitt 4.2.2 folgend eine Verschiebung der Frequenz der c-BN TO Mode in Richtung höherer Werte verursachen. Der Einfluss der thermischen Spannungen auf die Frequenz der Phononenmoden ist der reinen Temperaturabhängigkeit der Frequenz der Gitterschwingungen entgegengerichtet. Für Phononen, deren Ausbreitungsrichtung parallel zur Schichtebene liegt, kann die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{TO\parallel}$  bei einer biaxialen, thermischen Spannung von  $-205 \text{ MPa}$  bei  $530^\circ\text{C}$  mit  $\Delta\nu_{TO\parallel} \leq 1,55 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden, wenn Gl. (4.12) als obere Grenze für die spannungsinduzierte Frequenz-

verschiebung verwendet wird. Für -741 MPa bei 1015°C folgt entsprechend  $\Delta\nu_{TO_{\parallel}} \leq 5,57 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei der Abschätzung des Einfluss der thermischen Spannungen auf die Frequenz der c-BN TO Mode für den in Abb. 6.22 dargestellten Fall einer c-BN Schicht auf einem Hartmetallsubstrat besteht das Problem, dass der genaue Wert für die thermische Ausdehnung des hier verwendeten Hartmetalls nicht bekannt ist. Die thermische Ausdehnung von Hartmetallen kann je nach Hartmetallsorte ungefähr zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  und  $9 \cdot 10^{-6}$  liegen [91, 92]. Für die folgende Abschätzung der thermischen Spannungen wird ein mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $7 \cdot 10^{-6}$  für Hartmetall und  $4,5 \cdot 10^{-6}$  für c-BN verwendet. Für  $T = 530^\circ\text{C}$  folgt damit aus Gl. (6.16)  $\sigma_{th} = +809 \text{ MPa}$ , wenn  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  den Ausgangszustand darstellt. Der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat führt hier zu einer Reduzierung der Druckspannungen bei Erhöhung der Temperatur. Damit wird den Überlegungen aus Abschnitt 4.2.2 folgend die Verschiebung der Gitterschwingungen zu kleineren Frequenzen bei steigender Temperatur durch die Wirkung der thermischen Spannungen verstärkt. Der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat verursacht bei  $T = 530^\circ\text{C}$  eine spannungsinduzierte Verschiebung der Frequenz der Phononenmoden gegenüber dem Ausgangszustand bei  $T = 20^\circ\text{C}$ , die mit  $\Delta\nu_{TO_{\parallel}} \leq -6,10 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden kann.

Die hier vorgestellten Abschätzungen zeigen, dass die thermischen Spannungen verglichen mit den intrinsischen Spannungen in c-BN Schichten, die im Bereich 5–10 GPa liegen, verhältnismäßig klein sind. Die Differenz der relativen Verschiebung der IR Peaks von c-BN auf Silizium und auf TiN beschichtetem Hartmetall zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $530^\circ\text{C}$  beträgt lediglich  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 6.23). Die unterschiedlichen thermischen Spannungen von c-BN Schichten auf Silizium- und TiN beschichteten Hartmetallsubstraten können eine Differenz der Frequenzverschiebung von  $\Delta\nu \leq 7,65 \text{ cm}^{-1}$  verursachen.

Verglichen mit den geringen Frequenzverschiebungen der IR Peaks durch thermische Spannungen hat die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der Substratmaterialien unter Umständen einen wesentlich größeren Einfluss, wie der Vergleich von IR Spektren von c-BN Schichten auf hoch und niedrig dotierten Siliziumsubstraten gezeigt hat. Um den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten auf die Position der IR Peaks zu untersuchen, müssten zunächst die optischen Konstanten von verschiedenen Substratmaterialien in einem großen Temperaturbereich ermittelt werden, um damit dann eine Simulation der IR Spektren durchführen zu können. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht umgesetzt werden.

# Kapitel 7

## Ex situ Messungen an BN Schichten

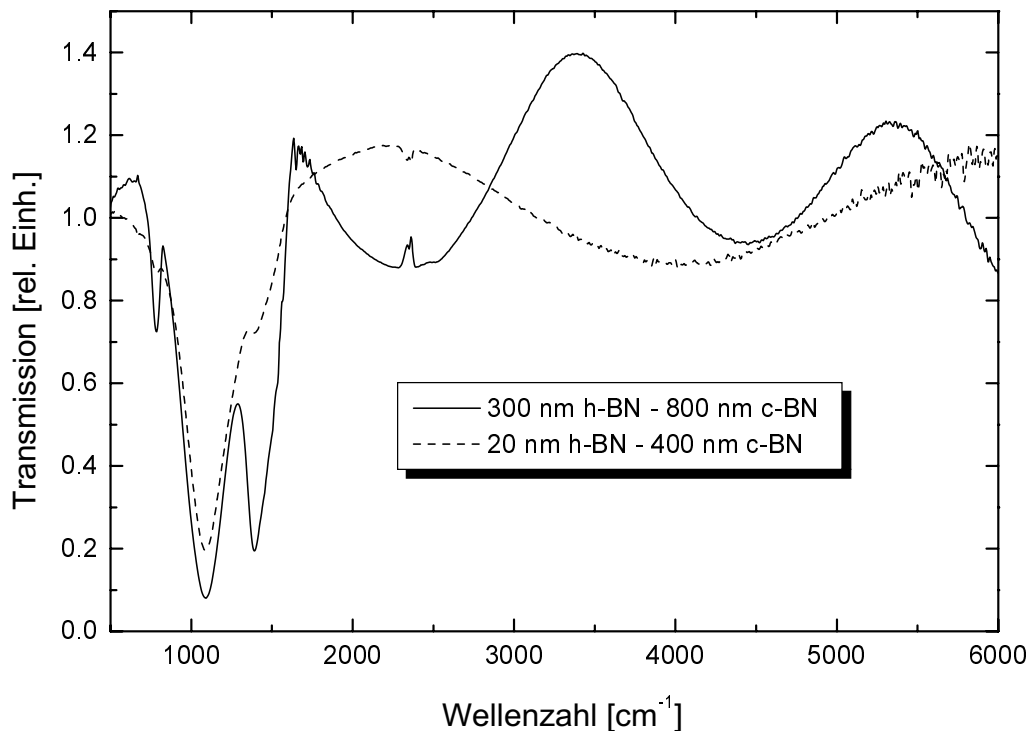
Bei Verwendung von schwach dotierten Siliziumsubstraten, die im MIR transparent sind, ist die FTIR Spektroskopie in Transmission eine geeignete Methode zur Charakterisierung der Zusammensetzung von BN Schichten. Sie erfordert keinen präparativen Aufwand, kann innerhalb kürzester Zeit durchgeführt werden und liefert ohne aufwändige Auswertungsverfahren ein qualitatives Bild über die Schichtzusammensetzung. Allerdings genügen IR Spektren für den eindeutigen Nachweis einer c-BN Schicht nicht, da auch andere Verbindungen wie Borcarbid, interstitieller Sauerstoff in Silizium oder eine Belegung der Oberfläche der Siliziumsubstrate mit  $\text{SiO}_2$  Absorptionsbanden im Bereich der c-BN TO Mode zeigen. Von Reinke et al. [93] wurden daher folgende Minimalkriterien formuliert, die für einen eindeutigen Nachweis von BN Schichten erfüllt werden sollten:

- Absorption der charakteristischen Frequenz der Phononenmoden mit FTIR Spektroskopie,
- eine elementspezifische Methode, die die stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten aus B und N nachweisen kann, sowie
- eine Beugungsmethode zur Analyse der Gitterparameter.

### 7.1 FTIR Spektroskopie in Transmission

FTIR Spektren von BN Schichten auf niedrig dotierten Siliziumsubstraten zeigen in Transmission bereits bei Schichtdicken ab etwa 5 nm die für c-BN und h-BN charakteristischen Absorptionsbanden. Die Messung der Transmission bei senkrechter Inzidenz hat sich bei nahezu allen Arbeitsgruppen, die c-BN Schichten herstellen, als erster Schritt zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung durchgesetzt.

Abb. 7.1 zeigt die Transmission von zwei BN Schichten, die auf niedrig dotierten, 0,3 mm dicken, einseitig polierten Siliziumsubstraten abgeschieden wurden. Für beide Spektren



**Abb. 7.1:** IR Transmissionsspektren von BN Schichten verschiedener Dicke und unterschiedlichem h-BN Anteil

wurde eine Messung des unbeschichteten Siliziumsubstrats als Hintergrundspektrum verwendet. Das gestrichelt gezeichnete Spektrum stammt von einer BN Schicht, die aus einer 20 nm dicken h-BN Zwischenschicht und einer 400 nm dicken c-BN Schicht besteht. Es zeigt eine starke Absorption bei der TO Mode von c-BN bei  $\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwei leichte Schultern bei den für h-BN charakteristischen Frequenzen von  $\nu = 780 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1395 \text{ cm}^{-1}$ . Der wellenförmige Verlauf der Spektren im Bereich  $\nu \geq 1800 \text{ cm}^{-1}$  wird durch Interferenzeffekte in der BN Schicht verursacht und ist damit zur Bestimmung der Schichtdicke geeignet.

Das zweite Spektrum, das in Abb. 7.1 als durchgezogene Linie gezeichnet ist, stammt von einer BN Schicht, die aus einer 300 nm dicken h-BN Schicht und einer 800 nm dicken, darüberliegenden c-BN Schicht besteht. Die Absorptionsbanden bei den für h-BN charakteristischen Frequenzen sind aufgrund der größeren h-BN Schichtdicke viel stärker ausgeprägt. Die Absorption bei  $\nu = 780 \text{ cm}^{-1}$ , die durch Anregung der h-BN out of plane Biegeschwingung verursacht wird, zeigt trotz einer äußerst schmalen Linienform die geringste Amplitude. Sie wird daher für Abschätzungen der Dicken der c-BN und h-BN Anteile in den Schichten im Allgemeinen kaum berücksichtigt. Die Absorption bei  $\nu = 1395 \text{ cm}^{-1}$  ist dagegen wesentlich stärker ausgeprägt. Bei einer genaueren Betrachtung der Linienform zeigt sich ein leicht unsymmetrischer Verlauf, der darauf hindeutet, dass

die Absorption nicht durch eine einzelne Resonanzfrequenz eines erzwungenen, gedämpften Oszillators verursacht wird. Der Peak bei der Frequenz der TO Mode von c-BN zeigt dagegen eine symmetrische Linienform.

Weder die Mehrphononenabsorptionsprozesse in Silizium noch die Streuung der IR Strahlung an der rauen Rückseite erzeugen Strukturen im Verlauf der Spektren. Diese beiden Verlustprozesse für die IR Strahlung werden durch die Verwendung eines unbeschichteten Siliziumsubstrats für das Hintergrundspektrum kompensiert.

### 7.1.1 Bestimmung des c-BN Gehalts

Transmissionsspektren werden oft in Form von Absorptionsspektren dargestellt. Ziel dieser Darstellungsform ist es, aus den Peakhöhen auf die Dicke der Schicht, bzw. auf die Anteile von h-BN und c-BN in der Schicht zu schließen. Die Grundlage für diesen Ansatz ist das Lambert-Beersche Gesetz, das die Abnahme der Intensität von Licht in absorbierenden Medien mit einer Absorptionskonstanten  $\alpha \neq 0$  beschreibt (siehe Seite 13). Die Absorption  $A$  in einer Schicht der Dicke  $d$  ist definiert durch

$$A = \alpha \cdot d = \ln(I_0) - \ln(I_d), \quad (7.1)$$

wenn  $I_0$  die Ausgangsintensität und  $I_d$  die Intensität bei  $x = d$  bezeichnen. Die Absorption ist proportional zur Schichtdicke  $d$ . Bei einer logarithmischen Darstellung von  $I_d$  kann daher aus den Amplituden der c-BN und h-BN Peaks  $a_c$  und  $a_h$  auf die entsprechenden Volumenanteile in der Schicht  $q_c$  und  $q_h$  geschlossen werden<sup>1</sup> [47]. Die Gleichungen hierfür lauten

$$q_c = \frac{a_c}{a_c + \frac{\alpha_c}{\alpha_h} a_h} \quad \text{bzw.} \quad q_h = \frac{a_h}{a_h + \frac{\alpha_h}{\alpha_c} a_c}. \quad (7.2)$$

Meistens wird in der Literatur für die Absorptionskonstanten von c-BN und h-BN die Näherung  $\alpha_c \approx \alpha_h$  benutzt. Verwendet man für die Bestimmung der Absorptionskonstanten  $\alpha_c$  und  $\alpha_h$  die Oszillatorparameter aus den in situ Messungen (siehe z.B. Tab. 6.1), berechnet damit die dielektrische Funktion (Gl. (2.35)) und den Extinktionskoeffizienten (Gl. (2.20)), erhält man mithilfe von Gl. (2.14)  $\alpha_c = 3,39 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$  und  $\alpha_h = 4,16 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ . Die Verwendung der Näherung  $\alpha_c \approx \alpha_h$  führt dazu, dass der h-BN Anteil in den Schichten um 19% überschätzt wird. Das mithilfe der in situ Messungen ermittelte Verhältnis von  $\alpha_c$  zu  $\alpha_h$  stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Ichiki et al. überein, die  $\alpha_c = 2,3 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$  und  $\alpha_h = 3 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$  für die Absorptionskonstanten von c-BN und h-BN angeben [94]. Die Absolutwerte, die hier aus in situ Spektren bestimmt wurden, liegen allerdings deutlich höher.

Bei dieser Art der Auswertung wird jedoch ein systematischer Fehler gemacht, da ein Teil des Minimums der Transmission im Bereich der Phononenmoden durch ein Maximum der Reflexion aufgrund des Anstiegs der optischen Konstanten verursacht wird (siehe Abb. 2.3). Dieser reflektierte Anteil darf jedoch nicht wie in dem oben beschriebenen Ansatz

<sup>1</sup>Die Absorption wird oft in relativen Einheiten als  $A' = \log I_0 - \log I_d$  aufgetragen.



als Verlust durch Absorption in der Schicht interpretiert werden. Korrekterweise müsste die Absorption aus der Differenz zwischen der Intensität der Strahlung  $I_0$  des einfallenden Strahls und der Summe aus Reflexion und Transmission bestimmt werden.

Trotz dieser systematischen Fehler ist Gl. (7.2) auch mit der Näherung  $\alpha_c \approx \alpha_h$  geeignet, BN Schichten aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren mit einer Messtechnik, die praktisch jeder Arbeitsgruppe zur Verfügung steht, bezüglich des c-BN Gehalts innerhalb einer relativen Genauigkeit von etwa  $\pm 5\text{--}10\%$  zu vergleichen. Der Fehler der Absolutwerte liegt allerdings eher im Bereich  $\pm 20\text{--}25\%$ . Mit steigender Schichtdicke sinkt die Transmission im Bereich der c-BN TO Mode. Ab etwa  $1,5 \mu\text{m}$  ist die Transmission zu gering, sodass das Verfahren schließlich unbrauchbar wird.

### 7.1.2 Bestimmung von mechanischen Spannungen

In Abschnitt 4.2.2 wurden Ergebnisse von quantenmechanischen ab initio Berechnungen verwendet, um die funktionale Abhängigkeit der Frequenzverschiebung der c-BN TO Mode durch mechanische Spannungen für den Fall von biaxial verspannten, nanokristallinen c-BN Schichten zu bestimmen. Diese Ergebnisse wurden experimentell überprüft.

Wie bei Reflexionsspektren in s-Polarisation liegt die elektrische Feldstärke bei Transmissionsspektren parallel zur Schichtebene, sofern unter senkrechter Inzidenz gemessen wird. Daher sollte die Verschiebung der Resonanzfrequenz der Gitterschwingungen zu höheren Wellenzahlen aufgrund von biaxialen Schichtspannungen damit besonders gut beobachtbar sein.

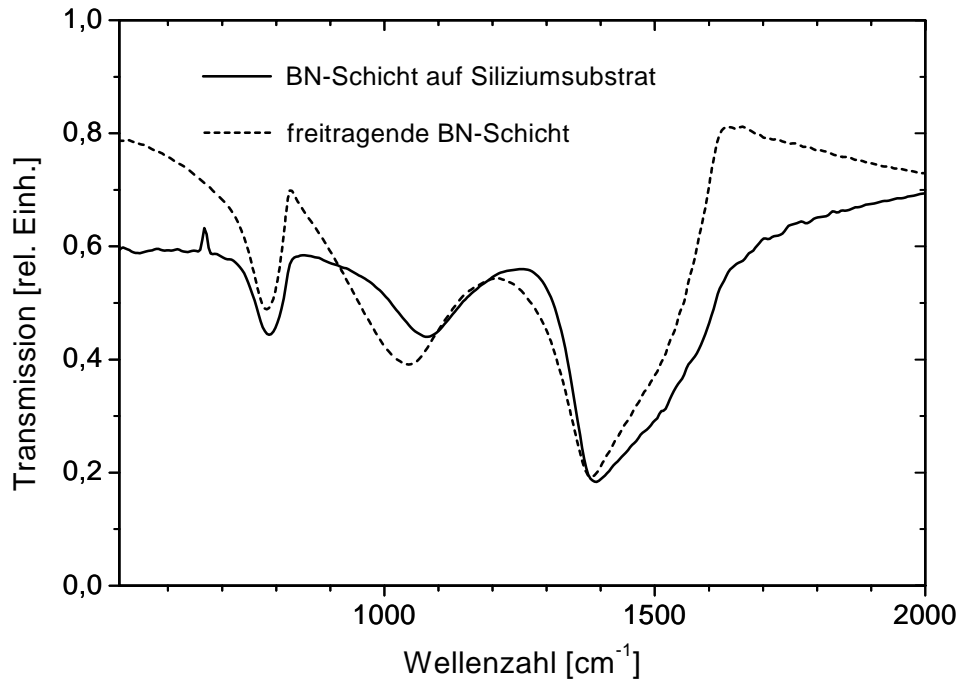
In Abb. 7.2 sind Transmissionsspektren einer BN Schicht dargestellt, die aus etwa  $370 \text{ nm}$  h-BN und nur  $120 \text{ nm}$  c-BN besteht. Sie wurde einmal direkt nach der Beschichtung und ein zweites mal 3 Monaten später gemessen. Dazwischen hatte sich die Schicht fast vollständig als intakte, freitragende Schicht vom Substrat abgelöst. Für die zweite Messung, die in Abb. 7.2 gestrichelt dargestellt ist, wurde die freitragende BN Schicht zwischen zwei Kaliumbromidfenstern befestigt. Aufgrund der Delamination der Schicht vom Substrat kann davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Relaxation der Schichtspannungen stattgefunden hat.

Wie von der Theorie vorhergesagt wird, ist in Abb. 7.2 eine Verschiebung der Absorptionspeaks zu niedrigeren Wellenzahlen zu sehen. Bei den h-BN TO Moden fällt die Verschiebung der Absorptionsfrequenzen von  $787 \text{ cm}^{-1}$  zu  $783 \text{ cm}^{-1}$  bzw. von  $1392 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1381 \text{ cm}^{-1}$  relativ gering aus. Bei der c-BN TO Mode tritt dagegen eine deutliche Frequenzverschiebung von  $1080 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1041 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieser Effekt wurde auch von Ilias et al. nach einer Delamination einer fast phasenreinen c-BN Schicht beobachtet [95].

Die Resonanzfrequenz der BN Schicht ohne den Einfluss von Schichtspannungen liegt mit  $1041 \text{ cm}^{-1}$  deutlich niedriger als die Literaturwerte, die an einkristallinem c-BN gemessen wurden<sup>2</sup>. Für die Interpretation der beobachteten Frequenzverschiebung muss

---

<sup>2</sup> $1055,7 \text{ cm}^{-1}$  [6, 34].



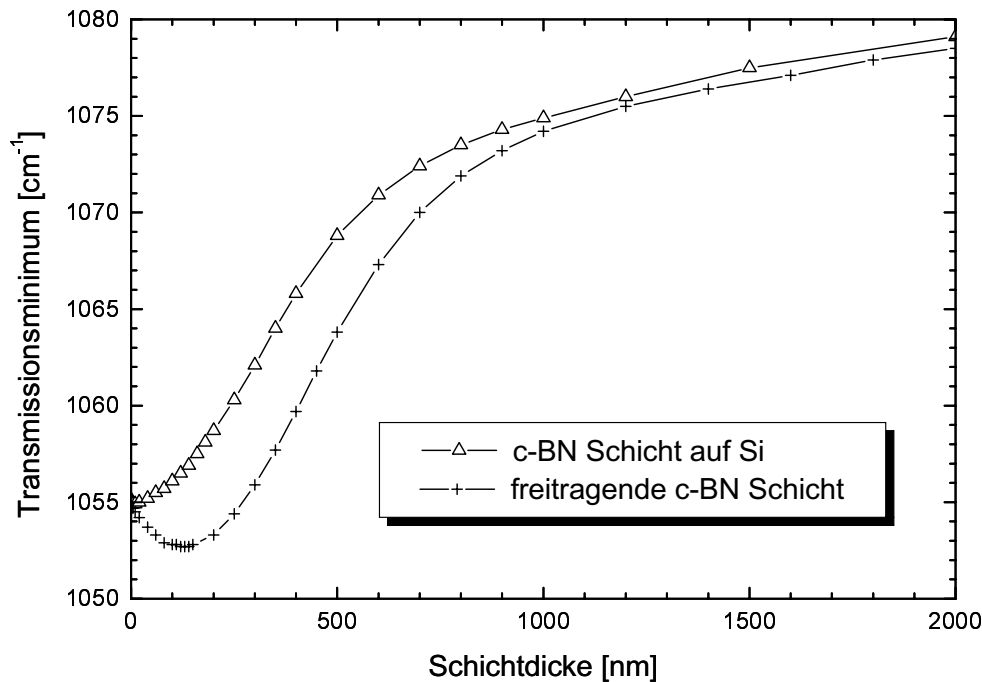
**Abb. 7.2:** IR Transmissionsspektren einer etwa 490 nm dicken BN Schicht vor und nach Schichtdelamination

berücksichtigt werden, dass die Frequenz, bei der das Minimum im Bereich der Absorptionsbande der TO Mode in Transmissionsspektren beobachtet wird, von der Brechzahl des Substrats und der Schichtdicke beeinflusst wird. Um dies zu veranschaulichen, wurden IR Transmissionsspektren für eine freitragende c-BN Schicht und für eine c-BN Schicht auf einem Siliziumsubstrat als Funktion der Schichtdicke berechnet. Die optischen Konstanten der c-BN Schichten wurden mit einem Lorentzischen Oszillatormodell berechnet, wobei die in Abschnitt 6 bestimmten, typischen Oszillatorparametern  $S = 2,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  und  $\gamma = 124 \text{ cm}^{-1}$  verwendet wurden. Als Resonanzfrequenz wurde der Literaturwert  $\nu_0 = 1055,7 \text{ cm}^{-1}$  aus [6] gewählt.

In Abb. 7.3 ist der Verlauf des Minimums der Absorptionsbande der c-BN TO Mode in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Für das Siliziumsubstrat wurde  $n = 3,43$  und  $\kappa = 0$  verwendet. Die freitragende Schicht wurde als Schicht auf einem virtuellen Substrat mit  $n = 1$  und  $\kappa = 0$  behandelt<sup>3</sup>.

Die Darstellung zeigt, dass eine Bestimmung der Resonanzfrequenz der TO Mode von Gitterschwingungen durch eine einfache Auswertung des Minimums von Transmissionsspektren zu systematischen Fehlern führt. Der Einfluss der optischen Konstanten des Substrats

<sup>3</sup>Dies ist notwendig, da das Programm, das zur Berechnung von Dünnschichtspektren verwendet wurde, die Vielfachreflexionen in der Schicht sonst als inkohärente Überlagerung der Teilwellen berechnet hätte.



**Abb. 7.3:** Frequenz des Transmissionsminimums von c-BN Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

kann bei den hier ausgewählten Beispielen mit einer maximalen relativen Frequenzverschiebung von  $6 \text{ cm}^{-1}$  noch als relativ gering betrachtet werden. In realen c-BN Schichten dürfte der Verlauf des Transmissionsminimums zwischen den beiden in Abb. 7.3 gezeigten Kurven liegen, da die c-BN Schicht nicht direkt an das Siliziumsubstrat grenzt, sondern auf eine h-BN Zwischenschicht aufwächst, deren Brechzahl bei  $\nu = 1055 \text{ cm}^{-1}$  bei  $n \approx 2,8$  liegt.

Der systematische Fehler, der durch die Abhängigkeit der Frequenz des Transmissionsminimums von der Schichtdicke entsteht, kann mit dem in Abb. 7.3 dargestellten Verlauf abgeschätzt werden. Bei einem direkten Vergleich von Messungen, die, wie in Abb. 7.2 dargestellt, vor und nach einer Spannungsrelaxation durchgeführt wurden, stört die starke Abhängigkeit der Frequenz des Transmissionsminimums von der Schichtdicke dagegen nicht. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz der Gitterschwingungen, die durch die Spannungsrelaxation ausgelöst wurde, kann demzufolge mit

$$\Delta\nu = (36 \pm 3) \text{ cm}^{-1} \quad (7.3)$$

abgeschätzt werden.

Eine Verallgemeinerung der in Gl. (7.3) angegebenen Frequenzverschiebung für die Relaxation von Schichtspannungen ist problematisch, da bei dieser Schicht die Bedingungen während des Wachstums nicht den Standardbedingungen entsprachen, wie der hohe h-BN Gehalt der Schicht verdeutlicht. Trotzdem wurde damit eindeutig bestätigt, dass eine

vollständige Spannungsrelaxation zu einer erheblichen Verschiebung der Frequenz der c-BN TO Mode im Bereich von  $36 \text{ cm}^{-1}$  führt. Da die Eigenspannungen der Schicht vor der Delamination nicht gemessen wurden, kann ein experimenteller Wert für die Frequenzverschiebung pro GPa nicht direkt bestimmt werden. Wenn jedoch angenommen wird, dass die c-BN Schicht vor der Delamination Eigenspannungen von  $5,6 \pm 0,5 \text{ GPa}$  aufwies, wie sie an anderen Schichten gemessen wurden, folgt eine Frequenzverschiebung von etwa  $6,4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa in Übereinstimmung mit der Theorie aus Abschnitt 4.2.2.

Um die Ergebnisse der Frequenzverschiebung durch mechanische Spannungen aus IR Spektren zu überprüfen, wurden verschiedene c-BN Schichten mit Ramanspektroskopie untersucht. Dabei konnten jedoch keine eindeutigen Peaks im Bereich der c-BN Moden beobachtet werden.

## 7.2 Analyse der Elementzusammensetzung der BN Schichten

Die Elementzusammensetzung einiger BN Schichten wurde mit Elastic Recoil Detection (ERD) und Rutherford Backscattering (RBS) am Teilchenbeschleuniger des Forschungszentrums Rossendorf untersucht. Der Vorteil dieser Verfahren bei der Untersuchung von BN Schichten gegenüber Verfahren wie Photoelektronenspektroskopie (XPS), Augerelektronenspektroskopie (AES) oder Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) liegt in der großen Informationstiefe, die die Dicke der untersuchten BN Schichten übertrifft. Dadurch ist sichergestellt, dass eine Deckschicht aus einigen Monolagen h-BN die Messungen nicht wesentlich beeinträchtigen kann.

### 7.2.1 ERD Messungen

ERD Messungen wurden exemplarisch an zwei BN Schichten durchgeführt, die unter Standard Beschichtungsbedingungen (siehe Seite 77) hergestellt wurden. Die Schichten wurden mit auf  $35 \text{ MeV}$  beschleunigten Chlorionen unter streifendem Einfallswinkel beschossen. Die aus der Schicht herausgeschlagenen, leichten Atome können dann elementspezifisch nachgewiesen werden.

**Tab. 7.1:** Analyse der Elementzusammensetzung von BN Schichten mit ERD

Elemente	B	N	C	O
Si386	50,3%	49,3%	0,2%	$\leq 0,15\%$
Si390	52,7%	46,7%	0,2%	$\leq 0,15\%$

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7.2.1 zusammengefasst. Die Schicht Si386 zeigte mit 50,3% Bor und 49,3% Stickstoff im Rahmen der Messgenauigkeit die ideale 1:1 Stöchiometrie<sup>4</sup>. Die Verunreinigungen mit Kohlenstoff (0,2%) und Sauerstoff ( $\leq 0,15\%$ ) waren gering. Die zweite untersuchte Schicht Si390 wich dagegen mit 52,7% Bor und 46,7% Stickstoff deutlich vom idealen Verhältnis ab. Diese Schicht hatte eine sehr dicke h-BN Schicht von 150 nm, obwohl als Beschichtungsparameter ebenfalls die Standardbedingungen vorgegeben waren. Daher besteht der Verdacht, dass die physikalischen Bedingungen beim Wachstum dieser Schicht mit den üblicherweise bei Standardbedingungen vorliegenden nicht exakt übereinstimmten. Die Tatsache, dass eine BN Schicht mit einem sehr geringem h-BN Anteil von  $< 10\%$  praktisch stöchiometrisch war, während eine BN Schicht mit höherem h-BN Anteil von etwa 25% auch einen erhöhten Borgehalt aufwies, deutet darauf hin, dass die h-BN Schichtanteile bei dem hier verwendeten Beschichtungsverfahren zu einem überstöchiometrischen Anteil aus Bor bestehen.

## 7.2.2 RBS Messungen

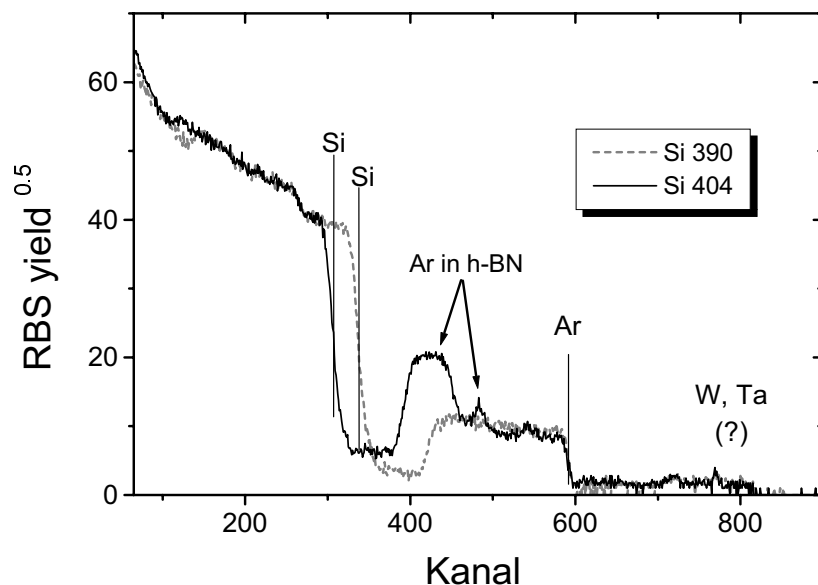
Bei den RBS Messungen werden die Schichten mit Heliumionen beschossen, die auf eine kinetische Energie von 1,5 MeV beschleunigt wurden. Die rückgestreuten Heliumionen werden energiedispersiv analysiert. Der Energieverlust, den die Heliumionen beim binären Stoß mit den Targetteilchen erfahren, ist nach den Gesetzen der Energie- und Impulserhaltung bei vorgegebener Masse und Energie des Projektils von der Masse des Targetteilchens abhängig und damit elementempfindlich. Außerdem erfahren die Heliumionen auf ihrem Weg in der Schicht einen Energieverlust, der proportional zur in der Schicht zurückgelegten Wegstrecke ist. Aus der Energieverteilung der rückgestreuten Heliumionen kann daher auf die Konzentration der verschiedenen Elemente in Abhängigkeit von der Schichtdicke geschlossen werden.

In Abb. 7.4 sind die RBS Spektren von zwei BN Schichten auf Siliziumsubstraten dargestellt. Die RBS Zählrate ist über der Nummer des verwendeten Vielkanalzählers aufgetragen, die proportional zur Energie der rückgestreuten Ionen ist. Der Energieverlust der Ionen in der Schicht bewirkt, dass die von einem bestimmten Element rückgestreuten Ionen ein Signal innerhalb eines gewissen Energiefensters erzeugen, das mit der Schichtdicke korreliert. Dies ist beim Argongehalt der Schicht Si390 in Abb. 7.4 besonders deutlich zu sehen. Aus der maximalen Energie, bei der das Signal ansteigt, kann die Masse des Targetatoms und aus der Zählrate des Signals die Konzentration des Elements berechnet werden. Bei Kenntnis der Dichte des Targets, lässt sich aus der Breite des Energiefensters, in dem das Signal auftritt, die Schichtdicke bestimmen. Diese Korrelation, die durch den Energieverlust der Ionen in der Schicht verursacht wird, zeigt sich in Abb. 7.4 besonders deutlich an den unterschiedlichen Energien, bei der die Siliziumkanten in den RBS Spektren der beiden Schichten auftreten.

Bei der Schicht Si404 in Abb. 7.4 gibt es zwei Bereiche mit stark unterschiedlicher Argonkonzentration. Von der Oberfläche bis zu dem Teil der Schicht, der ungefähr das erste

---

<sup>4</sup>Die Prozentangaben sind als Anteil der Atome in der Schicht zu verstehen und nicht als Massenanteil.



**Abb. 7.4:** RBS Spektren von BN Schichten

Viertel der Gesamtschichtdicke am Substrat bildet, ist die Argonkonzentration vergleichbar mit der, die bei Si390 beobachtet wurde. Im ersten Viertel der Schicht am Substrat ist sie dagegen wesentlich höher. Bei dieser Schicht konnte anhand der in situ IRRS nachgewiesen werden, dass zunächst eine etwa 150 nm dicke h-BN Schicht wuchs, bis das Wachstum von c-BN einsetzte. Dieser Übergang von h-BN zu c-BN kann im RBS-Spektrum als Stufe in der Argonkonzentration von 11% in h-BN zu 2,3% in c-BN beobachtet werden. Offensichtlich kann in h-BN wesentlich mehr Argon eingebaut werden als in c-BN. Da zwischen den h-BN Schichtebenen wesentlich mehr Platz für die relativ großen Argonatome zur Verfügung steht, erscheint dies plausibel. Die Höhe des Absolutwerts von 11% Argon in h-BN ist allerdings beachtlich.

Nachdem bei der Schicht Si404 das Wachstum der c-BN Teilschicht bereits begonnen hatte, setzte für kurze Zeit die HF-Substratspannung aus. In dieser Phase wuchs eine etwa 30-40 nm dicke h-BN Schicht auf, ehe wieder c-BN Wachstum einsetzte. Diese dünne h-BN Zwischenschicht verursacht sehr wahrscheinlich die kleine Spitze im RBS Spektrum bei Kanal 480. Auch diese Beobachtung bekräftigt die Hypothese, dass der Argongehalt in h-BN Schichten wesentlich höher ist verglichen mit dem in c-BN Schichten.

RBS Messungen sind besonders empfindlich zum Nachweis von schweren Elementen. Da das Signal oberhalb der Kanalnummer 600 nur geringfügig oberhalb des Rauschpegels liegt, kann daraus geschlossen werden, dass die Verunreinigung mit metallischen Elementen äußerst gering ist. Der leichte Anstieg bei Kanal 800 könnte von Wolfram oder Tantal in geringen Konzentrationen verursacht werden<sup>5</sup>. Beide Materialien werden im Bereich

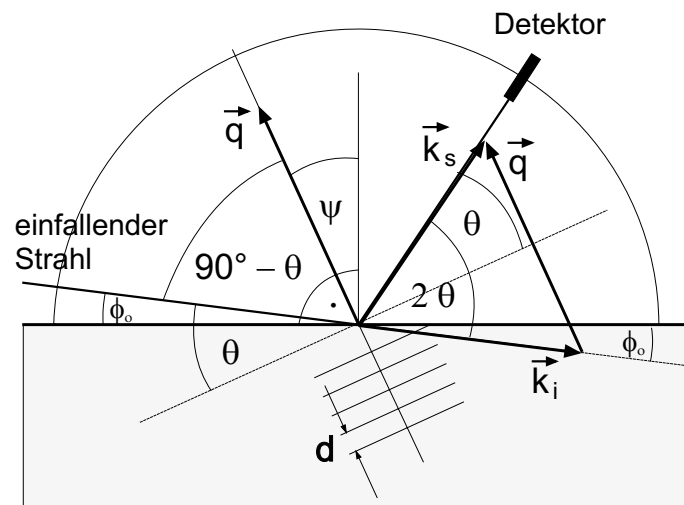
<sup>5</sup>Die Nachweisgrenze für Wolfram und Tantal liegt bei etwa 0,01%.

der Hohlkatode eingesetzt. Bislang gibt es jedoch keine Hinweise darauf, dass ein möglicherweise vorhandener, geringer Anteil von Wolfram oder Tantal das Kristallwachstum der BN Schichten beeinflusst.

Bor und Stickstoff können bei Kanal 270 als leichte Stufe beobachtet werden. Die Empfindlichkeit von RBS Spektren nimmt zu leichten Elementen hin ab. Daher sind RBS Spektren zur Untersuchung der Stöchiometrie von BN Schichten nicht geeignet.

## 7.3 Charakterisierung der Kristallstruktur mit XRD

Die Untersuchung der Kristallstruktur von BN Schichten mit Röntgenstreuung (XRD: X-Ray Diffraction) ist sehr schwierig, da BN eine geringe Elektronendichte aufweist, was zu einem kleinen Streuquerschnitt für Röntgenstrahlung führt. Zusätzlich erschwert werden die Messungen durch die geringen Schichtdicken und Kristallitgrößen. Deshalb wurden die XRD Untersuchungen von c-BN Schichten mit hochbrillanter, harter Röntgenstrahlung der Synchrotrons in Grenoble und in Hamburg durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ausführlich in [80] beschrieben.



**Abb. 7.5:** XRD Streugeometrie bei streifendem Einfallswinkel

In Abb. 7.5 ist die Anordnung eines XRD Experiments für *in-plane* Braggstreuung schematisch dargestellt. Die Detektorkreisebene liegt hier in der Einfallsebene. Der Einfallswinkel  $\phi_0$  ist bei der Aufnahme der XRD Spektren konstant. Er wird mit  $\phi_0 = 0,2^\circ$  in der Nähe des Grenzwinkels für die äußere Totalreflexion gewählt. Dadurch liegt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung im Bereich der Dicke der BN Schicht. Der Detektor wird auf einer Kreisbahn um den Auftreffpunkt der Röntgenstrahlung auf das Substrat bewegt. Ist in

mehreren Kristalliten die Braggbedingung

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (7.4)$$

erfüllt, wird unter dem Braggwinkel  $\theta$  zwischen den Netzebenen und der Richtung des einfallenden Röntgenstrahls ein Intensitätsmaximum am Detektor beobachtet. Wie aus Abb. 7.5 ersichtlich ist, trifft dies genau dann zu, wenn einfallender und gestreuter Strahl den Winkel  $2\theta$  einschließen. Der Winkel, der von der Netzebenenchar und der Substratebene eingeschlossen wird, heißt  $\Psi$ .

Um Kristallite unterschiedlicher Orientierung in der Schichtebene untersuchen zu können, wurde ein 4-Kreis-Diffraktometer für die Variation von Substrat- und Detektorebene benutzt. Der Winkel, den die Detektorkreisebene mit der Substratebene einschließt, heißt  $\chi$ . In der in Abb. 7.5 skizzierten Anordnung ist  $\chi = 90^\circ$ . Für diesen Fall entsteht das XRD Signal durch Reflexion an Netzebenen, die um  $\Psi = \theta - \phi_0$  gegen die Substratebene verkippt sind. Bei einer Verkipfung der Detektorebene gegen die Substratnormale steigt  $\Psi$ . Die verschiedenen ausgezeichneten Richtungen, die die Winkel  $\Psi$ ,  $\theta$  und  $\phi_0$  einschließen, liegen dann nicht mehr in einer Ebene. Für  $\chi \rightarrow 0^\circ$  wird an Netzebenen gestreut, die senkrecht zur Schichtebene stehen, so dass  $\Psi$  gegen  $90^\circ$  geht. Die Streuung erfolgt dann an Netzebenen, deren Gitterabstand aufgrund der kompressiven Schichtspannungen geringer ist. Dies führt nach Gl. (7.4) dazu, dass die XRD Reflexe zu höheren Winkeln  $\theta$  verschoben sind.

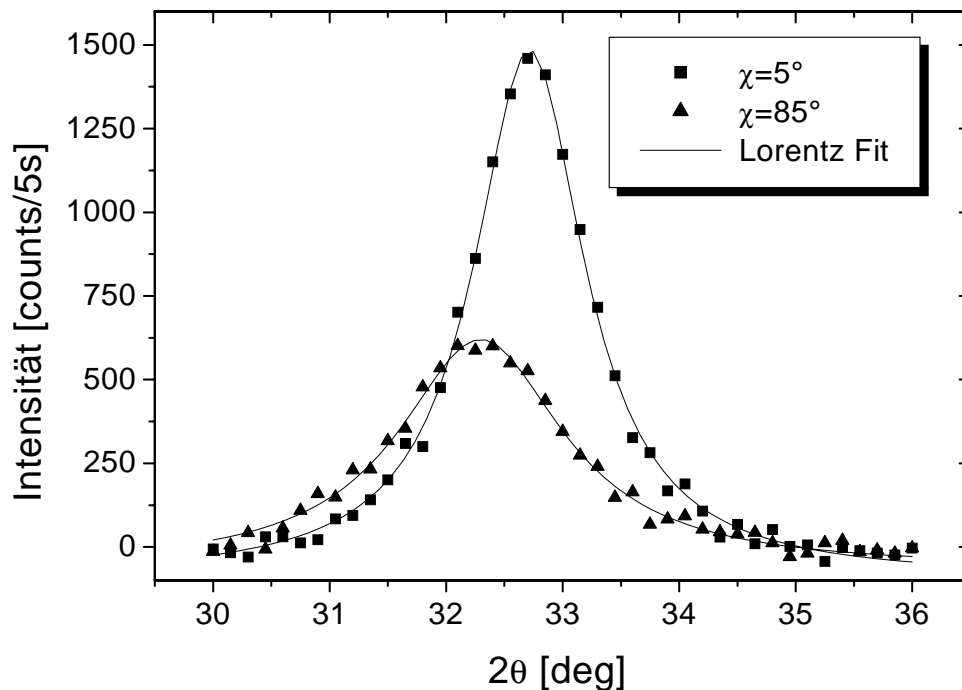


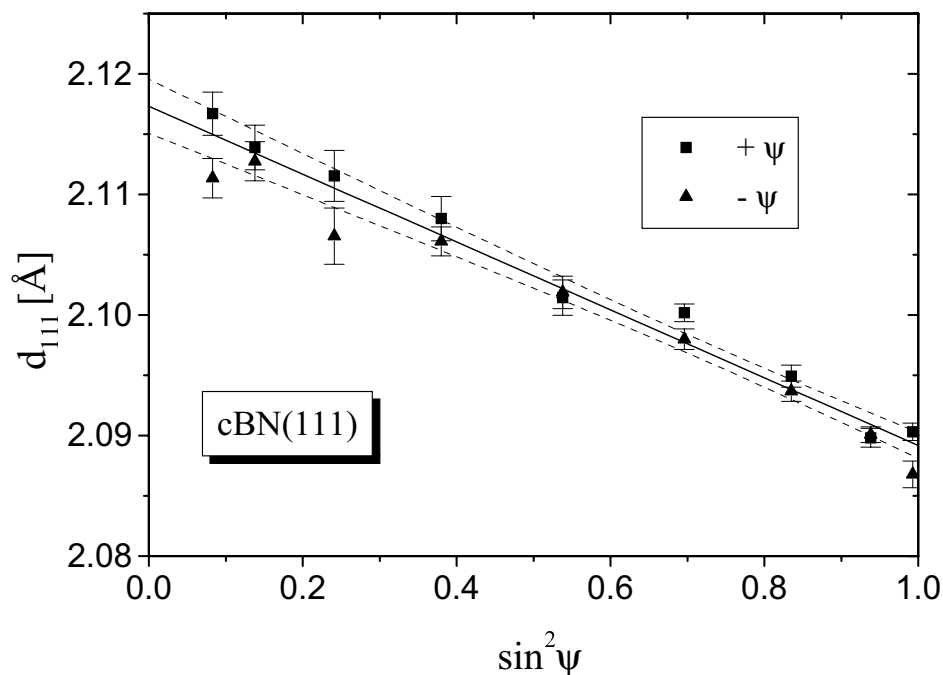
Abb. 7.6: Peakform des c-BN 111-Reflexes bei XRD



Abb. 7.6 zeigt das Signal einer c-BN Schicht im Bereich des c-BN {111}-Reflexes bei den Stellungen des Diffraktometers  $\chi = 5^\circ$  und  $\chi = 85^\circ$ . Die Messungen wurden mit 10,5 keV Röntgenstrahlung unter streifendem Einfallswinkel aufgenommen. Die Verschiebung des c-BN {111}-Reflexes bei Variation von  $\chi$  ist deutlich sichtbar. Für die Auswertung der XRD Spektren wird die sogenannte  $\sin^2 \Psi$ -Methode angewendet [96]. Damit gelingt es, zusätzlich zu den Gitterkonstanten von Netzebenen unterschiedlicher Orientierung, auch die Gitterkonstanten im unverspannten Zustand zu ermitteln. Dies ist die Voraussetzung für die Berechnung der elastischen Verzerrung der Kristallite in dünnen Schichten. Bei Kenntnis der elastischen Konstanten der Schicht können daraus schließlich die Spannungen in den Kristalliten der dünnen Schichten bestimmt werden. Für kubische Kristalle mit biaxialen Eigenspannungen erhält man

$$2\theta = - \left( \frac{360^\circ}{\pi} \frac{1 + \nu}{E} \tan \theta_0 \cdot \sigma \right) \cdot \sin^2 \Psi + 2\theta_0 - \frac{2\nu}{1 + \nu}, \quad (7.5)$$

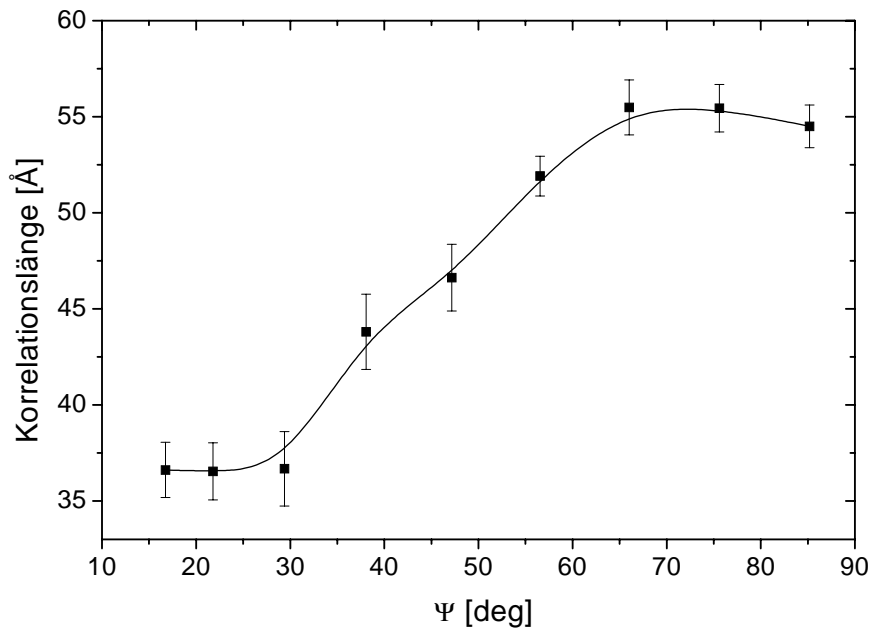
wenn  $\theta_0$  den Bragg-Winkel des unverspannten Kristallgitters darstellt.



**Abb. 7.7:** Bestimmung von Spannungen in c-BN Schichten mit der  $\sin^2 \Psi$ -Methode

In Abb. 7.7 ist die Auswertung einer Messreihe mit der  $\sin^2 \psi$ -Methode dargestellt, bei der  $\chi$  von  $-85^\circ$  bis  $+85^\circ$  in  $10^\circ$ -Schritten variiert wurde. In jeder Stellung von  $\chi$  wurde ein  $2\theta$ -Scan durchgeführt. Aus dem Braggwinkel des {111}-Reflexes von c-BN kann mithilfe von Gl. (7.4) der Gitterabstand der Netzebenen in {111}-Richtung mit unterschiedlicher Orientierung berechnet werden. Der in Abb. 7.7 gezeigte, lineare Verlauf über  $\sin^2 \Psi$  beweist, dass eine biaxiale Verzerrung der Schicht vorliegt. Bei Verwendung der Literaturwerte

des Elastizitätsmoduls und der Poissonzahl<sup>6</sup> können  $\theta_0$  und  $\sigma$  aus Gl. (7.5) durch einen Fit an die Messwerte in Abb. 7.7 ermittelt werden. Wird  $\theta_0$  in die Bragg-Gleichung (7.4) eingesetzt, erhält man  $d_0 = 2,1081 \text{ \AA}$  für den Wert der unverspannten Gitterkonstanten und  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 10,1 \text{ GPa}$  für die Spannungen in der Schichtebene. Alle übrigen Elemente des Spannungstensors verschwinden im Rahmen der Messgenauigkeit von  $\delta\sigma_{ij} = 0,3 \text{ GPa}$ . Der Wert der unverspannten Gitterkonstante liegt verglichen mit dem Literaturwert für einkristallines c-BN von  $d_{lit} = 2,08720 \text{ \AA}$  um etwa 1% höher. Dies kann durch eine Vergrößerung der Gitterabstände im Bereich der Korngrenzen oder durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter verursacht werden.



**Abb. 7.8:** Korrelationslänge der Kristallite in einer c-BN Schicht in Abhängigkeit von ihrer Orientierung in der Schichtebene

Die Linienform der c-BN  $\{111\}$ -Reflexe wurde mit einer Lorentzfunktion gefittet. Als Fitparameter erhält man den Bragg-Winkel  $\theta$ , die Amplitude des Peaks  $A(2\theta)$  und die Halbwertsbreite  $w(2\theta)$ . Das Ergebnis der Fits ist in Abb. 7.6 in Form der durchgezeichneten Linien dargestellt. Für die Korrelationslänge  $L$  der Kristallite in der Schicht<sup>7</sup> gilt

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot w(2\theta)} \quad (7.6)$$

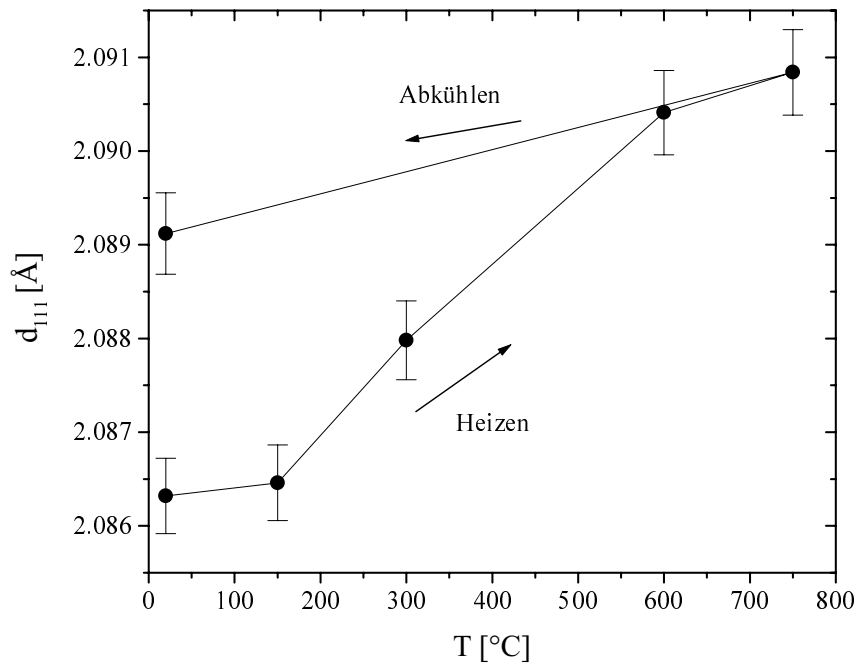
[99]. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 7.8 für verschiedene Orientierungen der Kristallite dargestellt. Bei Netzebenen, die parallel zur Schichtebene liegen ( $\Psi \rightarrow 0^\circ$ ), ist die Korrelationslänge mit  $36 \text{ \AA}$  etwas kleiner verglichen mit Netzebenen senkrecht dazu,

<sup>6</sup> $E = 800 \text{ GPa}$  und  $\nu = 0,09$  aus [98]

<sup>7</sup>Länge, auf der die Kristallite die Periodizität des Kristallgitters aufweisen.

die eine Korrelationslänge von etwa  $55 \text{ \AA}$  aufweisen. Der Verlauf der Korrelationslänge über  $\Psi$  entspricht einer mittleren Kristallitform, die ungefähr durch leicht abgeflachte Rotationsellipsoide dargestellt werden kann.

In einem zweiten Experiment wurden BN Schichten in einer Hochvakuumzelle bei bis zu  $800^\circ\text{C}$  getempert und mit XRD unter streifendem Einfallswinkel beobachtet.



**Abb. 7.9:** Untersuchung des c-BN  $\{111\}$ -Reflexes mit XRD beim Tempern

In Abb. 7.9 ist der Verlauf von  $d_{111}$  bei Kristalliten, deren Netzebenen senkrecht zur Schichtebene liegen, als Funktion der Temperatur dargestellt. Beim Aufheizen der Schicht folgt  $d_{111}$  zunächst dem Verlauf, der durch die thermische Ausdehnung des Substrats vorgegeben ist. Ab  $300^\circ\text{C}$  treten jedoch bereits deutliche Abweichungen davon auf, die durch eine irreversible Relaxation der Gitterkonstanten verursacht werden. Bei etwa  $600^\circ\text{C}$  geht die Änderung der beobachteten Gitterkonstanten wieder in den Verlauf über, der durch die thermische Ausdehnung des Siliziumsubstrats vorgegeben wird. Dies wird durch den Vergleich mit den Messungen deutlich, die beim Abkühlen der Schicht aufgenommen wurden. Der Vergleich der Gitterkonstanten  $d_{111}$  vor und nach Tempern zeigt, dass eine irreversible Vergrößerung der Gitterkonstanten von  $2,0863 \text{ \AA}$  zu  $2,0891 \text{ \AA}$  stattgefunden hat. Eine im Anschluss daran durchgeführte Untersuchung mit der  $\sin^2 \Psi$ -Methode ergab, dass die Spannungen von  $10,1 \text{ GPa}$  auf  $5,1 \text{ GPa}$  und die unverspannte Gitterkonstante von  $2,1081 \text{ \AA}$  auf  $2,0944 \text{ \AA}$  zurückgegangen waren. Dabei wurden für die elastischen Konstanten wieder die Literaturwerte von einkristallinem c-BN verwendet [98]. Werden für die Auswertung der XRD Messungen die elastischen Konstanten verwendet, die an c-BN

Schichten gemessen wurden ( $E = 500 \pm 50$  GPa und  $\nu = 0,23$ , siehe Abschnitt 7.5), folgt nach Gl. (7.5) für die Schichtspannungen vor bzw. nach der Spannungsrelaxation  $5,6 \pm 0,5$  GPa bzw.  $2,8 \pm 0,3$  GPa.

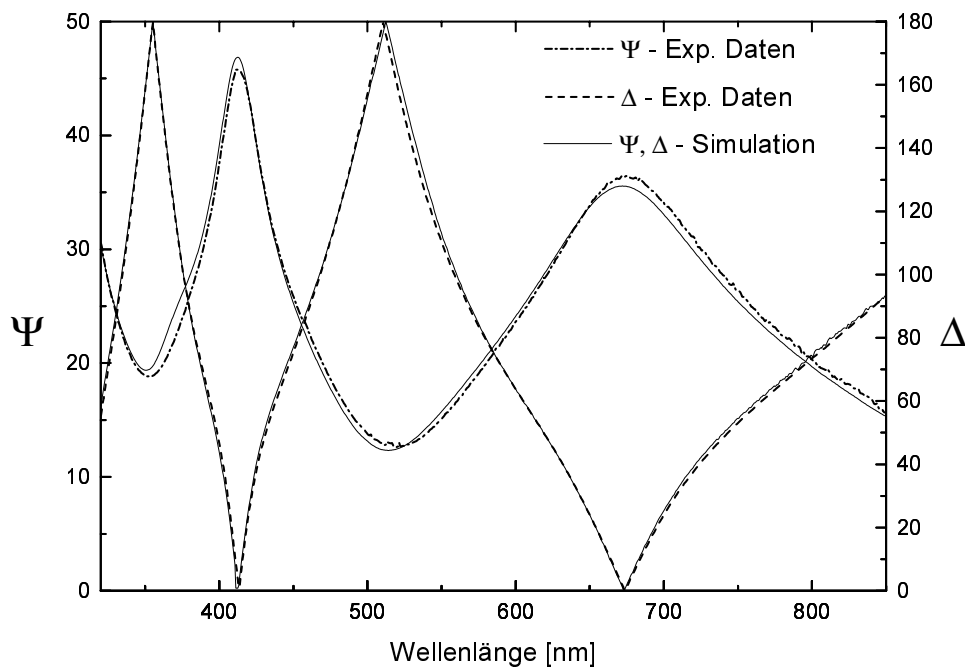
Die experimentell beobachtete Relaxation der Schichtspannungen beim Tempern stimmt mit den Ergebnissen von Ulrich et al. [84] überein. Diese Gruppe benutzte für ihre Temperexperimente c-BN Schichten, die mit einem Magnetronsputterverfahren hergestellt wurden. Die Schichtspannungen wurden mit demselben Verfahren bestimmt, das auch hier verwendet wurde. Fitz et al. [100] beobachteten ebenfalls eine Spannungsrelaxation von c-BN Schichten beim Tempern. Die Spannungen wurden durch eine Auswertung der Verbiegung von dünnen Kantileversubstraten bestimmt. Eine irreversible Spannungsrelaxation wurde beobachtet, sobald die Temperatur der Schicht über die Beschichtungstemperatur stieg. Im in Abb. 7.9 dargestellten Experiment scheint eine Spannungsrelaxation bereits zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  einzusetzen. Eine exakte Temperaturmessung an einem dünnen Substrat, das sich in unmittelbarer Nähe zu einem Heizer befindet, ist jedoch sehr schwierig. Da die Beschichtungstemperatur bei  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  lag und da in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Fitz [100] bis dahin eigentlich keine Spannungsrelaxation erwartet wird, deutet einiges darauf hin, dass die Schichttemperaturen beim Tempern etwas höher waren, als in Abb. 7.9 dargestellt. Daher kann meines Erachtens die Temperatur, bei der die Spannungsrelaxation beobachtet wurde, nicht direkt in eine Aktivierungsenergie der dafür verantwortlichen Prozesse umgerechnet werden.

Falls die Spannungen in den Schichten überwiegend durch ein- und zweidimensionale Kristalldefekte verursacht werden, sollte sich dies im Falle eines Ausheilens der Defekte durch Tempern in einer Veränderung der Linienform der Röntgenreflexe bemerkbar machen [101]. Da im Experiment jedoch keine Änderung der Linienform der Peaks beobachtet wurde, scheiden diese Defekte für die Erklärung der Spannungsrelaxation aus. Ein Ausheilen von Punktdefekten hätte dagegen keinen Einfluss auf die Linienform der Röntgenreflexe [101]. Eine Reduzierung der Anzahl von auf Zwischengitterplätzen eingebauten Atomen könnte außerdem die beobachtete Abnahme der unverspannten Gitterkonstanten erklären. Als Ursache für den Teil der Spannungen, der in dem hier beschriebenen Experiment durch Tempern entfernt werden konnte, kommen daher vor allem Bor-, Stickstoff- und Argonatome in Frage, die beim Beschichtungsprozess auf Zwischengitterplätzen eingebaut wurden.

Die mit XRD beobachtete Relaxation der elastischen Verzerrung der c-BN Kristallite steht zunächst im Widerspruch zu den Temperexperimenten, die mit IRRS bis zu über  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Dabei konnte keine Frequenzverschiebung der charakteristischen Phononenmoden beobachtet werden, die im Falle einer Spannungsrelaxation von der Theorie erwartet wird und die sowohl für hydrostatischen Druck [34] als auch für biaxiale Schichtspannungen [95] (siehe auch die in Abschnitt 7.1.2 vorgestellten Ergebnisse) eindeutig experimentell bestätigt wurde. Die zur Zeit einzig mögliche Erklärung dafür ist, dass durch Umordnungsprozesse im Kristallgitter zwar einerseits die Schichtspannungen reduziert werden, dass aber andererseits diese Prozesse auch zu einer gegenläufigen Verschiebung der Resonanzfrequenzen der Gitterschwingungen führen, so dass sich insgesamt eine Nettofrequenzverschiebung nahe Null ergibt.

## 7.4 Bestimmung der optischen Eigenschaften von BN Schichten

Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde, hängt die Frequenz der LO Gitterschwingung in Festkörpern mit ionischen Bindungsanteilen empfindlich von  $\epsilon_\infty$  ab, mit  $\epsilon_\infty = 1 + \chi_{ve}$ . Da der Beitrag der Valenzelektronen zur Suszeptibilität  $\chi_{ve}$  im sichtbaren Spektralbereich konstant ist, kann der Wert von  $\epsilon_\infty$  durch eine Bestimmung der optischen Konstanten im Sichtbaren überprüft werden. Eine 277 nm dicke c-BN Schicht wurde im Spektralbereich von 850–320 nm mit einem Ellipsometer der Firma Sentech vom Typ SE850 untersucht.



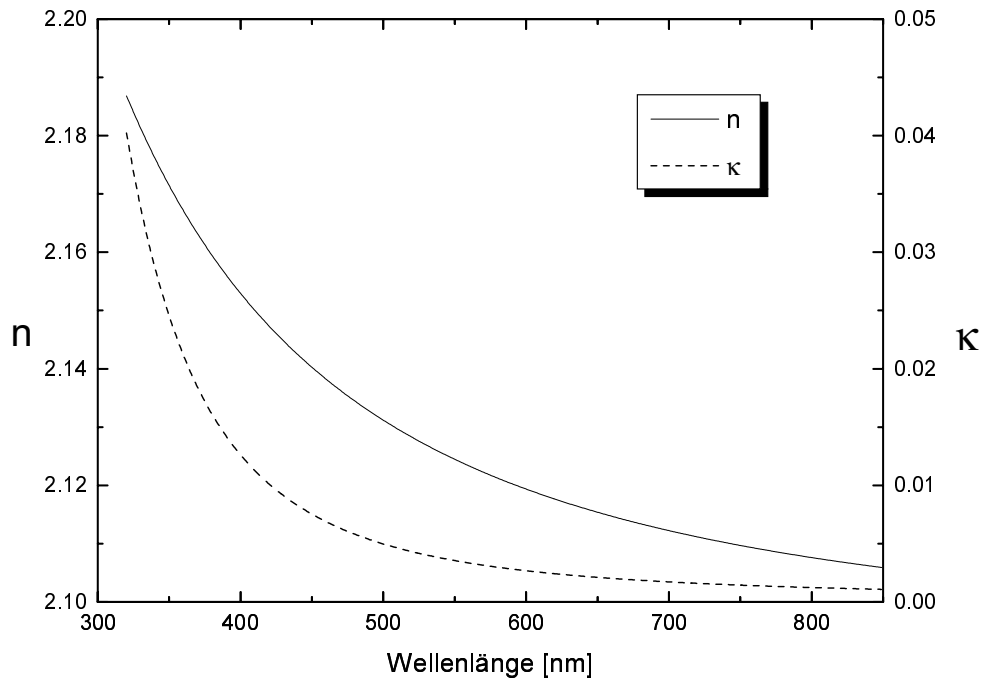
**Abb. 7.10:** Ellipsometrische Messung einer 277 nm dicken c-BN Schicht im Sichtbaren und im angrenzenden UV Spektralbereich und Simulation mit einem Cauchy-Dispersionsmodell

In Abb. 7.10 ist der Verlauf von  $\Psi$  und  $\Delta$  dargestellt. Für die Simulation der Daten wurde die sogenannte Cauchysche Dispersionsrelation [1]

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (7.7)$$

verwendet. Die Übereinstimmung von Messdaten und Simulation ist vom Sichtbaren bis ins angrenzende UV sehr gut.

In Abb. 7.11 sind die optischen Konstanten abgebildet, die mit den Parametern des Cauchy-Modells aus der Simulation der ellipsometrischen Daten in Abb. 7.10 berechnet



**Abb. 7.11:** Optische Konstanten einer c-BN Schicht im Sichtbaren und im angrenzenden UV Spektralbereich

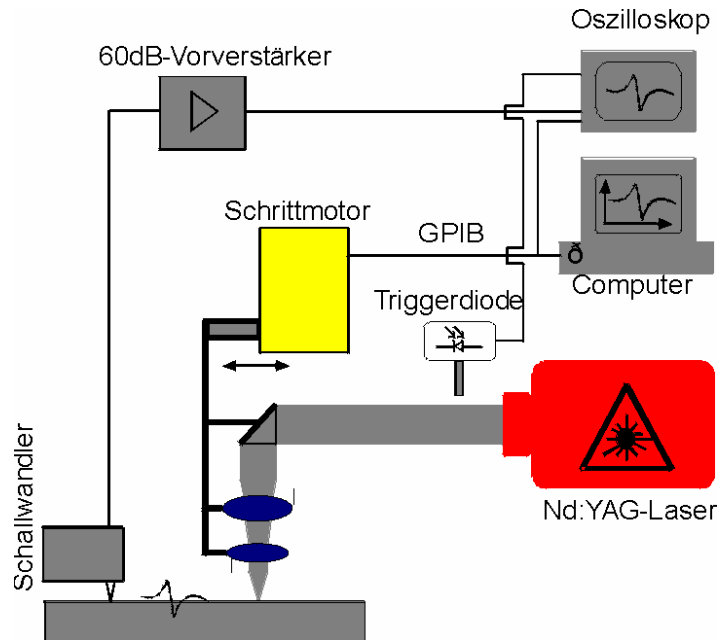
wurden. Die Brechzahl  $n$  zeigt zwischen 850 nm und 600 nm nur eine geringe Steigung. Der Extinktionskoeffizient liegt in diesem Bereich bei  $\kappa \leq 0,003$ . Dies ist ungefähr der Bereich der Empfindlichkeitsgrenze, der mit Reflexionsmessungen an dünnen Schichten erreichbar ist. Je nachdem, welche Wellenlänge zur Bestimmung des frequenzunabhängigen Beitrags der dielektrischen Funktion im MIR gewählt wird, erhält man Werte für  $\epsilon_\infty$  die zwischen 4,41 bei  $\lambda = 850$  nm und 4,5 bei  $\lambda = 650$  nm liegen. Daher wurde in Übereinstimmung zu [6]  $\epsilon_\infty = 4,46$  für die Simulation von IR Spektren verwendet. Ein Vergleich mit bereits veröffentlichten Ergebnissen von anderen Arbeitsgruppen ist nur bedingt aussagekräftig, da der c-BN Anteil in Schichten aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren im Allgemeinen Unterschiede zeigt.

## 7.5 Bestimmung der elastischen Eigenschaften von BN Schichten

### 7.5.1 Akustische Oberflächenwellen-Spektroskopie

Eine dünne Schicht auf einem Substrat stellt für die Ausbreitung von akustischen Oberflächenwellen eine charakteristische Länge dar, die eine Dispersion der Phasengeschwindigkeit

keiten verursacht. Dies kann zur Bestimmung der elastischen Konstanten von superharten, dünnen Schichten mit akustischer Oberflächenwellen-Spektroskopie ausgenutzt werden.



**Abb. 7.12:** Messung der Dispersion von akustischen Oberflächenwellen

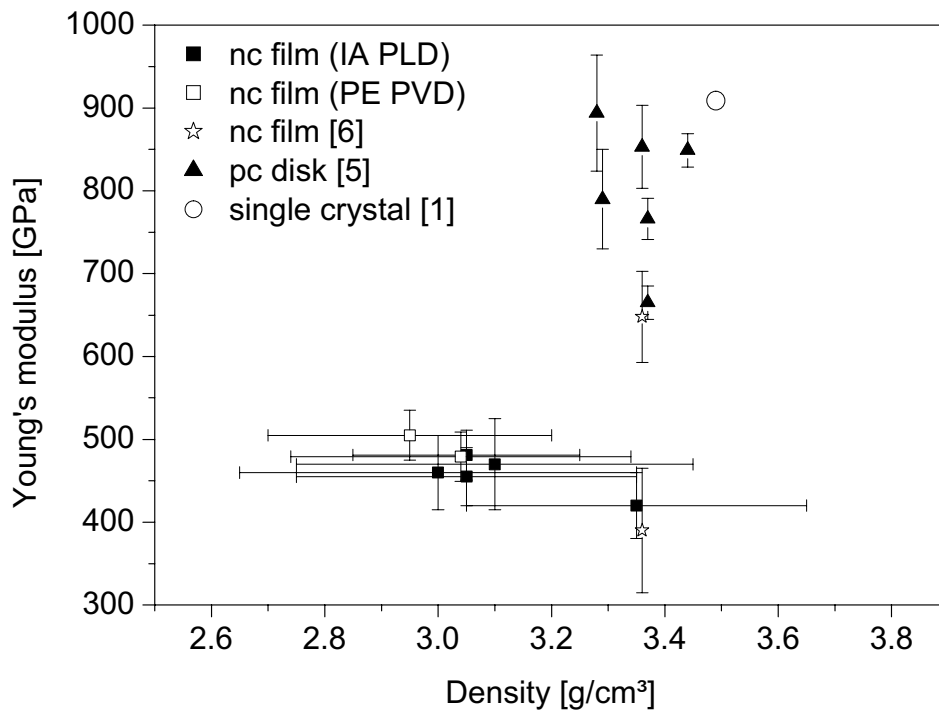
In Abb. 7.12 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Um die akustischen Oberflächenwellen<sup>8</sup> über ein möglichst großes Frequenzband anzuregen, wird ein 8 ns Laserpuls<sup>9</sup> mit einer Zylinderlinse auf die Schicht fokussiert. In einer Entfernung von 10 mm wird eine piezoelektrische Polyvinylidenfluorid-Folie zur Messung der akustischen Oberflächenwellen auf die Schicht gepresst. Damit können aus den Laufzeitdifferenzen von Wellen verschiedener Frequenzen der E-Modul, die Poissonzahl und die Dichte der Schicht bestimmt werden [104].

Mit diesem Verfahren wurden zwei BN Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, am Institut für physikalische Chemie in Heidelberg untersucht. Eine Schicht bestand aus einer Zwischenschicht von 25 nm h-BN und 375 nm c-BN. Bei der zweiten Schicht betrug die h-BN Schichtdicke 50 nm und die c-BN Schichtdicke 400 nm. Die experimentellen Daten wurden mit einem Zweischichtmodell behandelt, wobei die elastischen Konstanten für die h-BN Zwischenschicht von Messungen an reinen h-BN Schichten übernommen wurden. Die Auswertung ergab einen Elastizitätsmodul von  $505 \pm 30$  GPa und  $480 \pm 30$  GPa und eine Dichte von  $2,95 \pm 0,25$  g/cm<sup>3</sup> und  $3,05 \pm 0,3$  g/cm<sup>3</sup> [44]. Für die Poisson-Zahl wurde mit  $\nu = 0,15$  ein fester Wert verwendet. Eine Variation der Poisson-Zahl hat allerdings nur geringen Einfluss auf die Ergebnisse. Die damit bestimmten Werte

<sup>8</sup>Surface Acoustic Waves (SAW)

<sup>9</sup>Frequenzverdreifachter Neodym-YAG Laser bei 355 nm und 200  $\mu$ J Pulsenergie.

für den Elastizitätsmodul der hier untersuchten Schichten liegen, verglichen mit den 847 GPa, die Manghnani an polykristallinem c-BN gemessen hat [42], um 40% bzw. 43% niedriger.



**Abb. 7.13:** Bestimmung der Dichte von c-BN Schichten mithilfe von akustischen Oberflächenwellen [44]

In Abb. 7.13 ist die Dichte von verschiedenen c-BN Schichten und c-BN Einkristallen dargestellt, die mit akustischen Oberflächenwellen bestimmt wurde<sup>10</sup>. Die Dichte der c-BN Schichten ist um etwa 14% niedriger verglichen mit dem Wert von einkristallinem c-BN von 3,49 g/cm<sup>3</sup>.

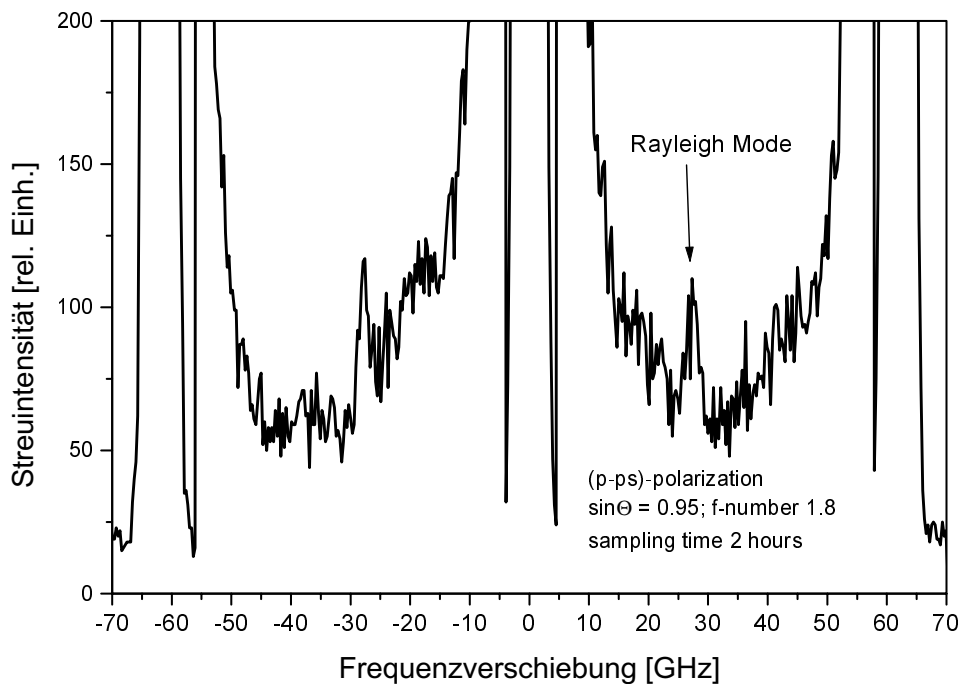
Eine vergleichbare Reduzierung von Dichte und Elastizitätsmodul wurde auch bei der Untersuchung von nanokristallinen Diamantschichten gefunden. Für den Elastizitätsmodul von CVD Diamantschichten wurde 400–750 GPa und die für die Dichte 2,9–3,3 g/cm<sup>3</sup> gemessen [105, 106]. Die entsprechenden Literaturwerte von einkristallinem Diamant sind 1143 GPa und 3,52 g/cm<sup>3</sup>.

<sup>10</sup>Die in Abb. 7.13 aufgeführten Literaturstellen [1], [5] und [6] entsprechen [98], [102] und [103] im Literaturverzeichnis dieser Arbeit.



## 7.5.2 Brillouin-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit für die Untersuchung der elastischen Konstanten von dünnen Schichten ist die Untersuchung der Dispersion von akustischen Phononen mit Brillouin-Spektroskopie. Dazu wird ein monochromatischer Laserstrahl auf eine Schicht fokussiert und das inelastisch gestreute Licht analysiert. Zunächst werden der Einfallswinkel des Lasers auf das Substrat und der Winkel, unter dem das inelastisch gestreute Licht beobachtet wird, festgehalten. Im Frequenzspektrum des analysierten Lichts werden sogenannte Rayleigh-Moden auf der Stokes und der Antistokes Seite sichtbar. Durch Variation der Streugeometrie<sup>11</sup> kann ein Teil der Dispersion der Rayleigh-Moden ausgemessen werden. Je härter die Schichten sind, desto höher liegen die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Oberflächenwellen.



**Abb. 7.14:** Frequenzverschiebung der Rayleigh-Mode bei der Beobachtung einer c-BN Schicht mit Brillouin-Spektroskopie

Mit dieser Technik wurden einige c-BN Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke im Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern untersucht. Die Ergebnisse sind ausführlich in [45] beschrieben. Aus der Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  kann mithilfe von

$$\Delta\nu = \frac{v_R}{\pi} |\vec{k}| \sin\theta \quad (7.8)$$

<sup>11</sup> Änderung des Einfallswinkels und/oder des Winkels, unter dem das inelastisch gestreute Licht beobachtet wird.

die Phasengeschwindigkeit der Rayleigh-Mode  $v_R$  bestimmt werden, wenn  $\vec{k}$  den Wellenvektor der einfallenden Laserstrahlung und  $\theta$  den Einfallswinkel bezeichnen.

Bei einer nur 123 nm dicken c-BN Schicht lag die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwelle teilweise sogar noch unterhalb der des Siliziumsubstrats. Ein derartiger Effekt wird erwartet, wenn sich zwischen einer harten Schicht und dem Substrat eine weichere Zwischenschicht befindet. Dies wird durch den mit in situ IRRS beobachteten Schichtaufbau einer weichen h-BN Zwischenschicht, auf der die harte c-BN Schicht aufwächst, bestätigt. Die Messungen zeigten eine starke Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit der Rayleigh-Moden von der Wellenlänge der Phononen.

Bei der Untersuchung einer 277 nm dicken c-BN Schicht war die Phasengeschwindigkeit der Rayleigh-Mode innerhalb des experimentell zugänglichen Wellenlängenbereichs bereits deutlich größer als die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Rayleighmoden des Siliziumsubstrats. Sie zeigte aber immer noch eine Dispersion, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Ausbreitung der Oberflächenwellen noch durch die weiche h-BN Zwischenschicht und das Siliziumsubstrat gestört wird.

Messungen, die an einer 600 nm dicken c-BN Schicht durchgeführt wurden, zeigten schließlich eine konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit der Rayleigh-Mode von  $7440 \pm 419$  m/s, unabhängig von der Wellenlänge der Phononen. Aufgrund der relativ hohen Schichtdicke wird die Phasengeschwindigkeit der Rayleigh-Mode offenbar nicht mehr von der dünnen h-BN Zwischenschicht oder dem Substrat beeinflusst. Die Phasengeschwindigkeit der Rayleigh-Mode kann dazu benutzt werden, um den Schermodul  $G$  der c-BN Schicht zu bestimmen. Man erhält  $G = 226 \pm 26$  GPa [45]. Ein Vergleich mit dem Schermodul  $G^* = 401$  GPa, der mit den elastischen Konstanten von einkristallinem c-BN berechnet wurde, zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.5.1, dass die elastischen Konstanten von c-BN Schichten zwar um etwa 40% niedriger liegen, dass die Schichten aber dennoch zur Klasse der superharten Materialien zu zählen sind.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in situ IR Reflexionsspektroskopie zur Diagnostik der Wachstumsprozesse von Bornitrid (BN) Schichten eingesetzt. Die BN Schichten wurden mit einem Hohlkatodenbogenverdampferverfahren unter Ionenbeschuss abgeschieden. Die IR aktiven Phononenmoden der beiden möglichen Kristallmodifikationen kubisches BN (c-BN) und hexagonales BN (h-BN) sind spektral gegeneinander verschoben, so dass die Phase der aufwachsenden Schicht mit in situ IR Reflexionsspektroskopie bestimmt werden kann.

In der ersten Phase des Wachstums von BN Schichten wird immer eine dünne h-BN Schicht beobachtet. Wenn die physikalischen Beschichtungsbedingungen das Wachstum von c-BN erlauben, setzt nach einer h-BN Schichtdicke von mindestens 5 nm die Nukleation von c-BN ein. Im weiteren Verlauf der Beschichtung können die Phasenanteile von h-BN und c-BN aus der Amplitude der charakteristischen Peaks der in situ IR Reflexionsspektren bestimmt werden. Die Empfindlichkeit für den Nachweis von c-BN oder h-BN ist von der Art der verwendeten Substrate und der Polarisierung der IR Strahlung abhängig.

Bei Verwendung von Siliziumsubstraten beträgt die Minimalschichtdicke, ab der unter in situ Bedingungen die Phase der aufwachsenden Schicht eindeutig nachgewiesen werden kann, etwa 5 nm. Um diese Empfindlichkeit zu erreichen, muss das Schicht-Substrat-System zwischen zwei Polarisatoren beobachtet werden, wobei die Transmissionsachse der Polarisatoren und die Einfallsebene einen Winkel von  $45^\circ$  einschließen. Die Polarisatoren können dafür sowohl parallel als auch senkrecht zueinander ausgerichtet werden. Aus den Interferenzstrukturen, die ab einer Schichtdicke von 200 nm sichtbar werden, kann die Dicke der Teilschichten mit einer Genauigkeit von  $\pm 30\%$  für die h-BN Zwischenschicht und von  $\pm 10\%$  für die darüberliegende c-BN Schicht bestimmt werden.

Bei der Beschichtung von metallischen Substraten ist die Empfindlichkeit aufgrund des Berreman-Effekts wesentlich höher. Der Berreman-Effekt kann in IR Reflexionsspektren in p-Polarisation beobachtet werden. In diesem Fall genügt bereits eine Schichtdicke von nur 0,5 nm, um die Phase der aufwachsenden Schicht eindeutig nachweisen zu können. Wie bei BN Schichten auf Siliziumsubstraten werden ab einer Schichtdicke von etwa 200

nm Interferenzstrukturen sichtbar, mit denen die Schichtdicke bestimmt werden kann. Die relative Unsicherheit liegt ebenfalls bei  $\pm 30\%$  für die h-BN Zwischenschicht und bei  $\pm 10\%$  für die darüberliegende c-BN Schicht.

Der Unterschied der Empfindlichkeit bei der Bestimmung der h-BN und c-BN Schichtdicken wird durch das Verhältnis der Anteile von h-BN zu c-BN in den Schichten verursacht. Das Ziel der Beschichtungsexperimente, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, war die Abscheidung von möglichst phasenreinen c-BN Schichten bei Minimierung der Dicke der h-BN Zwischenschicht. Der h-BN Anteil in den Schichten lag fast ausschließlich in Form einer dünnen Zwischenschicht am Substrat vor.

Für eine genauere Analyse der Schichteigenschaften wurden die IR Reflexionsspektren mit einem optischen Mehrschichtmodell simuliert. Die Wechselwirkung der IR Strahlung mit den IR aktiven Phononenmoden kann als erzwungene, gedämpfte Schwingung durch das Lorentzsche Oszillatormodell beschrieben werden. Für die Simulation der optischen Eigenschaften der BN Schichten werden die Oszillatorstärke, die Dämpfungskonstante, die Oszillatorfrequenz und die Schichtdicke als Fitparameter freigegeben. Es konnte gezeigt werden, dass Oszillatorparameter, die an BN Schichten auf Siliziumsubstraten ermittelt wurden, keine signifikanten Unterschiede gegenüber den Ergebnissen von BN Schichten auf metallischen Substraten aufweisen. Daraus folgt, dass die grundlegenden Prozesse, die das Wachstum von c-BN ermöglichen, von der Art der Substrate weitgehend unabhängig sind.

Für die Bestimmung der Frequenz der Gitterschwingungen aus den in situ IR Reflexionsspektren ist die Beobachtung von c-BN Schichten auf schwach dotierten Siliziumsubstraten in s-Polarisation am besten geeignet. In diesem Fall besteht keine Korrelation zwischen der Oszillatorfrequenz und den übrigen Fitparametern. Da die Amplitude der Peaks im Bereich der c-BN TO Mode außerdem relativ hoch ist, führen die Fits zu stabilen und zuverlässigen Werten. Bei der Untersuchung von BN Schichten auf hoch dotierten Siliziumsubstraten stört die starke Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der Substrate bei der Auswertung der in situ Spektren. Die Spektren von BN Schichten auf metallischen Substraten zeigen zwar wesentlich stärker ausgeprägte Peaks im Bereich der Phononenmoden verglichen mit BN Schichten auf Siliziumsubstraten, allerdings wird die Simulation der Messdaten durch eine starke Korrelation zwischen mehreren Parametern behindert.

Die folgende Diskussion der Oszillatorparameter beschränkt sich daher auf Ergebnisse von Simulationen, die an IR Reflexionsspektren von BN Schichten auf Siliziumsubstraten durchgeführt wurden.

Für die Simulation der h-BN Zwischenschicht wurde eine Oszillatorstärke von  $S_{exp} = 2,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , eine Dämpfungskonstante von  $\gamma_{exp} = 102 \text{ cm}^{-1}$  und eine Oszillatorfrequenz von  $\nu_{exp} = 1370 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die entsprechenden Literaturwerte liegen bei  $S_{lit} = 3,49 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{lit} = 29,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{lit} = 1367,0 \text{ cm}^{-1}$ . Bei geringer Schichtdicke besteht eine starke Korrelation zwischen den Parametern Schichtdicke, Oszillatorstärke und Dämpfungskonstante. Da h-BN im Normalfall in Form einer sehr dünnen Zwischenschicht am Substrat vorliegt, kann die Genauigkeit der Parameter Oszillatorstärke und

Dämpfungskonstante nur schwer abgeschätzt werden. Der relative Fehler dürfte innerhalb von  $\pm 40\%$  liegen. Der Fehler bei der Bestimmung der Oszillatorfrequenz ist dagegen mit  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  vergleichsweise gering.

Die Auswertung der Oszillatorparameter von c-BN aus in situ IR Reflexionsspektren ergab  $S_{exp} = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{exp} = (124 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{exp} = (1060 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich mit den Literaturwerten von einkristallinem c-BN, die mit  $S_{lit} = 2,61 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{lit} = 40,3 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{lit} = 1055,7 \text{ cm}^{-1}$  angegeben werden, zeigt, dass die Eigenschaften von c-BN Schichten teilweise sehr deutlich davon abweichen.

Die größte Diskrepanz wird bei der Dämpfungskonstanten beobachtet. Die Ursache dafür ist sehr wahrscheinlich die geringe Kristallitgröße in den c-BN Schichten, die eine starke Streuung der Phononen an den Korngrenzen verursacht und damit zu einer Dämpfung der Gitterschwingungen führt. Bei verschiedenen Messungen zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $1015^\circ\text{C}$  wurde keine signifikante Änderung der Peakbreite beobachtet. Der bezüglich der Dämpfung der Gitterschwingungen dominierende Prozess muss daher temperaturunabhängig sein, wie es für den Fall der Streuung von Phononen an Korngrenzen erwartet wird. Eine Untersuchung von c-BN Schichten mit XRD ergab eine Korrelationslänge der Kristallite von  $45 \text{ \AA}$ . Offensichtlich kann diese nanokristalline Struktur der c-BN Schichten durch die Breite der Peaks in den IR Reflexionsspektren beobachtet werden.

Die Oszillatorstärke ist in c-BN Schichten verglichen mit dem Literaturwert von einkristallinem c-BN um etwa  $15\%$  niedriger. Sie kann als die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Phononen interpretiert werden. Es ist anzunehmen, dass auch hierfür die geringe Kristallitgröße sowie weitere Kristalldefekte wie Kleinwinkelkorngrenzen, Stapelfehler, Versetzungen oder Punktdefekte verantwortlich sind.

Die an einkristallinem c-BN gemessene Oszillatorfrequenz von  $\nu_{lit} = 1055,7 \text{ cm}^{-1}$  liegt innerhalb des Wertebereichs von  $(1060 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ , der bei der Auswertung der in situ IR Reflexionsspektren von c-BN Schichten ermittelt wurde. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Oszillatorfrequenz durch Schichtspannungen, durch die Temperatur und durch Kristalldefekte beeinflusst werden kann. Für die Interpretation der an c-BN Schichten bestimmten Oszillatorfrequenz ist eine Abschätzung der Wirkung dieser Effekte erforderlich.

Die in den c-BN Schichten vorliegenden, kompressiven Schichtspannungen führen zu einer Erhöhung der Oszillatorfrequenz. Für eine biaxiale, elastische Verzerrung parallel zur Schichtebene von  $1\%$  wurde eine Erhöhung der Frequenz der c-BN TO Mode von  $29 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $7 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, je nachdem ob die Schwingungsrichtung der Ionen parallel bzw. senkrecht zur Schichtebene liegt [40]. Werden für die Berechnung der Schichtspannungen die elastischen Konstanten verwendet, die im Rahmen dieser Arbeit an c-BN Schichten gemessen wurden, folgt bei einer elastischen Verzerrung von  $1\%$  eine Schichtspannung von  $\sigma = 3,85 \text{ GPa}$  und damit eine Frequenzverschiebung von  $\Delta\nu_{\parallel} = 7,53 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa bzw.  $\Delta\nu_{\perp} = 1,82 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa für die Schwingungsrichtungen parallel bzw. senkrecht zur Schichtebene. Die Bestimmung der Oszillatorfrequenz aus den IR Reflexionsspektren wird durch Peaks dominiert, die durch Gitterschwingungen parallel zur Schichtebene verursacht werden.

Eine Erhöhung der Temperatur verursacht aufgrund der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters eine Erniedrigung der Frequenz der Gitterschwingungen. Dies konnte bei Temperexperimenten an c-BN Schichten experimentell verifiziert werden. Die Frequenzverschiebung beträgt bei c-BN Schichten auf Siliziumsubstraten  $\Delta\nu = -0,03 \text{ cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot \Delta T$ .

Die Frequenz, bei der die Peaks in den IR Reflexionsspektren auftreten, kann außerdem noch von thermischen Spannungen und der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten des Substrats beeinträchtigt werden. Die thermische Spannung, die beim Abkühlen einer c-BN Schicht auf einem Siliziumsubstrat von der Beschichtungstemperatur bei  $550^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur entsteht, ist tensiler Art und beträgt  $+210 \text{ MPa}$ . Ihre Wirkung auf die Frequenz der Gitterschwingungen kann hier vernachlässigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Silizium ist stark von der Dotierung abhängig. Die Unsicherheit, die dadurch bei der Ermittlung der Oszillatorfrequenz entsteht, liegt im Bereich  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Um die an einkristallinem c-BN gemessene Oszillatorfrequenz mit der von c-BN Schichten vergleichen zu können, die unter in situ Bedingungen bestimmt wurden, muss zunächst die Oszillatorfrequenz einer c-BN Schicht im spannungsfreien Zustand bei Raumtemperatur berechnet werden. Eine Relaxation der Schichtspannung führt zu einer Frequenzverschiebung von  $\Delta\nu_{\parallel} = -(42 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ , wenn für die Schichtspannungen der mit XRD ermittelte Wert von  $(5,6 \pm 0,5) \text{ GPa}$  verwendet wird. Das Abkühlen von der Beschichtungstemperatur auf Raumtemperatur verursacht eine Erhöhung der Oszillatorfrequenz von  $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$ . Mit  $\nu_{exp} = 1060 \text{ cm}^{-1}$  erhält man insgesamt  $\nu = (1034 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$  für die Oszillatorfrequenz einer unverspannten c-BN Schicht bei Raumtemperatur. Die gegenüber einkristallinem c-BN um  $18 \text{ cm}^{-1}$  niedrigere Frequenz der Gitterschwingungen in c-BN Schichten erscheint plausibel, wenn berücksichtigt wird, dass der an c-BN Schichten gemessene Elastizitätsmodul sogar um etwa 40% kleiner ist verglichen mit dem entsprechenden Wert von einkristallinem c-BN. Sowohl der Elastizitätsmodul als auch die Frequenz der Gitterschwingungen werden mikroskopisch durch die Höhe der rücktreibenden Kräfte bei Auslenkung der Atome aus ihren Ruhelagen bestimmt.

Dieses Ergebnis passt sehr gut mit IR Transmissionsmessungen an einer BN Schicht zusammen, die sich als zusammenhängende Schicht vom Substrat abgelöst hatte und demzufolge frei von Spannungen war. Die Bestimmung der Absorptionsfrequenz der c-BN TO Mode ergab  $1080 \text{ cm}^{-1}$  vor der Schichtdelamination und  $1041 \text{ cm}^{-1}$  danach. Bei Berücksichtigung des Einflusses der optischen Konstanten auf die IR Transmissionspektren erhält man für die durch die Spannungsrelaxation verursachte Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen  $(36 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt ein Wert von  $(6,6 \pm 1,2) \text{ cm}^{-1}$  pro GPa für die Korrelation zwischen den biaxialen Schichtspannungen und der Frequenz der c-BN TO Mode, wenn angenommen wird, dass vor der Schichtdelamination die an anderen c-BN Schichten gemessenen Eigenspannungen von  $5,6 \pm 0,5 \text{ GPa}$  vorlagen. Die Übereinstimmung mit den  $7,53 \text{ cm}^{-1}$  pro GPa, die für die Frequenzverschiebung in c-BN Schichten bei biaxialen Eigenspannungen berechnet wurden, kann insgesamt als zufriedenstellend bewertet werden.

Die Elementzusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten BN Schichten wurde exemplarisch mit Elastic Recoil Detection (ERD) und Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) untersucht. Das Ziel der ERD Messungen war vor allem, die Stöchiometrie der Schichten nachzuweisen. Eine sehr phasenreine c-BN Schicht zeigte mit 50,3% Bor und 49,3% Stickstoff im Rahmen der Messgenauigkeit die ideale Stöchiometrie, während bei einer BN Schicht, deren h-BN Anteil etwa 25% betrug, 52,7% Bor und 46,7% Stickstoff gemessen wurde. Daher besteht die Vermutung, dass die h-BN Anteile in den BN Schichten einen überstöchiometrischen Borgehalt aufweisen. Als Verunreinigungen konnte Kohlenstoff mit 0,2% und Sauerstoff mit  $\leq 0,15\%$  nachgewiesen werden. Mit RBS Messungen gelang es, ein Tiefenprofil des Argongehalts der Schichten zu bestimmen. Dabei wurde in der h-BN Zwischenschicht ein sehr hoher Argongehalt von 11% gefunden, während die darüberliegende c-BN Schicht nur 2,3% aufwies. Aus den Messungen geht nicht hervor, ob die Argonatome überwiegend in den Korngrenzen eingelagert werden oder ob sie auf Zwischengitterplätzen sitzen. Daher kann derzeit keine Aussage über einen möglichen Zusammenhang zwischen Schichtspannungen und dem Einbau von Argon getroffen werden.

Die elastischen Eigenschaften der c-BN Schichten wurden mit Akustischer Oberflächenwellen-Spektroskopie und mit Brillouin-Spektroskopie untersucht. Die an c-BN Schichten ermittelten Werte von  $(500 \pm 50)$  GPa für den Elastizitätsmodul und  $(226 \pm 26)$  GPa für den Schermodul sind ungefähr 40% kleiner verglichen mit den entsprechenden, an einkristallinem c-BN bestimmten Werten von 847 GPa und 401 GPa. Ein ähnliches Verhältnis ist auch von Messungen an nanokristallinen Diamantschichten bekannt.

Für die Untersuchung der Kristallstruktur der BN Schichten wurden XRD Messungen an den Synchrotrons in Grenoble und Hamburg durchgeführt. Im ersten Teil der Experimente wurde die  $\sin^2 \Psi$ -Methode verwendet, um den Spannungstensor, die unverspannte Gitterkonstante und die Korrelationslänge der Kristallite in c-BN Schichten zu ermitteln. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass ausschließlich biaxiale Schichtspannungen parallel zur Schichtebene vorliegen. Bei Verwendung der an c-BN Schichten gemessenen elastischen Konstanten konnte eine Schichtspannung von  $(5,6 \pm 0,5)$  GPa bestimmt werden. Die Auswertung der unverspannten Gitterkonstante in  $\{111\}$ -Richtung ergab mit  $2,1081 \text{ \AA}$  einen um 1% größeren Wert verglichen mit den  $2,0872 \text{ \AA}$  von einkristallinem c-BN. Dies kann durch eine Vergrößerung der Gitterabstände im Bereich der Korngrenzen oder durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter verursacht werden. Die Korrelationslänge der Kristallite liegt im Bereich zwischen  $36 \text{ \AA}$  für Netzebenen, die senkrecht zur Schichtebene stehen, und  $55 \text{ \AA}$  für Netzebenen parallel dazu. Die mittlere Kristallitform entspricht damit ungefähr einem abgeflachten Rotationsellipsoid. Im zweiten Teil der Experimente wurden c-BN Schichten getempert und mit XRD beobachtet. Dabei konnte zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  eine Relaxation der Schichtspannungen von 5,6 GPa auf 2,8 GPa nachgewiesen werden. Gleichzeitig verringerte sich der Wert der unverspannten Gitterkonstante von  $2,1081 \text{ \AA}$  auf  $2,0944 \text{ \AA}$ . Da sich die Linienform der XRD Peaks dabei nicht veränderte, scheiden ein- und zweidimensionale Kristalldefekte als Ursache für den Teil der Spannungen aus, der durch das Tempern entfernt werden konnte. Vermutlich wurde die Spannungsrelaxation durch ein Ausheilen von Bor-, Stickstoff- oder

Argonatomen verursacht, die bei der Beschichtung auf Zwischengitterplätzen eingebaut wurden. Damit könnte auch der kleinere Wert der unverspannten Gitterkonstante nach dem Tempern erklärt werden. Die Schichtspannungen, die nach dem Tempern übrig bleiben, müssen durch einen anderen Mechanismus verursacht werden.

Nachdem mit XRD eine Relaxation der Schichtspannungen beim Tempern nachgewiesen werden konnte, wurde untersucht, ob die Kinetik der Spannungsrelaxation anhand der damit verknüpften Frequenzverschiebung der Gitterschwingungen mit IR Reflexionspektroskopie beobachtet werden kann. Dazu wurden c-BN Schichten in mehrstündigen Temperprozessen auf bis zu 1015°C erhitzt. Die Spektren zeigen mit steigender Temperatur eine Frequenzverschiebung der charakteristischen Peaks zu kleineren Wellenzahlen. Durch den Vergleich von Spektren, die jeweils vor und nach den verschiedenen Temperdurchgängen bei Zimmertemperatur aufgenommen wurden, konnte gezeigt werden, dass keine signifikante, irreversible Frequenzverschiebung beim Tempern stattgefunden hat. Die Prozesse, die in den c-BN Schichten beim Tempern zu einer Spannungsrelaxation führen, beeinflussen offenbar die IR Spektren derart, dass die Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen, die durch die Spannungsrelaxation verursacht wird, gerade kompensiert wird. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Frequenz der Gitterschwingungen und den Schichtspannungen besteht nicht, da bestimmte Defekte eine systematische Frequenzverschiebung verursachen können. Dies widerspricht jedoch nicht der allgemeinen Gültigkeit der Korrelation zwischen Schichtspannungen und der Frequenz der Gitterschwingungen. Die Ergebnisse der XRD Untersuchungen deuten darauf hin, dass im Fall der hier untersuchten c-BN Schichten Punktdefekte auf Zwischengitterplätzen eine Verschiebung der Phononenmoden zu kleineren Frequenzen verursachen.

Die Spannungen in den c-BN Schichten sind das Hauptproblem, das derzeit eine technologische Anwendung als Verschleißschutzschichten für Werkzeuge verhindert. Da die Arbeiten von Matsumoto et al. gezeigt haben, dass es prinzipiell möglich ist, über 20  $\mu\text{m}$  dicke c-BN Schichten mit einem Niederdruck-Beschichtungsverfahren herzustellen, sollte es in Kürze auch gelingen, die entscheidenden Parameter für die Abscheidung von dicken c-BN Schichten zu isolieren und damit ein besseres Verständnis der kausalen Zusammenhänge zwischen den Abscheidebedingungen und den Schichtspannungen zu gewinnen. Damit wäre die Voraussetzung für eine gezielte Optimierung der verschiedenen Herstellungsverfahren von c-BN Schichten geschaffen, sodass im Folgenden Verfahren entwickelt werden können, die für industrielle Anwendungen in Frage kommen.



# Anhang A

## Abstract

Thin films of boron nitride (BN) were deposited with a hollow cathode arc evaporation device on silicon and on titanium nitride (TiN) coated hard metal substrates. Similar to diamond and graphite in the case of carbon based crystals, BN exists in a cubic and a hexagonal crystal structure. Due to different phonon absorption frequencies of cubic BN (c-BN) and hexagonal BN (h-BN) the phase of the growing BN film can be observed in situ by Infrared Reflection Spectroscopy (IRRS).

The subject of this work was the investigation of the growth of c-BN films. During the initial phase of the deposition of BN films a layer of h-BN can always be observed. The nucleation of c-BN takes place on top of an h-BN layer with a minimum thickness of about 5 nm. During further film growth the fraction of c-BN and h-BN in the film can be observed due to the different amplitudes of the characteristic phonon absorption peaks. The sensitivity of IRRS is depending on the type of the substrates and on the state of polarization of the infrared light. For the measurements presented in this work a standard setup used in Ellipsometry was used (see Fig. 5.1 on page 61). A fixed polarizer is placed in front of the substrate. The plane of polarization is adjusted to include an angle of  $45^\circ$  with the plane of incidence. The second polarizer which is called analyzer is positioned after the reflection at the substrate surface. The analyzer can be rotated during the BN layer growth. This setup is called the fixed polarizer rotating analyzer configuration.

Using silicon substrates a film thickness of 5 nm is necessary to be able to detect the phase of the BN film under in situ conditions. The characteristic phonon peaks of c-BN and h-BN are located between  $1000\text{ cm}^{-1}$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$ . The strongest features in this spectral range can be observed at analyzer positions of  $45^\circ$  and  $135^\circ$ . If the film thickness exceeds 200 nm the spectra are beginning to show some interference structures which are sensitive to determine the film thickness. The accuracy is  $\pm 30\%$  for the h-BN interface layer and  $\pm 10\%$  for the c-BN layer.

In the case of metallic substrates the sensitivity of IRRS is enhanced due to the Berreman Effect [81]. The Berreman Effect causes a strong absorption in spectra observed in p-polarization at the frequency of the longitudinal optical (LO) phonon. In this case a film

thickness of 5 Å is sufficient to detect the phase of the growing BN film. Spectra in s-polarization are not sensitive to determine the phase of the BN film but they are useful to determine the film thickness due to the interference structures which become distinct at a film thickness greater than 200 nm. As in the case of BN films deposited on silicon substrates the accuracy is  $\pm 30\%$  for the h-BN interface layer and  $\pm 10\%$  for the c-BN layer.

For a more detailed analysis the spectra have been simulated using optical multi layer techniques. In the vicinity of the frequency of optical phonon modes the interaction of the IR radiation and the BN film can be described as a damped harmonic oscillation. The corresponding model to calculate the dielectric function of BN films is called the Lorentz Oscillator Model. The fit parameters that are used to describe the properties of the BN films are the oscillator strength  $S$ , the damping constant  $\gamma$ , the oscillator frequency  $\nu$  and the film thickness  $d$ . Results obtained on BN films deposited on silicon substrates and on metallic substrates did not show a significant discrepancy concerning the oscillator parameters. This clearly shows that the fundamental processes that are essential for the growth of c-BN films are largely independent of the kind of substrate materials.

The best values of the oscillator frequency can be obtained by simulations of spectra of BN films on undoped silicon substrates in s-polarization. In that case the oscillator frequency is independent of the other fit parameters. The fit procedure is stable and the resulting values of the oscillator frequency are reliable. Using heavily doped silicon substrates the value of the oscillator frequency is affected by the temperature dependence of the optical constants of the silicon substrate. On the other hand spectra in p-polarization are better suited to obtain the oscillator strength and the damping constant.

In the case of BN films deposited on metallic substrates the strongest peaks in the IR reflection spectra are found at the frequencies of the LO phonon modes of h-BN and c-BN. Due to the Lyddane-Sachs-Teller Relation the frequency of the LO mode is correlated to the parameters oscillator frequency, oscillator strength and to the high frequency dielectric constant  $\epsilon_\infty$  (see Equation 2.37 on page 19). Therefore the fit procedure doesn't reach an unambiguous result.

The following discussion of oscillator parameter is limited to results obtained on in situ IR reflection spectra of BN films on silicon substrates.

The oscillator parameters used to describe the optical properties of the h-BN interface layer in the IR spectral range are  $S_{exp} = 2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{exp} = 102 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{exp} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ . The corresponding literature values obtained on single crystalline bulk material are  $S_{lit} = 3.49 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{lit} = 29.0 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{lit} = 1367.0 \text{ cm}^{-1}$  [21]. Due to the low thickness of the h-BN interface layer the h-BN peaks are usually small and the sensitivity to determine the parameters oscillator strength and damping constant is poor. The accuracy of the values is estimated to be in the range of  $\pm 40\%$ . Compared to this the accuracy of the oscillator frequency of  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  is much better.

The results for the c-BN oscillator parameters obtained on thin films are ( $S_{exp} = 2.2 \pm 0.2$ )  $\cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{exp} = (124 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{exp} = (1060 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ . The literature values

measured on single crystalline bulk material are  $S_{lit} = 2.61 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $\gamma_{lit} = 40.3 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{lit} = 1055.7 \text{ cm}^{-1}$  [6].

The biggest difference between the experimental results and the literature values is observed regarding the damping constant. Using a quantum mechanical description the damping constant is correlated to the probability of the annihilation of a transverse optical phonon. The high value of the damping constant in c-BN films is probably caused by the low crystallite size, which involves strong scattering of phonons at the grain boundaries. An additional argument that sustains this concept is the observation that the width of the phonon absorption peaks in IR reflection spectra did not change significantly over a temperature range of 20°C to 1015°C. This clearly shows that the dominating process concerning the damping of phonons in c-BN films must be independent of the temperature, which is in agreement with the suggested scattering of phonons at the grain boundaries. The analysis of the crystallite size with X-Ray Diffraction (XRD) confirmed the nanocrystalline structure of the c-BN films. The correlation length of the crystallites was between 36 Å and 55 Å. This also sustains the idea that the width of peaks in IR reflection spectra is correlated to the crystallite size in c-BN films.

The oscillator strength of c-BN films is reduced by 15% compared to the literature value of single crystalline bulk c-BN. In a quantum mechanical view the oscillator strength can be described as the probability of the creation of a transverse optical phonon. So it can be expected that a low crystallite size as well as other crystal defects like stacking faults, twins, dislocations or point defects, which are supposed to be present in c-BN films, would reduce the value of the oscillator strength.

The oscillator frequency determined on c-BN films under in situ conditions matches quite well with the literature value of single crystalline bulk c-BN. But the oscillator frequency is influenced by various parameters like film stress, temperature and crystal defects. The effects of the most important parameters to the value of the oscillator frequency will be discussed in the following.

A compressive stress, which is usually observed in c-BN films, causes an increase of the oscillator frequency. In the case of a biaxial strain of 1% a frequency shift of  $29 \text{ cm}^{-1}$  was calculated for phonons polarized parallel to the film plane [40]. For phonons polarized perpendicular to the film plane the corresponding value is  $7 \text{ cm}^{-1}$ . Using the elastic constants measured on c-BN films [44, 45] the stress can be calculated to be  $\sigma = 3.85 \text{ GPa}$  in the case of 1% biaxial strain (Equation (4.9) on page 56). The resulting values of the stress induced frequency shift are  $\Delta\nu_{\parallel} = 7.53 \text{ cm}^{-1}$  per GPa and  $\Delta\nu_{\perp} = 1.82 \text{ cm}^{-1}$  per GPa for phonons polarized parallel and perpendicular to film plane. For the discussion of the oscillator frequency determined from in situ IR reflection spectra of c-BN films on silicon substrates  $\Delta\nu_{\parallel}$  is the appropriate value because the peaks used for the simulations are caused by phonons polarized parallel to the film plane.

An increase of temperature causes a shift of the phonon frequencies to lower values. This was confirmed during annealing experiments of c-BN films carried out up to 1015°C. Using IRRS the frequency shift of the peak of the transverse optical phonon was determined to be  $\Delta\nu = -0.03 \text{ cm}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \Delta T$  for c-BN films on silicon substrates. Further effects of

temperature that might influence the frequency of the phonon peaks in IR reflection spectra are thermal stress and the temperature dependence of the optical constants of the silicon substrate. The thermal stress that occurs when a c-BN film on a silicon substrate is cooled down from the deposition temperature of 550°C to room temperature was calculated to be +210 GPa. Compared to the values of the intrinsic film stress of  $5.6 \pm 0.5$  GPa, the effect of thermal stress can be neglected. The temperature dependence of the optical constants of silicon is depending on the dopant concentration. It is estimated to be less than  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Using these considerations it is now possible to calculate the oscillator frequency of an unstrained c-BN film at room temperature in order to compare it with the literature data of single crystalline bulk c-BN. In the case of a complete stress relaxation a frequency shift of  $\Delta\nu_{\parallel} = -(42 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$  would be expected, if the typical stress in c-BN films is  $(5.6 \pm 0.5)$  GPa as measured with XRD. The temperature dependence of the oscillator frequency causes on the other hand an increase of the oscillator frequency of  $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$  when the c-BN films are cooled down from the deposition temperature of 550°C to room temperature. Starting from the experimental value of the oscillator frequency  $\nu_{exp} = 1060 \text{ cm}^{-1}$  determined by in situ IRRS at 550°C the frequency of an unstrained c-BN film at room temperature is expected to be  $\nu = (1034 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$ . This is  $18 \text{ cm}^{-1}$  lower compared to the literature value of  $1055.7 \text{ cm}^{-1}$  of single crystalline bulk c-BN. In a microscopic view the oscillator frequency is only depending on two parameters. The first one is the strength of the repulsing forces that occur if atoms are displaced from their lattice sites and the second one is the mass of the atoms that are involved. The strength of the repulsing forces is also responsible for the macroscopic elastic modulus in crystals. Measurements of the elastic modulus of c-BN films have yielded values of approximately 500 GPa which is about 40% lower compared to the value of single crystalline bulk c-BN of 847 GPa [42]. The lower values of the oscillator frequency and the elastic modulus in c-BN films can be explained assuming a reduction of the average stiffness of the bonds in c-BN films. Possible reasons therefore might be all kind of crystal defects like grain boundaries, twins, stacking faults, dislocations and point defects.

The lower value of the oscillator frequency of unstrained c-BN films was confirmed by IR transmission measurements performed on a BN film before and after a film delamination. Due to the stress relaxation the frequency of the minimum of the c-BN TO mode was shifted from  $1080 \text{ cm}^{-1}$  measured before the film delamination to  $1041 \text{ cm}^{-1}$  after it. Taking into account that the optical constants of the substrate material can slightly influence the position of the minimum observed in IR transmission spectra, the frequency shift of the c-BN TO mode due to stress relaxation can be determined to be  $\Delta\nu = (36 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ . Assuming that the stress in this BN film was also in the range of  $(5.6 \pm 0.5)$  GPa an experimental value of  $\Delta\nu_{exp} = (6.6 \pm 1.2) \text{ cm}^{-1}$  per GPa can be derived for the stress induced frequency shift of the TO mode in c-BN films. This is in good agreement with the calculated value of  $\Delta\nu_{calc} = 7.53 \text{ cm}^{-1}$  per GPa. The experimental values of the strained and the unstrained oscillator frequencies at room temperature of  $1080 \text{ cm}^{-1}$  and  $1041 \text{ cm}^{-1}$  are also in good agreement with the corresponding values of  $1076 \text{ cm}^{-1}$  and  $1034 \text{ cm}^{-1}$  that can be obtained from the results of in situ IRRS if the experimental

results of the frequency shift due to temperature and the calculated frequency shift due to stress are taken into account.

The concentration of atomic species was examined on some typical BN films with Elastic Recoil Detection (ERD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The purpose of the ERD measurements was especially to check the stoichiometry of BN films. The analysis of an almost pure c-BN film showed 50.3% boron and 49.3% nitrogen. With respect to the experimental accuracy of the measurement this can be considered as the ideal 1:1 stoichiometry of boron to nitrogen. The analysis of a BN film that consisted of 25% h-BN and 75% c-BN showed a boron content of 52.7% and a nitrogen content of 46.7%. It seems that the h-BN fraction in BN films consists of an overstoichiometric fraction of boron. The measurements also showed that the BN films have a low content of contamination. The elements that could be detected were carbon with 0.2% and oxygen with  $\leq 0.15\%$  which is in the range of the detection limit. RBS could be applied to analyze the depth resolved argon content in BN films. Due to the information of the distribution of h-BN and c-BN in the films from in situ IRRS measurements it was possible to separate the Argon content of h-BN and c-BN. The h-BN interface layer includes a very high fraction of Argon of roughly 11%. Compared to this the Argon content of 2.3% found in c-BN parts of the films is considerably lower. Because of these rather high values it is assumed that most of the Argon is situated at the grain boundaries. Therefore a direct correlation between stress and Argon content in BN films cannot be confirmed at the moment.

The elastic properties of BN films were investigated using Surface Acoustic Waves and Brillouin Spectroscopy. Results obtained on almost pure c-BN films are an elastic modulus of  $(500 \pm 50)$  GPa [106] and a shear modulus of  $(226 \pm 26)$  GPa [45]. Compared to the literature data of 847 GPa [42] and 401 GPa [45] obtained on bulk c-BN the values of c-BN films are approximately 40% lower. This is in good agreement with results obtained on nanocrystalline diamond films [105].

For a detailed analysis of the crystal structure of BN films XRD measurements were carried out with synchrotron radiation. During the first part of the experiments the so called  $\sin^2 \Psi$ -Method was applied to determine the stress tensor, the unstrained lattice constant and the correlation length of crystallites in c-BN films. The experiments confirmed that the stress in c-BN films is purely biaxial. All non diagonal elements of the stress tensor as well as the stress component normal to the film plane are vanishing. Using the elastic constants obtained on c-BN films the stress was determined to be  $(5.6 \pm 0.5)$  GPa. An evaluation of the unstrained lattice constant in  $\{111\}$ -direction yielded 2.1081 Å. This is 1% larger compared to the literature value of single crystalline c-BN which is 2.0872 Å. One reason therefore might be an increase of the average distance of lattice planes due to interstitials or due to isomorphous replacements of boron or nitrogen atoms by larger impurities like Argon for example. Another effect could be an increase of the length of bonds in the close vicinity of grain boundaries. The evaluation of the line shape of peaks in XRD spectra showed that the examined c-BN films have a nanocrystalline structure. For lattice planes lying parallel to the film plane the correlation length in  $\{111\}$ -direction was found to be 36 Å whereas lattice planes being perpendicular to the film planes showed

a correlation length of 55 Å. It seems that the average crystallite shape can be described by a slightly flattened ellipsoid.

In the second part of XRD experiments the annealing behavior of c-BN films was investigated. A stress relaxation from 5.6 GPa to 2.8 GPa could be observed in the temperature range between 300°C and 700°C (see Figure 7.9 on page 137). An analysis with the  $\sin^2\Psi$ -method before and after the annealing procedure revealed that the unstrained lattice constant had decreased from 2.1081 Å to 2.0944 Å during annealing. The line shape of the XRD peaks was not influenced by the annealing procedure. Therefore one- and two-dimensional crystal defects can be excluded for being responsible for the observed stress relaxation. Processes that could explain the stress relaxation as well as the reduced unstrained lattice constant after the annealing procedure are a recombination of interstitials and vacancies or a relaxation of interstitials towards the grain boundaries. Due to the results of ERD and RBS measurements it seems that Boron, Nitrogen or Argon atoms as interstitials are responsible for the fraction of stress in c-BN films that can be annealed. The residual stress in c-BN films after annealing must have other reasons.

Since the XRD experiments have shown that annealing is a suitable method to reduce stress in c-BN films, annealing experiments were also performed in the deposition chamber. The purpose of these experiments was to observe the kinetics of the stress relaxation due to an irreversible shift of the phonon absorption peaks in IR reflection spectra. Therefore c-BN films were annealed for several hours in different runs at temperatures up to 1015°C. After each annealing cycle the films were cooled down to room temperature and analyzed again with IRRS. The spectra taken during the annealing experiments showed a shift of the phonon absorption peaks to lower frequencies with increasing temperature as expected (see Figure 6.19 on page 116). By comparing the spectra taken after each annealing cycle at room temperature it could be shown that the peak shifts observed during the annealing procedures are completely reversible. A significant irreversible shift of the frequency of phonon absorption peaks due to stress relaxation that was expected did not take place (see Figure 6.21 on page 118). Therefore it seems that the processes that are responsible for the stress relaxation during annealing cause on the other hand a shift of the phonon frequency to higher values. This experiment shows that the frequency at which the phonon peaks in IR spectra occur has no direct correlation to stress in c-BN films. The defects that are present to a large extent in c-BN films seem to influence the resonance frequency of lattice vibrations. Following the results of the XRD measurements the presence of interstitials and the related increase of the lattice constant is supposed to cause a decrease of the frequency of phonon vibrations in c-BN films.

Stress in c-BN films is still the major obstacle for technological applications. Recent results of Matsumoto et al. [53, 62] have shown that in principle it is possible to use low pressure vapor deposition techniques for the deposition of c-BN thin films achieving a thickness of more than 20  $\mu\text{m}$ . Now it seems to be only a question of time until the key parameters of this process can be isolated. If this can be achieved a straight forward improvement of all other processes used for the deposition of c-BN films will be possible and industrial applications of c-BN films might be realized.

# Literaturverzeichnis

- [1] Max Born; *Optik, Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*; 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, (1972).
- [2] M. Born, E. Wolf; *Principles of Optics*; 6. Edition, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [3] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara; *Ellipsometry and Polarized Light*; North-Holland Personal Library, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1999).
- [4] P. Grosse; *Freie Elektronen in Festkörpern*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1979).
- [5] G. P. Srivastava; *The Physics of Phonons*; Adam Hilger, Bristol (1990).
- [6] M. I. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J. C. Chervin, and J. M. Besson; *Phys. Rev. B* **52** (1995) 8854.
- [7] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew; *Taschenbuch der Mathematik*; Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt / Main (2000).
- [8] J. H. den Boer *Spectroscopic Infrared Ellipsometry: Components, Calibration and Application*; Thesis, Eindhoven University of Technology (1995).
- [9] A. Röseler; *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*; Akademie-Verlag Berlin (1990).
- [10] O. S. Heavens; *Optical Properties of Thin Solid Films*; Dover Publications, New York (1991).
- [11] L. Bergmann, C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*; Bd.III, 9.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1993).
- [12] W. Gerhartz, B. Elvers; *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; Weinheim : VCH Verl.-Ges. (1985).
- [13] R. H. Wentorf; *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 956.
- [14] M. Bodmann; *Herstellung und Untersuchung von Bornitridschichten für die Glas-heißformgebung*; Dissertation, Universität Karlsruhe (1997).

- [15] D. M. Hoffman, G. L. Doll and P. C. Eklund; Phys. Rev. B. **30** (1984) 6051.
- [16] C. Tarrío and S. E. Schnatterly; Phys. Rev. B **40** 7852.
- [17] Y.-N. Xu and W. Y. Ching; Phys. Rev. B **44** (1991) 7787.
- [18] P. K. Lam, R. M. Wentzcovitch and M. L. Cohen, in J. J. Pouch and S. A. Alteroviz (Eds.); *Synthesis and Properties of Boron Nitride*; Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland (1990) 165.
- [19] T. Ishii and T. Sato; J. Cryst. Growth **61** (1983) 689.
- [20] T. Sugino, K. Tanioka, S. Kawasaki, J. Shirafuji; Diamond Relat. Mater. **7** (1998) 632.
- [21] R. Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht; Phys. Rev. **146** (1966) 543.
- [22] S. V. Ordin, B. N. Sharupin and M. I. Fedorov; Semiconductors **32** (1998) 924.
- [23] J. H. Edgar (Ed.); *Properties of Group III Nitrides*; INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1994).
- [24] K. Linke; *Kennwerte keramisch gebundener Schleifscheiben aus kubischem Bornitrid*; Carl Hanser Verlag München Wien (1992).
- [25] M.-C. Baik; *Beitrag zur Zerspanbarkeit von Kobalthartlegierungen mit polykristallinem Bornitrid (PKB) beim Drehen*; Dissertation, Universität Dortmund (1989).
- [26] A. Neises; *Einfluß von Aufbau und Eigenschaften hochharter nichtmetallischer Schneidstoffe auf Leistung und Verschleiß im Zerspanprozeß mit geometrisch definierter Schneide*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1995).
- [27] G. A. Slack; J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 321.
- [28] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka and S. Yamaoka; Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 962.
- [29] V. L. Solozhenko, V. Z. Turkevich, W. B. Holzapfel; J. Phys. Chem. B **103** (1999) 2903.
- [30] J. von der Gönna, G. Nover; Mater. Lett. **33** (1998) 321.
- [31] A. I. Lukomskii, V. B. Shipilo, E. M. Shishonok, and N. G. Anichenko; Phys. Status Solidi A **102** (1987) K137.
- [32] P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall and E. A. Pascoe; Phys. Rev. **155** (1967) 1039.
- [33] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollack, M. Cardona; Phys. Rev. B **5** (1972) 580.



- [34] J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl, M. Cardona; Phys. Rev. B **28** (1983) 4579.
- [35] S. Fahy; Phys. Rev. B **51** (1995) 12873.
- [36] S. Fahy; Phys. Rev. B **53** (1996) 11884 (E).
- [37] M. Cardona and E. Anastassakis; Phys. Rev. B **54** (1996) 14888.
- [38] J. F. Nye; *Physical Properties of Crystals*; Oxford University Press, New York (1985).
- [39] P. Wickboldt, E. Anastassakis, R. Sauer and M. Cardona; Phys. Rev. B **35** (1987) 1362.
- [40] S. Fahy, C. A. Taylor II and R. Clarke; Phys. Rev. B **56** (1997) 12573.
- [41] E. Knittle, R. M. Wentzcovich, R. Jeanloz, and M. L. Cohen; Nature (London) **337** (1989) 349.
- [42] M. H. Manghnani; Advanced Materials 98, NIRIM, Tsukuba (1998) 73.
- [43] P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarthy, D. C. Dibble, W. M. Clift, J. A. Knapp, J. C. Barbour; J. Appl. Phys. **82** (1997) 1617.
- [44] G. Lehmann, P. Hess, S. Weissmantel, G. Reisse, P. Scheible and A. Lunk; Appl. Phys. A (2001), Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003390100897.
- [45] T. Wittkowski, P. Cortina, J. Jorzick, K. Jung and B. Hillebrands; Diamond Relat. Mater. **9** (2000) 1957.
- [46] D. Litvinov, C. A. Taylor and R. Clarke; Diamond Relat. Mater. **7** (1998) 360.
- [47] S. Reinke; *Modellierung der Dünnschichtabscheidung von kubischem Bornitrid*; Dissertation, Universität Kassel (1996).
- [48] H. Feldermann, C. Ronning, H. Hofsäß, Y. L. Huang and M. Seibt; J. Appl. Phys. **90** (2001) 3248.
- [49] C. A. Davis; Thin Solid Films **226** (1993) 30.
- [50] H. Windischmann, K. J. Gray; Diamond Relat. Mater. **4** (1995) 837.
- [51] W. Kulisch; *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg New-York (1999).
- [52] K. Yamamoto, M. Keunecke and K. Bewilogua; New Diamond and Frontier Carbon Technology **10** (2000) 225.
- [53] S. Matsumoto, W. Zhang; Jpn. J. Appl. Phys. **39**, (2000) 442.
- [54] K.-L. Barth, A. Lunk, J. Ulmer; Surf. Coat. Tech. **92** (1997) 96.

- [55] D. Litvinov, R. Clarke; Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 955.
- [56] K. Inagawa, K. Watanabe, K. Saitoh, Y. Yuchi and A. Itoh; J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1989) 253.
- [57] M. Mieno and T. Yoshida; Jpn. J. Appl. Phys **29** (1990) L1175.
- [58] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor II and R. Clarke; Phys. Rev. B **43** (1991) 6816.
- [59] G. Rohrbach and A. Lunk; Surf. Coat. Tech. **123** (2000) 231.
- [60] H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, C. Ronning and T. Zheleva; Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1552.
- [61] P. Koidl, C. Wild, E. Worner, W. Müller-Sebert, M. Funer, R. Locher; Infrared Technology and Applications XXIV, San Diego, Proc. SPIE **3436** (1998) 387.
- [62] W. J. Zhang, S. Matsumoto; Appl. Phys. A **71** (2000) 469.
- [63] Landolt-Börnstein; *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie und Technik*; Herausgeber: H. Borchers, H. Hansen, K.-H. Hellwege, Kl. Schäfer, E. Schmidt; IV. Band, 2. Teil, Springer Verlag Berlin (1964).
- [64] S. P. Resenov, A. Lunk; Beiträge zur Plasmaphysik **18** (1978) I 101 und I 381.
- [65] M. A. Lieberman, A. L. Lichtenberg *Principles of plasma discharges and materials processing*; John Wiley & Sons, New York (1994).
- [66] Y. P. Raizer, M. N. Shneider, N. A. Yatsenko, *Radio-Frequency Capacitive Discharges*; CRC Press, Boca Raton (1995).
- [67] H. Poulet and J.-P. Mathieu; *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*; Gordon and Breach, New York London Paris (1976).
- [68] D. E. Aspnes, A. A. Studna; Appl. Opt. **14** (1975) 220.
- [69] E. Franke, M. Schubert, H. Neumann, T. E. Tiwald, D. W. Thompson, J. A. Woollam, J. Hahn and F. Richter; J. Appl. Phys. **82** (1997) 2906.
- [70] P. Scheible and A. Lunk; Thin Solid Films **364** (2000) 40.
- [71] A. Lunk, P. Bachem, P. Scheible, L. Ulrich; Appl Phys. A **72** (2001) 557.
- [72] E. D. Palik; *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press, New York (1991).
- [73] K. Kopitzki; *Einführung in die Festkörperphysik*; B. G. Teubner, Stuttgart (1989).
- [74] C. Kittel; *Einführung in die Festkörperphysik*; R. Oldenbourg Verlag, München (1996).

- [75] R. Hull (Ed.); *Properties of Crystalline Silicon*; INSPEC, London (1999).
- [76] P. Y. Yu and M. Cardona; *Fundamentals of Semiconductors*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1996).
- [77] J. Šik, J. Hora and J. Humlíček; *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6291.
- [78] F. Lukeš; *Phys. Chem. Solids* **11** (1959) 342.
- [79] D. Stöckle; *Untersuchungen zum Einfluß innerer Plasmaparameter auf die Struktur von Bornitridschichten*; Diplomarbeit Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart (1996).
- [80] W. Donner, B. Nickel, A. Rühm, H. Dosch, P. Scheible, A. Lunk, W. Caliebe; Eingereicht bei *Appl. Phys. Lett.*
- [81] D. W. Berreman; *Phys. Rev.* **130** (1963) 2193.
- [82] P. Brüesch; *Phonons: Theory and Experiments I*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1982).
- [83] I.-H. Kim, K.-S. Kim, S.-H. Kim and S.-R. Lee; *Thin Solid Films* **290/291** (1996) 120.
- [84] W. Donner, H. Dosch, S. Ulrich, H. Erhardt, D. Abernathy; *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 777.
- [85] H. Herchen and M. A. Cappelli; *Phys. Rev. B* **47** (1993) 14193.
- [86] A. D. Alvarenga, M. Grimsditch and A. Polian; *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 1955.
- [87] J. Menčík; *Mechanics of Components with Treated or Coated Surfaces*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
- [88] G. A. Slack, S. F. Bartram; *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 89.
- [89] Z. M. Kolupayeva, M. Ya Fuks, L. I. Gladkikh, A. V. Arinkin, S. V. Malikhin; *J. Less-Common Met.* **117** (1986) 259.
- [90] U. Harms, M. Gärtner, A. Schütze, K. Bewilogua, H. Neuhäuser; *Thin Solid Films* **385** (2001) 275.
- [91] P. Kindermann; *Ermüdungsverhalten von Hartmetallen und Cermets unter zyklisch wechselnder Beanspruchung zwischen 25°C und 900°C*; Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1999).
- [92] M. Schneider; *Auswirkungen thermomechanischer Vorgänge beim Werkzeugschleifen*; Vulkan Verlag Essen (1999).

- [93] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch and R. Kassing; *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 272.
- [94] T. Ichiki, T. Momose, T. Yoshida; *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1330.
- [95] S. Ilias, V. Strambouli, D. Bouchier, G. Nouet; *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 1867.
- [96] E. Macherauch und P. Müller; *Zeitschrift für angewandte Physik* **13** (1961) 305.
- [97] T. Wieder; *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2495.
- [98] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian; *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 832.
- [99] A. Guinier; *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*; Dover Publications, Inc., New York (1994).
- [100] C. Fitz, A. Kolitsch, and W. Fukarek; *Thin Solid Films* **389** (2001) 173.
- [101] M. A. Krivoglaz; *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1996).
- [102] M. P. D'Evelyn, T. Taniguchi; *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999) 1522.
- [103] R. Pastorelli, P. M. Ossi, C. E. Bottani, R. Checchetto and A. Miotello; *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2168.
- [104] G. W. Farnell and E. L. Adler; *Physical Acoustics, Vol. IX*; W. P. Masen and R. N. Thurston (Eds.), Academic Press, New York and London (1972).
- [105] R. Kuschnerit, P. Hess, D. Albert and W. Kulisch; *Thin Solid Films* **312** (1998) 66.
- [106] G. Lehmann, M. Schreck, L. Hou, J. Lambers and P. Hess; *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) 664.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. U. Schumacher für Aufnahme am Institut für Plasmaforschung und die Unterstützung dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. A. Lunk für die Vergabe dieser sehr vielseitigen Arbeit und vor allem dafür, dass er jederzeit für Fragen und Diskussionen zur Verfügung stand.
- Herrn Prof. Dr. E. Kasper für die Übernahme des Mitberichts.
- Allen Kollegen der Abteilung Plasmatechnologie, für ihre tatkräftige Unterstützung und die Anregungen und Diskussionen.
- Den Mitarbeitern, der Werkstätten des Instituts sowie allen übrigen Institutsangehörigen.
- Den Kollegen aus dem DFG-Schwerpunktprogramm *Synthese von superharten Materialien*: Wolfgang Donner für die Untersuchung der Kristallstruktur der c-BN Schichten, Wolfgang Fukarek für die Untersuchung der Elementzusammensetzung, sowie Gottfried Lehman und Thomas Wittkowski für die Untersuchung der elastischen Eigenschaften.
- Allen hier nicht namentlich genannten Kollegen, die mir im Lauf dieser Arbeit geholfen haben.
- Meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben.

# Lebenslauf

18.05.1969	geboren in Stuttgart Hedelfingen
08/1975 - 07/1979	Grundschule Stuttgart-Gaisburg
08/1979 - 07/1982	Deutsche Schule Paris
08/1979 - 05/1987	Wirtemberg-Gymnasium in Stuttgart
07/1987 - 09/1988	Wehrdienst in Mittenwald
10/1988 - 06/1997	Studium Diplom Physik an der Universität Stuttgart
10/1990 - 06/1997	Parallelstudium Physik und Sport auf Lehramt
07/1997 - 03/2001	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Plasmaforschung
seit 04/2001	Wissenschaftlicher Angestellter bei der Firma Carl Zeiss in Oberkochen
2.07.2002	Tag der mündlichen Promotionsprüfung