

# Ultradünne, Eu-dotierte, thermisch aufgedampfte Sesquioxid-Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten

Strukturelle und spektroskopische Charakterisierung

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Lutz Rabisch**  
aus Wedel

Hamburg  
2004

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. G. Huber Prof. Dr. D. Heitmann
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. G. Huber Prof. Dr. K. Sengstock
Datum der Disputation:	15.02.2005
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. K. Petermann
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. Huber

## Kurzfassung

L. Rabisch: *Ultradünne, Eu-dotierte, thermisch aufgedampfte Sesquioxid-Schichten auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Eu:(Lu<sub>0,19</sub>Sc<sub>0,81</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf der (0001)-Oberfläche von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten mittels Electron-Beam Evaporation (EBV) und Ion Assisted Deposition (IAD) abgeschieden. Die Proben sind zwischen 3,6 nm und 3,7  $\mu$ m dick und zumeist mit 3,5 %<sub>mol</sub> Europium dotiert.

Mittels EBV abgeschiedene Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten bestehen aus polykristallinem  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Beimischung  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Packungsdichte der Schichten ist nicht wesentlich größer als 0,86 und die Größe der  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite beträgt maximal 27 nm. Die lokale Symmetrie der  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite entspricht dem Volumenmaterial, solange eine Schichtdicke von einigen zehn Nanometern nicht unterschritten wird. Effekte, die mit der Oberfläche der Kristallite bzw. Korngrenzen assoziiert sind, führen – gegenüber mittels PLD abgeschiedenen Filmen – zu einer deutlich verminderten Fluoreszenzquanteneffizienz. Zirka sechs Monate nach der Herstellung der Schichten wurde eine Trübung der Proben beobachtet, die der Bildung einer amorphen Hydroxid-Phase zugeschrieben wird.

Die (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sind chemisch stabil. Die Gitterfehlانpassung zum Substrat beträgt -1,5 %, gegenüber 4,7 % für  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dies führt zum Aufwachsen von (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalliten in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, die bezüglich der Orientierung um die Flächennormale den Vorgaben des Substrats folgen. Die Kristallite sind deutlich größer als in vergleichbar dicken Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und die Quanteneffizienz der Eu<sup>3+</sup>-Fluoreszenz ist deutlich höher. Die lokale Symmetrie der Eu<sup>3+</sup>-Zentren unterscheidet sich nicht von der Symmetrie in (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristallen. Erst unterhalb einer mittleren Schichtdicke von etwa 5 nm werden die spektroskopischen Eigenschaften von Oberflächeneffekten dominiert.

Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, die mittels IAD abgeschieden wurden, ähneln den EBV-deponierten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten – insbesondere bezüglich geringer Kristallitgröße und niedriger Fluoreszenzquanteneffizienz. Lediglich die Entstehung von  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte durch den Beschuss mit Sauerstoffionen wirksam unterdrückt werden.

Die strukturellen Eigenschaften von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten lassen sich durch nachträgliche Wärmebehandlung nicht verbessern, da bei den dazu notwendigen Temperaturen Al-Ionen in die Schicht diffundieren und polykristallines Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> bzw. Lu<sub>3</sub>(Sc/Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> entsteht.

## Abstract

L. Rabisch: *Eu-doped sesquioxide ultra-thin films deposited by thermal evaporation on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates*

In the course of this work Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu:(Lu<sub>0,19</sub>Sc<sub>0,81</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films were grown on (0001)-surfaces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-substrates using electron-beam evaporation (EBV) and ion assisted deposition (IAD) technique. The thickness of the films ranges between 3.6 nm and 3.7  $\mu$ m. The europium concentration is about 3.5 %<sub>mol</sub>.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by EBV consist of polycrystalline  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with little admixture of  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The packing density is in the order of 0.86 and the average size of the  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-domains is 27 nm at most. The local symmetry of the  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> domains is equivalent to the symmetry of the bulk crystal as long as the average film thickness exceeds some 10 nanometers. Effects associated with the surface or grain boundaries reduce the quantum yield of the Eu<sup>3+</sup>-fluorescence considerably compared with films deposited by PLD. The samples were found to become dull within six month after preparation. This is attributed to formation of an amorphous hydroxide phase.

(Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films are chemically stable. The lattice mismatch to the substrate is -1,5 % whereas it is 4,7 % for  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This leads to films textured along the  $\langle 111 \rangle$  direction. The grains tend to follow the guidelines of the substrate by being oriented around the surface normal. The grain size and quantum yield of the fluorescence is considerably larger than in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films of similar thickness. The local symmetry of the Eu<sup>3+</sup>-centers is identical to the symmetry in (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk crystals. Spectral modifications due to surface effects dominate only when the average film thickness is about 5 nm or less.

The structural properties of Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films deposited by IAD resemble those deposited by EBV – particularly with regard to the small-scale grain size and low quantum efficiency of fluorescence. However, the formation of  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was efficiently suppressed by the use of an O-ion beam.

The crystal structure of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-substrates cannot be improved by post deposition annealing. Before the necessary temperature to improve the film quality is reached Al-ion diffusion occurs, which leads to the formation of polycrystalline Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Lu<sub>3</sub>(Sc/Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, respectively.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung . . . . .	III
Abstract . . . . .	IV
<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Materialeigenschaften</b>	<b>5</b>
2.1 Yttrium-, Scandium- und Lutetiumoxid . . . . .	5
2.2 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8
2.3 Epitaktische Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	9
<b>3 Lanthanidionen</b>	<b>13</b>
3.1 Freie Lanthanid-Ionen . . . . .	14
3.2 Kristalline Matrix . . . . .	16
3.2.1 Einfluss des Kristallfeldes . . . . .	16
3.2.2 Gitterschwingungen . . . . .	17
3.2.3 Charge Transfer-Übergänge . . . . .	19
3.3 Eu <sup>3+</sup> -Fluoreszenz in $\alpha$ -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20
3.3.1 Intrakonfigurale 4 <i>f</i> -4 <i>f</i> -Übergänge . . . . .	20
3.3.2 Der O-Eu-Charge Transfer-Übergang . . . . .	22
<b>4 Dünne Schichten</b>	<b>23</b>
4.1 Wachstumsmodelle . . . . .	24
4.2 Dichte und Brechungsindex . . . . .	25
4.3 Brechungsindexmodelle . . . . .	25
4.4 Messung des Brechungsindexes . . . . .	26
4.5 Hygroskopisches Verhalten . . . . .	28
4.6 Herstellungsmethoden . . . . .	29
4.6.1 Electron-Beam Evaporation (EBV) . . . . .	29
4.6.2 Ion Assisted Deposition (IAD) . . . . .	31

4.6.3	Pulsed Laser Deposition (PLD) . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>35</b>
5.1	Ellipsometrie . . . . .	35
5.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	37
5.2.1	Pulverdiffraktometrie . . . . .	39
5.2.2	Oberflächenröntgendiffraktometrie . . . . .	41
5.3	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	44
5.4	Spektroskopie . . . . .	46
5.4.1	Fluoreszenz- und Anregungsmessungen am Fluorolog	46
5.4.2	Anregungsmessungen am SUPERLUMI . . . . .	49
<b>6</b>	<b><math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate</b>	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>Filmpräparation mittels EBV</b>	<b>55</b>
7.1	Die EBV-Anlage . . . . .	55
7.2	Erste Bedampfungsversuche . . . . .	57
7.3	Optimierung der Prozessparameter . . . . .	59
<b>8</b>	<b>EBV-deponierte Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filme</b>	<b>61</b>
8.1	Einfluss der Substrattemperatur . . . . .	61
8.1.1	Röntgen-Strukturuntersuchungen . . . . .	62
8.1.2	Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	65
8.2	Brechungsindex und Dichte . . . . .	68
8.3	Kristalline Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten auf $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	72
8.3.1	Röntgen-Strukturuntersuchungen . . . . .	72
8.3.2	Spektroskopie . . . . .	81
8.3.3	Zusammenfassung . . . . .	85
<b>9</b>	<b>EBV-deponierte (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filme</b>	<b>87</b>
9.1	Gitteranpassung . . . . .	87
9.2	Herstellung . . . . .	88
9.3	Struktur . . . . .	90
9.3.1	Stöchiometrie . . . . .	90
9.3.2	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	91
9.3.3	Kristallitgröße . . . . .	94
9.3.4	Oberflächentopographie . . . . .	96
9.4	Spektroskopie . . . . .	97
9.5	Zusammenfassung . . . . .	101

<b>10 IAD-deponierte <math>Y_2O_3</math>-Filme</b>	<b>103</b>
10.1 Charakterisierung der Kristallstruktur . . . . .	105
10.2 Oberflächentopographie . . . . .	107
10.3 Spektroskopie . . . . .	108
10.4 Zusammenfassung . . . . .	113
<b>11 Struktur- und Fluoreszenzmodifikationen</b>	<b>115</b>
11.1 Modifikationen EBV-deponierter $Y_2O_3$ -Schichten . . . . .	116
11.2 Lebensdauer der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz . . . . .	119
11.3 Diskussion . . . . .	123
<b>12 Wärmebehandlung</b>	<b>127</b>
12.1 Tempern der Schichten . . . . .	128
12.2 Kristalline Phasen . . . . .	129
12.3 Diskussion . . . . .	136
<b>13 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>A <math>\beta</math>-<math>Y_2O_3</math></b>	<b>141</b>
A.1 Röntgenstrukturdaten für $\beta$ - $Y_2O_3$ . . . . .	141
A.2 Starkniveaus von Eu-dotiertem $\beta$ - $Y_2O_3$ . . . . .	142
<b>B Verzeichnis hergestellter Schichten</b>	<b>143</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>153</b>
<b>Danksagung</b>	<b>155</b>





# Abkürzungen und Symbole

## Konstanten

$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$e$	Elementarladung
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$h/(2\pi)$
$m_e$	Elektronenmasse
$r_e$	klassischer Elektronenradius

## Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope
CT	Charge Transfer
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
EBV	Electron-Beam Evaporation
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HEM	Heat Exchange Method
IAD	Ion Assisted Deposition
LPE	Liquid Phase Epitaxy
LSAG	Lutetium-Scandium-Aluminium-Granat
LSAP	Lutetium-Scandium-Aluminium-Perovskit
PLD	Pulsed Laser Deposition

SE	Seltene Erden, Lanthanide erweitert um Y und Sc
SXRD	Oberflächenröntgendiffraktometrie
VUV	vakuum-ultraviolett
XRD	Röntgendiffraktometrie
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
YAM	Yttrium-Aluminium-Monoclinic
YAP	Yttrium-Aluminium-Perovskit

### Symbole

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , Korund
$\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , kubische Bixbyit-Struktur
$a$	Gitterkonstante, allgemein
$a_{\parallel}$	Gitterkonstante, parallel zur Substratoberfläche
$a_{\perp}$	Gitterkonstante, senkrecht zur Substratoberfläche
$\alpha_c$	kritischer Winkel der Totalreflexion
$\alpha_f$	SXRD: Detektorwinkel
$\alpha_i$	Einfallswinkel
$\alpha_t$	Winkel eines transmittierten Strahls
$B$	Halbachsenverhältnis einer Ellipse (große-/kleine HA)
$\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$ , monoklin
$b_A$	XRD: Breite der Apparate-Funktion
$b_g$	XRD: Peakbreite, gesamt, theoretisch
$b_L$	XRD: Peakbreite aufgrund beschränkter Kristallitgröße
$b_m$	XRD: Peakbreite, gemessen
$\Delta$	ellipsometrischer Winkel
$d$	Schichtdicke
$\Delta\lambda$	Auflösung spektroskopischer Messungen
$d_{hkl}$	Netzebenen-Abstand
$e^-$	Elektron
$E_0$	Energieeigenwert in Zentralfeldnäherung
$E_{kin}$	kinetische Energie
$H$	Hamilton-Operator

$H_0$	Hamilton-Operator in Zentralfeldnäherung
$H_{ee}$	Hamilton-Operator, Elektron-Elektron
$H_{SB}$	Hamilton-Operator, Spin-Bahn
$j/\mathbf{j}$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl /-Operator eines Elektrons
$J/\mathbf{J}$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl /-Operator
$K_{\alpha 1}$	$\alpha 1$ -Linie aus der K-Schale
$L$	effektive, mittlere Länge kohärent streuender Domänen
$L_{\parallel}, L_{\perp}$	$L$ , parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche
$l/l$	Bahndrehimpulsquantenzahl /-Operator eines Elektrons
$L/\mathbf{L}$	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl /-Operator
$\lambda_{an}/\lambda_{em}$	Anregungs-/Emissionswellenlänge
$l_i$	Eindringtiefe
$Ln$	Lanthanide, Elemente La – Lu
$M_J$	magnetische Gesamtquantenzahl
$m_l$	magnetische Quantenzahl eines Elektrons
$m_s$	Spinquantenzahl eines Elektrons
$n$	Brechungsindex, allg. oder Beugungsordnung
$n_0$	Brechungsindex des Vakuums
$n_b$	Brechungsindex, Volumenmaterial (bulk)
$n_{eff}$	Brechungsindex, effektiv
$n_f$	Brechungsindex, Schicht (film)
$n_i$	Brechungsindex, in Poren (interstice) oder Hauptquantenzahl des $i$ -ten Elektrons
$n_m$	Brechungsindex in einem Medium
$\Psi$	ellipsometrischer Winkel
$\Psi_0$	Energieeigenwert in Zentralfeldnäherung
QC	quantum confinement
QCA	quantum confined atom
$r_e$	klassischer Elektronenradius
$\rho_e$	Elektronendichte
$p$	Packungsdichte
$R_{RMS}$	$RMS$ -Oberflächenrauigkeit
$s/s$	Spinquantenzahl /-Operator eines Elektrons
$S/S$	Gesamtspinquantenzahl /-Operator

$\sigma_a$	Absorptionswirkungsquerschnitt
$\tau$	Fluoreszenzlebensdauer
$T$	Transmissionskoeffizient oder Fluoreszenzsignal
$T_S$	Substrattemperatur
$T_m$	Schmelzpunkt
$V(x)$	potenzielle Energie
$\omega_e$	XRD: Einfallswinkel zur Oberfläche
$\omega_s$	XRD: Streuwinkel bezüglich Oberfläche
$\chi_{opt}$	optische Elektronenaffinität
$Z$	Kernladungszahl

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit Ende der 1980er Jahre stehen optische Fasern mit geringen Verlusten sowie zuverlässig arbeitende Halbleiterlaser für die optische Nachrichtenübertragung zur Verfügung. Dies führte im Bereich der Telekommunikationstechnik dazu, dass rein elektronische Systemkomponenten zunehmend durch optische Bauelemente ersetzt wurden.

Mit dieser Entwicklung etablierte sich die integrierte Optik, ein Teilgebiet der Optoelektronik, das – als Gegenstück zur integrierten Elektronik – die Entwicklung und Fertigung von integrierten optischen Bauelementen zum Gegenstand hat. Diese Systeme bestehen aus miniaturisierten passiven und aktiven optischen Komponenten und dienen zur Kontrolle und Verarbeitung optischer Signale.

Eines der zentralen Bauelemente der integrierten Optik ist der planare Wellenleiter. Es handelt sich dabei um ebene Schichten oder Streifen von einer mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbaren Dicke, die sich zwischen einem Substrat und einer Deckschicht befinden. Der Wellenleitungsmechanismus beruht auf der Totalreflexion des Lichtes. Daher muss die wellenleitende Schicht einen größeren Brechungsindex aufweisen als die angrenzenden Medien.

Halbleitermaterialien bilden seit Erfindung des Transistors die Grundlage fast aller elektronischen Bauelemente. Daher sind die Herstellungs- und Strukturierungstechniken für diese Materialien wie Epitaxie, Photo- und Elektronenstrahlolithographie, Ionenimplantation und Diffusionsverfahren sehr weit entwickelt. Da die in der Mikroelektronik entwickelten Technologien auch zur Fertigung integrierter optischer Bauelemente geeignet sind, können aus Halbleitermaterialien heute kompakte, leistungsfähige Bauelemente hergestellt werden.

Oxidische Dielektrika haben gegenüber Halbleitern eine Reihe potenziell vorteilhafter Eigenschaften im Hinblick auf optische Anwendungen. Dazu zählt der weite Transparenzbereich, der vom ultravioletten bis in den nahen infraroten Spektralbereich reichen kann. Darüberhinaus ist der Brechungsindex typischerweise niedriger als in gebräuchlichen Halbleitermaterialien.

Aufgrund hoher thermischer, chemischer und mechanischer Stabilität, hoher Wärmeleitfähigkeit sowie der Dotierbarkeit mit optisch aktiven Ionen eignen sich viele oxidische Kristalle für Laseranwendungen. In kommerziellen Festkörperlasern wird z.B. Neodym-, Thulium- und Ytterbium-dotiertes  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  oder Neodym-dotiertes  $\text{YVO}_4$  eingesetzt. Laser auf Basis dieser Kristalle werden in der Kommunikationstechnik, Medizin, Materialbearbeitung und vielen weiteren Bereichen eingesetzt.

Damit die vorteilhaften Eigenschaften oxidischer Dielektrika auch in dünnen Schichten voll zur Geltung kommen können, ist es unabdingbar, diese in kristalliner, möglichst epitaktisch gewachsener Form auf geeigneten Substraten abscheiden zu können. Die Präparationstechniken hierfür sind bei weitem nicht so weit fortgeschritten wie für Halbleitermaterialien. Je nach Verwendungszweck wird eine Reihe unterschiedlicher Verfahren angewandt. Hierzu zählen Bonding- und Sputter-Techniken, chemische Verfahren, die Kristallzüchtung aus einer flüssigen Phase (LPE) und viele weitere.

Besonders viel versprechende Ergebnisse beim Abscheiden kristalliner  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten konnten in den letzten Jahren mit der Methode der Pulsed Laser Deposition (PLD) erzielt werden.

$\text{Y}_2\text{O}_3$  gehört wie  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  zur Familie der Sesquioxide. Als solche werden Verbindungen der Seltenen Erden mit Sauerstoff im Ionen-Verhältnis zwei zu drei bezeichnet (sesqui = lat. eineinhalb). Sesquioxide sind aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit, einer niedrigen Phononenenergie und einer hohen Zerstörschwelle interessante Wirtsmaterialien für Laserkristalle.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ein in der optischen Technologie seit Jahrzehnten bewährtes Material. So wurde im Jahre 1960 der erste Festkörperlaser überhaupt mit einem  $\text{Cr}^{3+}$ -dotiertem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristall realisiert. Heutzutage ist der *Titan-Saphir*-Laser, in dem Titan-dotiertes  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Verwendung findet weit verbreitet.

Das Abscheiden dünner  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filme mittels PLD ist mit hohem technischen Aufwand und entsprechend hohen Kosten verbunden. Daher wäre es wünschenswert, Schichten gleicher optischer Qualität mit einem wesentlich einfacheren und damit auch preiswerteren Verfahren herstellen zu können. Hier bieten sich thermische Verdampfungstechniken wie die Elektronenstrahlverdampfung (Electron-Beam Evaporation, EBV) und das Ionenstrahlunterstützte Verdampfen (Ion Assisted Deposition, IAD) an.

Das EBV-Verfahren wird seit Jahrzehnten kommerziell zur Vergütung von optischen Funktionsflächen angewandt. Von besonderer Bedeutung ist die Herstellung dielektrischer Spiegel. Dabei handelt es sich um Vielschichtsysteme mit alternierend hohem und niedrigem Brechungsindex, die zumeist auf Glas als Trägermaterial abgeschieden werden.

Bei optischen Vergütungen kommt es im Allgemeinen nicht darauf an, dass die Schichten eine kristalline Struktur haben – oftmals wird sogar amorphes Wachstum bevorzugt. Da  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zudem kein gebräuchliches Material für optische Beschichtungen ist, wurde bisher nicht systematisch untersucht, ob die EBV-Technik zum Abscheiden kristalliner  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten geeignet ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Europium dotierte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten mittels EBV auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten abgeschieden. Die Herstellung der Proben und deren strukturelle und spektroskopische Charakterisierung stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Die Schichten werden mit Europium-dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filmen verglichen, die mittels PLD und IAD abgeschieden wurden. Um die Herstellung und Charakterisierung der Proben in den Kapiteln 7 bis 12 kompakt darstellen zu können, werden die verwendeten Schichtpräparationstechniken, die Mess- und Analysemethoden sowie die Materialeigenschaften der Sesquioxide und die spektroskopischen Eigenschaften von Europiumionen in vorangestellten Kapiteln vorgestellt.





# Kapitel 2

## Eigenschaften der verwendeten Materialien

Die Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden sind, bestehen aus Yttriumoxid bzw. aus Lutetium-/Scandiumoxid. Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit diesen Materialien. Alle Schichten sind auf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten abgeschieden worden. Die Eigenschaften dieses Materials werden im zweiten Abschnitt vorgestellt. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die prinzipielle Eignung des Schichtsystem  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  bzw.  $\alpha$ - $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$  auf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Hinblick auf epitaktisches Schichtwachstum und die Führung elektromagnetischer Wellen diskutiert.

### 2.1 Yttrium-, Scandium- und Lutetiumoxid

Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), Scandiumoxid ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) und Lutetiumoxid ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) gehören, zur Familie der Sesquioxide. Als solche werden Verbindungen der Seltenen Erden mit Sauerstoff im Ionen-Verhältnis zwei zu drei bezeichnet (sesqui = lat. eineinhalb). In Abhängigkeit von Kationenradius, Temperatur und Druck kommen die Sesquioxide in unterschiedlichen Kristallstrukturen vor. Unter Normalbedingungen liegen Yttrium-, Scandium- und Lutetiumoxid in der kubischen Bixbyit-Struktur vor. Diese  $\alpha$ -Phase ist bis zum Schmelzpunkt stabil, nur Yttriumoxid wechselt einige  $10^\circ\text{C}$  unterhalb des Schmelzpunktes in eine hexagonale Hochtemperaturphase [Pie74]. Bei sehr hohem Druck geschieht eine Phasenumwandlung in eine monokline  $\beta$ -Phase. Der notwendige hydrostatische Druck dafür beträgt für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  25 kbar, für  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  40 kbar und für  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sogar 130 kbar, jeweils bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$ .

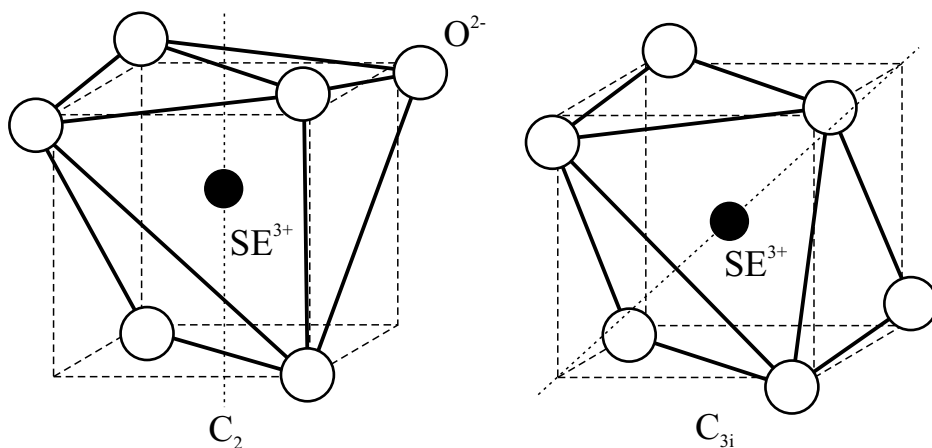


Abbildung 2.1: Kationenplätze mit  $C_2$ - und  $C_{3i}$ -Symmetrie in Sesquioxiden ( $\alpha$ -Phase)

Die Bixbyit-Struktur gehört zur Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  ( $T_7^h$ ) [Wyc86]. Die Gitterkonstante beträgt etwa  $10 \text{ \AA}$ , abhängig von der Art des Kations. Die Einheitszelle enthält 16 Formeleinheiten und somit 80 Ionen. Von den 32 Kationen befinden sich 24 auf Plätzen mit  $C_2$ -Symmetrie. Die anderen acht Kationen besetzen  $C_{3i}$ -Plätze mit Inversionssymmetrie. Auf beiden Plätzen sind die Kationen sechsfach mit Sauerstoff koordiniert. Neben der Platzsymmetrie wird das Kristallfeld am Orte der Kationen entscheidend von den Bindungslängen zu den Sauerstoffliganden bestimmt. Für  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  beträgt die Bindungslänge auf dem  $C_2$ -Platz für alle 6 Bindungen  $2,261 \text{ \AA}$ . Auf dem  $C_{3i}$ -Platz hingegen teilen sich die Bindungen in drei Paare mit Bindungslängen von  $2,249 \text{ \AA}$ ,  $2,278 \text{ \AA}$  und  $2,336 \text{ \AA}$  auf. Weitere kristallographische Eigenschaften von Yttrium-, Scandium- und Lutetiumoxid sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Yttrium-, Scandium- und Lutetiumoxid sind Isolatoren. Die experimentell bestimmte Bandlückenenergie beträgt für Yttrium- und Scandiumoxid  $6,1 \text{ eV}$ , für  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  sind  $6,3 \text{ eV}$  gemessen worden [Tom86, Kir03]. Der Bandkante von Yttrium- und Lutetiumoxid ist bei Raumtemperatur ein lokales Maximum bei  $5,9 \text{ eV}$  bzw.  $5,8 \text{ eV}$  überlagert. Dieses wird als Exziton interpretiert, für das im Falle von  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  auch die Bindungsenergie zu etwa  $0,1 \text{ eV}$  abgeschätzt werden konnte [Abr78]. In  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  wird hingegen kein Exziton beobachtet [Abr83].

Selbstkonsistente Bandstrukturrechnungen [Xu97] haben gezeigt, dass das obere Valenzband im Falle von  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  hauptsächlich aus O 2p-Orbitalen mit geringer Beimischung von Y 4d- und Y 5p-Zuständen gebildet wird. Das

	$\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Lu}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Sc}_2\text{O}_3$
Kristallstruktur, Raumgruppe	kubisch, $\text{Ia}\bar{3} (\text{T}_7^h)$		
Gitterkonstante / $\text{\AA}$	10,603	10,391	9,844
Bindungslänge ( $C_2$ ) / $\text{\AA}$	2,261	2,247	2,122
Bindungslänge ( $C_{3i}$ ) / $\text{\AA}$	2,249	2,183	2,093
	2,278	2,239	2,093
	2,278	2,282	2,079
Kationenradius / $\text{\AA}$	0,9	0,86	0,75
Dichte / ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )	5,03	9,42	3,85
Kationendichte / ( $\frac{10^{22}}{\text{cm}^3}$ )	2,69	2,85	3,35
Schmelzpunkt / $^\circ\text{C}$	2410	$\approx 2450$	$\approx 2420$
Siedepunkt / $^\circ\text{C}$ (vgl. Kap. 9.3)	4330	3985	$< 3985$
Wärmeleitfähigkeit / ( $\frac{\text{W}}{\text{K m}}$ ) (bei 300 K)	12,8	13	17
therm. Ausdehnungskoeffizient / ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	8,6	7,9	9,6
Mohs-Härte	6,8	$\approx 6,8$	$\approx 6,8$
größte Phononenenergie / $\text{cm}^{-1}$	597	618	672
Transparenzbereich / $\mu\text{m}$	0,25 ... 8	0,24 ... ?	0,23 ... ?
Brechungsindex bei 1 $\mu\text{m}$	1,89	1,91	1,965

Tabelle 2.1: Überblick über die Materialeigenschaften von  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Lu}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [Wyc86, For99, Mix99, Pie74]

Leitungsband besteht hingegen hauptsächlich aus Y 4d- und Y 5p-Zuständen, wobei an der Oberkante auch noch O s-Zustände liegen. Im Rahmen dieser Berechnungen wurden auch die effektiven Ladungen der Ionen bestimmt. Für die Yttriumionen auf den  $C_2$ - und  $C_{3i}$ -Plätzen wurden 2,08 eV bzw. 2,10 eV berechnet, für die Sauerstoffionen ergab sich ein Wert von 1,39 eV. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Bindungen nicht rein ionisch sind, sondern einen erheblichen kovalenten Anteil besitzen. Die elektronischen Strukturen von Lutetiumoxid unterscheiden sich vom Yttriumoxid in erster Linie dadurch, dass die Oberkante des Valenzbandes aus Lu 4f-Orbitalen gebildet wird [Moi97]. Im Scandiumoxid hingegen scheint der kovalente Anteil der Bindungen noch etwas deutlicher ausgeprägt zu sein, als im  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  [Abr83].

## 2.2 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wie die im letzten Abschnitt diskutierten Sesquioxide Yttrium-, Scandium- und Lutetiumoxid kann auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in unterschiedlichen Strukturformen vorkommen. Für diese Arbeit ist nur die  $\alpha$ -Phase, die auch als Korund bezeichnet wird, von Bedeutung. Dieses Material wurde als Substratmaterial gewählt, da es kommerziell in sehr guter Qualität erhältlich ist, d.h. mit hoher Reinheit, präziser Orientierung und sehr guter Oberflächenpolitur. Darüber hinaus entstehen durch die Kombination mit den oben genannten Sesquioxiden vielversprechende Schichtsysteme für optische Anwendungen.

Die  $\alpha$ -Phase von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird von trigonalen Elementarzellen der Raumgruppe R $\bar{3}c$  aufgebaut. Diese primitiven Zellen enthalten jeweils zwei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formeleinheiten. Jedes Aluminiumion ist oktaedrisch mit sechs Sauerstoffliganden koordiniert. Die sechs Bindungen teilen sich in zwei Dreiergruppen mit Bindungslängen von je 1,969 Å bzw. 2,278 Å auf [Fin78]. Zur Darstellung der Korundstruktur wird zumeist nicht die primitive Elementarzelle verwendet. Gebräuchlich ist die Verwendung einer komplexeren, hexagonalen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 4,762$  und  $c = 12,9947$  Å. Diese gebräuchliche Elementarzelle wird auch im folgenden Kapitel zur Illustration der Gitteranpassung verwendet, Abbildung 2.2.

Für die Bandlückenenergie von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finden sich in der Literatur gemessene Werte zwischen 8,7 eV und 9,5 eV [Bol89, Xu91]. Die Unterschiede resultieren wahrscheinlich daher, dass die Bandkante von einer exzitonen Anregung bei 9,2 eV überlagert ist, die nur schwer von den Band-zu-Band-Übergängen unterschieden werden kann. In Kristallen, in denen ein Teil der Aluminiumionen durch Cr<sup>3+</sup>-Ionen ersetzt ist, wird unterhalb der Bandlückenenergie eine breite Anregungsbande bis hinab zu etwa 6,4 eV gemessen. Hierbei handelt es sich um einen *Charge Transfer*-Übergang von Chromionen und deren Sauerstoffliganden [Fre90]. Hierauf wird in Abschnitt 3.2.3 und Kapitel 6 noch einmal eingegangen. Weitere Details zur elektronischen Struktur finden sich in [Xu91]. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die Materialeigenschaften von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kristallstruktur, Raumgruppe	hexagonal, R $\bar{3}c$
Gitterkonstante / Å	$a = 4,762, c = 12,9947$
Bindungslänge / Å	1,9692 / 1,8554
Kationenradius / Å	0,54
Dichte / ( $\frac{g}{cm^3}$ )	3,981
Kationendichte / ( $\frac{10^{22}}{cm^3}$ )	4,7
Schmelzpunkt / °C	2050
Wärmeleitfähigkeit / ( $\frac{W}{K \cdot m}$ ) (bei 300 K)	46,6
therm. Ausdehnungskoeffizient / ( $10^{-6} K^{-1}$ )	5,3 ( $\parallel c$ ), 4,5 ( $\perp c$ )
Mohs-Härte	9
größte Phononenenergie / $cm^{-1}$	870
Transparenzbereich / $\mu m$	0,14 ... 6,5
Brechungsindex bei 1 $\mu m$	$n_o = 1,7545, n_e = 1,7460$

Tabelle 2.2: Überblick über die Materialeigenschaften von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Wyc86, Pie74]

## 2.3 Epitaktische $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten

In den beiden vorangehenden Abschnitten wurden die Eigenschaften von  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorgestellt, aufgrund derer beide Materialien hervorragend als Laserkristalle geeignet sind und im Falle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seit Jahrzehnten eingesetzt werden.

Die Kombination beider Materialien in Schichtsystemen erweitert deren Einsatzmöglichkeiten in Richtung kristalliner, wellenleitender Bauelemente und optischer Beschichtungen, jeweils mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Um die Vorteile beider Materialien dabei voll ausschöpfen zu können, ist das Wachstum epitaktischer, idealerweise einkristalliner Schichten, Voraussetzung.

Unter Epitaxie versteht man das geordnete Aufwachsen einer Substanz auf einem kristallinen Substrat in der Weise, dass die Orientierung der Netzebenen der aufwachsenden Schicht vom Substrat festgelegt wird. Dies ist

nur möglich, wenn das Kristallgitter der Schicht dem Substrat angepasst ist. Im einfachsten Fall ist das Schichtmaterial mit dem Substrat identisch – man spricht von *Homoepitaxie*. In diesem Fall liegt perfekte Gitteranpassung vor, und das Kristallgitter des Substrats wird unter geeigneten Wachstumsbedingungen durch die aufwachsende Schicht fortgesetzt.

Wesentlich komplizierter ist der Fall der *Heteroepitaxie*. Hier unterscheiden sich Substrat und Schichtmaterial. Haben beide Materialien die gleiche Gitterstruktur – in dem Sinne, dass ihre Bravais-Gitter zur gleichen Gruppe (kubisch, hexagonal, ...) gehören – liegt Gitteranpassung vor, wenn sich die Gitterkonstanten um ein ganzzahliges Vielfaches voneinander unterscheiden. Aber auch zwischen Materialien mit unterschiedlichen Gitterstrukturen ist Gitteranpassung möglich, wie unten am Beispiel von kubischem  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  und hexagonalem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gezeigt wird.

Von Gitterfehlpassung spricht man, wenn das Gitter der aufwachsenden Schicht nicht vollständig mit dem Gitter des Substrats in Deckung gebracht werden kann. Die Gitterfehlpassung  $g$  ist über

$$g = \frac{a_0^f - a_0^s}{a_0^f} \quad (2.1)$$

definiert, wobei  $a_0$  der Abstand zwischen zwei Bravais-Gitterpunkten in der Ebene ist, die die Grenze zwischen Schicht  $f$  und Substrat  $s$  markiert. Wenn die Gitterfehlpassung einen kritischen Grenzwert nicht überschreitet, der von den Materialien und der Schichtdicke abhängt, kann die aufwachsende Schicht die Gitterkonstante des Substrats annehmen, wobei laterale Verspannungen induziert werden [Fra59]. Dieses Wachstum wird *pseudomorph* genannt.

Mit zunehmender Gitterfehlpassung und Schichtdicke wird die Ausbildung von Versetzungen gegenüber Verspannungen energetisch begünstigt. Dies führt zum Wachstum teilweise oder vollständig relaxierter Schichten. Die Gitterkonstante der aufwachsenden Schicht wird dann nur noch bedingt bzw. gar nicht mehr vom Gitter des Substrats beeinflusst. Neben der Gitterfehlpassung ist die Wechselwirkung der Schichtbausteine untereinander und mit dem Substrat von entscheidender Bedeutung für das Wachstum der Schicht, vgl. Abschnitt 4.1. Allein auf Basis der Gitterfehlpassung kann daher keine Aussage getroffen werden, wie das Schichtwachstum im konkreten Fall ablaufen wird.

Eine Möglichkeit der Gitteranpassung von  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten ist in Abbildung 2.2 veranschaulicht. Die Oberfläche eines senk-

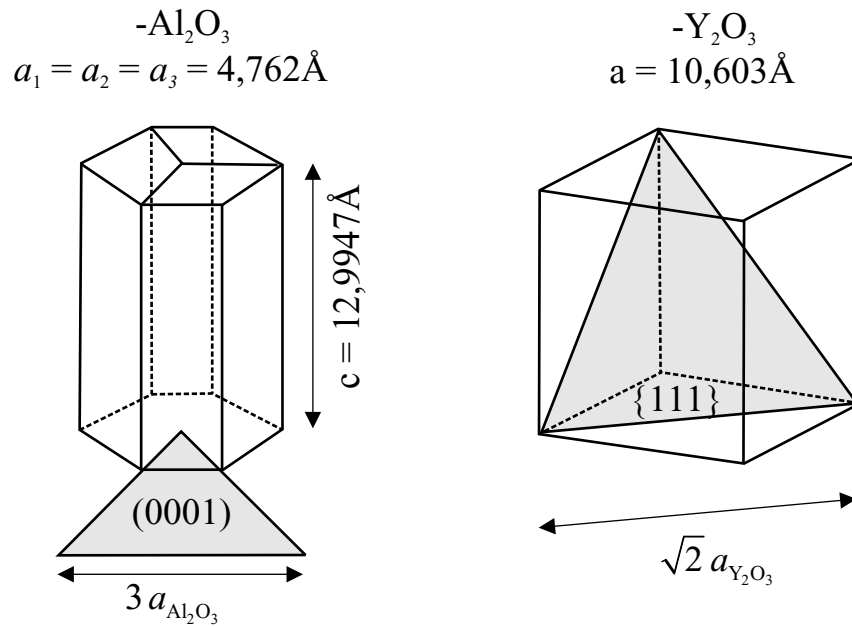


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Elementarzellen von  $\alpha$ - $Y_2O_3$  und  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Die Gitteranpassung für  $\alpha$ - $Y_2O_3$  auf einer  $\alpha$ - $Y_2O_3$ - $(0001)$ -Oberfläche ist durch die grauen Dreiecke symbolisiert.

recht zur  $c$ -Achse geschnittenen  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Kristalls wird durch eine  $(0001)$ -Netzebene gebildet. Diese wird durch ein zweidimensionales, hexagonales Bravais-Gitter mit der Gitterkonstanten  $a_{Al_2O_3} = 4,762$  beschrieben. Diese Struktur kann man sich durch gleichseitige Dreiecke aufgebaut denken. Ein Schnitt senkrecht zur Raumdiagonalen einer kubischen  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Elementarzelle liefert ebenfalls ein gleichschenkliges Dreieck, dessen Ecken auf Gitterpunkten in der  $\{111\}$ -Netzebene liegen. Gitteranpassung zum  $Al_2O_3$ -Substrat ist somit gegeben, wenn die  $Y_2O_3$ -Schicht so aufwächst, dass die  $\{111\}$ -Netzebenen parallel zur Substratoberfläche liegen. Im Sinne von Gleichung 2.1 entspricht dann die Länge der Flächendiagonalen der  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Elementarzelle  $a_0^f = \sqrt{2} a_{Y_2O_3} = \sqrt{2} \cdot 10,603 \text{ \AA} = 14,995 \text{ \AA}$  etwa dreimal dem Abstand zwischen zwei benachbarten Bravaisgitterpunkten in der  $(0001)$ -Substratoberfläche  $a_0^s = 3 a_{Al_2O_3} = 3 \cdot 4,762 \text{ \AA} = 14,282 \text{ \AA}$  und die Gitterfehl-anpassung

$$g = \frac{\sqrt{2} a_{Y_2O_3} - 3 a_{Al_2O_3}}{\sqrt{2} a_{Y_2O_3}} = 0,047$$

beträgt 4,74 %. Das Wachstum von  $Y_2O_3$ -Schichten in  $[111]$ -Richtung auf der  $(0001)$ -Oberfläche von  $Al_2O_3$ -Substraten konnte bereits in mehreren Arbei-

ten demonstriert werden, z.B. [Bur03, Gho98]. Außer durch die Gitteranpassung wird das Wachstum in  $[111]$ -Richtung dadurch begünstigt, dass die Oberflächenenergie der  $\{111\}$ -Netzebene im  $Y_2O_3$  minimal ist [Gab00]. Bindungen senkrecht zur  $\{111\}$ -Ebene sind somit tendenziell schwächer als alle anderen Bindungen. Für Yttrium- und Sauerstoffatome, die auf einer Substratoberfläche kondensieren, ist es daher energetisch günstiger, so zu binden, dass sich die  $\{111\}$ -Ebene parallel zur Substratoberfläche bildet.



## Kapitel 3

# Lanthanidionen in einer Kristallmatrix

In dieser Arbeit werden spektroskopische Untersuchungen an dünnen,  $\text{Eu}^{3+}$  dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten präsentiert. Zur Interpretation der Messungen ist ein qualitatives Verständnis der elektronischen Struktur im  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion Voraussetzung. In diesem Kapitel wird daher ein kurzer Überblick über die Lage der Energieniveaus von Lanthanidionen in einer kristallinen Matrix gegeben, wobei der Schwerpunkt auf  $\text{Eu}^{3+}$  liegt.

Der Name Lanthanide (Ln) bezeichnet die Elemente Lanthan ( $^{57}\text{La}$ ) bis Lutetium ( $^{71}\text{Lu}$ ). Historisch werden die Lanthanide auch Seltene Erden (SE) genannt, wozu dann auch noch die chemisch sehr ähnlichen Elemente Scandium ( $^{21}\text{Sc}$ ) und Yttrium ( $^{39}\text{Y}$ ) gezählt werden. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustands der Lanthanide ist  $[\text{Xe}](4f)^n(5d)^x(6s)^2$  mit  $x = 1$  für Lanthan ( $n = 0$ ), Zer ( $n = 1$ ), Gadolinium ( $n = 7$ ) und Lutetium ( $n = 14$ ) sowie ( $x = 0$ ) und ( $n = 1 \dots 14$ ) für alle anderen Lanthanide. Die Elektronenkonfiguration für ( $^{63}\text{Eu}$ ) ist somit  $[\text{Xe}](4f)^7(6s)^2$  [Bün89]. Beim Einbau in einen Kristall mit vorwiegend ionischer Bindung werden Lanthanide zumeist in dreiwertiger Form eingebaut –  $\text{Eu}^{3+}$  hat dann die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}](4f)^6$ . Sind in dem Kristall Defekte vorhanden, wie z.B. Farbzentren oder Korngrenzen, können Lanthanidionen an diesen Stellen auch in zweiwertiger Form eingebaut werden; neben Ytterbium neigt insbesondere Europium dazu. Grund hierfür ist, dass das  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion eine mit 7 Elektronen halb gefüllte  $4f$ -Schale besitzt, die nach den *Hundschen Regeln* besonders stabil ist.

### 3.1 Freie Lanthanid-Ionen

Um die Energieniveaus eines Lanthanid-Ions berechnen zu können, muss der Hamilton-Operator  $H$  bestimmt und die Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Da für Systeme mit mehr als einem Elektron keine analytische Lösung gefunden werden kann, wird das System zunächst vereinfacht. Dazu wird das Potenzial im Hamilton-Operator als radiales, effektives Zentralfeldpotenzial angesetzt und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt. Der resultierende Hamilton-Operator  $H_0$  wird anschließend um die Störterme  $H_{ee}$  und  $H_{SB}$  erweitert, die die Elektron-Elektron- und die Spin-Bahn-Wechselwirkung beschreiben. Zur vollständigen Beschreibung der elektronischen Struktur gehören noch weitere Störterme, die an dieser Stelle aber nicht behandelt werden, da ihr Einfluss auf die Energieniveaus im Vergleich zu einem Kristallfeld, das im folgenden Kapitel diskutiert wird, vernachlässigt werden kann.

In Zentralfeld-Approximation hat der Hamilton-Operator für ein  $N$ -Elektronen System die Form

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i} + V(r_i) \right) \quad (3.1)$$

wobei  $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r_i}$  der Operator der kinetischen Energie ist und  $V(r_i)$  die potenzielle Energie des  $i$ -ten Elektrons im Abstand  $r_i$  vom Kern angibt. In dieser Form kann der Hamilton-Operator separiert und die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (3.2)$$

nach dem *Hartree-Fock*-Verfahren gelöst werden. Die Eigenfunktionen  $\Psi_0$  zu den Energieeigenwerten  $E_0$  ist das Produkt der Eigenzustände der Ein-Elektronen-Wellenfunktion  $|n_i l_i m_l m_s\rangle$ :

$$\Psi_0 = \prod_{i=1}^N |n_i l_i m_l m_s\rangle \quad (3.3)$$

Hierin ist  $n_i$  die Hauptquantenzahl und  $l_i$  die Quantenzahl des Bahndrehimpulses des  $i$ -ten Elektrons. Die Energieeigenwerte  $E_0$  hängen nur von  $n_i$  und  $l_i$  ab. Die Eigenzustände  $\Psi_0$  sind somit bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  und der Spinquantenzahl  $m_s$  entartet.

Dem Paulischen Ausschließungsprinzip, das verlangt, dass zwei Elektronen nicht am selben Ort sein können, wird dadurch Rechnung getragen, dass man eine neue Gesamtwellenfunktion  $\hat{\Psi}_0$  aus den Ein-Elektronen-Wellenfunktionen kombiniert, die total antisymmetrisch ist.

Um die Elektron-Elektron- und die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu berücksichtigen, wird der Hamilton-Operator um die Terme  $H_{ee}$  und  $H_{SB}$  erweitert und deren Einfluss auf die Energieniveaus durch zeitunabhängige Störungsrechnung bestimmt.

$$H_{ee} = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V(r_i) \right) \quad (3.4)$$

$$H_{ee} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_e^2 c_0^2} \cdot \frac{1}{r_i} \cdot \frac{dV(r_i)}{dr_i} \cdot (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i) \quad (3.5)$$

Darin ist  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  der Abstand zwischen dem  $i$ -ten und  $j$ -ten Elektron,  $Z$  die Kernladungszahl,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $\mathbf{l}$  sowie  $\mathbf{s}$  der Bahndrehimpuls- bzw. Spinoperator. Je nachdem, welcher der beiden Störterme dominiert, unterscheidet man zwei Fälle:

- Russel-Saunders-Kopplung: Von  $LS$ - oder Russel-Saunders-Kopplung spricht man, wenn die Elektron-Elektron-Wechselwirkung dominiert. In diesem Falle kombinieren die Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zunächst zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$  bzw. Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ . Daraus ergibt sich dann ein Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , der Erhaltungsgröße ist.
- $jj$ -Kopplung: In diesem Falle dominiert die Spin-Bahn-Kopplung und die Gesamtdrehimpulse  $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$ .

Im Falle der Lanthanide ist der Einfluss beider Störterme von gleicher Größenordnung und die Eigenzustände sind Linearkombinationen verschiedener  $LS$ -Zustände mit gleichem Gesamtdrehimpuls  $J$ . Diese Zustände sind bezüglich des magnetischen Moments  $M_J$   $(2J+1)$ -fach entartet. Sie werden nach dem dominierenden Zustand mit  $^{2S+1}L_J$  bezeichnet.

## 3.2 Lanthanid-Ionen in einer kristallinen Matrix

### 3.2.1 Einfluss des Kristallfeldes

Beim Einbau eines Lanthanidions in ein Kristallgitter wird die sphärische Symmetrie des freien Ions gestört. Aufgrund des Starkeffekts spalten die  $^{2S+1}L_J$ -Niveaus der  $4f$ -Zustände unter dem Einfluss des elektrischen Feldes auf, das von den umliegenden Ionen erzeugt wird. Dies wird als Kristallfeld- oder Ligandenfeldeffekt bezeichnet. Da die  $4f$ -Schale der Lanthanidionen durch die weiter außen liegenden  $5s$ - und  $6p$ -Elektronen gegenüber dem Kristallfeld weitgehend abgeschirmt wird, ist die Starkaufspaltung der Multipletts mit zirka  $100\text{ cm}^{-1}$  deutlich kleiner als die Elektron-Elektron- und die Spin-Bahn-Aufspaltung, die jeweils in der Größenordnung von einigen  $1000\text{ cm}^{-1}$  liegt. Mit der Aufspaltung der elektronischen Niveaus des freien Ions geht eine Aufhebung der  $M_J$ -Entartung einher. Gemäß des Kramers-Theorems erfolgt bei Ionen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen eine Aufspaltung in  $(2J + 1)/2$  je zweifach entartete Starkniveaus, während bei Ionen mit einer geraden Anzahl von Elektronen die Entartung vollständig aufgehoben wird und die Aufspaltung in  $2J + 1$  Starkniveaus erfolgt [Mes90].

Neben der Aufspaltung von elektronischen Niveaus hat ein Kristallfeld großen Einfluss auf die Übergänge zwischen zwei Zuständen. Strahlende Übergänge finden aufgrund elektrischer oder magnetischer Wechselwirkung statt. Dabei klassifiziert man die Übergänge nach der Ordnung des Operators, der den Übergang beschreibt, in Dipol-, Quadrupol- und Übergänge noch höherer Ordnung. In einem  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion in einem Kristall finden innerhalb der  $4f$ -Schale hauptsächlich elektrische Dipolübergänge statt. Da bei diesen Übergängen der Ausgangszustand die gleiche Parität wie der Endzustand hat, sind diese Übergänge im freien Ion aufgrund des Paritäts- oder Laporteverbots nicht erlaubt, das nur magnetische Dipolübergänge gestattet. Dass elektrische Dipolübergänge trotzdem stattfinden, liegt daran, dass unter dem Einfluss eines nicht inversionssymmetrischen Kristallfeldes eine Mischung zwischen den  $4f$ -Zuständen mit Zuständen entgegengesetzter Parität stattfindet, wodurch das Laporteverbot teilweise aufgehoben wird [Bün89, Vle37]. Für Ionen auf Gitterplätzen mit Inversionssymmetrie kann das Laporteverbot nur abgeschwächt werden, und elektrische Dipolübergänge können schwach erlaubt sein, wenn die Inversionssymmetrie durch Gitterverzerrungen aufgehoben wird.

Neben dem Laporteverbot gibt es weitere Auswahlregeln, über die sich entscheiden lässt, ob zwischen zwei Niveaus strahlende Übergänge stattfinden können. In Tabelle 3.1 sind einige Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge innerhalb der  $4f$ -Schale von Lanthanidionen zusammengefasst.

Regel	Zusatz
$\Delta l = \pm 1$	bezieht sich auf Kristallfeldbeimischung
$\Delta S = 0$	bei $LS$ -Kopplung
$\Delta L \leq 6$	falls $jj$ -Kopplung dominiert
$\Delta J \leq 6$	ohne $J = 0 \rightarrow J' = 0$ , $\Delta J = 2, 4, 6$ stark, falls $J$ oder $J' = 0$

Tabelle 3.1: Auswahlregeln für *erzwungene* elektrische Dipolübergänge von Lanthanidionen [Bün89]

Einige Übergänge reagieren im besonderem Maße auf das Ligandenfeld. Sie werden daher als *hypersensitiv* bezeichnet. Ihre Übergangsraten hängen stärker von Änderungen der Umgebung des Ions ab als bei gewöhnlichen  $4f$ - $4f$ -Übergängen [Bün89]. Im  $\text{Eu}^{3+}$  ist der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  hypersensitiv. Daher ist das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion im besonderen Maße als Sonde für Kristallfelduntersuchungen geeignet.

### 3.2.2 Gitterschwingungen

Die Energieniveaus von Seltene Erd-Ionen in einer kristallinen Matrix werden außer durch das elektrische Feld der sie umgebenden Liganden von der Vibrationsbewegung des Wirtsgitters beeinflusst. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen den elektronischen Zuständen des optisch aktiven Seltene Erd-Ions und den Eigenschwingungen des Gitters (Phononen) ist durch die Elektron-Phonon-Kopplung gegeben. Diese ist für die  $5d$ -Orbitale aufgrund der größeren radialen Ausdehnung erheblich stärker als für  $4f$ -Elektronen. Die intrakonfiguralen  $4f$ - $4f$ -Übergänge werden daher nur schwach von den Gitterschwingungen des Wirtsgitters beeinflusst, während die interkonfiguralen  $4f$ - $5d$ -Übergänge durch die Elektron-Phonon-Kopplung eine starke Verbreiterung erfahren.

Zur qualitativen Diskussion wird häufig das Konfigurationskoordinaten-Modell (SCCM = single configurational coordinate model) benutzt, in das folgende Annahmen eingehen:

- Die elektronischen Zustände des optisch aktiven Ions stellen sich adiabatisch auf die vergleichsweise langsamen Bewegungen der Gitterionen ein (Born-Oppenheimer-Näherung).
- Die Eigenschwingungen des Gitters können durch harmonische Oszillatorfunktionen dargestellt werden.
- Sämtliche Eigenschwingungen des Gitters können durch eine einzige normierte, symmetrierhaltende Schwingungsmode repräsentiert werden. Diese wird als *Atmungsmode* bezeichnet.

Durch diese Näherungen können die Energieeigenwerte des gekoppelten Elektron-Phonon-Systems durch

$$E^a(n) = E_0^a + \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega^{(a)} \quad (3.6)$$

beschrieben werden, wobei  $a$  das elektronische Niveau mit dem Energieeigenwert  $E_0^a$  bezeichnet, an den die Zustände eines harmonischen Oszillators  $|n\rangle$  mit der Eigenfrequenz  $\omega^{(a)}$  an koppeln.

Den mittleren Abstand zwischen dem Zentralion und den direkt benachbarten Liganden bezeichnet man als Konfigurationskoordinate  $Q$ . Je nach elektronischer Konfiguration  $a$  variiert die radiale Ausdehnung des Seltenen Erd-Ions. Infolgedessen stellen sich unterschiedliche Gleichgewichtskonfigurationskoordinaten  $Q_0^a$  ein. Die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung kann für jede Konfiguration unterschiedlich sein. Sie wird im Konfigurationskoordinaten-Diagramm mit der Öffnung der Konfigurationsparabel beschrieben – je größer die Parabelöffnung, desto geringer die Elektron-Phonon-Kopplung. In Abbildung 3.1

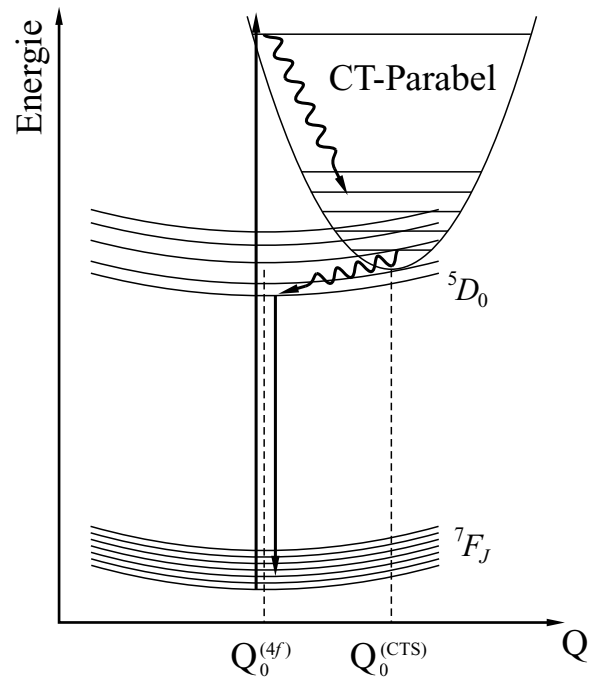


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus dem Konfigurationskoordinaten-Diagramm für  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ . Die flachen Parabeln stehen für  $\text{Eu}^{3+}$   $4f$ -Niveaus, die einzelne Parabel symbolisiert den O-Eu-Charge Transfer Zustand.

ist das Konfigurationskoordinaten-Diagramm für ein Seltene Erd-Ion dargestellt. Die flacheren Konfigurationsparabeln der  $4f$ -Zustände symbolisieren darin die schwache Elektron-Phonon-Kopplung aufgrund der Abschirmung der  $4f$ -Elektronen durch gefüllte  $5s$ - und  $5p$ -Schalen.

Strahlende Übergänge werden im Konfigurationskoordinaten-Diagramm als senkrechte Linien dargestellt. Dies ist Ausdruck des Franck-Condon-Prinzips [Con28], nach dem elektronische Übergänge auf Zeitskalen der Gittervibration effektiv instantan stattfinden. Dem Gitter bleibt somit keine Zeit für eine Reorganisation in eine neue Gleichgewichtsposition und die Konfigurationskoordinate bleibt unverändert.

Die Breite der Strahlungsbanden hängt von der Anzahl der thermischen angeregten Phononen und vom Unterschied der Gleichgewichtskoordinaten des Ausgangszustands  $Q_0^a$  zum Endzustands  $Q_0^b$  ab. Bei interkonfiguralen Übergängen ist  $Q_0^a \neq Q_0^b$ . Daher sind die Konfigurationsparabeln gegeneinander verschoben und die Übergänge finden bevorzugt in die Flanke der Parabel des Endzustands statt. Dies führt zu einer homogenen Verbreiterung des Übergangs, die um so ausgeprägter ist, je stärker die Parabeln gegeneinander verschoben sind und je mehr Phononen beteiligt sind. Vor der Emission von Strahlung relaxiert der angeregte Zustand zunächst. Dies führt zur energetischen Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum, dem sogenannten Stokes Shift.

Bei intrakonfiguralen Übergängen haben Ausgangs- und Endzustand dieselbe Gleichgewichtskoordinate  $Q_0^a = Q_0^b$ . In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen den *vibronischen* Zuständen  $|a, n=0\rangle$  und  $|b, m=0\rangle$  maximal. Dies führt zur starken Dominanz der mit diesen Übergängen verbundenen sogenannten *Null-Phonon-Linie*.

### 3.2.3 Charge Transfer-Übergänge

Charge Transfer- (CT)-Übergänge können formal als Elektronenübergänge zwischen einem Zustand der Liganden und einem am Zentralion (Metall) lokalisierten Zustand beschrieben werden. Je nach Richtung des Elektronenübergangs unterscheidet man Ligand-zu-Metall-CT-Übergänge (LMCT) und Metall-zu-Ligand-CT-Übergänge (MLCT) [Lev68]. In jedem Fall findet eine Verschiebung des Ladungsschwerpunkts zwischen Zentralion und den Liganden statt. Das damit verbundene hohe elektrische Dipolmoment ermöglicht eine effiziente Ankopplung elektromagnetischer Strahlung, weshalb mit CT-Übergängen im Allgemeinen eine starke Absorptionsbande verbunden ist.

Ein LMCT-Übergang führt zu einer Reduktion des Zentralions, ein MLCT-Übergang zu einer Oxidation. Die Energie eines CT-Übergangs hängt daher sowohl von der Elektronenaffinität des Akzeptors als auch vom Ionisierungspotenzial des Donators ab. Darüber hinaus spielt die zur Ladungverschiebung im Kristallfeld notwendige Energie eine wichtige Rolle. Eine sehr einfache Methode zur Abschätzung der energetischen Lage einer CT-Anregungsbande verwendet die sogenannte *optische Elektronegativität*  $\chi_{opt}$ , die grob den Elektronenaffinitäten der Pauling-Skala folgt [Jør70]:

$$E_{CT} = 30.000 \text{ cm}^{-1}(\chi_{opt}(L) - \chi_{opt}(M)) \quad (3.7)$$

Mit den Werten der optischen Elektronegativität von Sauerstoff  $\chi_{opt}(O) = 3,2$  und Europium  $\chi_{opt}(\text{Eu}) = 1,8$  [Hoe75] ergibt sich eine mittlere Energie der O-Eu-CT-Anregungsbande in oxidischen Kristallen von  $42.000 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Wellenlänge  $\lambda \approx 238 \text{ nm}$  entspricht.

### 3.3 Eu<sup>3+</sup>-Fluoreszenz in $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden spektroskopische Eigenschaften von  $\text{Eu}^{3+}:\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf den  $4f\text{-}4f$ -Übergängen im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich liegt. Ein qualitatives Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften des Volumenmaterials ist Voraussetzung zur Interpretation der Messungen an dünnen Schichten, die in den Abschnitten 8 bis 11 vorgestellt werden.

#### 3.3.1 Intrakonfigurale $4f\text{-}4f$ -Übergänge

Der Radius des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions in sechsfacher Koordinierung ist mit  $R(\text{Eu}_{(6)}^{3+}) = 0,95 \text{ \AA}$  nur wenig größer als der Radius des  $\text{Y}^{3+}$ -Ions mit  $R(\text{Y}_{(6)}^{3+}) = 0,90 \text{ \AA}$ . Daher werden Europiumionen in das  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallgitter vorwiegend in dreiwertiger Form auf dem  $\text{Y}^{3+}$ -Platz eingebaut. In der älteren Literatur wird von gleichen Einbauwahrscheinlichkeiten auf den  $\text{Y}^{3+}$ -Plätzen mit  $C_{3i}$ - und  $C_2$ -Symmetrie berichtet [Gri70, Heb70]. In neueren Arbeiten finden sich auch Angaben, dass der Einbau auf den  $C_{3i}$ -Plätzen dreimal wahrscheinlicher ist als auf  $C_2$ -Plätzen [Ant97, Con01]. Da in der  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Elementarzelle 8  $C_{3i}$ - und 24  $C_2$ -Plätze vorhanden sind, werden dann effektiv gleich viele Ionen auf beiden Symmetrieplätzen eingebaut.



Für diese Arbeit ist die Untersuchung der intrakonfiguralen  $4f$ - $4f$ -Übergänge des Europiumions von besonderer Bedeutung. Aufgrund der Inversionssymmetrie sind elektrische Dipolübergänge innerhalb der  $4f$ -Schale für  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen auf  $C_{3i}$ -Plätzen nicht erlaubt, vgl. Abschnitt 3.2.1. Da die erlaubten magnetischen Dipolübergänge um Größenordnungen schwächer sind und zudem ein Energietransfer zu  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen auf Plätzen mit  $C_2$ -Symmetrie stattfindet [Köb71], beschränkt sich die folgende Diskussion auf Europiumionen auf  $C_2$ -Plätzen.

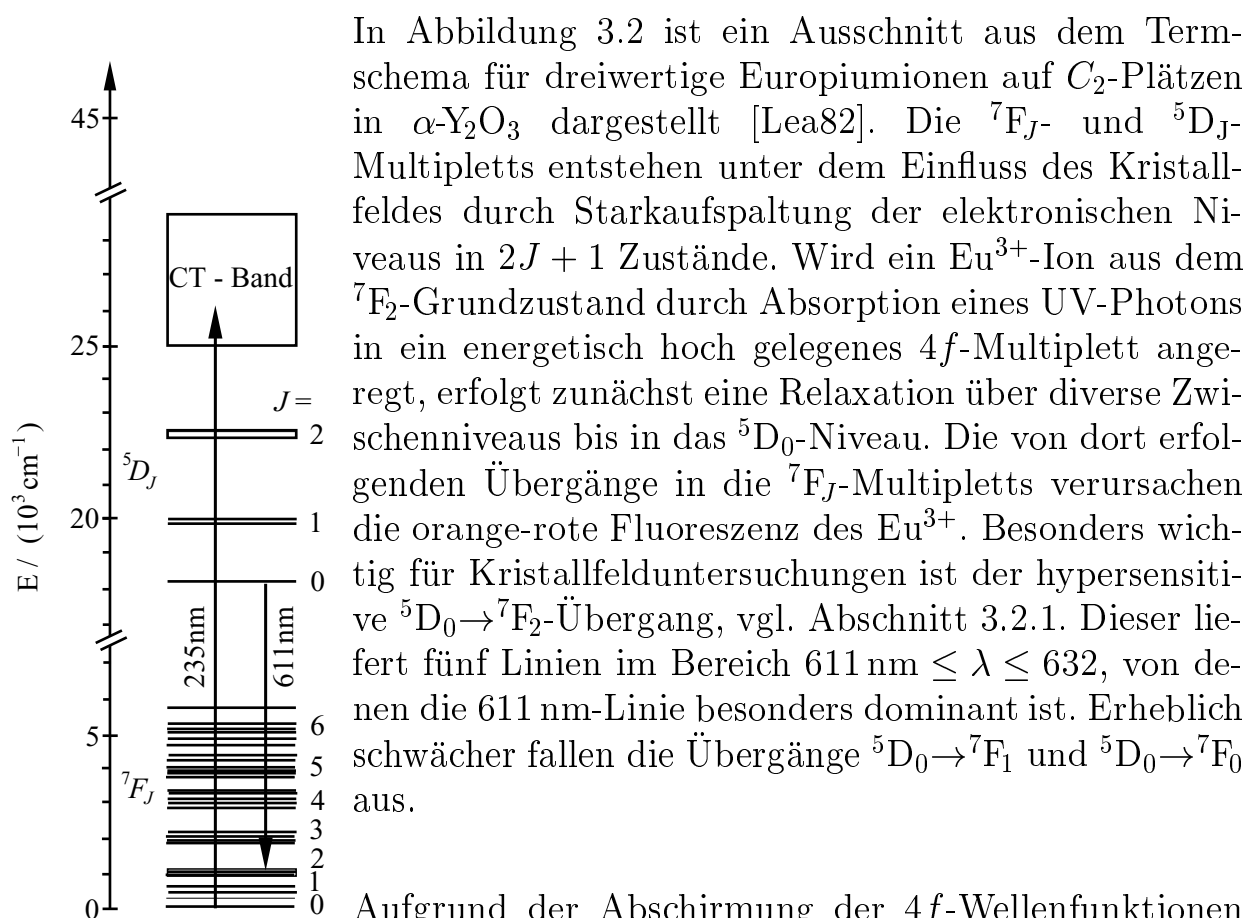


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus dem Termschema für  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen auf  $C_{3i}$ -Plätzen in  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$

In Abbildung 3.2 ist ein Ausschnitt aus dem Termschema für dreiwertige Europiumionen auf  $C_2$ -Plätzen in  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  dargestellt [Lea82]. Die  ${}^7F_J$ - und  ${}^5D_J$ -Multipletts entstehen unter dem Einfluss des Kristallfeldes durch Starkaufspaltung der elektronischen Niveaus in  $2J + 1$  Zustände. Wird ein  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion aus dem  ${}^7F_2$ -Grundzustand durch Absorption eines UV-Photons in ein energetisch hoch gelegenes  $4f$ -Multiplett angeregt, erfolgt zunächst eine Relaxation über diverse Zwischenniveaus bis in das  ${}^5D_0$ -Niveau. Die von dort erfolgenden Übergänge in die  ${}^7F_J$ -Multipletts verursachen die orange-rote Fluoreszenz des  $\text{Eu}^{3+}$ . Besonders wichtig für Kristallfelduntersuchungen ist der hypersensitive  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang, vgl. Abschnitt 3.2.1. Dieser liefert fünf Linien im Bereich  $611 \text{ nm} \leq \lambda \leq 632$ , von denen die 611 nm-Linie besonders dominant ist. Erheblich schwächer fallen die Übergänge  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  aus.

Aufgrund der Abschirmung der  $4f$ -Wellenfunktionen durch die weiter außen liegenden  $5s$  und  $5p$  Orbitale zeichnen sich sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsbanden durch sehr geringe Linienbreiten aus. Da alle Übergänge innerhalb der  $4f$ -Schale nur durch Kristallfeldbeimischungen elektrisch dipolerlaubt sind, ist die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz über direkte  $4f$ - $4f$ -Anregung relativ schwach im Verhältnis z.B. zur Anregung über den elektrisch dipolerlaubten O-Eu-Charge Transfer-Übergang, der im Folgenden diskutiert wird.

### 3.3.2 Der O-Eu-Charge Transfer-Übergang

In  $\text{Eu}:\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  wird im Bereich oberhalb der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Bandkante bei  $\lambda \approx 200$  nm bis hinauf zu  $\lambda \approx 275$  nm eine ausgeprägte Anregungsbande gemessen. Dabei handelt es sich um den O-Eu-Charge Transfer-Übergang. Bei Raumtemperatur liegt das beobachtete Maximum der Absorption bei  $\lambda_{max} \approx 235$  nm, was sehr gut zu dem nach Gleichung 3.7 abgeschätzten Wert  $\lambda_{\text{O-Eu}} = 238$  nm passt.

In Abbildung 3.1 ist die Lage des CT-Zustands und der  $\text{Eu}^{3+}$ - $4f$ -Zustände in  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  in einem Konfigurationskoordinaten-Diagramm schematisch dargestellt. Die CT-Parabel schneidet in der Nähe ihres Minimums die Energieparabeln der  ${}^5\text{D}_J$ -Zustände. Aufgrund der hohen Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen im Minimum der CT-Parabel erfolgt ein sehr effizienter Energieübertrag auf die  ${}^5\text{D}_J$ -Zustände. Innerhalb der  ${}^5\text{D}_J$ -Zustände erfolgt eine Relaxation in den  ${}^5\text{D}_0$ -Zustand, aus dem schließlich die für Europium charakteristische orange-rote Fluoreszenz der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge beobachtet werden kann. Emission aus dem angeregten CT-Zustand selbst kann nicht beobachtet werden, da das Minimum der CT-Parabel noch oberhalb der  ${}^5\text{D}_0$ -Parabel liegt.

Der O-Eu-Charge Transfer-Übergang ermöglicht eine besonders effiziente Anregung der  $4f$ - $4f$ -Fluoreszenz. Bei allen in den folgenden Kapiteln vorgestellten Fluoreszenzmessungen fand die Anregung daher über den CT-Übergang statt.

## Kapitel 4

# Dünne Schichten: Herstellungsverfahren und Eigenschaften

Dünne Schichten verhalten sich häufig anders als Volumenkristalle gleicher chemischer Zusammensetzung. Der Grund liegt in einer anderen inneren Struktur. Schichten können auf einem Substrat epitaktisch, polykristallin oder amorph aufwachsen. Dabei können homogene, aber auch säulenförmige oder poröse Strukturen entstehen. Da die Größe dieser Strukturen typischerweise im Bereich einiger zehn Nanometer liegt, streuen sie kein Licht [Flo04]. Dennoch können sie die optischen Eigenschaften einer Schicht maßgeblich beeinflussen. Auch die mechanischen Eigenschaften und die Langzeitstabilität dünner Schichten sind betroffen.

Neben dem Material und dem verwendeten Substrat hängen die Eigenschaften einer dünnen Schicht entscheidend vom verwendeten Depositionsverfahren ab. Von der Vielzahl der Techniken, die zur Herstellung dünner Schichten geeignet sind, werden in diesem Kapitel das Electron-Beam Evaporation- (EBV), das Ion Assisted Deposition- (IAD) und das Pulsed Laser Deposition- (PLD) Verfahren näher beschrieben. Bei ihnen handelt es sich um *Resublimationsverfahren*, das heißt, das Abscheiden der Schicht geschieht aus der Gasphase.

Bevor die Einzelheiten dieser Depositionstechniken im Abschnitt 4.6 beschrieben werden, wird zunächst ein Überblick über einige wichtige Einflussgrößen gegeben, die das Wachstum von Schichten bei allen Resublimationsverfahren bestimmen. Danach wird diskutiert, wie die innere Struktur dünner Schichten deren optischen Eigenschaften beeinflusst.

## 4.1 Modelle für das Wachstum kristalliner Schichten

Die Art und Weise, wie Schichten auf einem Substrat aufwachsen, ist von einer Vielzahl von Einflussgrößen abhängig. Von besonderer Bedeutung bei allen Resublimationsverfahren ist die kinetische Energie, mit der die Teilchen auf dem Substrat auftreffen, die Substrattemperatur und die Wechselwirkung der Teilchen mit dem Substrat im Verhältnis zu deren Wechselwirkung untereinander. Die folgende Diskussion kann nur einen qualitativen Überblick über das Zusammenspiel dieser Größen geben. Eine detailliertere Beschreibung findet sich z.B. in [Kai02].

**Kinetische Energie:** Erreichen die Teilchen das Substrat mit einer kinetischen Energie, die so groß ist, dass die Teilchen einige Nanometer in das Substrat bzw. die bereits gewachsene Schicht eindringen können, wird das Schichtwachstum zumeist von diesen Subplantationsprozessen dominiert. Auf diese Weise entstehen im Allgemeinen homogene, dichte und kristalline Schichten.

**Substrattemperatur:** Ist die kinetische Energie so niedrig, dass keine Subplantationsprozesse stattfinden, handelt es sich bei der Anlagerung der Teilchen auf der Oberfläche effektiv um einen Kondensationsprozess. Die Struktur der Schichten wird in diesem Falle entscheidend vom Verhältnis der Substrattemperatur  $T_S$  zum Schmelzpunkt des Schichtmaterials  $T_m$  beeinflusst. Für  $T_S/T_m < 0,3$  ist die Oberflächenbeweglichkeit der Atome so gering, dass sie auch niedrige Potenzialbarrieren, die ihre Bewegung einschränken, nicht überwinden können – sie verbleiben somit effektiv an den Plätzen, wo sie aufgetroffen sind. Typischerweise entstehen auf diese Weise poröse, feinkörnige Schichten. Bei Substrattemperaturen  $0,3 < T_S/T_m < 0,5$  ist die Beweglichkeit der Atome/Ionen entlang der Oberfläche groß genug, um sich zu kristallinen Domänen ordnen zu können. Infolgedessen entstehen zumeist säulenartige Strukturen. Schließlich kann mit der Entstehung größerer kristalliner Bereiche gerechnet werden, wenn die Substrattemperatur etwa  $0,5 T_m$  übersteigt. Die Beweglichkeit der Atome/Ionen ist dann groß genug, um Volumendiffusion zu ermöglichen.

**Substrat-Schicht-Wechselwirkung:** In Abhängigkeit von der Wechselwirkung der Schichtatome mit dem Substrat lassen sich charakteristische Wachstumsmodi beobachten. Man unterscheidet:

- **Insel- oder Volmer-Weber-Wachstum:** Die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander ist stärker als die Wechselwirkung mit dem Substrat. Dadurch wachsen zunächst bevorzugt separate Inseln. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen diese Bereiche zusammen, wobei häufig *Korngrenzen* verbleiben.
- **Frank-van der Merwe-Wachstum:** Das Gegenteil von Volmer-Weber-Wachstum. Durch starke Wechselwirkung mit dem Substrat wachsen bevorzugt geschlossene Schichten auf.
- **Stranski-Krastanov-Wachstum:** Eine Mischform aus Frank-van der Merwe- und Volmer-Weber-Wachstum. Nach dem Wachstum einiger geschlossener Lagen setzt Inselwachstum ein. Grund hierfür sind häufig vom Substrat induzierte Spannungen, die mit zunehmender Schichtdicke abgebaut werden.

## 4.2 Dichte und Brechungsindex dünner Schichten

Eine wichtige Größe zur Beurteilung der Qualität dünner, kristalliner Schichten im Hinblick auf optische Anwendungen ist deren Dichte. Diese wird zumeist über die Packungsdichte  $p$  beschrieben. Darunter versteht man das Verhältnis der festen Bereiche der Schicht zum Gesamtvolumen der Schicht einschließlich eingeschlossener Hohlräume (Poren). Abhängig vom Material und vom Herstellungsverfahren liegen Packungsdichten dünner Schichten typischerweise im Bereich  $0,75 < p < 1$  [Flo04].

Die Packungsdichte einer transparenten Schicht lässt sich zumeist nur indirekt bestimmen. Die eigentliche Messgröße ist der Brechungsindex  $n_f$  der Schicht. Daraus ergibt sich die Packungsdichte, wenn der Zusammenhang  $n_f = n_f(p)$  bekannt ist. Im Folgenden werden zunächst einige Modelle für den Zusammenhang von Brechungsindex und Packungsdichte diskutiert und dann Methoden vorgestellt, mit denen man den Brechungsindex einer dünnen Schicht messen kann.

## 4.3 Brechungsindexmodelle

Poröse Filme können als zweikomponentige Materialien betrachtet werden. Es existieren verschiedene Modelle, um den Brechungsindex  $n_f$  einer solchen

Schicht in Abhängigkeit vom Brechungsindex des Volumenmaterials  $n_b$ , dem Brechungsindex des Materials in den Poren  $n_i$  und der Packungsdichte  $p$  bestimmen zu können [Flo04]. Die einfachste Annahme ist ein lineares Gesetz:

$$n_f = p n_b + (1 - p) n_i \quad (4.1)$$

Deutlich komplexer ist das Maxwell-Garnett-Modell. Es basiert auf der Lorentz-Theorie und geht davon aus, dass die Schichten aus kleinen, dicht gepackten Sphären aufgebaut sind [Flo04]:

$$n_f^2 = \frac{(1 - p)(n_b^2 + 2)n_i^2 + p(n_i^2 + 2)n_b^2}{(1 - p)(n_b^2 + 2) + p(n_i^2 + 2)} \quad (4.2)$$

Das Bragg-Pippard-Modell ist eine Abwandlung des Maxwell-Garnett-Modells. Der Unterschied besteht darin, dass anstelle von Sphären ausgerichtete Ellipsoide betrachtet werden [Bra53]:

$$n_f^2 = \frac{(1 - p)n_i^4 + p n_i^2 n_b^2}{n_i^2 + (1 - p)(n_b^2 - n_i^2)B} \quad (4.3)$$

$B = a/b$  ist das Verhältnis der großen Halbachse  $a$  zur kleinen Halbachse  $b$  der Ellipsoide.

Es lassen sich keine exakten Kriterien angeben, wann welches Modell zu verwenden ist. In der Literatur [Pul84, Mac86] finden sich nur ein paar Faustregeln: Das lineare Modell scheint bei Materialien mit niedrigem Brechungsindex gute Resultate zu liefern. Das Bragg-Pippard-Modell soll bei niedrigen Packungsdichten  $p \approx 0,75$  besser geeignet sein als das Maxwell-Garnett-Modell. Die Form der Säulen ist allgemein weit weniger kritisch als die Packungsdichte.

## 4.4 Messung des Brechungsindexes dünner Schichten

Im Folgenden werden einige Verfahren zur Bestimmung des Brechungsindexes dünner Schichten  $n_f$  vorgestellt. Für Schichten mit Dicken  $d \gtrsim 1 \mu\text{m}$  gibt es einige Messverfahren, die mit zum Teil geringem Aufwand zuverlässige Ergebnisse liefern können. Zu diesen Verfahren zählt z.B. die Messung des Brewster-Winkels oder die *m-lines*-Technik [Flo04]. Auf diese Methoden wird im Folgenden nicht näher eingegangen, da die meisten Schichten, die

in dieser Arbeit untersucht werden, mit  $d < 50$  nm zu dünn sind, um mit diesen Verfahren untersucht werden zu können.

Die zuverlässigste Methode den Brechungsindex dünner Schichten zu bestimmen, beruht auf der Vermessung der spektralen Modulation der Transmission  $T = T_{(n_f, d, \lambda)}$  durch die Schicht.  $T$  enthält Minima, wenn die optische Dicke  $d' = d'(d, n_f)$  ein ungerades Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt. Ist die Dicke der Schicht durch eine unabhängige Messung bekannt, kann  $n_f$  aus der Lage der Minima bestimmt werden [Flo04].

Eine Schwierigkeit bei dieser Methode besteht in der genauen Bestimmung der Schichtdicke. Die meisten anderen optischen Verfahren können zur Messung von  $d$  nicht eingesetzt werden, da sie die Kenntnis von  $n_f$  voraussetzen. Stattdessen müssen taktile Messverfahren (Profilometer, AFM) eingesetzt werden. Diese können bei rauen Oberflächen eine andere effektive Schichtdicke ergeben als optische Methoden.

Die Notwendigkeit einer unabhängigen Messung der Schichtdicke kann umgangen werden, wenn die Möglichkeit besteht, die Lichttransmission durch die Schicht unmittelbar nach dem Herstellungsprozess und noch vor dem Belüften der Beschichtungskammer zu messen. Nach der Messung der Transmission  $T = T_{(n_f, d, \lambda)}$  wird die Anlage belüftet und Wasserdampf gelangt in die Beschichtungskammer. Dieser kondensiert auf der Probenoberfläche und dringt in die Poren der Schicht ein, siehe unten. Dadurch verschiebt sich der Brechungsindex  $n_f \rightarrow n_f'$ . Eine erneute Messung der Transmission liefert  $T' = T'_{(n_f', d, \lambda)}$ . Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich  $n_f$  und  $n_f'$  berechnen [Flo04]. Kennt man zudem den Sättigungsgrad der Schicht mit Wasser, kann man die Packungsdichte  $p$  der Schicht unmittelbar aus einem der oben beschriebenen Brechungsindexmodelle nach Gleichung 4.1 bis 4.3 ableiten.

Eine weitere Methode zur Messung des Brechungsindex dünner Schichten ist die Ellipsometrie. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um den Brechungsindex der hergestellten Schichten zu messen. Auf das Prinzip und die Durchführung ellipsometrischer Messungen wird in Abschnitt 5.1 detailliert eingegangen. An dieser Stelle sei nur genannt, dass es sich um ein optisches Verfahren handelt, mit dem der Brechungsindex und die Dicke dünner Schichten simultan gemessen werden können, was ein großer Vorteil gegenüber der oben diskutierten Methode ist.

## 4.5 Hygroskopisches Verhalten poröser Schichten

Moleküle eines Gases, das mit einem Festkörper in Kontakt steht, können an dessen Oberfläche durch Adsorption gebunden werden. Besonders wichtig ist Wasserdampf in der Luft [Flo04]. Dessen Ablagerung in molekularer Form kann durch das Langmuir-Modell beschrieben werden [Hod97]. Danach dienen spontan angelagerte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle als Adsorptionskeim für weitere Moleküle. Auf diese Weise können sukzessive mehrere Monolagen von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen abgelagert werden. Fast alle Oberflächen von Festkörpern sind daher mit einer sogenannten *Wasserhaut* überzogen, wenn sie nicht in einer wasserfreien Schutzatmosphäre oder im Vakuum gelagert werden.

Poröse Filme bieten eine besonders große effektive Oberfläche. Daher geschieht die Anlagerung von Wasser nicht nur sehr schnell, es wird auch wesentlich mehr Wasser gebunden als an einer glatten Oberfläche. Das Wasser verbleibt nicht nur auf der Oberfläche, es wird auch in das Volumen der Schichten hinein transportiert. Dies geschieht durch Kapillarkräfte. Aufgrund der geringen Durchmesser der Poren/Kapillaren in dünnen Schichten wirken die Kräfte so effektiv, dass eine vollständige Sättigung der Kapillaren mit Wasser schon bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von nur 40 % auftreten kann [Flo04].

Die Aufnahme von Wasser beeinflusst die Eigenschaften dünner Schichten auf unterschiedliche Weise, z.B. absorbiert Wasser sehr effektiv Strahlung im infraroten Spektralbereich. Dadurch wird die Zerstörschwelle optischer Beschichtungen maßgeblich herabgesetzt. Ein weiterer Effekt ist die Veränderung des effektiven Brechungsindex optischer Schichten. Wasser hat im sichtbaren Spektralbereich einen Brechungsindex  $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,33$ , der Vakuumwert ist  $n_0 = 1$ . Nimmt eine poröse Schicht nach der Herstellung Wasser auf, erhöht sich somit der effektive Brechungsindex, vgl. Abschnitt 4.3. Dieser Effekt muss bei der Produktion von optischen Schichtsystemen berücksichtigt werden, deren Eigenschaften empfindlich auf Brechungsindexänderungen reagieren. Das wichtigste Beispiel sind dielektrische Spiegel. Diese bestehen aus mehreren Schichten mit alternierend hohem und niedrigem Brechungsindex. Abhängig von der Anzahl der Schichten können in einem schmalen Spektralbereich Reflektivitäten von über 99,9 % erzielt werden. Dieser Bereich kann sich unmittelbar nach dem Öffnen der Beschichtungskammer, je nach Material, um bis zu 50 nm zu höheren Wellenlängen verschieben [Rit72].



## 4.6 Methoden zur Herstellung dünner Schichten

Die meisten Schichten, die Gegenstand der Untersuchungen in den Kapiteln 8 bis 11 sind, wurden mittels Electron-Beam Evaporation (EBV) hergestellt. Im folgenden Abschnitt wird ein allgemeiner Überblick über diese Schichtherstellungsmethode gegeben – die Durchführung von Beschichtungen wird detaillierter in Kapitel 7 beschrieben. Nach der EBV-Technik wird das Ion Assisted Deposition- (IAD) Verfahren vorgestellt, mit dem ebenfalls Schichten für diese Arbeit hergestellt wurden. Zum Schluss wird noch das Abscheiden dünner Schichten mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) beschrieben. Mit diesem Verfahren konnten bereits kristalline  $Y_2O_3$ -Schichten hoher optischer Qualität hergestellt werden [Bur03, Gho98].

### 4.6.1 Electron-Beam Evaporation (EBV)

Das EBV-Verfahren ist eine spezielle Variante thermischer Verdampfungsverfahren (TVD = thermal vapour deposition). Bei allen TVD-Verfahren wird das Ausgangsmaterial in einem Tiegel bis zum Siedepunkt erhitzt. Der entstehende Dampf kondensiert anschließend auf einem Substrat. Alle Prozesse finden in einer evakuierten Prozesskammer statt – beispielhaft ist in Abbildung 7.1 auf Seite 56 die EBV-Kammer gezeigt, in der die Schichten für diese Arbeit hergestellt wurden. Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die Charakteristika gegeben, die allen thermischen Aufdampfverfahren gemein sind. Die Unterschiede und Einsatzmöglichkeiten der einzelnen Verfahren werden anschließend beschrieben.

- Der Dampf besteht vorwiegend aus Atomen und Molekülen.
- Die Ablagerung der Schicht geschieht durch Kondensation. Die Teilchen treffen auf dem Substrat mit einer Energie von typischerweise einigen hundert meV auf.
- Die Oberflächenbeweglichkeit der Schichtbausteine und damit die Struktur der Schichten wird entscheidend von der Substrattemperatur beeinflusst.
- Typische Packungsdichten thermisch aufgedampfter Schichten liegen im Bereich  $0,75 \leq p \leq 1,0$ .

- Thermisch aufgedampfte Schichten zeigen häufig eine säulenartige innere Struktur, sind porös und hygroskopisch.
- Die Ausbreitung des Dampfes erfolgt stark isotrop. Dies ermöglicht, Substrate mit mehreren Zentimeter Kantenlänge gleichmäßig zu bedampfen. Durch den Einsatz eines rotierenden Substratträgers (*Drehkorb*) kann die Homogenität der Schichtdicke weiter verbessert werden und es können mehrere Substrate gleichzeitig bedampft werden.
- Thermische Verdampfungstechniken werden in der Regel nicht zum Abscheiden von Materialien eingesetzt, die aus mehreren Komponenten bestehen. Unterschiedliche Partial-Dampfdrücke als Funktion der Temperatur bewirken unterschiedliche Aufdampfraten der einzelnen Komponenten. Dies führt dazu, dass die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht von der des Ausgangsmaterials abweicht.

Man unterscheidet folgende Techniken:

**Thermisches Verdampfen:** Die Erhitzung des Tiegels geschieht durch Widerstandsheizung. Die maximal erreichbare Temperatur ist im Idealfall durch den Schmelzpunkt des verwendeten Tiegelmaterials begrenzt. Da zu- meist schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen Reaktionen zwischen der Schmelze und dem Tiegelmaterial auftreten, kann dieses Verfahren nur für Materialien mit moderatem Siedepunkt, wie Fluoride, Sulfide und Selenide verwendet werden [Rit72].

**Reaktives Verdampfen:** Das Verdampfen des Materials geschieht wie beim thermischen Verdampfen. Statt im Vakuum findet der gesamte Prozess in einer verdünnten Sauerstoffatmosphäre statt. Zusätzlich wird das Substrat beheizt. Auf diese Weise können oxidische Schichten hergestellt werden, da im Tiegel metallische Ausgangsmaterialien verdampft werden können, deren Siedepunkt deutlich unter dem der entsprechenden Oxide liegt. Die Oxidation geschieht anschließend durch Reaktion mit dem Sauerstoff in der Prozesskammer. Das Heizen des Substrats dient dazu, die Reaktivität der Materialien zu erhöhen und somit eine vollständige Oxidation zu gewährleisten. Typische Substrattemperaturen liegen bei 300 °C.

**EBV:** Die Elektronenstrahlverdampfung entspricht weitgehend dem reaktiven Verdampfen. Statt eines Widerstandsheizers wird ein fokussierter Elektronenstrahl verwendet, um das Material im Tiegel zu erhitzen. Die Elektronen haben Energien von bis zu einigen 10 keV, so dass das Ausgangsmaterial lokal sehr stark erhitzt, aufgeschmolzen und schließlich verdampft wird.

Da die Energiezufuhr mithin von oben stattfindet, können die Tiegelwände gekühlt werden. Dies führt zu geringen Verunreinigungen mit Tiegelmaterial und es können Materialien mit Siedepunkten von über 4000 °C verdampft werden, ohne dass der Tiegel schmilzt. Weitere Vorteile gegenüber den anderen thermischen Aufdampfverfahren sind die höhere Flexibilität und die bessere Steuerbarkeit der Energiezufuhr über den Elektronenstrahl [Gra88]. Aus diesen Gründen wird das EBV-Verfahren derzeit bevorzugt zur kommerziellen Herstellung von Beschichtungen für optische Anwendungen eingesetzt. Der erheblich höhere technische Aufwand gegenüber den anderen TVD-Techniken wird in Kauf genommen.

### 4.6.2 Ion Assisted Deposition (IAD)

Beim Ion Assisted Deposition-Verfahren handelt es sich um eine thermische Verdampfungstechnik. Der Nutzen dieser Methode für die Herstellung optischer Schichten wurde erstmals im Jahre 1983 demonstriert [Mar83]. Die Technik besteht im Wesentlichen aus einer Erweiterung einer herkömmlichen EBV-Anlage um eine *Ionenkanone*, aus der die Schicht während der Bedampfung mit neutralisierten Ionen beschossen wird.

Die Ionen können mit den kondensierten Schichtbausteinen elastisch oder inelastisch wechselwirken. Wenn die Kollision rein elastisch ist, werden die Ionen einfach reflektiert und es findet lediglich ein Impulsübertrag statt. Sind die Wechselwirkungen hingegen teilweise inelastisch, wird Energie auf die Schichtbausteine übertragen. Diese Energie kann die Oberflächenbeweglichkeit der Atome/Moleküle deutlich erhöhen. Bei hohen Ionenenergien besteht die Gefahr, dass Schichtbausteine aus der bereits gewachsenen Schicht herausgeschlagen werden.

Die Ionenunterstützung beinhaltet gegenüber dem herkömmlichen EBV-Verfahren drei zusätzliche Parameter [Flo04]:

- Art der Ionen: Zumeist Sauerstoff oder Argon
- kinetische Energie der Ionen: Stark materialabhängig, einige 10 eV bis mehrere 100 eV
- Ionen-Stromdichte: Typisch  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Das IAD-Verfahren ist gegenüber herkömmlichen thermischen Aufdampftechniken wesentlich flexibler einsetzbar. Beispielsweise können thermisch

instabile Materialien beschichtet werden. Da der Ionenstrahl Energie in der wachsenden Schicht deponiert, muss das Substrat weniger oder gar nicht geheizt werden, um die gleiche Oberflächenbeweglichkeit der Schichtbausteine zu erreichen wie ohne Ionenunterstützung. Zudem zeichnen sich Schichten, die mittels IAD hergestellt werden, gegenüber EBV-Schichten aus durch [Flo04, Bov95]:

- hohe Packungsdichte
- kein Säulenwachstum
- verminderte Wasseraufnahme
- stabile optische Eigenschaften

### 4.6.3 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Das Verfahren der Pulsed Laser Deposition etablierte sich Anfang der 1990er Jahre zur Herstellung dünner Schichten sogenannter YBCO-Hochtemperatursupraleiter. Die Technik wird seitdem zunehmend auch zur Abscheidung optischer Schichten eingesetzt. In Abbildung 4.1 ist eine PLD-Anlage schematisch dargestellt. Detaillierte Beschreibungen der Technik befinden sich in [Bäu00, Chr94, Sae93].

Das PLD-Verfahren unterscheidet sich von den oben diskutierten thermischen Aufdampftechniken in erster Linie dadurch, wie die Bindungen im Ausgangsmaterial aufgebrochen werden. Statt das Material großvolumig bis über den Siedepunkt zu erhitzen, wird es mit kurzen, energiereichen Laserpulsen beschossen. Jeder einzelne Laserpuls deponiert oberflächennah so viel Energie, dass Material lokal verdampft, ionisiert und stark beschleunigt wird. So entsteht eine stark gerichtete *Plasmakeule*, aus der heraus die Schichtabscheidung stattfindet.

Der Laser-Ablationsprozess findet fern vom thermodynamischen Gleichgewicht statt. Bei geeigneten Prozessparametern ermöglicht dies sowohl die Synthese metastabiler kristalliner Phasen als auch den präzisen Übertrag komplexer Stöchiometrien vom Ausgangsmaterial auf das Substrat.

Aufgrund der stark gerichteten Plasmakeule ist die PLD-Technik – ohne spezielle Modifikationen – nicht für großflächige Beschichtungen geeignet. Homogene Schichtdicken lassen sich zumeist nur auf Substraten mit einer Fläche  $A \leq 1 \text{ cm}^2$  erreichen. Dies hat andererseits den Vorteil, dass nur

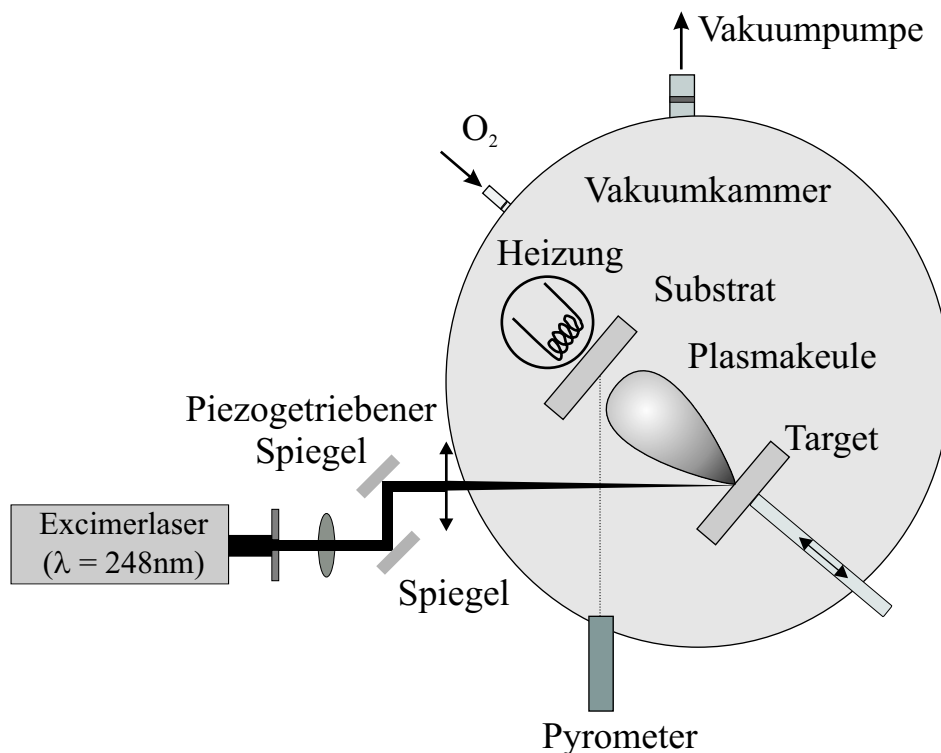


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer PLD-Anlage

eine geringe Fläche geheizt werden muss. Daher bieten PLD-Anlagen zu-  
meist wesentlich höhere maximale Substrattemperaturen ( $T_S^{max} \approx 1000^\circ\text{C}$ )  
als EBV-Anlagen ( $T_S^{max} \approx 400^\circ\text{C}$ ).

PLD-Schichten zeichnen sich durch hohe Packungsdichten und geringe  
Oberflächenrauigkeiten aus. Grund hierfür ist vor allem die hohe kinetische  
Energie, mit der die Ionen auf dem Substrat aufschlagen. Je nach Prozesspa-  
rametern können die Teilchenenergien 100 eV überschreiten. Dadurch wer-  
den Subplantationsprozesse möglich, die das Schichtwachstum entscheidend  
beeinflussen.

Durch die Verwendung gepulster Laserstrahlung ist eine sehr genaue  
Kontrolle der Schichtdicke möglich. Jeder Puls deponiert eine gewisse Menge  
Material auf dem Substrat. Nach Kalibrierung der Depositionsrate, die in  
der Größenordnung eines Zehntel Å/Puls liegt, wird die Schichtdicke durch  
Vorgabe der Anzahl der Ablationspulse festgelegt.

Insgesamt zeichnet sich das PLD-Verfahren durch hohe Flexibilität aus,  
da prinzipiell von allen Materialien ablatiert werden kann, und die einzel-  
nen Prozessparameter weitgehend unabhängig voneinander variiert werden  
können.



# Kapitel 5

## Methoden zur Charakterisierung kristalliner, optisch aktiver Schichten

Die Charakterisierung von dünnen, kristallinen Schichten im Hinblick auf ihre strukturellen und optischen Eigenschaften verlangt den Einsatz einer Vielzahl von Messverfahren.

Um in den folgenden Kapiteln die durchgeführten Messungen kompakt darstellen zu können und die Diskussion der Messergebnisse nicht durch Erklärungen der Messmethoden sowie deren Einfluss auf die Ergebnisse unterbrechen zu müssen, sind in diesem Kapitel alle Messverfahren beschrieben, die in dieser Arbeit Verwendung fanden. Es werden die grundlegenden Prinzipien beschrieben und es wird diskutiert, welche Ergebnisse von den einzelnen Messverfahren erwartet werden dürfen. Des Weiteren wird beschrieben, welche Messung mit welcher Methode konkret durchgeführt wurde und welche Parameter die Messungen bestimmen bzw. beschreiben.

### 5.1 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wird im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um den Brechungsindex und die Dicke der hergestellten Schichten zu bestimmen. Bei der Ellipsometrie wird eine Probe mit Licht bekannter Wellenlänge und Polarisation beleuchtet und das reflektierte Licht analysiert. Dabei wird ausgenutzt, dass

die Reflektivitäten an einer Grenzschicht für  $s$ - und  $p$ -polarisiertes Licht für gewöhnlich verschieden sind. Für diese Arbeit wird linear polarisiertes Licht eines Helium-Neon-Lasers auf eine  $Y_2O_3$ -Schicht auf einem  $Al_2O_3$ -Substrat eingestrahlt. Das reflektierte Licht ist dann elliptisch polarisiert. Die Änderung der Polarisation wird über die ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  beschrieben.  $\Delta$  gibt die Phasenlage des  $s$ -polarisierten Licht gegenüber dem  $p$ -polarisierten Licht an, während  $\Psi$  das Amplitudenverhältnis der beiden Anteile des Lichts nach der Reflexion beschreibt. Eine genauere Beschreibung des Prinzips, das der Ellipsometrie zugrunde liegt, findet sich z.B. in [Bas95, Rös90].

Für diese Arbeit wurde ein Ellipsometer vom Typ *EL X-02C* der Firma *DRE* verwendet. Die eigentliche Messung findet nach dem oben beschriebenen Prinzip statt. Darüber hinaus bietet die Software eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Analyse der Messungen. Verwendet wurde das *Simulations-Packet*. Darin wird ein Modell, hier Luft- $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ , mit den dazugehörigen Brechungsindizes vorgegeben. Das Programm berechnet daraus eine Kurve  $f$  durch den  $\Delta$ - $\Psi$ -Parameterraum, die von der Schichtdicke  $d$  abhängig ist:  $f = f(d)$ . Liegt der Messwert  $(\Delta, \Psi)_{Mess}$  auf der Kurve  $f(d)$ , hat man somit  $d$  bestimmt.

Bei den  $Y_2O_3$ -Schichten ist der Brechungsindex a priori nicht bekannt, da dieser stark von der Dichte der jeweiligen Schicht abhängig ist, vgl. Abschnitt 4.2. In diesem Fall lässt man den Realteil des Brechungsindex des  $Y_2O_3$ -Films  $n_f$  unbestimmt. Das Programm variiert dann  $d$  und  $n_f$  so lange, bis die Kurve  $f$  auf dem Messwert liegt. Somit sind  $d$  und  $n_f$  bestimmt.

Leider ist dieses Verfahren nicht eindeutig, so dass man Vorgaben bezüglich der möglichen Wertebereiche von  $d$  und  $n_f$  machen muss. Des Weiteren findet sich zumeist keine Kurve, die exakt auf  $(\Delta, \Psi)_{Mess}$  liegt. Der Abstand des Messpunktes von der Kurve mit den optimalen Modellparametern wird als *deviation*  $\delta$  bezeichnet,  $[\delta] = \text{Grad}$ . Findet sich keine Kurve mit akzeptablem Wert von  $\delta$ , müssen entweder weitere Parameter des vorgegebenen Modells variiert werden oder das Modell selbst beschreibt das Schichtsystem nicht hinlänglich genau.

Eine mögliche Ursache hierfür sind raue Oberflächen. Die Genauigkeit der Messungen an dünnen Schichten ist daher zumeist niedriger als an dicken Schichten, da dort die raue Oberfläche relativ zur Dicke der gesamten Schicht eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine weitere Fehlerquelle sind Reflexionen von der Unterseite beidseitig polierter Proben. Um diese zu verhindern, muss die Rückseite einer Probe



zumindest maschinell aufgeraut werden, oder, besser noch, über ein sogenanntes *index matching*-Gel, das exakt den Brechungsindex des Substrats hat, mit einer absorbierenden Unterlage in Kontakt gebracht werden.

Gelingt die Unterdrückung von Reflexionen von der Probenrückseite nicht vollständig, gelangt von dort, gewissermaßen zusätzlich zum eigentlichen Messsignal, Licht auf die Detektor-Einheit. Dies hat bei der Messung den gleichen Effekt, als wenn auf Grund von Absorption in der Schicht weniger Licht aus der Schicht zum Detektor gelangt.

Nach Aussage von Dr. Riss von der Herstellerfirma des Ellipsometers kann man diesem Effekt durch Einführung eines komplexen Brechungsindex für die Schicht  $n_f' = n_f - i\gamma$  im Simulations-Modell Rechnung tragen.  $\gamma$  wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet [Ber66] und beschreibt gewöhnlich sowohl Streuverluste als auch Absorption in einem Medium. Da hier aber auch Reflexe von der Rückseite eingehen, kann über  $\gamma$  nicht auf Eigenschaften der Schicht geschlossen werden. Nichts desto weniger können mit dieser Vorgehensweise noch die Dicke und der Brechungsindex der Schicht bestimmt werden.

## 5.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung der Struktur der hergestellten Schichten wurde ein Pulverdiffraktometer und ein speziell für Oberflächenröntgendiffraktometrie ausgelegtes Diffraktometer des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) verwendet. Bei beiden Verfahren wird die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallgittern genutzt, um Aussagen über die Gitterstruktur ableiten zu können. Die Streuung der Strahlung wird durch die Braggsche Streubedingung beschrieben:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (5.1)$$

Darin bezeichnet  $d_{hkl}$  den Abstand zweier Netzebenen mit den Millerschen Indizes  $hkl$ . Der Winkel  $\theta$  liegt zwischen dem einfallenden, bzw. dem gestreuten Strahl und den  $hkl$ -Netzebenen.  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $n$  die Ordnung der Beugung.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Streuexperimenten handelt es sich um sogenannte  $\theta$ - $2\theta$ -Scans. Bei diesen Messungen wird der Detektor stets um den doppelten Winkel verfahren, um den die Probe gedreht und der mit  $\omega$  bezeichnet wird. Dadurch können nur solche Netzebenen

die Braggsche Streubedingung (Gleichung 5.1) erfüllen, die einerseits senkrecht auf der durch den einfallenden und den gestreuten Strahl aufgespannten Ebene stehen und für die andererseits  $\omega = \theta$  gilt. Die Ebenen müssen somit für  $\omega = 0$  parallel zum einfallenden Strahl stehen (siehe Abbildung 5.1).

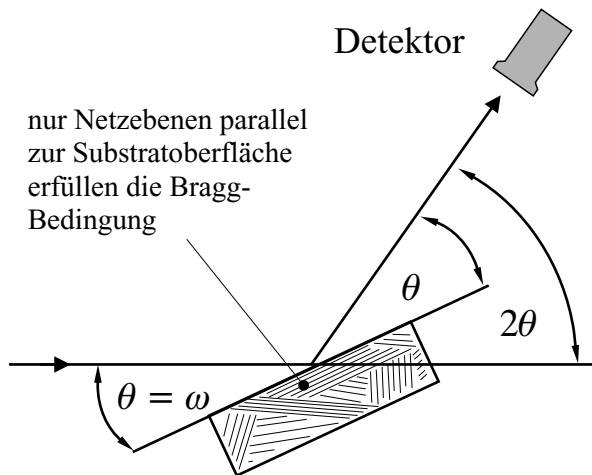


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktometrie: Bezeichnung der Winkel bei  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen

Die Auswertung von Streumessungen liefert eine Vielzahl von Eigenschaften der untersuchten Kristallstrukturen. Zunächst kann aus dem Auftreten diskreter Beugungsmaxima (Peaks) auf das Vorhandensein kristalliner Strukturen geschlossen werden. Die Lage der Peaks liefert über die Bragg-Beziehung (Gleichung 5.1) unmittelbar die dazugehörigen Netzebenenabstände. Des Weiteren lassen sich Proben bekannter chemischer Zusammensetzung leicht auf Phasenreinheit überprüfen. Kennt man Kristallsystem und Netzebenenabstände, lassen sich leicht die Gitterkonstanten berechnen. Für kubische Systeme wie  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  gilt [Kit86]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.2)$$

Neben der Lage der Beugungsmaxima enthält auch deren Breite wichtige Informationen über das Kristallsystem. Die Scherrer-Formel

$$b_L = \frac{K \lambda}{L \cos(\theta)} \quad (5.3)$$

stellt einen Zusammenhang zwischen der effektiven mittleren Länge  $L$  der kohärent streuenden Domänen einer Probe – im Folgenden auch als Kristallite bezeichnet – und der daraus resultierenden vollen Halbwertsbreite  $b_L$  der Reflexe her [Cul78].  $K \approx 0,9 \dots 1$  ist eine Konstante, die von der Form der Kristallite abhängt, und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Neben der endlichen Länge der kohärent streuenden Domänen tragen noch weitere Faktoren, wie z.B. Spannungen in den Kristallen, zur Breite der Peaks bei. Unter Vernachlässigung dieser Faktoren kann man in Gleichung

5.3  $b_L$  durch die Gesamtbreite der Peaks  $b_g$  ersetzen und erhält damit eine Abschätzung für die Untergrenze der Kristallitgröße:

$$L = \frac{K \lambda}{b_g \cos(\theta)} \quad (5.4)$$

Auch das Messverfahren bzw. die verwendete Messapparatur liefert einen Beitrag zur gemessenen Breite der Peaks. Wichtige Einflussfaktoren sind z.B. nicht ideal monochromatische Strahlung und die Divergenz der Strahlung. Die gemessene Peakbreite  $b_m$  ist somit eine Funktion der Gesamtbreite  $b_g$  aufgrund der physikalischen Gegebenheiten der vermessenen Probe und der Breite  $b_A$ , die allein durch die Messapparatur verursacht wird. Der einfachste Ansatz für  $b_g$  ist somit [Cul78]:

$$b_g = b_m - b_A \quad (5.5)$$

Unter der Annahme, dass sowohl die tatsächliche Peakform als auch die durch die Apparatur verursachte Peakform durch Gaußsche Glockenkurven genähert werden können, liefert das Faltungstheorem [Bro95]:

$$b_g = \sqrt{b_m^2 - b_A^2} \quad (5.6)$$

Beide Ansätze stellen nur grobe Näherungen dar. Zusammen mit Gleichung 5.4 lassen sich darüber aber zumindest Abschätzungen über die Größe der Kristallite in einer Probe treffen.

Für Strahlung der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$  und  $K = 1$  vereinfacht sich Gleichung 5.3 zu:

$$\frac{L}{\text{nm}} = \frac{8,827}{\frac{b_g}{\text{Grad}} \cos(\theta)} \quad (5.7)$$

### 5.2.1 Pulverdiffraktometrie

Bei diesem Messverfahren werden die Proben mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet und sogenannte symmetrische Scans durchgeführt. Symmetrisch deshalb, da hier die Probenoberfläche so ausgerichtet ist, dass die Winkel  $\omega_e$  und  $\omega_s$ , die die Lage des einfallenden bzw. gestreuten Strahls relativ zur Probenoberfläche beschreiben, gleich groß sind. Damit können bei diesen Messungen nur Netzebenen zur Streuung beitragen, die parallel zur Probenoberfläche liegen, siehe Abbildung 5.1. Die Auswertung der

Braggschen Gleichung 5.1 zusammen mit Gleichung 5.2 liefert somit nur die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche.

Dieses Messverfahren eignet sich besonders gut zur Charakterisierung pulverförmiger Proben, kann aber auch auf dünne Schichten angewandt werden, wobei zwei Einschränkungen gemacht werden müssen:

- Die Schichten dürfen nicht zu dünn sein, da die Anzahl der beugenden Netzebenen dann zu gering wird und somit die Intensität der gestreuten Strahlung unter die Nachweisgrenze sinken kann.
- Bei Schichten, bei denen eine Wachstumsrichtung der Kristallite vorherrschend ist, insbesondere bei einkristallinen Proben, kann es vorkommen, dass keine Netzebenen parallel zur Probenoberfläche vorhanden sind. Solche Proben liefern dann trotz guter Kristallqualität kein detektierbares Signal und können im Extremfall sogar für amorph gehalten werden.

### Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden an der Technischen Universität Hamburg Harburg durchgeführt. Es wurde ein Pulverdiffraktometer mit Parallelstrahl-optik vom Typ *D8 ADVANCE* der Firma *Bruker axs* verwendet. Das Gerät ist mit einem Probenwechsler ausgestattet, der es ermöglicht, bis zu neun Proben vollautomatisiert nacheinander zu vermessen. Als Quelle der Röntgenstrahlung dient eine Kupfer-Kathode, die monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$  liefert. Hinter der Kathode befindet sich ein *Göbelspiegel*, der ein paralleles Strahlenbündel erzeugt. Die Proben befinden sich auf Plexiglas-Probenhaltern, auf denen sie mit Knetmasse befestigt sind. Vor dem Detektor ist ein *Soller-Block* angebracht. Dabei handelt es sich um einen Block aus parallelen Metallplatten. Diese lassen nur Strahlung mit einem Divergenzwinkel kleiner einem durch die Geometrie der Platten vorgegebenen Toleranzwinkel passieren. Dadurch wird Fluoreszenz, die durch die Röntgenstrahlung angeregt wird, effektiv unterdrückt, ohne dass Fluoreszenzfilter eingesetzt werden müssen.

Die Beschleunigungsspannung betrug bei allen Messungen 40 keV und der Anodenstrom 40 mA. Alle  $0,02^\circ$  wurde ein Messwert aufgenommen.

### 5.2.2 Oberflächenröntgendiffraktometrie

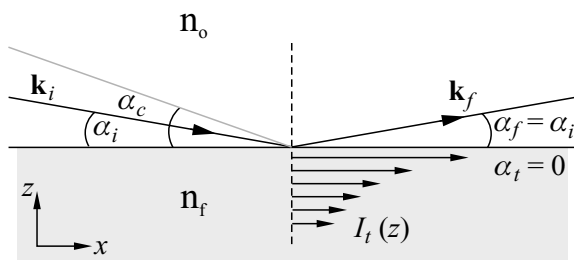


Abbildung 5.2: Reflexion und Beugung von Röntgenstrahlung an einem Vakuum-Materie Übergang, dargestellt für  $\alpha_i < \alpha_c \lesssim 0,3^\circ$ .

Mit Hilfe der Oberflächenröntgendiffraktometrie (SXR) können wesentlich dünnere Schichten untersucht werden, als mittels Pulverdiffraktometrie. Der entscheidende Grund hierfür ist, dass die Proben bei der Oberflächenröntgendiffraktometrie unter einem sehr kleinen Einfallswinkel  $\alpha_i$  von typischerweise nur einigen Zehntel-Grad beleuchtet werden (siehe Abb. 5.2). Dadurch sind es die Netzebenen, die in der Oberflächebene hintereinander liegen, die zur Streuung beitragen.

Da die Anzahl solcher Ebenen im Wesentlichen von der effektiven Länge der bestrahlten Oberfläche abhängig ist, spielt die Schichtdicke bezüglich der Nachweisgrenze – im Gegensatz zur Pulverdiffraktometrie – nur eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus kann die Eindringtiefe der Strahlung eingestellt und somit können Aussagen über den vertikalen Aufbau der Proben getroffen werden.

Für Röntgenstrahlung ist der Realteil des Brechungsindex von Materie  $\leq 1$ . Beim Übergang von Röntgenstrahlung aus einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_0$ , der effektiv als 1 angenommen werden kann (Luft), existiert aufgrund des Brechungsgesetzes

$$n_f \sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_t\right) = n_0 \sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_i\right) \quad (5.8)$$

ein Winkel  $\alpha_i = \alpha_c$ , für den der Winkel des transmittierten Strahls Null ist ( $\alpha_t = 0$ ).  $\alpha_c$  wird kritischer Winkel der Totalreflexion genannt und ist für gegebene Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  nur von der Elektronendichte  $\rho_e$  abhängig [Kum89]:

$$\alpha_c = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} \quad (r_e = \text{kl. Elektronenradius}) \quad (5.9)$$

Für Einfallswinkel  $\alpha_i \leq \alpha_c$  wird die Welle vollständig reflektiert und kann nur in einen oberflächennahen Bereich des Kristalls eindringen, in dem sie sich parallel zur Oberfläche ausbreitet. Die Amplitude dieser Welle nimmt mit zunehmender Tiefe exponentiell ab. Die Eindringtiefe wird über den Kehrwert der exponentiellen Abklingkonstante  $l_i$  beschrieben [Kum89]:

$$l_i = \frac{\lambda}{\sqrt{2}\pi} (\sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 + 4\beta^2} - \alpha_i^2 + \alpha_c^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

Darin ist  $\beta$  der Imaginärteil des Brechungsindex. Die Eindringtiefe und damit die Tiefensensitivität der SXRD-Methode kann somit, bei gegebener Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$ , über eine Variation des Einfallswinkels gesteuert werden. In Abbildung 5.3 ist die Eindringtiefe für Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dargestellt.

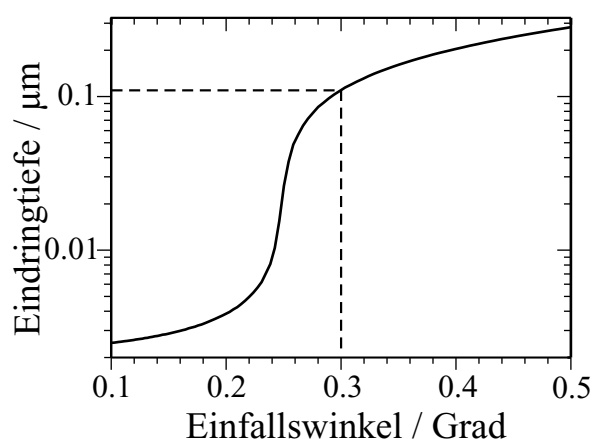


Abbildung 5.3: Eindringtiefe von Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$

### Durchführung der SXRD-Messungen

Alle SXRD-Messungen fanden am Messplatz BW2 im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY) statt. In Abbildung 5.4 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein Diffraktometer, das speziell für SXRD-Messungen konzipiert wurde. Zur Variation des Einfallswinkels bezüglich der Probenoberfläche kann das gesamte Instrument vertikal um  $\pm 19^\circ$  gedreht werden. Unterschiedliche Röntgen-Detektoren können am Ende eines Auslegerarms montiert werden. Der Arm kann so geschwenkt werden, dass gestreute Strahlung im Bereich  $-15^\circ \dots + 90^\circ$  bezüglich der Probenoberfläche detektiert werden kann. Die Strahlgeometrie des einfallenden und des gestreuten Strahls kann jeweils durch Schlitzblenden definiert werden. Der Goniometerkopf umfasst einen Dreh- und einen Verschiebetisch sowie ein Zwei-Winkel-Goniometer. Detailliertere Beschreibungen des Aufbaus finden sich z.B. in [Sch98, Dru98].

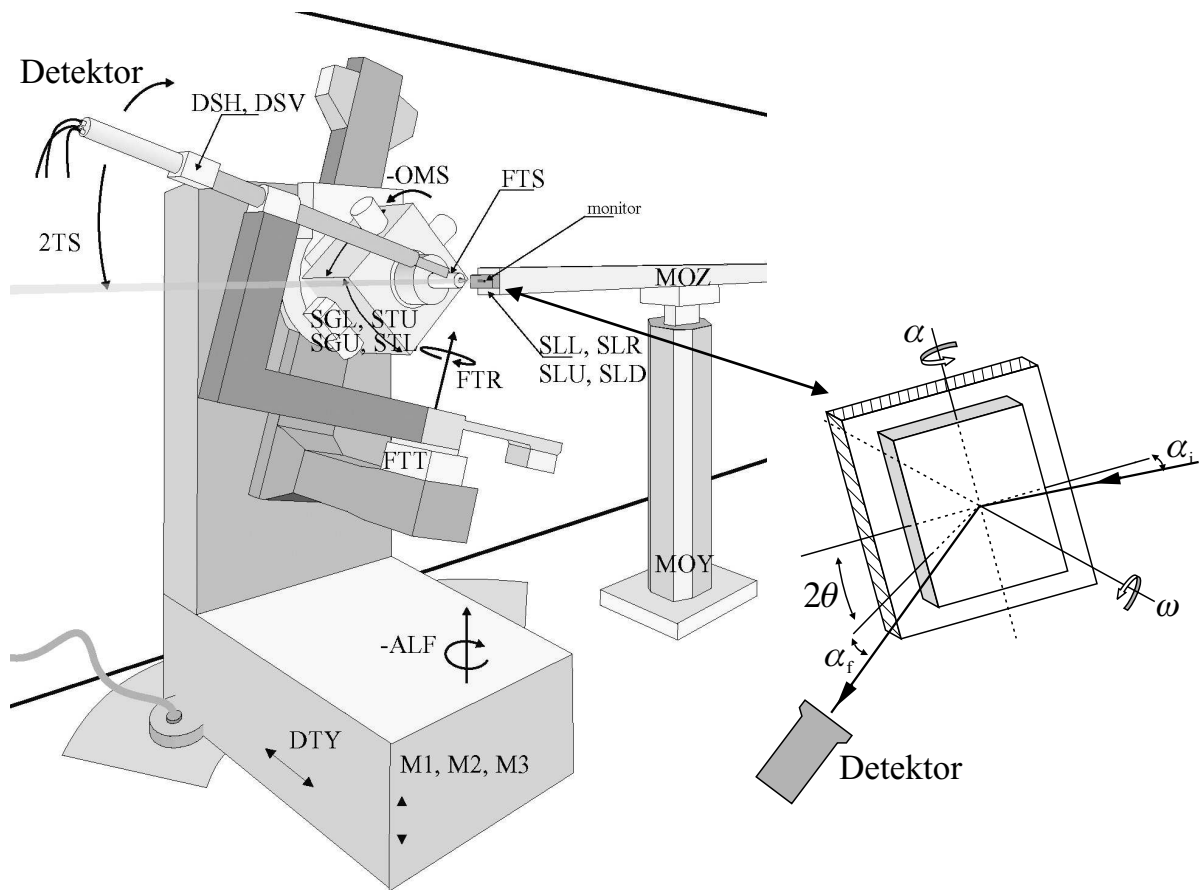


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Diffraktometers am Messplatz BW2 des HASYLAB. Die Probe befindet sich an der Spitze des FTS-Pfeils. 2TS ist der Detektorwinkel  $2\theta$  und der Winkel OMS =  $\omega$  beschreibt die Rotation der Probe um die Flächennormale.

Die Messungen für diese Arbeit wurden in mehreren Messzeiten mit Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge  $1,239 \text{ \AA} < \lambda_m < 1,295$  durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit untereinander und mit den XRD-Messungen wurden alle Messungen über die Bragg-Beziehung (Gleichung 5.1) auf die Wellenlänge der Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung  $\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$  normiert,

$$\sin(\theta_{\text{Cu-K}_{\alpha 1}}) = \frac{\lambda_{\text{K}_{\alpha 1}}}{\lambda_m} \sin(\theta_m) \quad (5.11)$$

wobei  $\theta_{\text{Cu-K}_{\alpha 1}}$  und  $\theta_m$  der normierte bzw. gemessene Streuwinkel ist.

Es wurden nur sogenannte *in plane*-Messungen durchgeführt. Dabei wird der Detektor stets unter dem Winkel  $\alpha_f$  bezüglich der Ebene geführt, die durch die Oberfläche der Probe definiert ist. Der Winkel  $\alpha_f$  ist gleich dem Einfallswinkel  $\alpha_i$  und damit so klein, dass sich der einfallende Strahl und

der Detektor effektiv in der Ebene der Probenoberfläche befinden (siehe Abbildung 5.5).

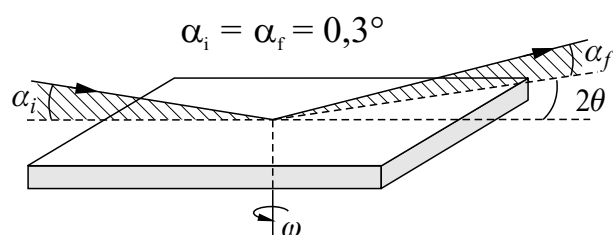


Abbildung 5.5: SXR: Anordnung von einfallendem Strahl, Probe und detektiertem Strahl

Die  $\theta$ - und  $2\theta$ -Drehachsen stehen somit senkrecht auf der Probenoberfläche und es werden nur Netzebenen nachgewiesen, die senkrecht zur Probenoberfläche sehen (vgl. Abschnitt (5.2)).

Neben den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen wurden sogenannte  $\omega$ -Scans durchgeführt. Dabei wird die Probe bei festgehaltenem  $2\theta$ -Winkel um die  $\omega$ -Achse<sup>1</sup> gedreht, die senkrecht auf der Probenoberfläche steht. Durch den  $2\theta$ -Winkel wird aufgrund der Bragg-Beziehung (Gleichung 5.1) eine Netzebenencharakteristik selektiert. Die Rotation der Probe liefert somit die Häufigkeitsverteilung der betreffenden Ebenen über  $\omega$ .

### 5.3 AFM-Messungen

Die Oberfläche von Substraten kann großen Einfluss darauf haben, wie Schichtwachstum vonstatten geht. Des Weiteren hat die Beschaffenheit der Oberfläche einer Schicht häufig einen wesentlichen Einfluss auf ihre optischen Eigenschaften. Optische Wellenleiter können durch raue Grenzflächen beispielsweise so starke Streuverluste erleiden, dass sie dadurch unbrauchbar werden. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist daher ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Schichtqualität.

In dieser Arbeit wurde die Oberflächentopographie durch Abtasten mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM = *atomic force microscope*) vermessen. Dabei wird eine extrem dünn ausgezogene Nadel, deren Spitze einen Krümmungsradius von typischerweise 10 nm aufweist, über die Probenoberfläche gerastert. Die Höheninformation kann dabei in unterschiedlichen *Modi* gewonnen werden, z.B.:

- **contact mode:** Die Abtastspitze befindet sich am Ende eines flexiblen Auslegers. Auf diesen ist von oben ein Laser gerichtet. Das reflektierte Licht wird von einer Vierquadrantendiode detektiert und so die

<sup>1</sup>Die  $\omega$ -Achse fällt aufgrund des *in plane*-Charakters der Messungen mit der  $\theta$ -Achse zusammen.



Durchbiegung des Auslegers gemessen. Diese Durchbiegung wird beim Rastern über die Probe konstant gehalten. Um dies zu ermöglichen, muss die Höhe der gesamten Abtasteinheit ständig in dem Maße verfahren werden, wie es die Oberfläche vorgibt. Das Verfahren der Abtasteinheit geschieht durch einen Piezo-Kristall, dessen Länge durch eine Spannung eingestellt werden kann. Diese Spannung liefert schließlich die Höheninformation über die Probenoberfläche.

- **tapping mode:** Die Abtastspitze befindet sich an der Spitze eines als *Stimmgabel* bezeichneten Auslegers. Dieser wird resonant getrieben und oszilliert senkrecht zur Oberfläche. Bei Annäherung an die Oberfläche kommt es infolge kurzreichweitiger Kräfte zur Änderung der Resonanzeigenschaften Amplitude, Phase und Frequenz. Aus einer dieser Größen wird ein Regelsignal gewonnen, über das der Abstand zur Probenoberfläche durch Heben und Senken der Abtasteinheit konstant gehalten wird. Darüber wird, wie im contact mode, die Höheninformation gewonnen.

Die meisten Messungen im Rahmen dieser Arbeit fanden im contact mode statt. Dieses ist ein für harte, kristalline Schichten bewährtes Verfahren, das unter anderem besonders hohe Abtastraten ermöglicht. Zeitweilig stellten sich Probleme ein, deren Ursprung nicht restlos geklärt werden konnte, die aber wahrscheinlich auf die verwendeten contact-Spitzen zurückzuführen sind. Daher wurden auch einige Messungen im tapping mode durchgeführt.

Um unterschiedliche Oberflächen miteinander vergleichen zu können, ist es häufig sinnvoll, die Oberflächenqualität durch einen Parameter zu kennzeichnen. Je nachdem, bezüglich welcher topografischer Merkmale eine Oberfläche beurteilt werden soll, werden unterschiedliche Parameter angegeben. Der gebräuchlichste ist die *Root-Mean-Square-Rauigkeit*  $R_{RMS}$ . Sie ist ein Maß für die Abweichungen der Höhenverteilung von der mittleren Höhe  $\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_i z_i$ :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (5.12)$$

In diesen Gleichungen ist  $N$  die Anzahl der Rasterpunkte und  $z_i$  die Höhe des  $i$ -ten Rasterpunkts.

## 5.4 Spektroskopie

Mithilfe optischer Verfahren lassen sich lokale Strukturmodifikationen nachweisen, die mit röntgendiffraktometrischen Methoden nicht untersucht werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Emissions- und Anregungsspektren aufgenommen sowie Fluoreszenzlebensdauern gemessen. Die verwendeten Messaufbauten und -verfahren werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

Absorptionsspektren der Europium-Dotierungsionen konnten nicht aufgenommen werden. Der Grund hierfür ist in der geringen Dicke der hergestellten Schichten zu suchen. Typische Absorptionswirkungsquerschnitte für intrakonfigurale Übergänge liegen in der Größenordnung von  $\sigma_a \approx 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten weisen Dotierungen von einigen Atomprozent auf; die Dichte der optisch aktiven Ionen beträgt somit etwa  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Damit errechnet sich eine Absorptionslänge im Bereich einiger Millimeter. Da die Schichten aber nur einige 10 nm dick sind, ist nicht mit einer detektierbaren Absorption zu rechnen. Aufgrund der geringen Schichtdicke spielt außerdem Absorption im Substrat eine große Rolle. Die Substrate sind im Schnitt fünf Größenordnungen dicker als die aufgedampften Schichten. Es genügen daher schon geringe Verunreinigungen der Substrate, um die Absorption zu dominieren.

Aus den beschriebenen Gründen konnten keine absoluten Absorptionswirkungsquerschnitte gemessen werden und es war nicht möglich, absolute Emissionswirkungsquerschnitte nach der Reziprozitätsmethode zu ermitteln. Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren geben daher nur den spektralen Photonenfluss in Einheiten der Zählrate des jeweiligen Detektors an.

### 5.4.1 Fluoreszenz- und Anregungsmessungen am Fluorolog

Das modulare Fluoreszenz-Spektrometersystem *FL321 Fluorolog-3* der Firma *Jobin Yvon* wurde für alle Fluoreszenz- und Anregungsmessungen im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich verwendet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.<sup>2</sup>

**Aufbau:** Der Aufbau des Fluorolog-Messplatzes ist in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt. Als Anregungsquelle dient eine Xenon-Hochdrucklampe.

---

<sup>2</sup>Am Fluorolog lassen sich mit Hilfe eines Kryostaten Tieftemperaturmessungen durchführen. Die Proben ließen sich darin aber nicht präzise genug justieren, um Messungen durchführen zu können.

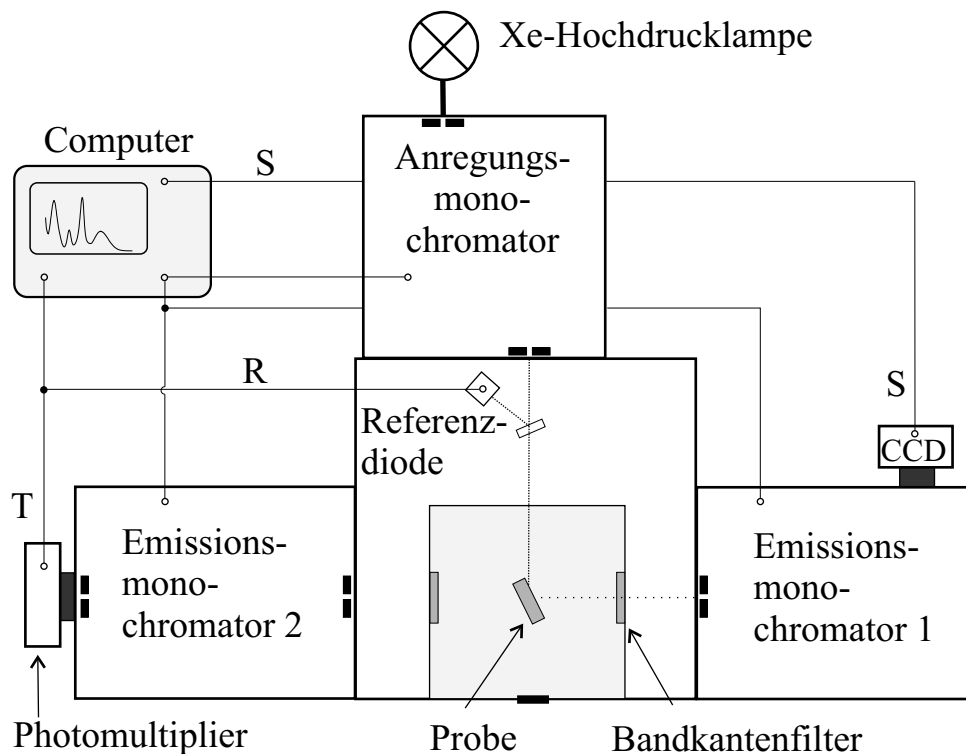


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Fluorolog-Messplatzes

Das Licht wird auf den Eingangsspalt des Anregungsmonochromators fokussiert, in dem die spektrale Zerlegung des Lichts mit einer reziproken linearen Dispersion von  $\Delta\lambda/\Delta x = 2,18 \text{ nm pro mm Spaltbreite}$  erfolgt. Von dort gelangt das monochromatische Licht in die Probenkammer, in der sich die zu untersuchende Schicht befindet. Der Nachweis des Fluoreszenzsignals geschieht im rechten Winkel zur Anregungsrichtung über unterschiedliche Nachweiskanäle für Fluoreszenzmessungen (Signal  $S$ ) und Anregungsmessungen (Signal  $T$ ).

**Fluoreszenzmessungen:** Die Fluoreszenzmessung erfolgt bei konstanter Anregungswellenlänge. Das von der Probe ausgehende Fluoreszenzlicht wird über ein Strichgitter mit 1200 Strich/mm (G1) oder 300 Strich/mm (G3) spektral zerlegt und auf eine CCD-Kamera mit 1024 Pixeln gelenkt. Die Kamera wird zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von 140 K gekühlt. Die spektrale Auflösung wird von der linearen Dispersion des verwendeten Gitters und der Pixelgröße der Kamera bestimmt und beträgt 0,07 nm/Pixel für G1 und 0,27 nm/Pixel für G3.

Vor der Messung eines Fluoreszenzspektrums wird zunächst das Signal-

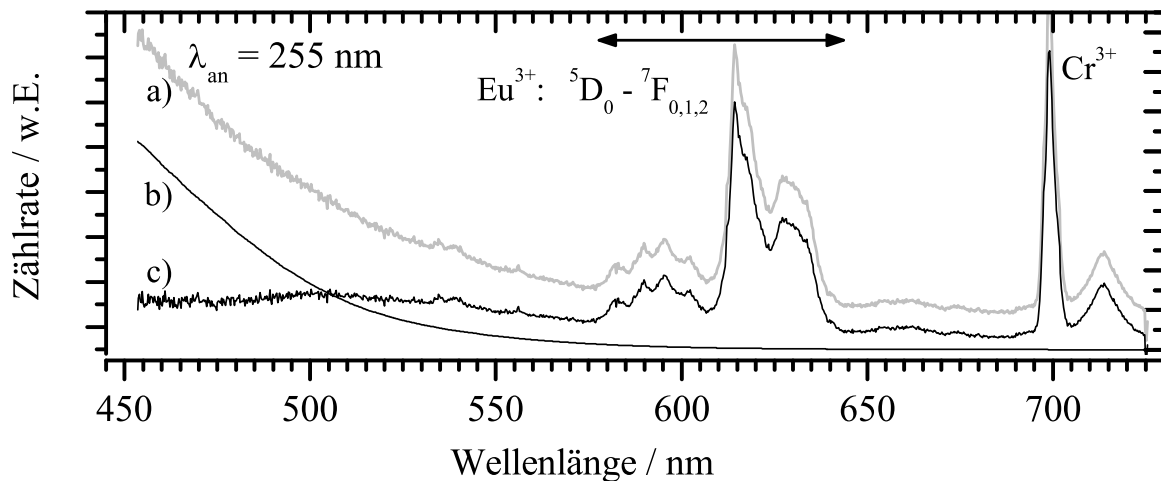


Abbildung 5.7: Einfluss der Fluoreszenz von Bandkantenfiltern auf Emissionsspektren; a) gemessene Fluoreszenz, b) Fluoreszenz eines Filters, c) reduziertes Spektrum

rauschen der CCD-Pixel durch eine *Dark*-Messung ermittelt, bei der alle Spalte und Blenden geschlossen sind. Die eigentliche Messung eines Emissionsspektrums geschieht anschließend durch Aufintegration des Fluoreszenzsignals in den CCD-Pixeln über ein festgelegtes Zeitintervall. Je nach Stärke des Signals wurden drei bis sechs Einzelmessungen mit Integrationszeiten von jeweils 20 s bis 300 s durchgeführt. Die Einzelmessungen enthalten mit zunehmender Integrationszeit eine steigende Anzahl von Messfehlern, sogenannte *cosmics*. Dabei handelt es sich um schmale Peaks im Spektrum, die beim Durchgang hochenergetischer Sekundärpartikel der kosmischen Höhenstrahlung durch einzelne CCD-Pixel entstehen. Diese Peaks werden aus den Einzelspektren entfernt, dann wird das Darksignal abgezogen und alle Einzelmessungen aufaddiert.

Viele der gemessenen Spektren enthalten einen Fluoreszenzbeitrag, der nicht von der Probe, sondern von den verwendeten Bandkantenfiltern herührt. Diese werden von Anregungslicht beleuchtet, das von der zu messenden Probe auf den Filter gestreut wird. Die Filterfluoreszenz macht sich nur deshalb bemerkbar, weil im Rahmen dieser Arbeit zum Teil extrem schwach fluoreszierende Schichten untersucht werden. Bei diesen verursacht die Filterfluoreszenz einen charakteristischen Anstieg des gemessenen Fluoreszenzsignals zu kürzeren Wellenlängen. Die Fluoreszenzspektren konnten teilweise von diesem Effekt befreit werden. Dazu wurde die Fluoreszenz der verwendeten Filter separat gemessen, skaliert und vom Messsignal abgezogen.

gen, siehe Abbildung 5.7. Die Schwierigkeit bei dieser Methode besteht darin, dass Beimischungen von Fremdionen in den verwendeten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten ein ähnliches Fluoreszenzsignal liefern, wie die Filter, vgl. Kapitel 6. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass der Beitrag der Fluoreszenz der Filter bei der Datenreduktion leicht über- oder unterschätzt worden ist. Im Wellenlängenbereich der für diese Arbeit wichtigen Eu<sup>3+</sup>-Fluoreszenz  $565 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$  ist dies als mögliche Fehlerquelle jedoch vernachlässigbar.

**Anregungsmessungen:** Bei einer Anregungsmessung wird die Fluoreszenz einer Emissionsbande in Abhängigkeit der Wellenlänge des Anregungslichts gemessen. Das Fluoreszenzsignal  $T$  wird um das Lampenspektrum sowie die spektrale Transmission durch den Anregungsmonochromator korrigiert. Dazu wird mit einer Si-Referenzdiode vor der Probenkammer der Photonenfluss der Anregung  $R$  gemessen. Dieses Signal wird um das spektrale Verhalten des Auskoppelspiegels und der Referenzdiode korrigiert:  $R \rightarrow R_c$ . Das von Apparateneinflüssen befreite Anregungssignal  $T_c$  berechnet sich gemäß  $T_c = T/R_c$ . Zur Detektion der Fluoreszenz wurde ein Photomultiplier des Typs *R928* der Firma *Hamamatsu* verwendet, der zur Minimierung des Rauschens bei  $T \approx -15^\circ\text{C}$  betrieben wurde.

Im Gegensatz zu den Fluoreszenzspektren sind die Anregungsspektren nicht von Einflüssen der Filterfluoreszenz betroffen, da zumeist die orangefarbene Eu<sup>3+</sup>-Fluoreszenz um 611 nm detektiert wurde, bei der die Fluoreszenz der Filter keine Rolle mehr spielt.

### 5.4.2 Anregungsmessungen am SUPERLUMI

Der SUPERLUMI-Messplatz am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) ist für Lumineszenzuntersuchungen im vakuum-ultravioletten Spektralbereich (VUV) ausgelegt. Die Anregung der Proben geschieht mittels Synchrotronstrahlung vom Elektron-Positron-Speicherring DORIS am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY). Der nutzbare Spektralbereich liegt zwischen  $58 \text{ nm} < \lambda_{an} < 335 \text{ nm}$ . Detaillierte Beschreibungen des Messplatzes finden sich z.B. in [Klo89, Var94]. Die Synchrotronstrahlung wird auf den Eintrittsspalt eines Primärmonochromators gelenkt und dort spektral zerlegt. Die effektive spektrale Auflösung beträgt 0,3 nm. Vom Primärmonochromator gelangt das Anregungslicht auf die zu untersuchende Probe, die sich auf einem Kupferstab befindet, der bis auf eine Temperatur von 10 K gekühlt werden kann. Das seitlich abgelenkte Fluoreszenzlicht der an-

geregten Probe wird in den Sekundärmonochromator gelenkt und mit einem Photomultiplier detektiert.

Während der Messzeit am SUPERLUMI stand die CCD-Kamera nicht zur Verfügung, mit der dort normalerweise Fluoreszenzmessungen möglich sind. Daher konnten effektiv nur Anregungsmessungen durchgeführt werden. Die Spektren wurden korrigiert, indem das detektierte Fluoreszenzsignal durch den Photonenfluss des Anregungslichts dividiert wurde.

Mit dem SUPERLUMI-Aufbau konnten nur wenige Schichten vermessen werden. Es stellte sich heraus, dass die Apparatur nicht vollständig lichtdicht ist. Dadurch störte Licht der Hallenbeleuchtung die Messungen und machte es unmöglich, die Schichten mit besonders schwach ausgeprägter Fluoreszenz überhaupt einzujustieren, da das Fluoreszenzsignal nicht vom Streulicht zu trennen war.

# Kapitel 6

## $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate

Die Eigenschaften ultradünner Schichten werden entscheidend von den Substraten beeinflusst, auf denen sie abgeschieden wurden. Darüber hinaus ist es zumeist nicht möglich, eine Schicht unabhängig vom Substrat zu charakterisieren. Es ist daher äußerst wichtig, die Eigenschaften der verwendeten Substrate möglichst genau zu kennen, bevor man mit einer Beschichtungsaufgabe beginnt.

Im Folgenden werden Messungen an den Substraten vorgestellt, auf denen im Rahmen dieser Arbeit Schichten abgeschieden wurden. Es handelt sich ausnahmslos um beidseitig polierte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate, die bei der Firma *CrysTech* in Berlin gekauft wurden. Sie haben eine Größe von 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  0,5 mm und sind so orientiert, dass die (0001)-Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen.

**AFM-Messungen:** Die vom Hersteller angegebene Oberflächenrauigkeit  $R_{RMS} < 0,2$  nm konnte durch AFM-Messungen bestätigt werden. In verschiedenen  $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$  großen Bereichen wurden sogar Rauigkeiten  $R_{RMS} < 0,12$  nm gemessen. Erst wenn man größere Flächen von  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  betrachtet, enthalten die Messungen Stufen zwischen jeweils flachen Bereichen, so dass Rauigkeiten von bis zu  $R_{RMS} = 0,39$  nm gemessen werden. Die mittlere Oberflächenrauigkeit der Substrate ist deutlich kleiner als die Gitterkonstanten von  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, -Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und -Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die in der Größenordnung von einem Nanometer liegen. Die Substrate sind somit bezüglich der Qualität der Politur geeignet, um Epitaxieversuche durchzuführen.

**XRD-Messungen:** Die Kristallqualität der verwendeten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate wurde durch eine XRD-Messung überprüft, vgl. Abschnitt 5.2.1. Diese lieferte zudem wichtige Charakteristika der XRD-Apparatur. Abbildung 6.1 zeigt das aufgenommene  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm in logarithmischer Darstellung.

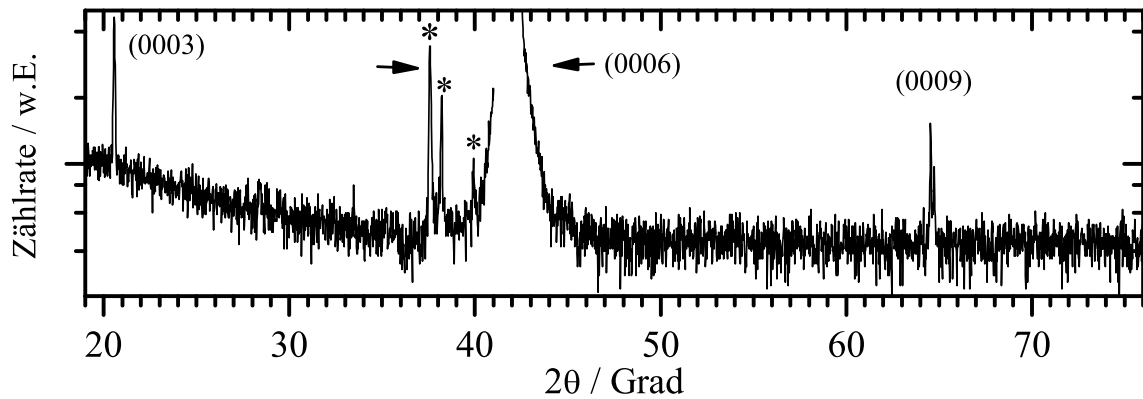


Abbildung 6.1:  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen (XRD) an einem unbeschichteten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Die verwendete  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung enthält schwache Beimischungen anderer  $\text{Cu}$ -Linien. Diese verursachen die mit \* markierten (0006)-Nebenreflexe.

Die verwendete Röntgenstrahlung enthält neben der  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung auch Beimischungen anderer Kupfer-Linien. Die Beugung dieser Beimischungen an der (0006)-Netzebenenschar verursacht die drei Reflexe im Bereich  $37^\circ < 2\theta < 41^\circ$ . Alle anderen Strukturen sind auf Beugung der  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung zurückzuführen.

Im Bereich  $40^\circ < 2\theta < 44^\circ$  sind die Flanken des (0006)-Peaks zu erkennen. Dieser ist so dominant, dass der Dynamikbereich des verwendeten Detektors nicht ausreicht, um sowohl diesen Peak als auch sehr viel schwächere Strukturen vermessen zu können, auf die es bei späteren Messungen an dünnen Schichten besonders ankommt. Daher wurde der Bereich  $41^\circ < 2\theta < 42,5^\circ$  nicht gemessen, so dass diese Messung mit der gleichen hohen Empfindlichkeit der Schichtmessungen durchgeführt werden konnte.

Neben den (0006)-Reflexen sind im Diffraktogramm noch der (0003)- und der (0009)-Peak vorhanden, wobei letzterer eine Doppelstruktur hat. Der schmalste der drei Peaks hat eine volle Halbwertsbreite  $b_m^{\text{min}} = 0,084^\circ$ . Diese dient im Folgenden als Maß für die Winkelauflösung der Messapparatur  $b_A \equiv b_m^{\text{min}} = 0,084^\circ$ . Dieser Vorgehensweise liegt die Annahme zugrunde, dass es sich bei dem verwendeten Substrat effektiv um einen Einkristall handelt. Dann verschwindet die theoretische Breite der Reflexe und die gemessene Breite ist ausschließlich auf die Messbedingungen und die beschränkte Auflösung der verwendeten Apparatur zurückzuführen.

Das Diffraktogramm enthält keine Reflexe, die zu anderen Netzebenen als vielfachen der (0001)-Ebenenschar von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gehören. Daher kann aus-



geschlossen werden, dass die Oberfläche des Substrats mit größeren Mengen Politurrückständen (z.B. Diamantstaub) oder abgeriebenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalliten kontaminiert ist. Aus dem Vorhandensein der (0001)-Reflexe folgt, dass die Abweichung von der geforderten Orientierung der kristallographischen c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche weniger als  $0,5^\circ$  beträgt. Damit sind die Substrate aus kristallographischer Sicht für die beabsichtigten Beschichtungen geeignet.

**Spektroskopie:** In Folgenden werden Emissions- und Anregungsspektren diskutiert, die an einem unbeschichteten Substrat am Fluorolog-Messplatz bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  absorbiert im sichtbaren Spektralbereich weder Strahlung noch wird Strahlung emittiert. Da die in Abbildung 6.2 gezeigten Spektren aber sowohl Anregungs- als auch Emissionsbanden enthalten, muss das Substrat mit optisch aktiven Ionen verunreinigt sein.

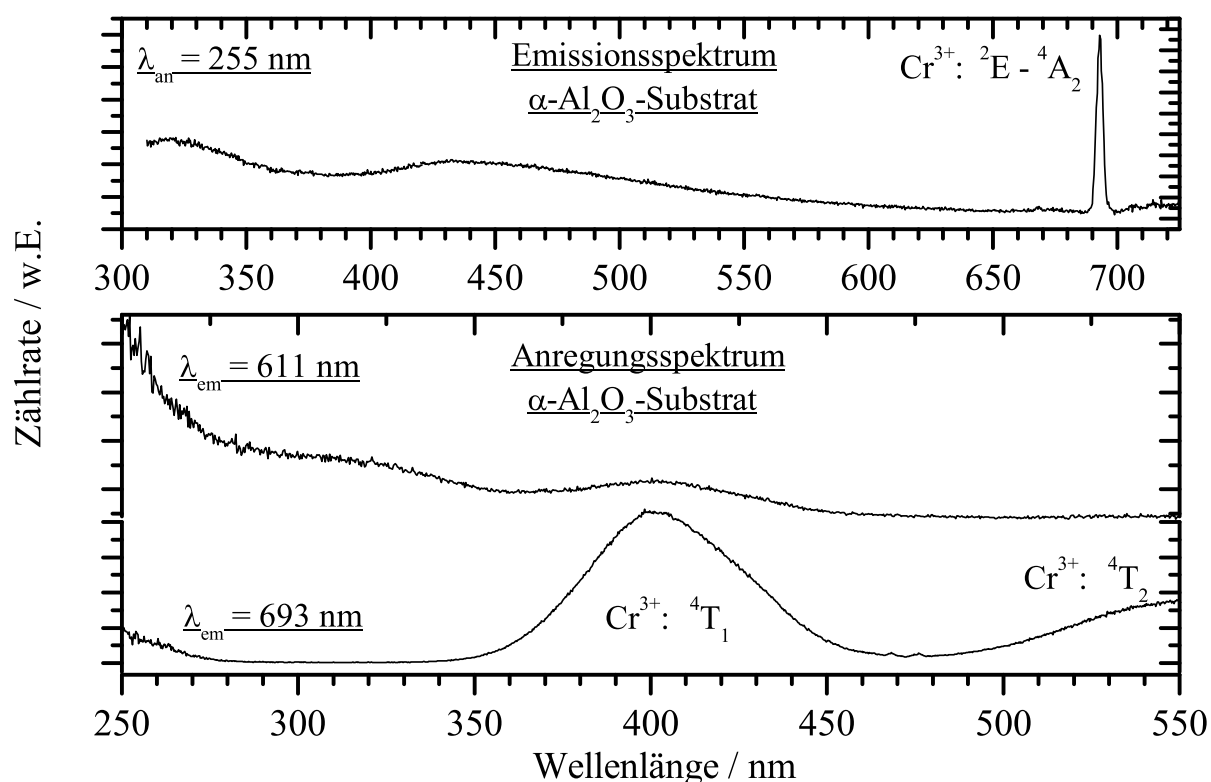


Abbildung 6.2: Fluoreszenz- und Anregungsmessungen an einem unbeschichteten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Die Spektren werden von der Emission bzw. Anregung von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen dominiert, mit denen die Substrate verunreinigt sind.

Das Fluoreszenzspektrum (in der Abbildung oben) wurde bei einer Anregungswellenlänge  $\lambda_{an} = 255 \text{ nm}$  aufgenommen. Es enthält eine schmalbandige

ge Emission um  $\lambda_{em} = 693$  nm. Dabei handelt es sich um die Cr<sup>3+</sup>-Linien des Übergangs  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  bei  $\lambda_{em} = 693$  nm und 694,5 nm [Kam90], die aufgrund der spektralen Auflösung dieser Messung  $\Delta\lambda \approx 1,5$  nm nicht aufgelöst sind. Darüber hinaus sind breitbandige Emissionen zu erkennen, die sich über den gesamten Spektralbereich vom Messbeginn bei 310 nm bis über 600 nm erstrecken.

In der Abbildung ist unten ein Anregungsspektrum zur Cr<sup>3+</sup>-Emission bei  $\lambda_{em} = 693$  nm dargestellt. Es zeigt die für Cr<sup>3+</sup> typische breitbandige Anregung mit ausgeprägten Maxima um 400 nm und 550 nm, die zu den Übergängen  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  bzw.  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  gehören.

Das Spektrum in der Mitte von Abbildung 6.2 zeigt die Anregung zur Emissionswellenlänge  $\lambda_{em} = 611$  nm. Darin erkennt man eine Bande um 400 nm, die mit der Anregung des Übergangs  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  im Cr<sup>3+</sup> übereinstimmt. Unterhalb von 360 nm steigt die gemessene Anregung zu kürzeren Wellenlängen langsam an. Im Bereich zwischen 280 nm und der Messgrenze bei 250 nm wird dieser Anstieg zunehmend steiler. Dabei könnte es sich um ein Artefakt der Datenreduzierung aufgrund des äußerst schwachen Messsignals in diesem Wellenlängenbereich handeln.<sup>1</sup>Die Anregung im Bereich  $280 \text{ nm} < \lambda < 360 \text{ nm}$  ist aber auf jeden Fall real und kann nicht durch Cr<sup>3+</sup> erklärt werden. Es ist daher zu vermuten, dass die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate neben Chrom noch weitere Verunreinigungen enthalten, wobei es für diese Arbeit nicht entscheidend ist, diese weiter zu spezifizieren.

Die hier vorgestellten Spektren dienen in den folgenden Kapiteln als Referenz für die spektroskopischen Eigenschaften der Substrate. Die Messungen wurden daher mit der Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge von  $\lambda_{an} = 255$  nm bzw.  $\lambda_{em} = 611$  nm durchgeführt, die auch bei den Messungen an den Schichtproben verwendet wurden. Eine direkte Vergleichbarkeit ist somit gewährleistet.

---

<sup>1</sup>Die Anregung berechnet sich durch Dividieren der gemessenen Fluoreszenz durch den Photonenfluss des Anregungslichts, der unterhalb von 300 nm stark abnimmt. Eventuell vorhandenes Streulicht und die *dark counts* des Detektors werden dadurch überproportional verstärkt, vgl. Abschnitt 5.4.1.

# Kapitel 7

## Filmpräparation mittels EBV

Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, ob mittels EBV kristalline, möglichst epitaktisch gewachsene  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten in gleicher kristalliner und optischer Qualität wie mittels PLD hergestellt werden können. Im folgenden Kapitel wird zunächst beschrieben, wie das EBV-Verfahren auf prinzipielle Eignung überprüft wurde und welche Parameter für die Herstellung der Schichten verwendet wurden.

### 7.1 Die EBV-Anlage

Zur Herstellung der EBV-Schichten stand eine Aufdampfanlage der Firma *Balzers* zur Verfügung. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 7.1 zu erkennen. Das zu verdampfende Material befindet sich in einem wassergekühlten Tiegel aus Molybdän. Als Elektronenstrahlquelle stehen zwei Elektronenstrahlverdampfungskanonen vom Typ *ESQ 110* zur Verfügung. Elektronen, die von der mittels Gleichstrom beheizten Kathode durch ein elektrisches Feld extrahiert werden, passieren die geerdete Anode und werden durch ein magnetisches Feld umgelenkt und auf den Tiegel fokussiert. Für die Verdampfung von dielektrischen Materialien ist im Gegensatz zur Metallverdampfung eine weit geringere Leistungsdichte von nur ca.  $(1 \dots 1,5)$  kW/cm<sup>2</sup> erwünscht. Um dies zu erreichen, kann der Elektronenstrahl elektrisch defokussiert und durch ein zusätzliches magnetisches Feld über das Material im Tiegel *gewobbelt* werden. Aus dem Tiegel verdampft das Material in einer sehr breiten Keule. Dies ist an der Rückwand der Anlage zu erkennen, auf der durch aufgedampftes Material Muster aufgrund von Interferenz-

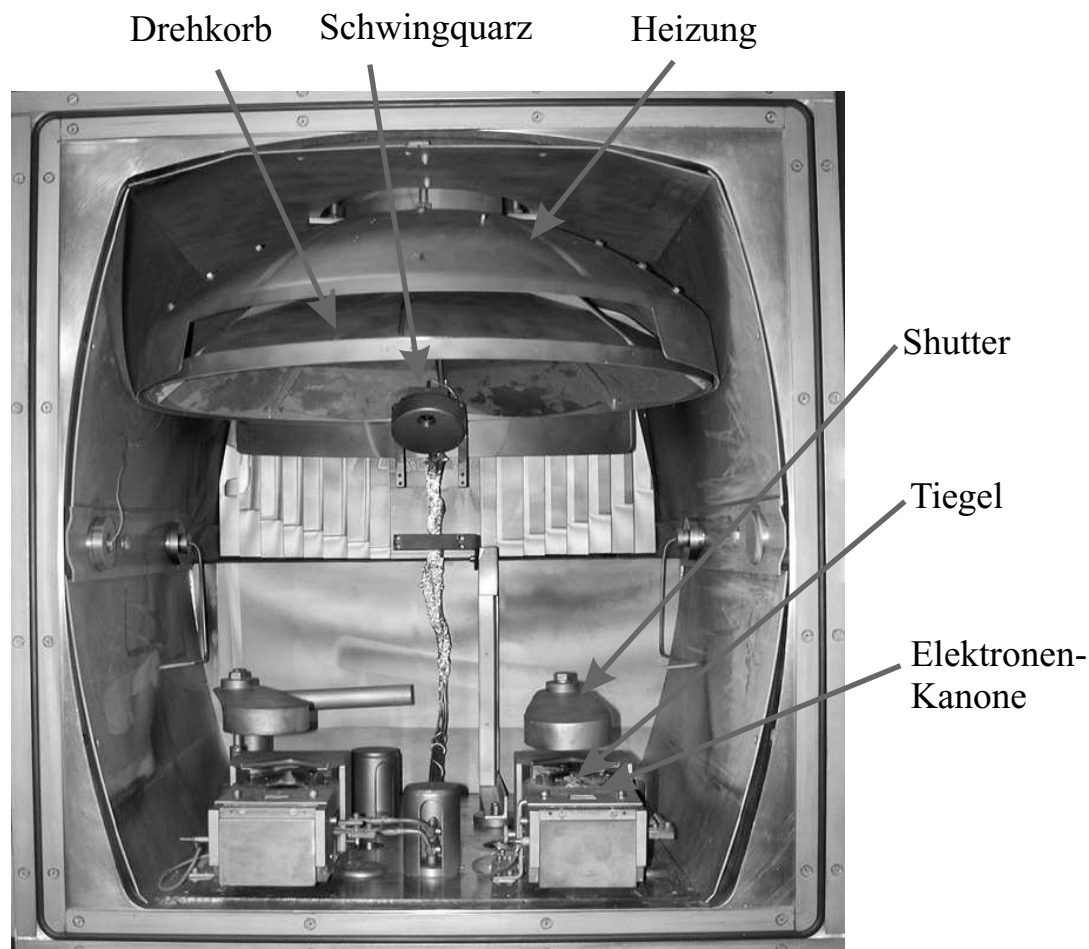


Abbildung 7.1: EBV-Anlage am Institut für Laser-Physik

effekten erscheinen. Die zu bedampfenden Substrate befinden sich im oberen Teil der Anlage in einem Drehkorb. Der mittlere Tiegel-Substrat-Abstand beträgt etwa 460 mm. Der Drehkorb rotiert während der Bedampfung. Dadurch wird eine gleichmäßige Beschichtung erreicht und verhindert, dass der Dampf die Probenoberfläche konstant schräg erreicht, was zum Wachstum verkippter Säulen führen kann [Flo04]. Die gesamte Kammer kann bis zu einem minimalen Druck von  $10^{-7}$  mbar evakuiert werden. Des Weiteren kann die Kammer mit verschiedenen Gasen gespült werden. Im unteren Bereich befindet sich eine Gasentladungslampe. Diese erzeugt UV-Strahlung, die dazu verwendet wird, die *Wasserhaut* aufzubrechen, die sich auf fast allen Oberflächen befindet, die einmal Luft ausgesetzt waren. Dieses sogenannte *Glimmen* wird jeweils unmittelbar vor der eigentlichen Bedampfung durchgeführt, wobei entweder Argon oder Luft als Gas für die Entladung gewählt werden kann.

Zur Messung der Schichtdicke und Regelung der Aufdampfrate befindet sich unterhalb des Drehkorbs ein *Schwingquarz*. Dieser wird während der Schichtherstellung mitbedampft. Solange die aufgedampfte Schicht dünn im Verhältnis zur Dicke des Quarzplättchens ist, ist eine Änderung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes umgekehrt proportional zur aufgetragenen Masse [Sau59]. Ist die Dichte der aufgedampften Schicht bekannt, kann durch Messung der Resonanzverschiebung die Schichtdicke auf dem Schwingquarz direkt bestimmt werden. Die eigentlich interessierende Größe ist aber die Dicke der Schicht auf dem Substrat. Da sich dieses nicht an derselben Position befindet wie der Schwingquarz, unterscheiden sich die beiden Schichtdicken voneinander. Die Schwingquarz-Messung muss deshalb noch kalibriert werden. Dies geschieht durch Herstellen einer Schicht, deren Dicke über ein anderes Verfahren gemessen wird. Durch Vergleich mit der Schichtdicke, die über den Schwingquarz bestimmt wurde, erhält man so einen Korrekturfaktor, der bei allen weiteren Bedampfungen mit dem gleichen Material verwendet werden kann. Aufgrund der Kalibrierung auf eine absolute Schichtdicke verschwindet bei diesem Verfahren zudem die Abhängigkeit der gemessenen Dicke von der Dichte der aufgedampften Schicht. Dies ist ein großer Vorteil, da die Dichte einer aufgedampften Schicht a priori nicht bekannt ist und um bis zu 25 % unterhalb der Dichte des entsprechenden Volumenkristalls liegen kann.

## 7.2 Erste Bedampfungsversuche

Bevor mit den eigentlichen Beschichtungsversuchen begonnen werden konnte, mussten zunächst einige Vorbereitungen getroffen werden, die nachfolgend beschrieben sind.

**Einschmelzversuche:** Da die herzustellenden  $Y_2O_3$ -Schichten mit Europium dotiert sein sollten, konnte kein reines, metallisches Yttrium als Ausgangsmaterial verwendet werden. Stattdessen wurde ein Gemisch aus  $Eu_2O_3$ - und  $Y_2O_3$ -Pulver verwendet. Beide Materialien sind Nichtleiter. Bei der Erhitzung mit der Elektronenkanone ergibt sich somit das Problem der statischen Aufladung des Materials im Tiegel. Dies kann im Extremfall dazu führen, dass das Pulver förmlich aus dem Tiegel herausgesprengt wird. Um dies zu verhindern, wurden u.a. Versuche mit gesinterten Pellets aus  $Eu_2O_3/Y_2O_3$ -Pulver und Granulat aus diesen Pellets unternommen. Die besten Ergebnisse wurden mit  $Eu_2O_3/Y_2O_3$ -Pulver erzielt, das schichtweise und sehr fest direkt in den Tiegel gepresst wird. Da sich das Volumen des Pulvers

beim Einschmelzen stark reduziert, muss dieses Verfahren mehrfach wiederholt werden.

**Prozessparameter:** Um kristalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten hoher Qualität abscheiden zu können sind Substrattemperaturen von typischerweise  $700^\circ\text{C}$  notwendig [Pau02, Bur03, Bae04]. Diese Temperaturen sind mit der vorhandenen EBV-Anlage nicht zu erreichen. Es wurde als Substrat-Temperatur die maximal mögliche Temperatur von ca.  $300^\circ\text{C}$  gewählt. Bei der Wahl der anderen Prozessparameter konnte auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, die mit der Anlage bei diversen Beschichtungen mit hochschmelzenden Oxiden wie  $\text{HfO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewonnen wurden. Die Parameter sind in Tabelle 7.1 zusammengetragen.

Prozessparameter		Bemerkung
Ausgangsmaterial	$\text{Eu}^{3+}(1,5\%):\text{Y}_2\text{O}_3$	gepresstes Pulver
Substrattemperatur	$300^\circ\text{C}$	max. mögliche Temperatur
Ausgangsdruck	$10^{-7}$ mbar	
Glimmen	Argon-Entladung, 150 s	Reinigung der Oberfläche
Kammer spülen	mehrmals mit $\text{O}_2$	Verunreinigungen ausschwemmen
Prozess-Gas	$\text{O}_2$ , $4 \cdot 10^{-5}$ mbar	
Aufdampftrate	$5 \text{ \AA} / \text{s}$	

Tabelle 7.1: Prozessparameter der ersten EBV-Versuche

**Schichtdickenmessung:** Mit den oben beschriebenen Parametern sind einige Testbedampfungen durchgeführt worden. Diese dienten unter anderem dazu, die Messung der Schichtdicke über den mitbedampften Schwingquarz zu optimieren. Das Problem besteht darin, dass der Schwingquarz mit Beginn des Bedampfens von dem mehrere tausend Grad heißen Material im Tiegel beleuchtet wird und sich dadurch ausdehnt. Dadurch wird die Resonanzfrequenz verschoben, was die Messung der Schichtdicke beeinträchtigt – bis hin zur Messung negativer Aufdampftraten. Nach weniger als einer Minute hat sich der Schwingquarz thermisch stabilisiert und die Messung der Aufdampftrate arbeitet zuverlässig. Dieses Verhalten wurde bei der Bestimmung der Schichtdicke im Folgenden berücksichtigt.

## 7.3 Optimierung der Prozessparameter und Herstellung der EBV-Schichten

Nachdem die Schichten der ersten Versuchsreihe kristallin, aber ohne bevorzugte Orientierung und nur mit mäßiger Packungsdichte aufgewachsen waren, wurden die Prozessparameter für die folgenden Bedampfungen geändert. Nach einem Umbau der EBV-Anlage stand eine von 300 °C auf 400 °C gesteigerte maximale Substrattemperatur zur Verfügung. Diese wurde für die meisten Bedampfungen gewählt. Die Aufdampfrate wurde auf etwa 3,7 Å/s verringert. Dies ist die minimale Rate, die mit der vorhandenen Anlage stabil eingestellt werden kann. Die verringerte Aufdampfrate verlängert die Zeit, die den auf der Oberfläche kondensierenden Atomen bleibt, sich zu organisieren. Zusammen mit der erhöhten Oberflächenbeweglichkeit durch die gesteigerte Substrattemperatur ist es somit wahrscheinlicher, dass die Atome auf Positionen gelangen können, die durch das Substrat vorgegeben sind. Dieses legen auch Arbeiten von Blank und anderen [Bla99] nahe, die gezeigt haben, dass bei PLD-Beschichtungen, bei sonst unveränderten Parametern, allein durch Intervall-Deposition – und somit effektiv geringerer Aufwachsrate – Inselwachstum in Schichtwachstum transformiert werden kann. Auch findet man Arbeiten über die Herstellung von Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels EBV, bei denen noch wesentlich niedrigere Aufdampfraten von um die 0,5 Å/s verwendet wurden und die dichte kristalline Schichten lieferten [Mik04].

In Tabelle 7.2 sind die Parameter zusammengefasst, mit denen die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten aufgedampft wurden, die im Kapitel 8 systematisch auf den Einfluss der Schichtdicke und der Substrattemperatur untersucht werden. Auch die in Kapitel 9 diskutierten (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sind mit diesen Parametern hergestellt worden.

Die Schichtdicke wurde per Schwingquarz bestimmt. Da bei dem oben erwähnten Umbau der EBV-Anlage auch die Position des Schwingquarzes verändert wurde, musste die Messung neu kalibriert werden. Dazu wurde mit der Herstellung von Schichten mit Solldicken von um die 50 nm begonnen. Nach den ersten fünf Beschichtungen wurde jeweils, wie in Abschnitt 8.2 beschrieben, die Schichtdicke per Ellipsometrie bestimmt. Aus dem Unterschied zur Schwingquarz-Messung wurden Kalibrierungsfaktoren für die Schwingquarz-Anzeige abgeleitet. Diese schwankten zwischen 1,56 und 1,73 mit einem Mittelwert von 1,63. Dieser Mittelwert wurde bei der Messung der Schichtdicke bei allen weiteren Bedampfungen berücksichtigt. Die Unsicherheit bezüglich der mittleren Schichtdicke wird bei fast allen hergestellten Schichten von

Prozessparameter		Bemerkung
Ausgangsmaterial	Eu <sup>3+</sup> (3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oder Eu <sup>3+</sup> (3,5%):(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gepresstes Pulver
Substrat- temperatur	380 °C– 400 °C	bei Temperatur-Serie: 50 °C – 380 °C
Ausgangsdruck	10 <sup>-7</sup> mbar	
Glimmen	Luft-Entladung, 120 s	Reinigung der Oberfläche
Kammer spülen	mehrmals mit O <sub>2</sub>	Verunreinigungen ausschwemmen
Prozess-Gas	O <sub>2</sub> , 3,5·10 <sup>-5</sup> mbar	
Aufdampftrate	3,7 Å/s	

Tabelle 7.2: Optimierte EBV-Prozessparameter, die beim Aufdampfen aller systematisch untersuchten Schichten verwendet wurden.

der Unsicherheit im Kalibrierungsfaktor von etwa 6 % und möglichen systematischen Fehlern in den Ellipsometrie-Messungen bestimmt. Zu diesen Fehlern zählen insbesondere der Einfluss rauer Oberflächen, vgl. Abschnitt 5.1. Nimmt man einen daraus resultierenden Fehler von 10 % an, ergibt sich eine Gesamtunsicherheit bezüglich der Schichtdicken von etwa 15 %.

Nur bei den sehr dünnen ( $d < 10$  nm) und sehr dicken Schichten ( $d > 1$  μm) sind die Fehler größer. Bei den dünnen Schichten spielen thermische Probleme der Schwingquarz-Messungen unmittelbar nach Beginn der Bedampfung eine überproportionale Rolle. Der Fehler liegt hier bei geschätzten 30 %. Bei den sehr dicken Schichten tritt ein ganz anderes Problem auf. Es muss sehr viel Material verdampft werden. Dadurch wird förmlich ein *Krater* mit hohen Flanken in das Material im Tiegel gebrannt. Mit zunehmender Tiefe können diese Flanken den Schwingquarz vom Dampf abschatten, ohne dass die Bedampfung des Substrats beeinträchtigt wird. Grund hierfür ist, dass der Schwingquarz an der Rückwand der Bedampfungskammer angebracht ist, während sich das Substrat fast senkrecht über dem Tiegel befindet, siehe Abbildung 7.1. Mit zunehmender Abschattung des Schwingquarzes bleibt die angezeigte Schichtdicke immer weiter hinter der tatsächlichen zurück. Die angegebene Dicke der Schichten dicker als etwa 1 μm ist somit als Untergrenze zu verstehen.



# Kapitel 8

## EBV-deponierte $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filme

In diesem Kapitel geht es darum, die  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten zu charakterisieren, die mittels EBV auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten abgeschieden wurden. Die Schichten unterliegen nach der Herstellung starken, von der Oberfläche ausgehenden Strukturmodifikationen. Zudem ist die Fluoreszenz der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen äußerst schwach. Auf diese Effekte wird in Kapitel 11 gesondert eingegangen. Im Folgenden werden die Eigenschaften der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten kurz nach der Herstellung beschrieben. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen fanden daher entweder innerhalb der ersten Wochen nach der Schichtherstellung statt oder an so dicken Schichten, dass Oberflächenmodifikationen keinen entscheidenden Einfluss haben.

### 8.1 Einfluss der Substrattemperatur

$\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten sind bereits mit verschiedenen Depositionstechniken hergestellt worden. Dabei zeigte sich, dass insbesondere die Substrattemperatur während der Beschichtung von besonderer Bedeutung für die Kristallstruktur der hergestellten Schichten ist [Bär04, Bur03, Che03, McK00].

Vorbereitende Experimente hatten gezeigt, dass bei  $300^\circ\text{C}$  Substrattemperatur polykristalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mit der zur Verfügung stehenden EBV-Anlage abgeschieden werden können. Im Folgenden wird untersucht, ob sich bei einer auf  $400^\circ\text{C}$  erhöhten Substrattemperatur epitaktisches Wachstum einstellt und wie sich niedrigere Substrattemperaturen auf die Eigenschaften der Filme auswirken.

Es wurden fünf Schichten  $Eu(3,5\%):Y_2O_3$  vergleichbarer Dicke bei Substrattemperaturen  $T_S = 50^\circ C$ ,  $95^\circ C$ ,  $190^\circ C$ ,  $290^\circ C$  und  $380^\circ C$  hergestellt. Die Schichten sollten so dünn sein, dass mögliche Effekte der Grenzschicht zum  $\alpha-Al_2O_3$ -Substrat noch nachweisbar bleiben. Andererseits müssen die Schichten dick genug sein, um bei der Röntgendiffraktometrie ein ausreichend starkes Signal zu liefern und um mit vertretbarem Aufwand spektroskopisch untersucht werden zu können. Daher wurde eine Soll-Schichtdicke von 50 nm vorgegeben. Die per Schwingquarz gemessenen Schichtdicken liegen im Bereich  $44 \text{ nm} \leq d \leq 46 \text{ nm}$ , nur die bei  $50^\circ C$  hergestellte Schicht ist mit 68 nm etwa 50 % dicker geraten. Die Vergleichbarkeit mit den anderen Proben ist dadurch aber nicht beeinträchtigt, wie die Diskussion um den Einfluss der Schichtdicke im folgenden Kapitel zeigt.

### 8.1.1 Röntgen-Strukturuntersuchungen

Um die Struktur des aufgedampften  $Y_2O_3$  zu untersuchen, wurden zunächst Messungen mittels klassischer Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Abbildung 8.1 zeigt die  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme der Proben. Diese enthalten Reflexe, die sowohl vom Substrat als auch von der Schicht herrühren. Die Peaks, die aus der Schicht stammen und eindeutig zu  $\alpha-Y_2O_3$  gehören, sind in der Abbildung mit den Millerschen Indizes der zugehörigen Netzebenen versehen.

Das Diffraktogramm ganz oben gehört zu der bei  $380^\circ C$  abgeschiedenen Schicht. Das Signal der Schicht wird vom  $\{222\}$ -,  $\{400\}$ -,  $\{440\}$ - und  $\{622\}$ -Peak der  $\alpha$ -Phase von  $Y_2O_3$  dominiert. Ansatzweise ist auch noch der  $\{411\}$ - und der  $\{444\}$ -Peak zu erkennen. Die Reflexe gehören zu verschiedenen Netzebenen und damit zu unterschiedlichen Wachstumsrichtungen. Die Schicht besteht somit zum größten Teil aus polykristallinem  $\alpha-Y_2O_3$ .

Mit abnehmender Substrattemperatur nimmt die Anzahl und die relative Stärke der aus der Schicht stammenden Peaks ab. Das Diffraktogramm der  $290^\circ C$ -Schicht enthält noch den  $\{222\}$ - und den  $\{440\}$ -Peak, bei  $190^\circ C$  ist nur noch der  $\{222\}$ -Peak nachweisbar. Der Anteil von  $\alpha-Y_2O_3$  in den Schichten nimmt zwischen  $T = 380^\circ C$  und  $T = 290^\circ C$  offensichtlich sehr stark ab. Unterhalb von  $T = 290^\circ C$  sinkt der kristalline Anteil dann langsamer, aber stetig weiter ab. Bei  $95^\circ C$  und darunter sind keine Peaks mehr vorhanden, die  $\alpha-Y_2O_3$  zuzuordnen sind. Allerdings zeigt die folgende Betrachtung, dass bei  $95^\circ C$  noch Bereiche aus  $\alpha-Y_2O_3$  vorhanden sein können, die aufgrund der geringen Schichtdicke unter der Nachweisgrenze liegen.

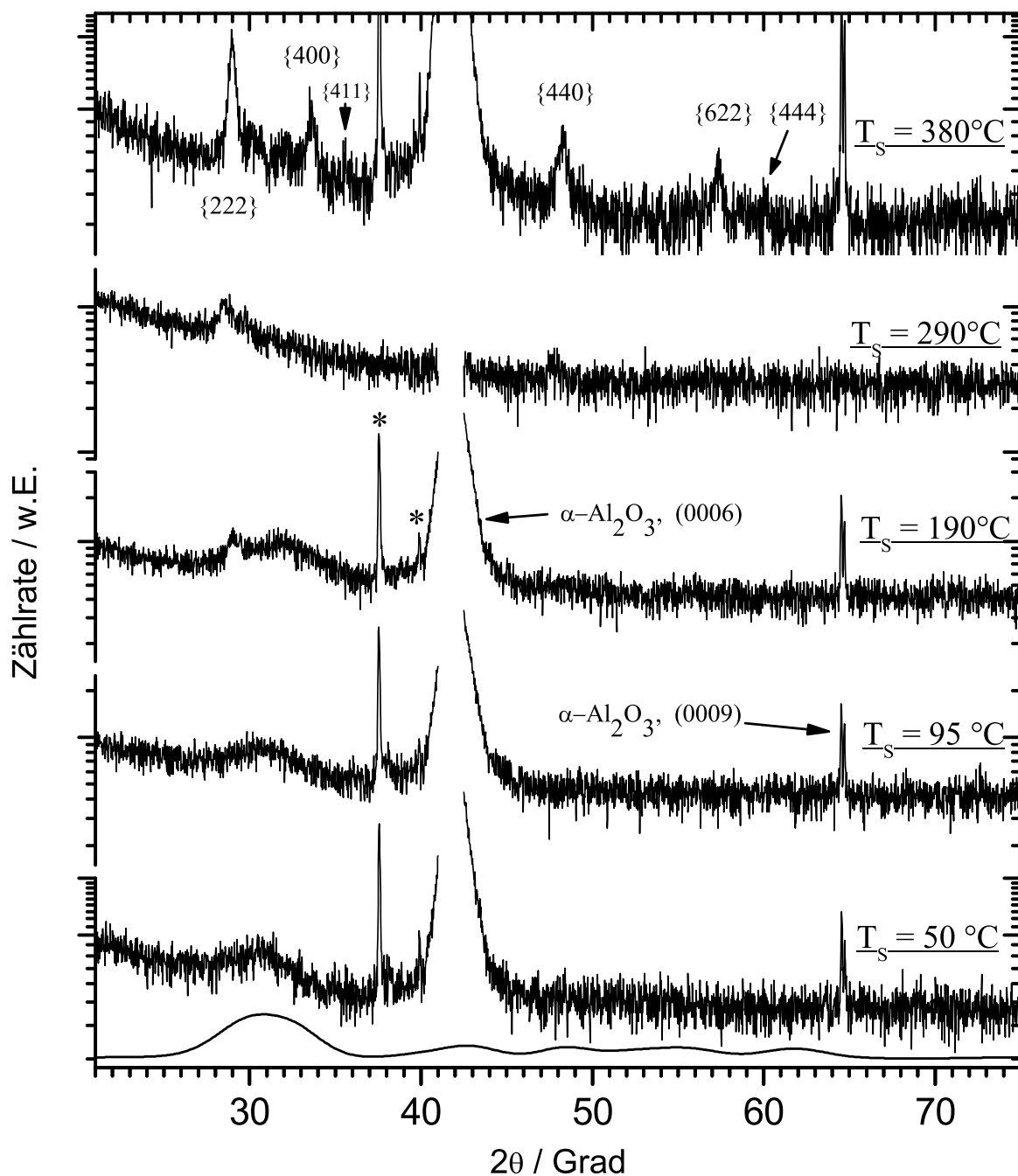


Abbildung 8.1: XRD-Messungen:  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ . Die Schichtdicke beträgt etwa 46 nm für die obersten 4 Schichten und 68 nm für die 50 °C-Schicht. Die mit \* markierten Reflexe stammen aus dem Substrat. Im Diffraktogramm der 290 °C-Schicht sind keine Reflexe des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrats vorhanden. Die Probe lag vermutlich verkippt auf dem Probenträger.

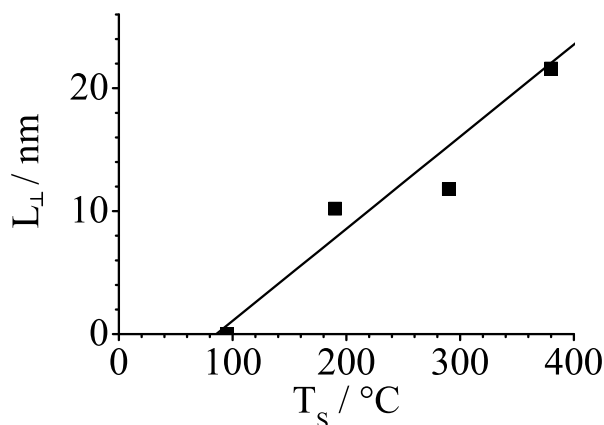


Abbildung 8.2: Einfluss der Substrattemperatur auf die Größe der  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Kristallite

Substrattemperatur  $T_S$  aufgetragen. Zunächst kann festgestellt werden, dass  $L_{\perp}$  in allen Fällen klein im Verhältnis zur Schichtdicke ist. Das Wachstum der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche ist also nicht durch die Schichtdicke begrenzt und primär von der Substrattemperatur abhängig. Damit kann das Einsetzen des Wachstums der  $\alpha$ -Phase des  $Y_2O_3$  aus Abbildung 8.2 bestimmt werden.  $L_{\perp}$  nimmt mit  $T_S$  näherungsweise linear ab. Extrapoliert man dieses Verhalten bis  $L_{\perp} = 0$  ergibt die zugehörige Temperatur  $T_{S,0} = 84^{\circ}C$  eine Abschätzung für die Temperatur bei der das Wachstum von  $\alpha$ - $Y_2O_3$  einsetzt.

Alle Diffraktogramme in Abbildung 8.1 enthalten im Bereich zwischen  $29,5^{\circ}$  und  $33^{\circ}$  Strukturen, die nicht der  $\alpha$ -Phase von  $Y_2O_3$  zuzuordnen sind. Im Diffraktogramm der  $380^{\circ}C$ -Schicht sind zwei Reflexe bei  $30,3^{\circ}$  und  $31,8^{\circ}$  zu erkennen, die allerdings so schwach sind, dass sie kaum aus dem Rauschen hervortreten. Bei  $290^{\circ}C$  sind die Reflexe nicht mehr getrennt zu erkennen, vielmehr erscheint der  $\alpha$ - $Y_2O_3$   $\{222\}$ -Peak nur noch asymmetrisch zu größeren  $2\theta$ -Winkeln verbreitert. Bei  $190^{\circ}C$  ist dann eine, mit etwa  $3,5^{\circ}$  sehr breite, symmetrische Struktur mit Maximum um  $31,6^{\circ}$  vorhanden. Mit weiter abnehmender Substrattemperatur wird diese breite Struktur dann wieder etwas schwächer.

All diese unterschiedlichen Merkmale lassen sich auf  $\beta$ - $Y_2O_3$  zurückführen, das in allen Schichten in unterschiedlichen Anteilen vorhanden ist. Für Schichten, die bei Substrattemperaturen von  $290^{\circ}C$  und darüber hergestellt wur-

Die Breite der Peaks nimmt mit abnehmender Substrattemperatur zu. Die volle  $2\theta$ -Halbwertsbreite des  $\{222\}$ -Peaks beträgt bei  $380^{\circ}C$   $b_m = 0,43^{\circ}$  und nimmt dann über  $b_m = 0,78^{\circ}$  bis  $b_m = 0,89^{\circ}$  bei  $190^{\circ}C$  zu. Aus diesen Werten wurde über die Scherrer-Gleichung 5.3, wie in Abschnitt 5.2 und Kapitel 6 beschrieben, die mittlere Länge  $L_{\perp}$  der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche berechnet. In Tabelle 8.3 auf Seite 76 sind die Ergebnisse zusammengefasst und in Abbildung 8.2 ist  $L_{\perp}$  über der

den, wird in Abschnitt 8.3.1 gezeigt, dass die Strukturen in den Diffraktogrammen zwischen  $29,5^\circ$  und  $33^\circ$  von polykristallinem  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  mit Kristallitgrößen um 11 nm stammen.

Im Folgenden wird die breite Struktur um  $2\theta = 31,6^\circ$  in den Diffraktogrammen der Schichten diskutiert, die bei Substrattemperaturen von  $190^\circ\text{C}$  und darunter hergestellt wurden. Dazu ist in Abbildung 8.1 ganz unten ein simuliertes Diffraktogramm für  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  dargestellt. Die dafür verwendeten Peak-Positionen und relativen Peak-Stärken stammen aus [Vog88]. Aus diesen Daten ist das Diffraktogramm für eine einheitliche Kristallitgröße von nur etwa 2,5 nm berechnet. Es zeigt die gleiche breite Struktur wie die gemessenen Diffraktogramme. Damit kann auch dieser Befund auf  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  zurückgeführt werden. Dies bestätigt sich auch im nächsten Abschnitt, in dem die  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz der Schichten untersucht wird. Es verbleibt die Frage nach der Entstehung des  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

Die Schichten wurden bei einem Kammerdruck von  $3,5 \cdot 10^{-5}$  mbar aufgedampft. Das monokline  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  ist eine Hochdruckphase, die nur bei sehr hohem Druck von 25 kbar und darüber entsteht [Pie74]. Der Schlüssel zur Beantwortung der Frage, wie die  $\beta$ -Phase trotzdem entstehen konnte, liegt in der sehr geringen Größe der Kristallite von nur 2 nm bis 3 nm. Wahrscheinlich bildet sich das  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  nicht auf der Substratoberfläche, sondern es kondensieren zunächst Tröpfchen von nur wenigen Nanometern Durchmesser in der Gasphase. Aufgrund des Gibbs-Thomson-Effekts kann sich in solch winzigen Tröpfchen durchaus ein hydrostatischer Druck aufbauen, bei dem sich bevorzugt  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  bildet [Ska92]. Die so entstandenen  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite gelangen dann auf die Substratoberfläche und werden dort in die Schicht eingebaut. Dieses Bild wird von zwei Arbeiten gestützt, die von der Entstehung von  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  aus der Gasphase berichten. In [Bih97] wird von der Entstehung eines Pulvers aus phasenreinen  $\text{Eu}^{3+}:\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln durch Kondensation aus der Gasphase berichtet. Die Herstellung von dünnen Schichten mittels *Metallorganic Chemical Vapor Deposition*, die aus einer Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$ - bestehen, wird in [McK00] beschrieben.

### 8.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Fluoreszenz der  $\text{Eu}^{3+}$ -Übergänge  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$  wurde bei Raumtemperatur am Fluorolog Messplatz aufgenommen. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge  $\lambda_{an} = 255$  nm in das Sauerstoff-Europium-Charge Transfer-Band. Abbildung 8.3 zeigt ganz oben das Emissionsspektrum eines  $\text{Eu}^{3+}$  do-

tierten  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Volumenkristalls. Eine Diskussion der  $Eu^{3+}$ - $4f$ - $4f$ -Übergänge findet sich in Abschnitt 3.3.1. Das Signal des Volumenkristalls dient hier als Referenz im Vergleich mit den Schichten.

Das Spektrum der 380°C-Schicht entspricht im Wesentlichen dem des Volumenkristalls. So ist die FWHM-Breite der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission bei  $\lambda = 611$  nm nur minimal erhöht und auch sehr schwache Übergänge wie der magnetische Dipolübergang  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(C_{3i})$  können eindeutig identifiziert werden. Der größte Unterschied besteht in der Ausprägung eines *Plateaus* zwischen 626 nm und 630 nm. Des Weiteren tritt die langwellige Schulter der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission etwas deutlicher hervor. Beide Effekte werden mit abnehmender Temperatur stärker. Darüber hinaus werden die aus dem Spektrum des Volumenkristalls bekannten Linien immer breiter und schwächer. Unterhalb von 95°C sind dann nur noch sehr breite Strukturen vorhanden, so dass eine Zuordnung zu einzelnen Übergängen des  $Eu^{3+}$ -Ions nicht mehr möglich ist.

Dieses Verhalten korrespondiert mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen. Ebenso wie die Diffraktogramme erklärt sich auch die Fluoreszenz der Schichten durch Anteile von  $\alpha$ - $Y_2O_3$  und  $\beta$ - $Y_2O_3$ . Zusätzlich zeigen die Spektren auch den Einfluss amorpher  $Y_2O_3$ -Anteile.

Die Anteile  $\alpha$ - $Y_2O_3$  zeigen sich durch die schmalbandigen  $4f$ - $4f$ -Emissionen. Alle aus dem Volumenmaterial bekannten Merkmale lassen sich in den Spektren der Schichten, die bei  $T_S = 380^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, identifizieren. Insbesondere treten keine Verschiebungen der Linien auf. Die Stark-Aufspaltung der  $4f$ -Niveaus ist somit identisch zum Volumenmaterial. Daraus folgt, dass die lokale Symmetrie der Plätze, auf denen sich die Europiumionen in diesen Schichten befinden, unverändert ist. Dies zeigt sich auch dadurch, dass die Stärke des magnetischen Dipolübergangs  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2(C_{3i})$  bei 582 nm relativ zu den ( $C_2$ )-Linien ebenfalls identisch zum Volumenmaterial ist. Die Symmetrie der  $C_{3i}$ -Plätze ist also nicht erniedrigt, da dies mit einer Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit für Ionen auf den  $C_{3i}$ -Plätzen verbunden wäre.

Mit abnehmender Substrattemperatur wird die Emission aus den  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Anteilen der Schichten schwächer und die einzelnen Linien werden breiter. Bei 190°C kann noch die stärkste Emission aus dem  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Multiplett bei  $\lambda \approx 611$  nm ausgemacht werden. Bei noch niedrigeren Substrattemperaturen sind dann keine diskreten Linien mehr vorhanden. Dies spiegelt die Ergebnisse der XRD-Messungen wieder, dass die  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Kristallite mit abnehmender Temperatur kleiner werden.

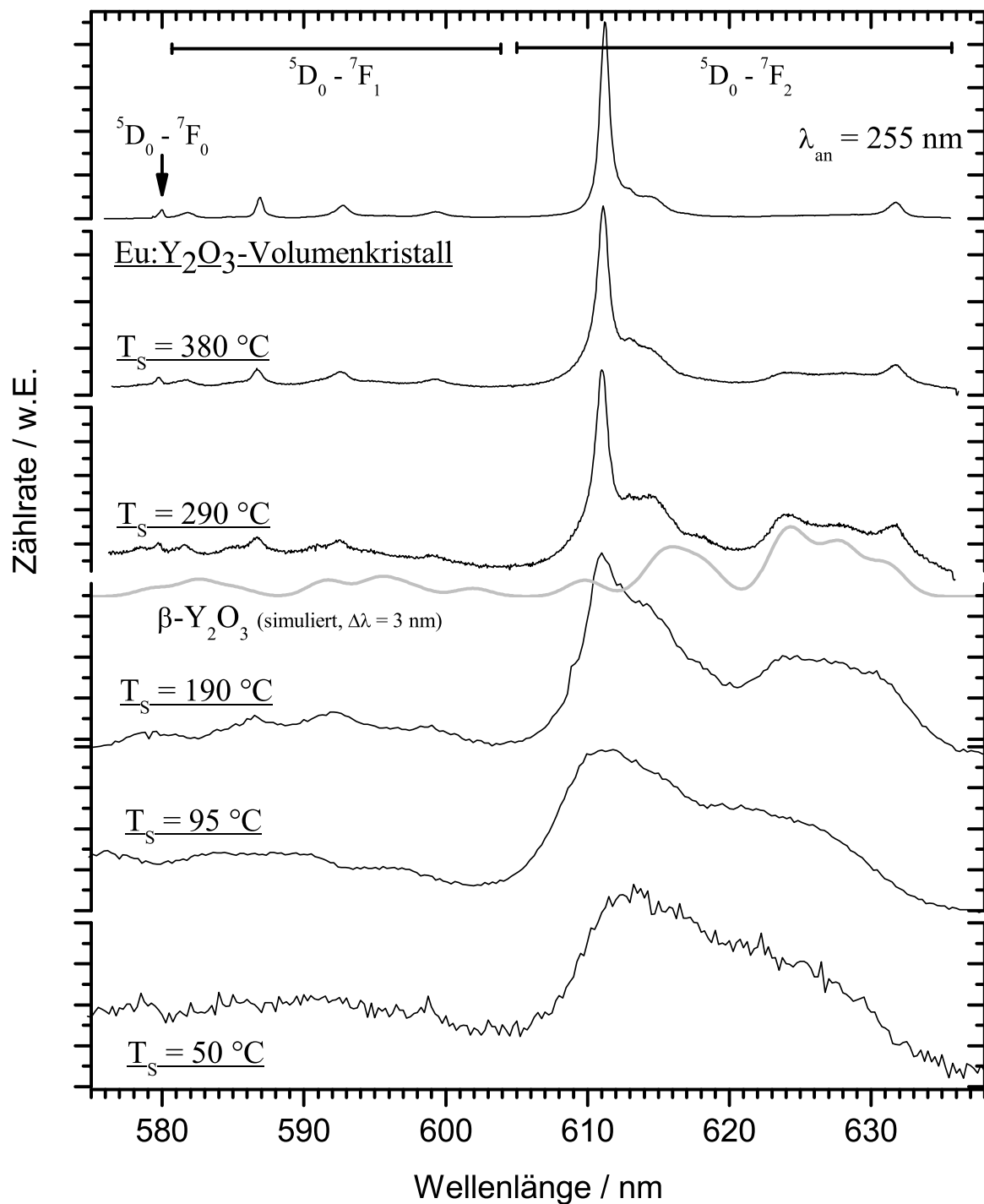


Abbildung 8.3: Vergleich der  $4f\text{-}4f$ -Fluoreszenz  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierter  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels EBV bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Die Schichtdicke liegt im Bereich  $44 \text{ nm} \leq d \leq 68 \text{ nm}$ . Oben ist zum Vergleich das Spektrum eines mehrere Kubikmillimeter großen  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls dargestellt, der nach dem HEM-Verfahren gezogen wurde. Die graue Kurve stellt ein simuliertes Spektrum von  $\text{Eu}:\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  dar.

Um die Beiträge der Eu-Fluoreszenz identifizieren zu können, die aus der monoklinen  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Phase stammen, ist in der Abbildung 8.3 ein simuliertes Emissionsspektrum für Eu: $\beta$ - $Y_2O_3$  aufgenommen. Die Stark-Niveaus und die relativen Linienstärken sind aus [Bih97] und [Wil98] übernommen. Das Spektrum ist die Faltung dieser Daten über ein Linienprofil, das als Gaußsche Glockenkurve mit einer vollen Halbwertsbreite von 3 nm angesetzt wurde. Das  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Multipllett bestimmt das simulierte Spektrum mit einer etwa 6 nm breiten Emissionsbande um 616 nm und einer Dreifachstruktur zwischen 621,5 nm und 632,5 nm.

Beide Banden finden sich auch in den Spektren der 380 °C-, 290 °C- und 190 °C-Schicht wieder. Im Spektrum der 380 °C-Schicht ist der Anteil an der gesamten Fluoreszenz gering, verursacht aber das *Plateau* zwischen 613 nm und 631 nm. Mit abnehmender Substrattemperatur nimmt der relative Anteil der Eu-Emission aus der  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Phase dann zu, wobei die Emissionsbanden gleichzeitig immer breiter werden. Der Grund hierfür ist einer Abnahme der Kristallitgröße. An ihren Grenzen stoßen die Kristallite an andere, versetzte oder verdrehte Kristallite, an amorphe Bereiche oder an Poren. Dadurch ist die Platzsymmetrie der Eu-Ionen stark gestört und es treten erhebliche Variationen der Eu-O-Bindungslängen auf. Beides führt zu inhomogener Verbreiterung der Emissionsbanden. Bei 190 °C ist das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis schließlich so groß geworden, dass die Eu-Ionen an den Kristallitgrenzen die Fluoreszenz dominieren.

In den Spektren der bei  $T_S = 95$  °C und 50 °C abgeschiedenen Schichten sind die einzelnen Übergänge aus dem  ${}^5D_0$ -Niveau in das  ${}^7F_2$ -Multipllett zu einer zusammenhängenden, asymmetrischen Bande im Wellenlängenbereich  $608 \text{ nm} < \lambda < 631 \text{ nm}$  verbreitert. Das Verschwinden des lokalen Minimums um 620 nm kann nicht mehr allein durch verbreiterte Emission aus der  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Phase erklärt werden. Offensichtlich unterscheiden sich die lokalen Umgebungen der einzelnen Eu-Ionen sehr stark voneinander, so dass von einer sehr freien, von Ion zu Ion variierenden Koordinierung ausgegangen werden muss. Die 95 °C- und 50 °C-Schicht müssen somit zu großen Teilen amorph sein.

## 8.2 Brechungsindex und Dichte

Nachdem im letzten Kapitel gezeigt wurde, dass die Kristallinität der  $Y_2O_3$ -Schichten mit zunehmender Substrattemperatur zunimmt, wäre es insbesondere wünschenswert, die Packungsdichte und den Brechungsindex der bei



maximaler Substrattemperatur von 400 °C aufgedampften Filme zu bestimmen. Diese sind aber mit weniger als 50 nm Schichtdicke entweder zu dünn, um den Brechungsindex zuverlässig messen zu können, oder mit einer Deckschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versehen, was die Messungen ebenfalls erschwert. Daher musste auf eine  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht zurückgegriffen werden, die bei niedrigerer Substrattemperatur von  $T_S = 300\text{ °C}$  aufgedampft wurde, aber mit 520 nm über eine ausreichende Schichtdicke zur Bestimmung des Brechungsindex verfügt.

Der Brechungsindex und die Packungsdichte dieser Schicht wurden mittels Ellipsometrie gemessen. Dazu musste die Rückseite des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats zunächst aufgeraut werden, um störende Reflexionen zu vermeiden. Dann wurde die Messung durchgeführt. Diese lieferte die Ellipsometrie-Winkel  $\Delta = 109,753^\circ$  und  $\Psi = 4,441^\circ$ . Um aus den Messwerten die gesuchte Dicke und den Brechungsindex der Schicht bestimmen zu können, wurde das Ergebnis, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, mit den Vorhersagen eines theoretischen Modells verglichen. Als Modell wurde das System Luft- $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zugrunde gelegt, wobei zunächst Streuung und Absorption vernachlässigt wurden. Die Brechungsindizes sind somit rein reell; für Luft wurde  $n = 1$ , für das Substrat der ordentliche Brechungsindex  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,76$  verwendet und der Brechungsindex der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht variabel gelassen. Unter diesen Voraussetzungen konnte keine Übereinstimmung mit dem  $(\Delta, \Psi)$ -Messwert erzielt werden.

Daher wurde das Modell verändert und der Brechungsindex der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht um ein Imaginärteil erweitert  $n_{\text{Y}_2\text{O}_3}' = n_{\text{Y}_2\text{O}_3} - i\gamma$ , wobei  $\gamma$  als Extinktionskoeffizient bezeichnet wird. Dadurch wird sowohl mögliche Streuung und Absorption in der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht berücksichtigt als auch nicht vollständig unterdrückte Reflexion von der Unterseite des Substrats, vgl. Abschnitt 5.1.  $\gamma$  wurde von 0 ansteigend in Schritten von 0,1 vorgegeben und der gesuchte Realteil  $n_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  des Brechungsindex der Schicht sowie deren Dicke  $d$  für jedes Modell berechnet. Auf diese Weise konnten drei Wertebereiche des Imaginärteils des Brechungsindex der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht gefunden werden, für die das Modell mit der Messung näherungsweise in Deckung gebracht werden kann, siehe Tab. 8.1.

Rechnet man die so gefundenen möglichen Extinktionskoeffizienten  $\gamma$  für die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht über  $l_\gamma = \frac{\lambda}{4\pi\gamma}$  [Ber66] in die Eindringtiefe oder mittlere Reichweite  $l_\gamma$  um, so erhält man Werte von nur etwa 300 nm. Eine derart starke Absorption bzw. Streuung kann aber völlig ausgeschlossen werden – die Schicht müsste aufgrund ihrer Dicke von 520 nm undurchsichtig sein.

$\gamma$	$n_{Y_2O_3}$	$\frac{d}{\text{nm}}$	$\frac{\delta}{\text{Grad}}$
0,15	1,771	301	0,0001
0,18	1,776	501	0,0001
0,23	1,793	397	0,015

Tabelle 8.1: Mittels Ellipsometrie bestimmte mögliche Werte für den Brechungsindex und die Dicke einer bei  $300^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $Y_2O_3$ -Schicht.  $\delta = \textit{deviation}$ , vgl. Abschnitt 5.1

Daher kann angenommen werden, dass, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, hauptsächlich Reflexion von der Unterseite der Proben für den hohen Wert des Extinktionskoeffizienten verantwortlich ist.

Über  $\gamma$  können somit keine Aussagen über die  $Y_2O_3$ -Schicht abgeleitet werden. Es verbleibt die Bestimmung des Realteils des Brechungsindex der Schicht. Dazu muss aus den drei möglichen Modellen das wahrscheinlichste bestimmt werden. Das Modell mit  $\gamma = 0,15$  scheidet aus, da die über dieses Modell bestimmte Schichtdicke von 301 nm wesentlich kleiner ist als die 520 nm, die per Schwingquarz-Messung bestimmt wurden (Abschnitt 7.2). Die Dicke von 397 nm, die zum Modell mit  $\gamma = 0,23$  gehört, ist im Rahmen der Messgenauigkeiten noch gerade eben mit dem möglichen Bereich der Dicke der Probe vereinbar. Die Abweichung  $\delta = 0,015^\circ$  von dem  $(\Delta, \Psi)$ -Messwert ist bei diesem Modell allerdings recht groß. Somit ist das Modell mit  $\gamma = 0,18$  mit Abstand am wahrscheinlichsten, da sowohl die dazugehörige Schichtdicke von 501 nm nahe an der über den Schwingquarz gemessenen Dicke von 520 nm liegt als auch der Abstand zum  $(\Delta, \Psi)$ -Messwert mit  $\delta = 0,0001^\circ$  sehr klein ist. Der Brechungsindex der Schicht ist somit  $n_f = 1,776$ . Da auch die anderen möglichen Modelle einen um weniger als 1% abweichenden Brechungsindex ergeben, kann davon ausgegangen werden, dass der Brechungsindex der Schicht somit sicher bestimmt ist.

Über den gemessenen Brechungsindex  $n_f$  lässt sich die Packungsdichte  $p$  der Schicht bestimmen. In Abschnitt 4.3 sind mit einem linearen Modell, dem Maxwell-Garnett- und dem Bragg-Pippard-Modell drei Gleichungen dafür angegeben. Neben dem gemessenen Brechungsindex gehen in alle Modelle noch die Brechungsindizes des Volumenmaterials  $n_b$  und des Materials in den Poren  $n_i$  ein:

$$p = \frac{n_f - n_i}{n_b - n_i} \quad \text{lineares Modell} \quad (8.1)$$

$$p = \left[ 1 + \frac{(n_i^2 + 2)(n_f^2 - n_b^2)}{(n_b^2 + 2)(n_i^2 - n_f^2)} \right]^{-1} \quad \text{Maxwell-Garnett} \quad (8.2)$$

$$p = \frac{B - \frac{n_i^2}{n_i^2 - n_b^2}}{1 - \frac{n_i^2}{n_i^2 - n_f^2}} \quad \text{Bragg-Pippard} \quad (8.3)$$

Mit diesen drei Gleichungen wurde die Dichte der 520 nm-Schicht bestimmt, wobei im Bragg-Pippard-Modell der Parameter  $B = 1,5$  gesetzt wurde. Er beschreibt die Elliptizität der Kristallite und hat wenig Einfluss auf das Ergebnis. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

	Modell		
	linear	Maxwell-Garnett	Bragg-Pippard $B = 1,5$
$n_i$	$p$		
1,00	0,87	0,88	0,92
1,08	0,86	0,87	0,91
1,17	0,84	0,85	0,89
1,25	0,82	0,83	0,87
1,33	0,80	0,80	0,85

Tabelle 8.2: Packungsdichte der 520 nm  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht. Berechnet über verschiedene Modelle mit  $n_b = n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1,890$  und  $n_f = 1,776$ .

Das lineare- und das Maxwell-Garnett-Modell liefern sehr ähnliche Dichten, während das Bragg-Pippard-Modell eine deutlich höhere Dichte ergibt. In allen drei Modellen ist zudem die Annahme für den Brechungsindex des Materials in den Poren kritisch. Geht man von Luft aus und setzt  $n_i = 1$ , liefert das lineare Modell eine Packungsdichte  $p = 0,87$ . Nimmt man hingegen an, dass die Schicht vollständig mit Wasser gesättigt ist, erhält man mit  $n_i = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$  nur  $p = 0,80$ .

Wieviel Wasser eine mittels EBV hergestellte Schicht tatsächlich enthält, ist a priori nicht klar, vgl. Abschnitt 4.5. Da die Schicht mit 520 nm aber relativ dick ist, scheint die Annahme gerechtfertigt, dass der Film nur im oberflächennahen Bereich vollständig mit Wasser gesättigt ist und der gesamte Anteil des Wassers in den Poren etwa 50% beträgt. Unter dieser

Annahme ergibt sich ein effektiver Brechungsindex in den Poren von  $n_i = (n_{Luft} + n_{H_2O})/2 = 1,17$ . Damit liefert das lineare-, das Maxwell-Garnett- bzw. das Bragg-Pippard-Modell eine Packungsdichte der Schicht von  $p = 0,84, 0,85$  bzw.  $0,89$ . Diese Werte liegen genau in dem Bereich, in dem keines der Modelle als den anderen klar überlegen gilt, so dass wahrscheinlich das arithmetische Mittel die beste Näherung für die gesuchte Packungsdichte ist und der Fehler aus Tabelle 8.2 nur abgeschätzt werden kann:  $p = 0,86 \pm 0,03$ . Damit liegt die Dichte dieser Schicht im Bereich  $0,75 \leq p \leq 1,0$ , der für thermisch aufgedampfte Schichten typisch ist.

Die untersuchte 520 nm-Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 300 °C aufgedampft. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass bei einer Steigerung der Substrattemperatur von 300 °C auf 400 °C sowohl die Anzahl als auch die Größe der einzelnen Kristallite in den  $Y_2O_3$ -Schichten deutlich zunimmt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Packungsdichte der bei 400 °C abgeschiedenen  $Y_2O_3$ -Schichten höher liegt, ohne dies näher quantifizieren zu können.

## 8.3 Kristalline $Y_2O_3$ -Schichten auf $\alpha-Al_2O_3$

In den letzten Abschnitten konnte gezeigt werden, dass  $Y_2O_3$ -Schichten die mittels EBV bei einer Substrattemperatur von 300 °C bis 400 °C auf  $\alpha-Al_2O_3$ -Substraten abgeschieden werden polykristallin und porös sind. Im Folgenden wird der Prozess des Schichtwachstums detaillierter untersucht. Dazu werden unterschiedlich dicke,  $Eu^{3+}$ -dotierte  $Y_2O_3$ -Schichten ( $5,1 \text{ nm} \leq d \leq 3,7 \mu\text{m}$ ) kristallographisch und spektroskopisch charakterisiert und mit einer 22 nm dicken PLD-Schicht<sup>1</sup> verglichen. Alle EBV-Schichten sind bei  $T_S \approx 400 \text{ °C}$  aufgedampft worden. Die Herstellung der Schichten ist in Abschnitt 7.3 beschrieben.

### 8.3.1 Röntgen-Strukturuntersuchungen

Die Schichten wurden zunächst mittels klassischer Röntgendiffraktometrie untersucht. Das Verfahren ist in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. In Abbildung 8.4 sind die gemessenen  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme dargestellt.

---

<sup>1</sup>Die PLD-Schicht wurde von Philipp Burmester im Rahmen seiner Doktorarbeit bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 850 \text{ °C}$  auf einem, zu den in dieser Arbeit verwendeten Substraten identischen  $\alpha-Al_2O_3$ -Plättchen abgeschieden [Bur03].

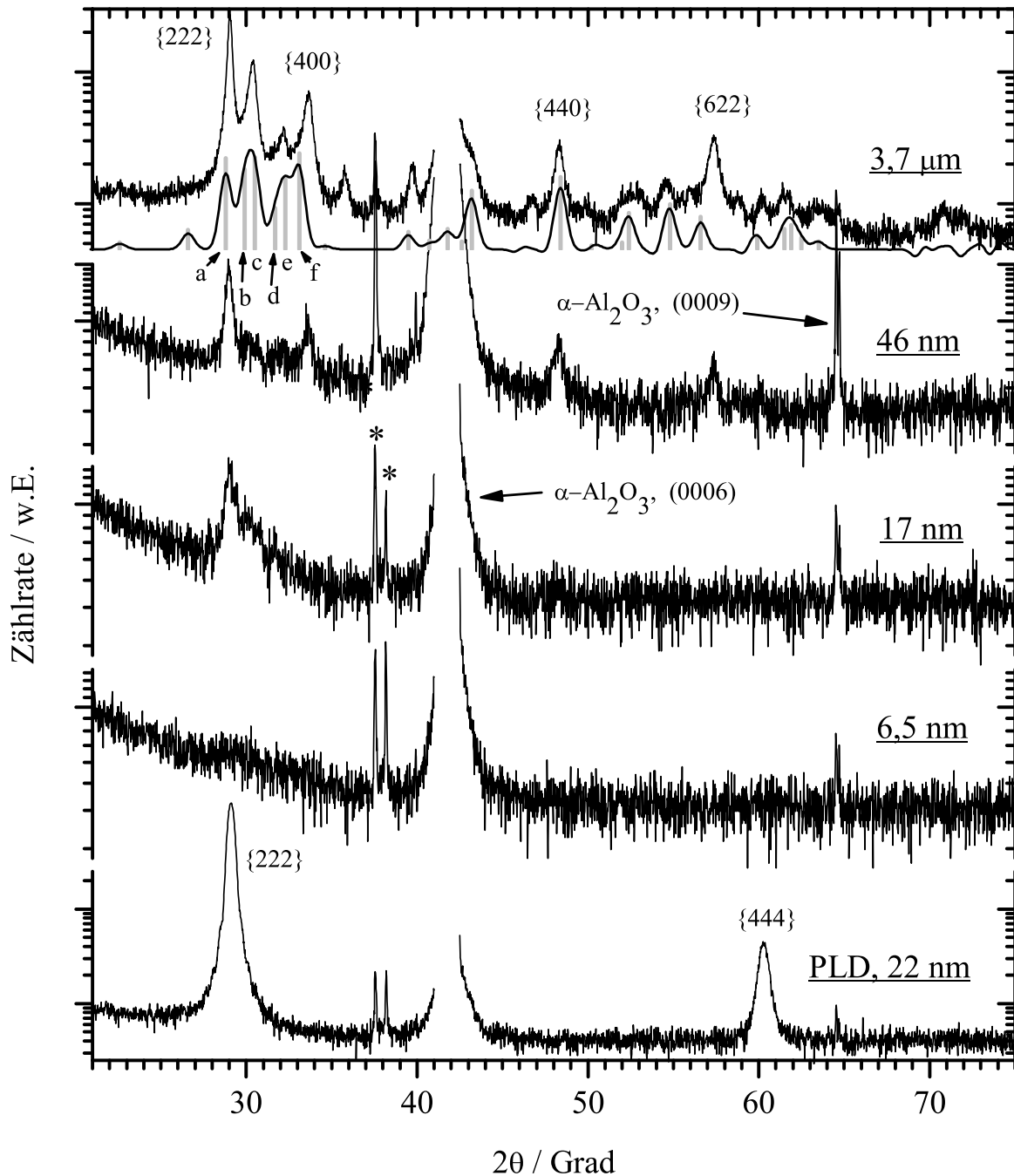


Abbildung 8.4: XRD-Messungen:  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme von EBV-deponierten  $Y_2O_3$ -Schichten im Vergleich zu einer mittels PLD bei  $T_S = 850^\circ C$  abgeschiedenen  $Y_2O_3$ -Schicht. Die EBV-Schichten sind bei Substrattemperaturen im Bereich  $380^\circ C \leq T_S \leq 400^\circ C$  abgeschieden worden. Unter der Kurve der 3,7  $\mu m$ -Schicht ist ein simuliertes Diffraktogramm für  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Pulver, bestehend aus Kristalliten mit 11 nm Durchmesser, dargestellt (Reflexe: a=(111), b=(401), c=(40 $\bar{2}$ ), d=(003), e=(310), f=(11 $\bar{2}$ )). Die mit \* markierten Reflexe stammen aus dem Substrat.

Das Diffraktogramm ganz oben gehört zu einer  $3,7 \mu\text{m}$  dicken, Nd-dotierten  $Y_2O_3$ -Schicht, die mit einer  $1,6 \mu\text{m}$  dicken, amorphen  $Al_2O_3$ -Schicht abgedeckt ist. Es enthält eine Vielzahl von Peaks, von denen sich die meisten und stärksten polykristallinem  $\alpha$ - $Y_2O_3$  zuordnen lassen. Diese Peaks sind in der Abbildung mit den Millerschen Indizes der zugehörigen Netzebenen beschriftet.

Neben  $\alpha$ - $Y_2O_3$  ist in der Schicht auch noch ein Anteil aus polykristallinem  $\beta$ - $Y_2O_3$  vorhanden. Um dies zu veranschaulichen, ist unter dem gemessenen Diffraktogramm ein berechnetes Diffraktogramm für  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Pulver mit einheitlicher Kristallitgröße von  $11 \text{ nm}$  dargestellt. Die dem Diffraktogramm zugrunde liegenden Peak-Positionen stammen aus [Vog88] und sind durch unterschiedlich lange Balken markiert. Die Länge der Balken steht für die relativen Stärken der Peaks.

Der Vergleich mit dem gemessenen Diffraktogramm zeigt, dass der Peak bei  $2\theta = 30,4^\circ$  mit einer Überlagerung des  $\beta$ - $Y_2O_3$ -(401)- und (40 $\bar{2}$ )-Peaks erklärt werden kann. Die Struktur bei  $32,2^\circ$  wird vom  $\beta$ - $Y_2O_3$ -(003)- und (310)-Peak gebildet. Des Weiteren finden sich im Bereich  $47^\circ < 2\theta < 62^\circ$  viele Übereinstimmungen mit dem Diffraktogramm der  $3,7 \mu\text{m}$ -Schicht.

Durch Vergleich mit gerechneten Diffraktogrammen für andere Kristallitgrößen konnte die maximal- und minimal mögliche Größe der  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Kristallite abgeschätzt werden. Wären die Kristallite größer als etwa  $16 \text{ nm}$ , müsste man den (401)- und (40 $\bar{2}$ )-Peak im gemessenen Diagramm getrennt nachweisen können. Wären die Kristallite hingegen kleiner als  $5 \text{ nm}$ , müssten die Peaks zwischen  $28^\circ < 2\theta < 34^\circ$  zu einer Struktur verschmelzen.

Zur Bestimmung der relativen Anteile von  $\alpha$ - $Y_2O_3$  und  $\beta$ - $Y_2O_3$  am gesamten Volumen der  $3,7 \mu\text{m}$ -Schicht wurde auch für  $\alpha$ - $Y_2O_3$  ein Pulverdiffraktogramm simuliert. Dieses wurde zum  $\beta$ - $Y_2O_3$  Diffraktogramm addiert und die relativen Anteile dann solange variiert, bis das Verhältnis der Höhe von  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Peaks zu  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Peaks im simulierten Diffraktogramm mit dem Verhältnis der gemessenen Peakhöhen übereinstimmt. Dieses Verfahren ist nicht sehr präzise, da die absoluten Peakhöhen in den berechneten Diffraktogrammen stark von den Halbwertsbreiten der Reflexe abhängen, die für die  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Peaks nicht genau bestimmbar sind. Der Grund dafür ist, dass gerade die starken  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Peaks im Bereich  $28^\circ < 2\theta < 34^\circ$  so dicht beieinander liegen, dass sie sich überlagern. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten erhält man für den Anteil  $\beta$ - $Y_2O_3$  Werte zwischen  $20\%$  und  $40\%$ .

Das Diffraktogramm der  $46 \text{ nm}$ -Schicht wurde bereits in Abschnitt 8.1.1 diskutiert. Es enthält  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Peaks zu verschiedenen Netzebenen und zu-

dem zwei schwache Strukturen um  $2\theta = 30,3^\circ$  und  $31,8^\circ$ . Die Diskussion der  $3,7\ \mu\text{m}$ -Schicht zeigt, dass diese Strukturen aus dem  $\beta-Y_2O_3$  (401)-, (40 $\bar{2}$ )-, (003)-, (310)- und (11 $\bar{2}$ )-Peak gebildet werden. Die Schicht besteht also ebenso wie die  $3,7\ \mu\text{m}$ -Schicht aus einer Mischung aus polykristallinem  $\alpha-Y_2O_3$  und  $\beta-Y_2O_3$ . Die  $\beta-Y_2O_3$ -Reflexe sind zu schwach, um das Verhältnis der kristallinen Phasen genauer bestimmen zu können. Aus dem Peakhöhen-Verhältnis zu den  $\alpha-Y_2O_3$ -Peaks lässt sich nur grob abschätzen, dass der  $\beta-Y_2O_3$ -Anteil geringer sein muss als in der  $3,7\ \mu\text{m}$ -Schicht.

Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Stärke der Reflexe weiter ab. In der 17 nm-Schicht ist nur noch der  $\alpha-Y_2O_3$ -{222}-Peak eindeutig nachweisbar, wobei die Flanke zu größeren  $2\theta$ -Winkeln durch  $\beta-Y_2O_3$ -Reflexe verbreitert erscheint. Wäre die innere Struktur der 17 nm-Schicht identisch mit der 46 nm-Schicht, dürften der {400}-, {440}- und {622}-Peak noch nicht unter der Nachweisgrenze liegen. Die {222}-Wachstumsrichtung ist also gegenüber anderen Wachstumsrichtungen bevorzugt. Bei einer weiteren Reduzierung der Schichtdicke auf 6,5 nm ist schließlich nur noch der {222}-Peak als leichte Erhebung im allgemeinen Rauschsignal zu erkennen.

Ganz unten in Abbildung 8.4 ist das Diffraktogramm einer 22 nm dicken PLD-Schicht dargestellt. Neben den Substratpeaks werden nur der {222}- und {444}-Peak aus der  $Y_2O_3$ -Schicht detektiert. Da keine Reflexe von Netzebenen nachgewiesen werden können, die nicht zur {111}-Wachstumsrichtung der Schicht gehören, kann ausgeschlossen werden, dass die Schicht polykristallin ist. Das Schichtwachstum unterscheidet sich somit deutlich von den EBV-Schichten. Dies wird weiter unten in diesem Kapitel im Zusammenhang mit den SXRDMessungen noch ausführlich diskutiert.

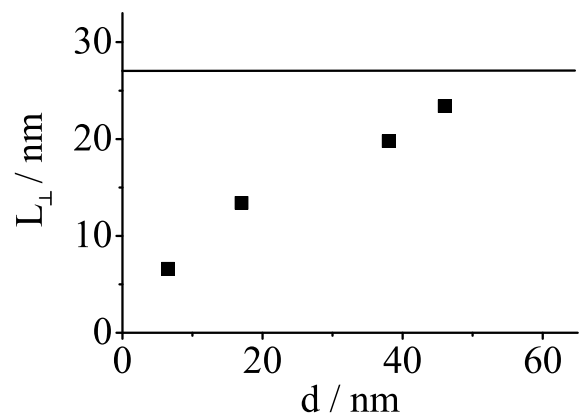


Abbildung 8.5: Abhängigkeit der Länge der  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche  $L_{\perp}$  von der Schichtdicke  $d$ .

**Kristallitgröße:** Aus der FWHM-Breite der {222}-Peaks wurde die mittlere Kristallitgröße senkrecht zur Substratoberfläche  $L_{\perp}$  über die Scherrer-Formel (Gleichung 5.7) abgeschätzt. Die Details der Rechnung sind in Ta-

	$\frac{d}{\text{nm}}$	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{b_m}{\text{Grad}}$	$\frac{L_\perp}{\text{nm}}$	$\frac{2\theta}{\text{Grad}}$	$\frac{a_\perp}{\text{Å}}$
Temperatur-Serie	46	380	0,43	21,6	28,991	10,661
	46	290	0,78	11,8	28,654	10,780
	44	190	0,89	10,2	29,113	10,617
Dicken-Serie	46	380	0,43	21,6	28,991	10,661
	38	380	0,50	18,7	29,043	10,642
	17	400	0,70	13,0	29,099	10,622
	6,5	400	1,391	6,6	29,132	10,611
abgedeckte Schicht	5,1	400	1,04	8,8	29,339	10,549
PLD-Schicht	22	850	0,45	20,4	29,096	10,623

Tabelle 8.3: Berechnung der Kristallitgröße  $L_\perp$  und Gitterkonstante  $a_\perp$  senkrecht zur Substratoberfläche aus den XRD-Diffraktogrammen in Abbildung 8.1 und 8.4. Der *Peakschwerpunkt*  $2\theta$  und die volle Halbwertsbreite  $b_m$  wurde durch einen *Fit* mit einer Gaußschen Glockenkurve an den  $\{222\}$ -Peak bestimmt. Bei der Kristallitgröße wurde die Auflösung der Messapparatur  $b_A = 0,084^\circ$  gemäß Gl. 5.6 berücksichtigt.

belle 8.3 zusammengefasst und die erhaltenen Kristallitgrößen in Abbildung 8.5 über der Schichtdicke  $d$  aufgetragen. Die gemessene Kristallitgröße von  $L_\perp = 6,6 \text{ nm}$  für die  $6,5 \text{ nm}$ -Schicht zeigt, dass die Kristallitgröße zu Beginn des Schichtwachstums primär von der Menge des aufgedampften Materials abhängt und somit von der Schichtdicke begrenzt ist. Für  $d = 17 \text{ nm}$  beträgt die Kristallitgröße  $L_\perp = 13,0 \text{ nm}$ . Mit zunehmender Schichtdicke bleibt die Kristallitgröße immer weiter hinter der Schichtdicke zurück und nähert sich schließlich der maximalen Kristallitgröße  $L_\perp^{max} = 27 \text{ nm}$  an, die für die  $3,7 \mu\text{m}$ -Schicht gemessen wurde. Da die Schichtdicke sehr groß im Verhältnis zur Kristallitgröße ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei gleichzeitig um den für das EBV-Verfahren charakteristischen Maximalwert der Kristallitgröße handelt. Der Wert von  $L_\perp^{max} = 27 \text{ nm}$  ist daher in Abbildung 8.5 als horizontale Grenzlinie für die Kristallitgröße eingezeichnet.



Aus der  $2\theta$ -Position der  $\{222\}$ -Reflexe wurde über Gleichung 5.1 und 5.2 die Gitterkonstante  $a_{\perp}$  der Schichten entlang der Wachstumsrichtung bestimmt und mit dem Literaturwert für Volumenkristalle  $a_{Y_2O_3} = 10,603 \text{ \AA}$  verglichen. In Abbildung 8.6 ist  $a_{\perp}$  als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Alle gemessenen Gitterkonstanten liegen mit  $10,611 \text{ \AA} \leq a_{\perp} \leq 10,661 \text{ \AA}$  leicht oberhalb des Wertes für  $Y_2O_3$ -Volumenkristalle. Mit Ausnahme des Wertes für die  $3,7 \mu\text{m}$ -Schicht besteht zudem die Tendenz, dass die Gitterkonstante mit abnehmender Schichtdicke kleiner wird. Dies ist ein Hinweis

darauf, dass die Schichten auch unmittelbar an der Grenze zum  $Al_2O_3$ -Substrat nicht verspannt sind. Da die Gitterkonstante von  $\alpha-Al_2O_3$  für ideale Gitteranpassung zum  $Y_2O_3$  um etwa 4,8 % zu klein ist, würde man bei pseudomorph-verspanntem Schichtwachstum erwarten, dass die ersten Lagen einer Schicht lateral gestaucht und infolgedessen mit senkrecht zur Substratoberfläche gestreckter Gitterkonstante aufwachsen. Dann sollte man aber mit abnehmender Schichtdicke eine zunehmende Gitterkonstante messen. Dies ist in Abbildung 8.6 sehr schön am Beispiel pseudomorpher  $Y_2O_3$ -Schichten zu erkennen, die mittels PLD hergestellt wurden. Die Daten stammen aus [Bur03]. Dass, wie oben gezeigt, die mittels EBV abgeschiedenen  $Y_2O_3$ -Schichten mit abnehmender Schichtdicke bevorzugt in  $\{222\}$ -Richtung aufwachsen, ist somit nicht auf eine ausreichende Gitteranpassung zum Substrat, sondern auf das prinzipiell bevorzugte Aufwachsen von  $Y_2O_3$  in dieser Orientierung zurückzuführen, vgl. Abschnitt 2.3.

## SXRD

Für eine abschließende Bewertung der Kristallstruktur der  $Y_2O_3$ -Schichten sind die XRD-Messungen allein nicht aussagekräftig genug, da mit ihnen nur Netzebenen parallel zur Substratoberfläche nachgewiesen werden können. Daher wurden die Schichten auch mittels SXRD vermessen. Es wurde sowohl

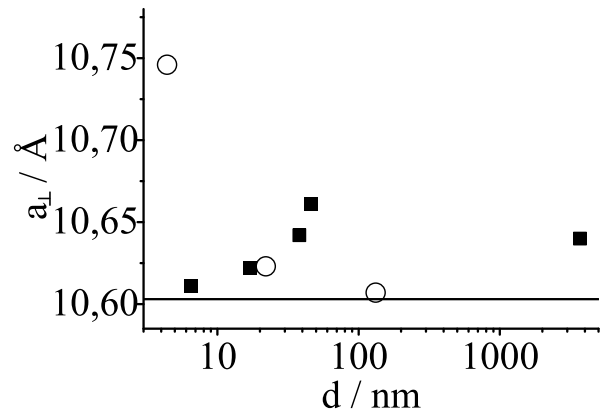


Abbildung 8.6: Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche. ■: Bei  $T_S \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$  mittels EBV deponierte  $Y_2O_3$ -Schichten. ○: PLD-deponierte  $Y_2O_3$ -Schichten, aus [Bur03].

für die 46 nm- und 6,5 nm-EBV-Schicht als auch für die 22 nm-PLD-Schicht jeweils eine  $\theta$ - $2\theta$ -Messung und ein  $\omega$ -Scan durchgeführt. Alle Messungen wurden *in plane* durchgeführt, wodurch Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche nachgewiesen werden, vgl. Abschnitt 5.2.2. Die Messungen sind in Abbildung 8.7 dargestellt.

Die  $\theta$ - $2\theta$ -Messung der 46 nm-Schicht (oben links) enthält ebenso wie die XRD-Messung Reflexe zu unterschiedlichen Netzebenen von  $\alpha$ - $Y_2O_3$ . Auch die relativen Stärken der verschiedenen Peaks stimmen tendenziell mit der XRD-Messung überein. Dies deutet bereits darauf hin, dass es in der Schicht keine bevorzugte Orientierung der Kristallite gibt. Oben rechts in der Abbildung ist der  $\omega$ -Scan zum  $\{440\}$ -Peak der 46 nm-Schicht dargestellt. Bei dieser Messung wurde die Probe bei konstantem  $\theta$ - und  $2\theta$ -Winkel um die  $\omega$ -Achse gedreht, die senkrecht auf der Probenoberfläche steht. Die Messung liefert somit die Häufigkeitsverteilung der  $\{440\}$ -Netzebenen bezüglich  $\omega$ , vgl. Abschnitt 5.2.2. Da die gemessene Kurve im gesamten Bereich  $0^\circ \leq \omega \leq 360^\circ$  nur schwach variiert, können die  $\{440\}$ -Netzebenen – und damit die Kristallite – nicht bevorzugt orientiert sein.

In der Mitte von Abbildung 8.7 sind die Messungen an der 6,5 nm-Schicht dargestellt. Das  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm (links) enthält mit dem  $\{211\}$ - und dem  $\{440\}$ -Peak wenigstens zwei Reflexe, die eindeutig  $\alpha$ - $Y_2O_3$  zuzuordnen sind. Darüber hinaus erkennt man eine sehr breite Struktur im Bereich  $27^\circ < 2\theta < 34^\circ$ . In diesem Bereich liegen sowohl der  $\alpha$ - $Y_2O_3$ - $\{222\}$ - und  $\{400\}$ -Peak als auch die stärksten  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Peaks. Da diese Struktur so viel breiter ist als der  $\alpha$ - $Y_2O_3$ - $\{211\}$ - und  $\{440\}$ -Peak und die XRD-Messungen gezeigt haben, dass die  $\{222\}$ -Netzebene in ultradünnen Schichten bevorzugt parallel zur Substratoberfläche orientiert ist, ist es eher wahrscheinlich, dass es sich um  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Reflexe handelt. Rechts ist der  $\omega$ -Scan zu dieser Struktur dargestellt, der  $2\theta$ -Winkel beträgt  $29,6^\circ$ . Darin ist keine bevorzugte Orientierung bezüglich  $\omega$  zu erkennen – bei dem scharfen Peak bei  $\omega \approx 93^\circ$  handelt es sich um einen Reflex aus dem Substrat. Aus den vorliegenden Messungen lässt sich damit nicht quantifizieren, inwieweit die ersten Lagen einer aufwachsenden  $Y_2O_3$ -Schicht bevorzugt in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung aufwachsen.

Unten in Abbildung 8.7 sind zum Vergleich die Messungen an der 22 nm-PLD-Schicht dargestellt. Das  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm (links) enthält ausschließlich Reflexe von Ebenen, die senkrecht auf der  $\{111\}$ -Netzebene stehen. Daraus folgt, dass die Schicht sehr wahrscheinlich ausschließlich in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung aufgewachsen ist. Denn gäbe es noch eine andere Wachstumsrichtung, sollte man erwarten, dass zumindest in einer der beiden  $\theta$ - $2\theta$ -

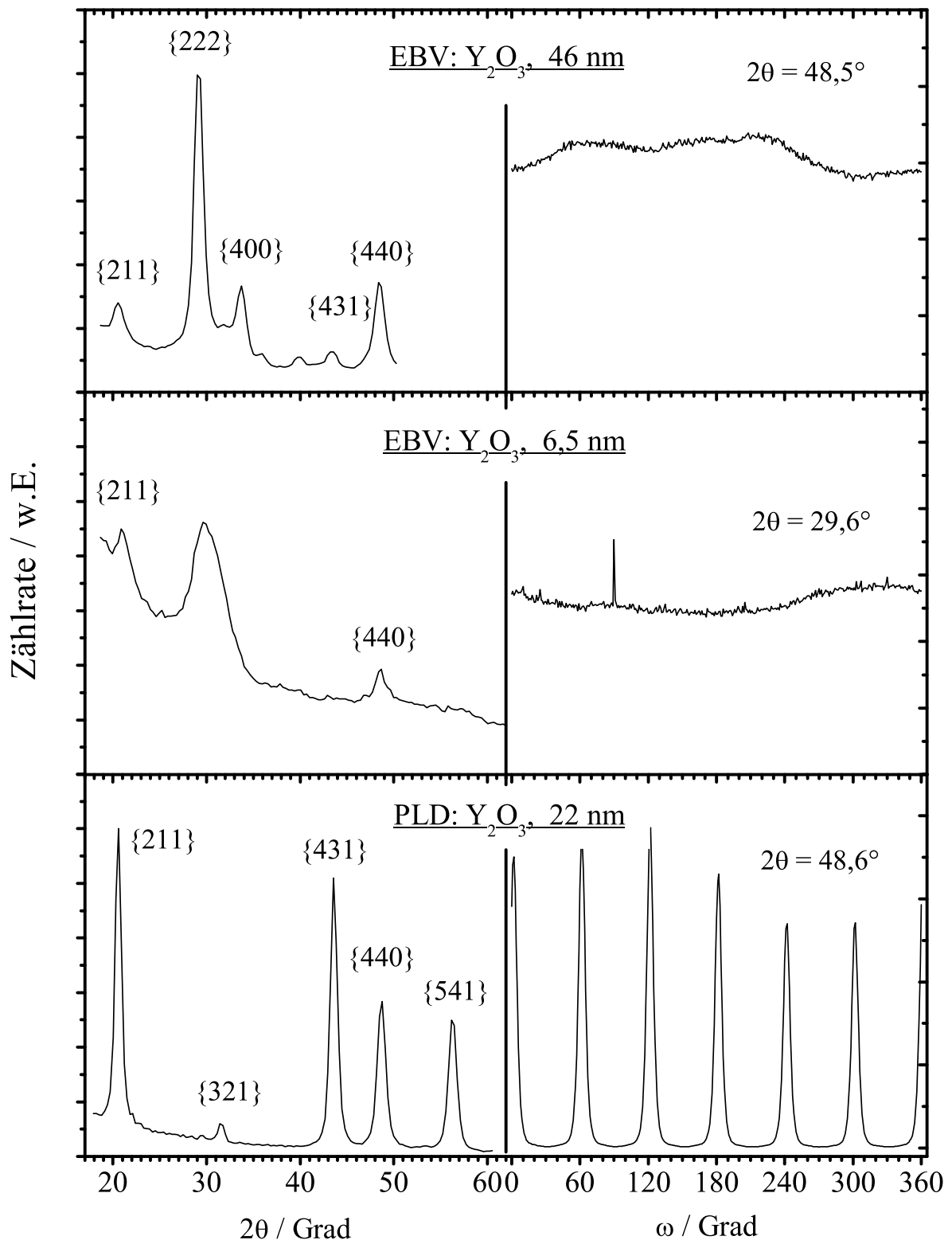


Abbildung 8.7: SXRD-Messungen an  $Y_2O_3$ -Schichten. Links:  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme, rechts:  $\omega$ -Scans. Die beiden oberen Schichten wurden mittels EBV bei einer Substrattemperatur  $T_S \approx 400^\circ C$  aufgedampft. Die Probe unten wurde mittels PLD bei  $T_S \approx 850^\circ C$  abgeschieden. Die Messungen wurden mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,2398 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die dargestellten  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme sind auf  $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda_{Cu-K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$  normiert.

Messungen (XRD/ SXR) wenigstens eine Netzebene nachgewiesen werden kann, die nicht zur  $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung gehört.<sup>2</sup>

Rechts in Abbildung 8.7 ist der  $\omega$ -Scan zum  $\{440\}$ -Peak dargestellt. Die Kurve enthält sechs Maxima, die jeweils um  $60^\circ$  versetzt sind. Diese entsprechen den sechs Reflexen (je zwei an der  $\{044\}$ -,  $\{404\}$ - und  $\{440\}$ -Netzebene), die man für einen  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Kristallit erwartet, der in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf dem Substrat aufgewachsen ist, vgl. Abbildung 8.8. Die FWHM-Breite der Maxima beträgt  $\Delta\omega = 6,8^\circ$ . Bestünde die Schicht aus einem einzigen, zusammenhängenden  $Y_2O_3$  Kristall, wäre die Braggsche Streubedingung nur für exakt sechs diskrete  $\omega$ -Winkel erfüllt und die Breite der Peaks wäre nur von der Auflösung der Messapparatur begrenzt, die weniger als ein Grad beträgt. Im Gegensatz dazu würde eine Schicht aus sehr vielen, beliebig um die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung gedreht aufgewachsenen Kristalliten, im Mittel keine bevorzugte Orientierung besitzen und somit im  $\omega$ -Scan eine strukturlose Linie wie bei den EBV-Schichten ergeben. Die gemessenen verbreiterten Peaks bedeuten somit, dass die Schicht aus sehr vielen Kristalliten besteht, die der durch das Substrat vorgegebenen Orientierung folgen. In diesem Sinne ist diese Schicht also epitaktisch auf dem Substrat aufgewachsen.

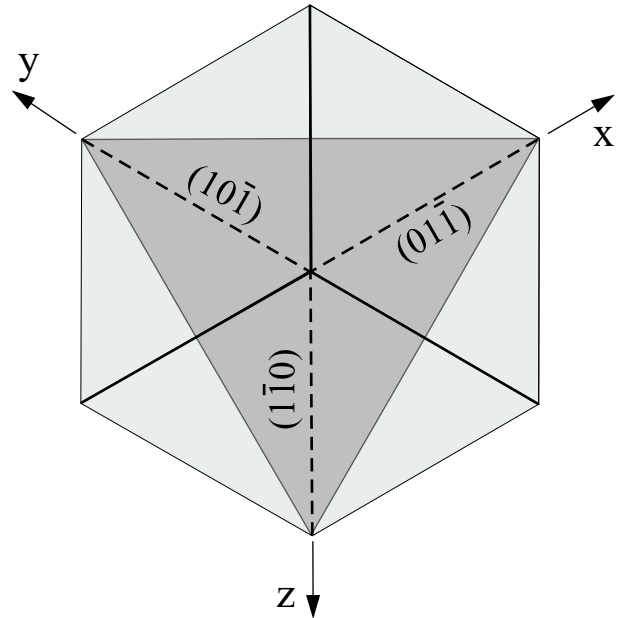


Abbildung 8.8: Blick auf eine  $Y_2O_3$ -Elementarzelle. Die  $[111]$ -Richtung zeigt aus der Zeichenebene heraus, die  $(111)$ -Netzebene ist dunkelgrau hinterlegt. Die  $(10\bar{1})$ -,  $(1\bar{1}0)$ - und  $(01\bar{1})$ -Netzebene stehen senkrecht auf der  $(111)$ -Fläche.

<sup>2</sup>Zwei Netzebenen stehen senkrecht aufeinander, wenn das Skalarprodukt der zugehörigen kristallographischen Richtungen verschwindet [Kit86]. So steht z.B. die  $(\bar{2}11)$ -Netzebene senkrecht auf der  $(111)$ -Ebene. In einem kubischen System wie Bixbyit ist der Netzebenenabstand der  $(\bar{2}11)$ -Ebenenchar identisch zu dem der  $(2\bar{1}\bar{1})$ -Ebenenchar. Gleiches gilt für jede Netzebenenchar mit beliebiger Kombination von 1- und  $\bar{1}$ -Indizes. Da die Peak-Position in einem  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm bei gegebener Wellenlänge der Strahlung nur vom Netzebenenabstand abhängt, können diese Ebenen somit nicht unterschieden werden. Ebenso kann nicht unterschieden werden, ob die Schicht in  $\langle 111 \rangle$ - oder beispielsweise in  $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ -Richtung aufgewachsen ist. Aus diesem Grund sind die Netzebenen in allen  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogrammen einheitlich nur mit positiven Indizes versehen.

### 8.3.2 Spektroskopie

**Fluoreszenz der  $Eu^{3+}$ -4*f*-4*f*-Übergänge:** Abbildung 8.9 zeigt die Fluoreszenz von vier verschiedenen  $Eu:Y_2O_3$ -Schichten im Wellenlängenbereich  $575\text{ nm} \leq \lambda \leq 638\text{ nm}$ . Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur am Fluorolog-Messplatz aufgenommen. Die Anregung erfolgte in das O-Eu-CT-Band bei der Wellenlänge  $\lambda_{an} = 255\text{ nm}$ . Das oben dargestellte Spektrum der 46 nm-Schicht wurde bereits im Zusammenhang mit dem Einfluss der Substrattemperatur in Abschnitt 8.1.2 diskutiert. Es dient hier als Referenz für die Spektren dreier dünnerer Schichten, die darunter dargestellt sind.

Die Fluoreszenz der 46 nm-Schicht wird von  $Eu^{3+}$ -Ionen auf  $C_2$ -Plätzen in  $\alpha-Y_2O_3$  dominiert. Lediglich das schwache Plateau zwischen 623 nm und 630 nm ist auf einen Anteil  $\beta-Y_2O_3$  zurückzuführen. Im Spektrum der 17 nm-Schicht ist der Einfluss der Eu-Emission aus  $\beta-Y_2O_3$ -Anteilen der Schicht stärker ausgeprägt. Dies deckt sich mit den XRD-Messungen in Abbildung 8.4, die ebenfalls auf einen überdurchschnittlich hohen  $\beta-Y_2O_3$ -Anteil in dieser Schicht hindeuten. Die  $Eu^{3+}$ -Fluoreszenz aus der  $\alpha-Y_2O_3$ -Phase ist noch keinen gravierenden Modifikationen aufgrund der verminderten Schichtdicke unterworfen. Sowohl die relative Stärke der einzelnen Linien als auch deren Emissionswellenlänge entsprechen der Fluoreszenz des Volumenmaterials bzw. der 46 nm-Schicht. Daraus folgt, dass die lokale Symmetrie durch Verspannungen nicht effektiv erniedrigt sein kann. Solange die Schichtdicke einige zehn Nanometer nicht unterschreitet, entspricht die lokale Symmetrie in den  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristalliten somit der Symmetrie in einem Volumenkristall.

Bei einer Verringerung der Schichtdicke auf 6,5 nm treten deutliche Abweichungen von der Fluoreszenz dickerer Schichten auf. Das Maximum der Emissionsbande des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs ist um ca. 0,6 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Gleichzeitig ist die langwellige Flanke im Bereich  $612\text{ nm} < \lambda < 618\text{ nm}$  deutlich verbreitert. Darüberhinaus ist um 620 nm kein lokales Minimum zwischen den einzelnen Linien des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs mehr auszumachen. Nichtsdestoweniger können die einzelnen Maxima weiterhin den Starkniveaus von  $Eu^{3+}$ -dotiertem  $\alpha-Y_2O_3$  zugeordnet werden. Dies gilt mit Einschränkungen auch für die schwächeren  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ -Übergänge. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der geringen Schichtdicke ein erheblicher Anteil der  $Eu^{3+}$ -Ionen in der Nähe der Schichtoberfläche lokalisiert ist. Dort können die Koordinierungen von Ion zu Ion sehr unterschiedlich sein. Dies führt zu einer Modifikation der spektralen Eigenschaften der einzelnen Ionen und verursacht so die beobachteten, asymmetrischen Verbreiterungen im Spektrum.

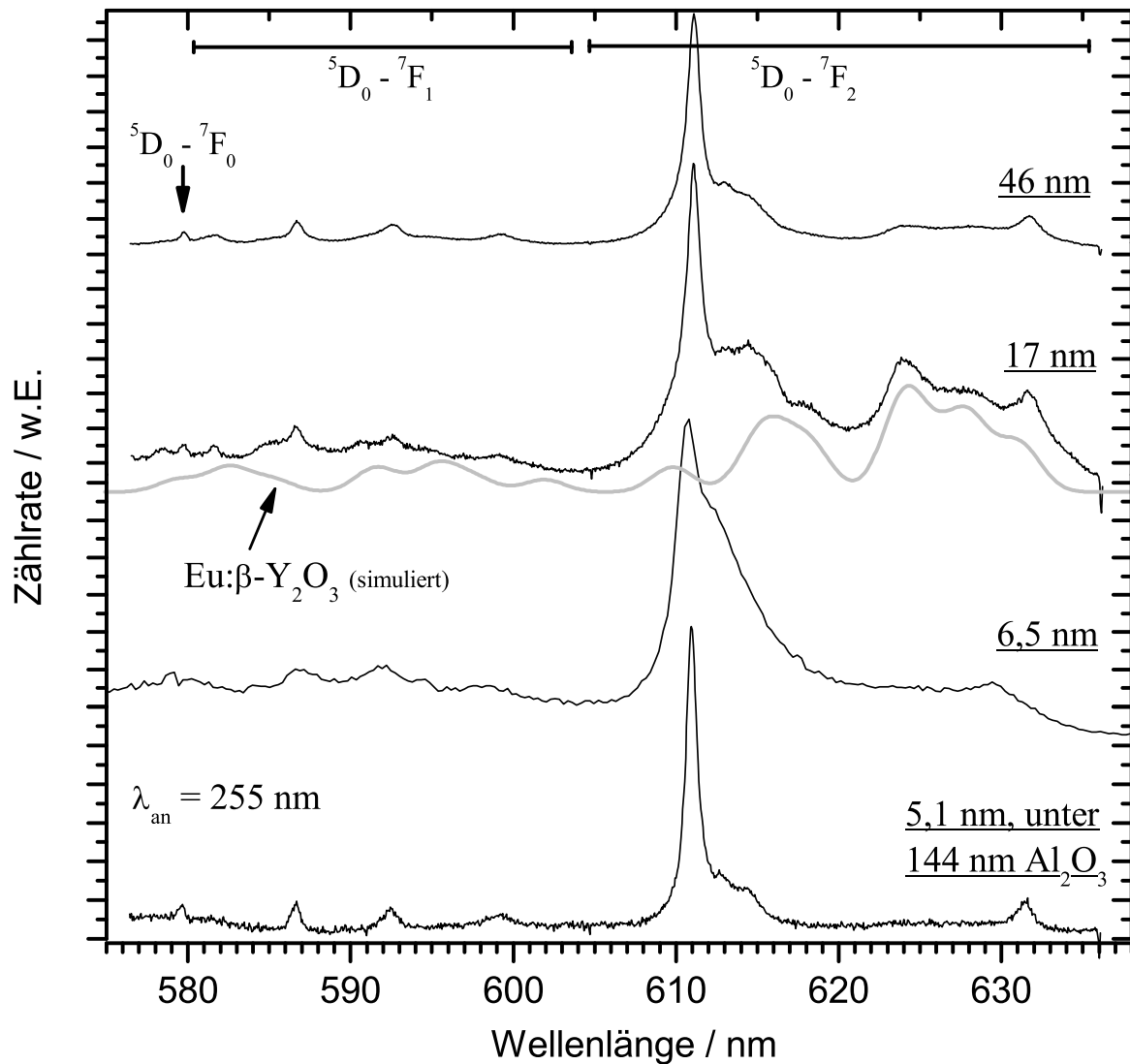


Abbildung 8.9: Vergleich der  $4f$ - $4f$ -Fluoreszenz verschiedener,  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierter  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels EBV bei einer Substrattemperatur  $T_S \approx 400^\circ\text{C}$  aufgedampft wurden. Die graue Kurve stellt ein simuliertes Spektrum von  $\text{Eu}:\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  dar (vgl. Abschnitt 8.1.2).

Ganz unten in Abbildung 8.9 ist das Spektrum einer 5,1 nm dicken,  $Eu^{3+}$ -dotierten Schicht zu sehen. Die Schicht ist mit einer 144 nm dicken  $Al_2O_3$ -Deckschicht versehen. Diese wurde unmittelbar nach dem Abscheiden der Schicht aufgedampft, ohne die Heizung des Substrats zu unterbrechen oder die Prozesskammer zu öffnen. XRD- und SXRD-Messungen an dieser Probe (nicht dargestellt) haben ergeben, dass sich die Kristallstruktur der  $Y_2O_3$ -Schicht kaum von der gleich dicker, nicht abgedeckter  $Y_2O_3$ -Schichten unterscheidet, während die  $Al_2O_3$ -Deckschicht vollständig amorph ist.

Das Spektrum dieser Probe ist fast identisch mit der Fluoreszenz des Volumenmaterials. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der extrem schwache magnetische Dipolübergang  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(C_{3i})$  bei  $\lambda = 582,6$  nm nicht nachgewiesen werden kann. Das Verschwinden jeglicher Verbreiterungen bestätigt, dass es sich bei den spektralen Modifikationen der nichtabgedeckten 6,5 nm-Schicht tatsächlich um einen Oberflächeneffekt handelt. Offensichtlich werden Bindungen an der Oberfläche der  $Y_2O_3$ -Kristallite durch die Deckschicht gesättigt, so dass effektiv alle emittierenden Europiumionen in sechsfacher Koordinierung gebunden sind.

Da die mittlere Al-O-Bindungslänge in  $\alpha-Al_2O_3$  um etwa 19% geringer ist als die mittlere Y-O-Bindungslänge in  $\alpha-Y_2O_3$ , ist davon auszugehen, dass die lokale Symmetrie der  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristallite unmittelbar an der Grenze zum Substrat deutlich verzerrt ist. Gleiches gilt an der Grenze zur amorphen  $Al_2O_3$ -Deckschicht. Da dennoch keine asymmetrischen Verbreiterungen im Spektrum zu beobachten sind, ist dieser Effekt gegenüber der Reduzierung der Bindungsfehler offensichtlich zu vernachlässigen.

**Anregung der  $Eu^{3+}$ -4f-4f-Fluoreszenz:** In Abbildung 8.10 sind Anregungsspektren zur  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz um  $\lambda_{em} \approx 611$  nm im Wellenlängenbereich  $310 \text{ nm} \leq \lambda_{an} \leq 520 \text{ nm}$  dargestellt, die am Fluorolog-Messplatz bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Das Spektrum eines  $Eu:Y_2O_3$ -Volumenkristalls (oben) dient als Vergleich zu den Anregungsmessungen der Schichten. Die wichtigsten 4f-4f-Anregungsbanden sind mit den Bezeichnungen der entsprechenden  $Eu^{3+}$ -Multipletts versehen, in die die Anregung aus dem  ${}^7F_0$ -Grundzustand erfolgt.

Das Spektrum in der Mitte gehört zu der 46 nm-Schicht. Die Auflösung dieser Messung ist mit  $\Delta\lambda \approx 0,6$  nm deutlich schlechter als die der Referenzmessung ( $\Delta\lambda \approx 0,2$  nm). Dennoch können alle im Spektrum des Volumenmaterials vorhandenen Anregungsbanden identifiziert werden. Dies bestätigt den Befund der Fluoreszenzmessungen, dass in den  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristalliten die lokale Symmetrie des Volumenmaterials vorliegt.

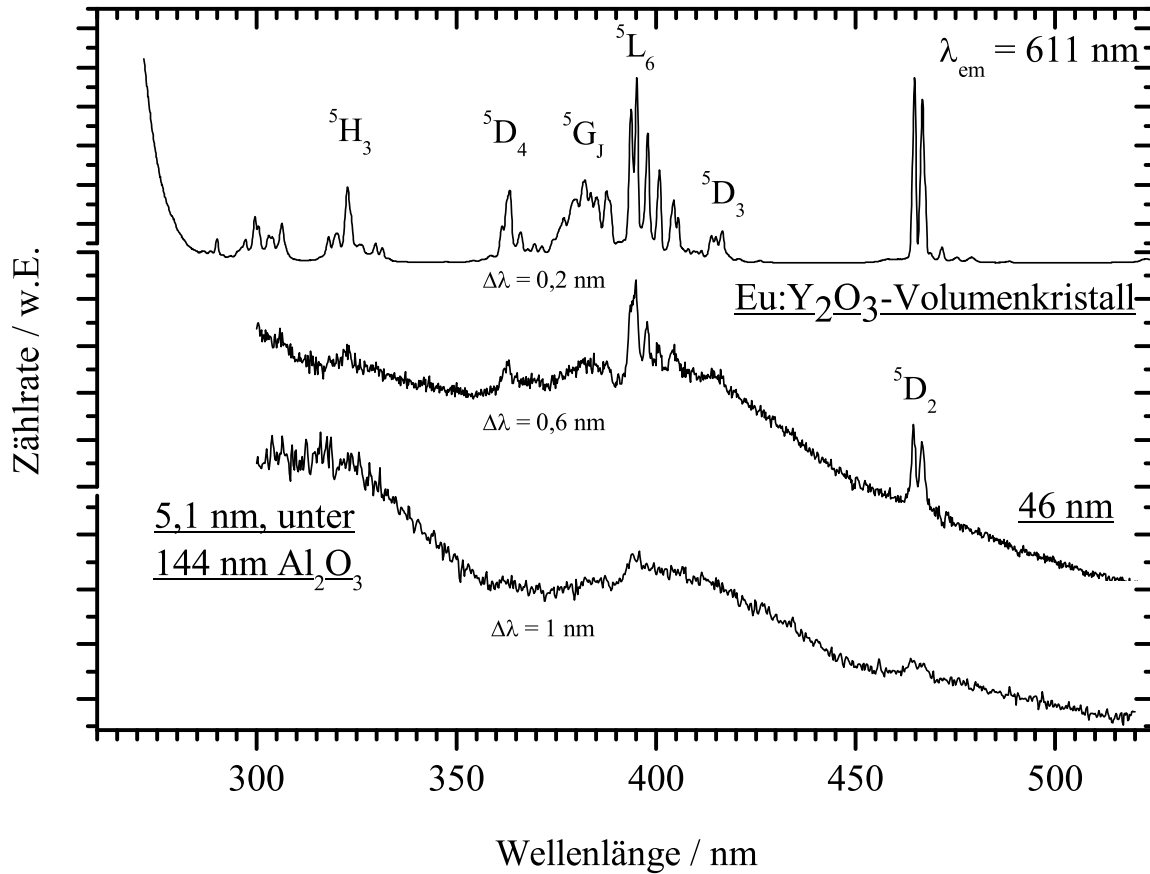


Abbildung 8.10: Anregung der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz zweier bei  $T_S \approx 400^\circ\text{C}$  aufgedampfter  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten im Vergleich zu einem Volumenkristall.

Neben den schmalbandigen  $4f$ - $4f$ -Anregungen enthält das Spektrum einen breitbandigen, zu kürzeren Wellenlängen ansteigenden Untergrund mit einem lokalen Maximum um  $\lambda_{an} = 400\text{ nm}$ . Dieser Beitrag stammt von Verunreinigungen im Substrat, vgl. Abbildung 6.2. Darüber hinaus ist mit den Verunreinigungen eine breitbandige Emission verbunden. Da die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz im Vergleich dazu relativ schwach ist, konnte keine andere  $\text{Eu}^{3+}$ -Emissionslinie gefunden werden, über die die Anregung der Europiumionen in der Schicht unabhängig vom Substrat hätte gemessen werden können.

Mit abnehmender Schichtdicke werden die gemessenen Anregungsspektren immer mehr von den Beiträgen aus dem Substrat dominiert. So konnte für die  $6,5\text{ nm}$ -Schicht auch durch extrem lange Integrationszeit keine  $\text{Eu}^{3+}$ -Anregung mehr nachgewiesen werden. Unten in Abbildung 8.10 ist die Anregung der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgedeckten  $5,1\text{ nm}$ -Schicht dargestellt. Hier



kann die Anregung des  $^5L_6$ - und  $^5D_2$ -Niveaus noch ausgemacht werden. Die Abdeckung der  $Y_2O_3$ -Schichten mit  $Al_2O_3$  verhindert somit nicht nur die asymmetrische Verbreiterung der Emissionsbanden, sondern erhöht auch die Fluoreszenzquanteneffizienz.

### 8.3.3 Zusammenfassung

Mittels EBV auf  $\alpha-Al_2O_3$ -Substraten abgeschiedene  $Y_2O_3$ -Schichten wachsen polykristallin auf, wobei das Wachstum der ersten Nanometer bevorzugt in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung erfolgt. Die Größe der  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristallite beträgt maximal 27 nm. Schichten mit einer Dicke im Mikrometerbereich enthalten 20 % – 40 %  $\beta-Y_2O_3$ . Mit abnehmender Schichtdicke nimmt der Anteil  $\beta-Y_2O_3$  tendenziell ab. Die  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristallite sind nicht verspannt und die lokale Symmetrie der  $\alpha-Y_2O_3$ -Kristallite entspricht dem Volumenmaterial, solange eine Schichtdicke von einigen zehn Nanometern nicht unterschritten wird. Bei ultradünnen Schichten von weniger als etwa 10 nm mittlerer Dicke wird die Quanteneffizienz der  $Eu^{3+}$  Fluoreszenz durch Gitterdefekte an der Oberfläche der Kristallite verringert und die Emission des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs stark asymmetrisch verbreitert. Insbesondere letzteres kann durch Abdecken der Schichten mit amorphem  $Al_2O_3$  wirksam verhindert werden.



# Kapitel 9

## EBV-deponierte (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filme

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, die auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten mittels EBV aufgedampft werden, polykristallin aufwachsen, stellte sich die Frage, ob die Gitterfehlانpassung von 4,7 % dafür verantwortlich ist. Um dies zu überprüfen wurden Europium-dotierte (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels EBV abgeschieden, deren Gitterkonstante dem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat besser angepasst ist. Obwohl Lutetium und Scandium Yttrium chemisch sehr ähnlich sind, stellte sich heraus, dass die (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten leichter herzustellen und den aufgedampften Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten im Hinblick auf mögliche Anwendungen in jeder Hinsicht überlegen sind. Die Schichten sind chemisch wesentlich stabiler – auch ein Jahr nach Herstellung der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten konnten noch keine Modifikation der strukturellen oder spektroskopischen Eigenschaften beobachtet werden. Zudem ist die Fluoreszenzquanteneffizienz der Eu<sup>3+</sup>-Dotierung deutlich höher als in den EBV-Schichten.

Im Folgenden wird zunächst auf die Gitteranpassung der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten zum  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat eingegangen und die Herstellung der Schichten beschrieben. Die darauffolgenden Abschnitte beschreiben die Struktur der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und diskutieren deren spektroskopische Eigenschaften.

### 9.1 Gitteranpassung

$\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat eine Gitterkonstante von  $a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 10,603 \text{ \AA}$ . Die Gitterfehlانpassung zwischen  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf der (0001)-Oberfläche eines

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrats aufwächst beträgt 4,7 %. Perfekte Gitteranpassung wird bei einer Gitterkonstante  $a = 10,101 \text{ \AA}$  erreicht. Leider gibt es kein solches Sesquioxid, weshalb auf Mischsysteme wie (Y<sub>*x*</sub>Sc<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und (Lu<sub>*y*</sub>Sc<sub>1-*y*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückgegriffen werden muss. Da Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Normalbedingungen in der kubischen Bixbyit-Struktur vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Mischsysteme die gleiche Struktur aufweisen und die Kationenplätze rein stochastisch besetzt werden. In diesem Fall berechnet sich die Gitterkonstante des Mischkristalls  $a_m$  über:

$$a_m = z a_1 + (1 - z) a_2 \quad (9.1)$$

Darin sind  $a_1$  und  $a_2$  die Gitterkonstanten der reinen Kristalle und  $z$  ist der relative Anteil der Komponente 1 bezogen auf das Gesamtsystem [Veg21]. Mit  $a_m = 10,101 \text{ \AA}$  für optimale Gitteranpassung zum  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat erhält man (Y<sub>0,33</sub>Sc<sub>0,67</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und (Lu<sub>0,46</sub>Sc<sub>0,54</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Von diesen beiden möglichen Systemen wurde (Lu<sub>0,46</sub>Sc<sub>0,54</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewählt, da hier  $z$  näher an 0,5 liegt. Im (Y<sub>0,33</sub>Sc<sub>0,67</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist der Anteil Scandium doppelt so hoch wie der Yttriumanteil und somit die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich Bereiche reinen Scandiumoxids bilden.

## 9.2 Herstellung der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Die (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten wurden für spektroskopische Untersuchungen mit Europium dotiert. Um die Vergleichbarkeit mit den bereits hergestellten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sicherzustellen, wurde die gleiche Dotierungskonzentration gewählt, d.h. 3,5 % der Lutetium- bzw. Scandiumionen im (Lu<sub>0,46</sub>Sc<sub>0,54</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver wurden durch Europiumionen ersetzt. Da Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Gitterkonstante von 10,859 Å hat, ergibt sich aus Gleichung 9.1 für das Gesamtsystem ((Lu<sub>0,46</sub>Sc<sub>0,54</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,965 + (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0,035 eine Gitterkonstante  $a = 10,124 \text{ \AA}$ . Das ist 0,23 % größer als der Wert für optimale Gitteranpassung. Dieser Effekt kann für weitere Betrachtungen vernachlässigt werden, da die Gitterkonstante der hergestellten Schichten noch von anderen Faktoren, die weiter unten besprochen werden, stärker beeinflusst wird.

Die (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten wurden mit derselben EBV-Anlage aufgedampft wie die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. Da an der Aufdampfanlage technische Defekte auftraten, konnten insgesamt nur zwei Schichten hergestellt werden. Tabelle 7.2 auf Seite 60 fasst die Herstellung der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten zusammen.

Wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, muss, bevor mit dem Aufdampfen von Schichten begonnen werden kann, zuerst mehrmals Pulver in den Tiegel gefüllt und eingeschmolzen werden, um schließlich einen ausreichend gefüllten Tiegel zu erhalten. Bereits bei diesen vorbereitenden Arbeiten konnte ein deutlicher Unterschied zum  $Y_2O_3$  festgestellt werden. Das  $(Lu/Sc)_2O_3$  lässt sich wesentlich besser einschmelzen. Es wird weniger Material aus dem Tiegel gesprengt, wodurch weniger Einschmelzvorgänge benötigt werden. Dies stellt eine erhebliche Zeitersparnis dar, da zum Nachfüllen von Pulver jedesmal die Kammer geöffnet und anschließend wieder evakuiert werden muss.

Das eigentliche Aufdampfen der Schichten gestaltet sich ebenfalls einfacher als beim  $Y_2O_3$ , da sich die Aufdampftrate leichter konstant halten lässt. Ansonsten wurden die  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schichten auf die gleiche Weise und unter Verwendung derselben Prozessparameter aufgedampft wie die  $Y_2O_3$ -Schichten in Abschnitt 7.2.

Die Schichtdicke wurde per Schwingquarz bestimmt, wobei die Messung auf der Kalibrierung des Schwingquarzes für  $Y_2O_3$ -Schichten beruht, die in Kapitel 7 beschrieben ist. Die gemessene Dicke ist proportional zur Masse der auf dem Schwingquarz aufgedampften Schicht. Da sich die Fläche des Quarzplättchens nicht geändert hat, berechnet sich die Dicke  $d_{LS}$  der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schichten aus der angezeigten Schichtdicke in  $Y_2O_3$ -Kalibrierung  $d_Y^{Mess}$  über:

$$d_{LS} = \frac{\rho_Y^f}{\rho_{LS}^f} d_Y^{Mess} \quad (9.2)$$

Darin sind  $\rho_Y^f$  und  $\rho_{LS}^f$  die tatsächlichen Dichten der  $Y_2O_3$ - bzw.  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schichten. Wie unten gezeigt wird, konnte die Dichte der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schichten nicht gemessen werden, weshalb die Dichten der Schichten in 9.2 durch die Einkristalldichten  $\rho_{Y_2O_3} = 5,03 \frac{g}{cm^3}$  und  $\rho_{(Lu/Sc)_2O_3} = 6,41 \frac{g}{cm^3}$  ersetzt wurden. Auf diese Weise wurde die Dicke der beiden hergestellten  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schichten zu 24 nm bzw. 3,6 nm bestimmt. In die Bestimmung der Schichtdicke geht zusätzlich zu der Ungenauigkeit der Schwingquarz Messung die Unsicherheit ein, ob die relative Dichte der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schichten bezogen auf die Einkristalldichte identisch mit der relativen Dichte der  $Y_2O_3$ -Schichten ist. Setzt man diese Unsicherheit mit 10 % an, ergibt sich ein maximaler Gesamtfehler bezüglich der Dickenmessung von etwa  $\pm 25$  % und  $\pm 50$  % für die 24 nm- bzw. 3,6 nm-Schicht, vgl. Abschnitt 7.3.

### 9.3 Struktur der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Die Kristallstruktur beider (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten wurde mittels XRD und SXRD untersucht, wobei die letztgenannte Methode aufgrund begrenzter Messzeit nur auf eine der Schichten angewendet werden konnte. Die 3,6 nm-Schicht wurde ausgewählt, da sich mit ihr die Grenzschicht zum Substrat und somit der Einfluss der Gitteranpassung unmittelbar untersuchen lässt.

Für beide Messmethoden wurden aus den gemessenen Peakbreiten und Peakpositionen, wie in Abschnitt 8.3.1 beschrieben, die Größe der Kristallite abgeschätzt und die Gitterkonstanten bestimmt. Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

	$\frac{d}{\text{nm}}$	Reflex	$\frac{b_m}{\text{Grad}}$	$\frac{L_{\perp}}{\text{nm}}$	$\frac{L_{\perp}^u}{\text{nm}}$	$\frac{2\theta}{\text{Grad}}$	$\frac{a_{\perp}}{\text{Å}}$
XRD	24	{222}	0,20	50	45	31,218	9,917
	24	{444}	0,38	33,8	27,3	65,078	9,922
	3,6	{222}	0,31	30,9	26,3	31,126	9,946
	$\frac{d}{\text{nm}}$	Reflex	$\frac{b_m}{\text{Grad}}$	$\frac{L_{\parallel}}{\text{nm}}$	$\frac{L_{\parallel}^u}{\text{nm}}$	$\frac{2\theta}{\text{Grad}}$	$\frac{a_{\parallel}}{\text{Å}}$
SXRD	3,6	{440}	0,83	-	11,8	51,771	9,981

Tabelle 9.1: Berechnung der Kristallitgröße und der Gitterkonstante der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten aus den XRD- und SXRD-Messungen. Der *Peak-schwerpunkt*  $2\theta$  und die gemessene volle Halbwertsbreite  $b_m$  wurde durch einen *Fit* mit einer Gaußschen Glockenkurve bestimmt. Bei der Kristallitgröße  $L_{\perp}$  wurde die Auflösung der Messapparatur  $b_A = 0,084^\circ$  gemäß Gleichung 5.6 berücksichtigt.  $L_{\perp}^u$  und  $L_{\parallel}^u$  berechnen sich direkt aus  $b_m$ .

#### 9.3.1 Stöchiometrie

Über den {222}-Peak in Abbildung 9.1 wurde die Gitterkonstante beider (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten senkrecht zur Substratoberfläche berechnet zu  $a_{\perp} = 9,946 \text{ Å}$  für die 3,6 nm-Schicht und  $a_{\perp} = 9,917 \text{ Å}$  für die 24 nm-Schicht. Die Gitterkonstante der 3,6 nm-Schicht parallel zur Substratoberfläche beträgt  $a_{\parallel} = 9,981 \text{ Å}$ , berechnet über den {440}-Peak der SXRD  $\theta$ - $2\theta$ -Messung in Abbildung 9.2. Die über beide Richtungen gemittelte Gitterkonstante

$\bar{a} = 9,948$  ist damit 1,51 % kleiner als die aufgrund der angemischten stöchiometrischen Zusammensetzung  $((\text{Lu}_{0,46}\text{Sc}_{0,54})_2\text{O}_3)_{0,965} + (\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0,035}$  erwartete Gitterkonstante  $a = 10,124 \text{ \AA}$ . Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass die Stöchiometrie des angemischten Pulvers nicht eins zu eins auf die Schicht übertragen wurde, sondern relativ weniger der größeren Lutetiumionen eingebaut wurden, als im angemischten Pulver vorhanden sind. Unter Vernachlässigung der Eu-Dotierung ergibt sich aus der mittleren Gitterkonstante  $\bar{a} = 9,948$  über Gleichung 9.1 die Zusammensetzung der Schicht zu  $(\text{Lu}_{0,19}\text{Sc}_{0,81})_2\text{O}_3$ . Hier macht sich der Nachteil des EBV-Verfahrens bemerkbar, bei dem der Stöchiometrieübertrag von den Siedepunkten bzw. relativen Dampfdrücken der Einzelkomponenten des Ausgangsmaterials abhängt.

### 9.3.2 Strukturelle Charakterisierung

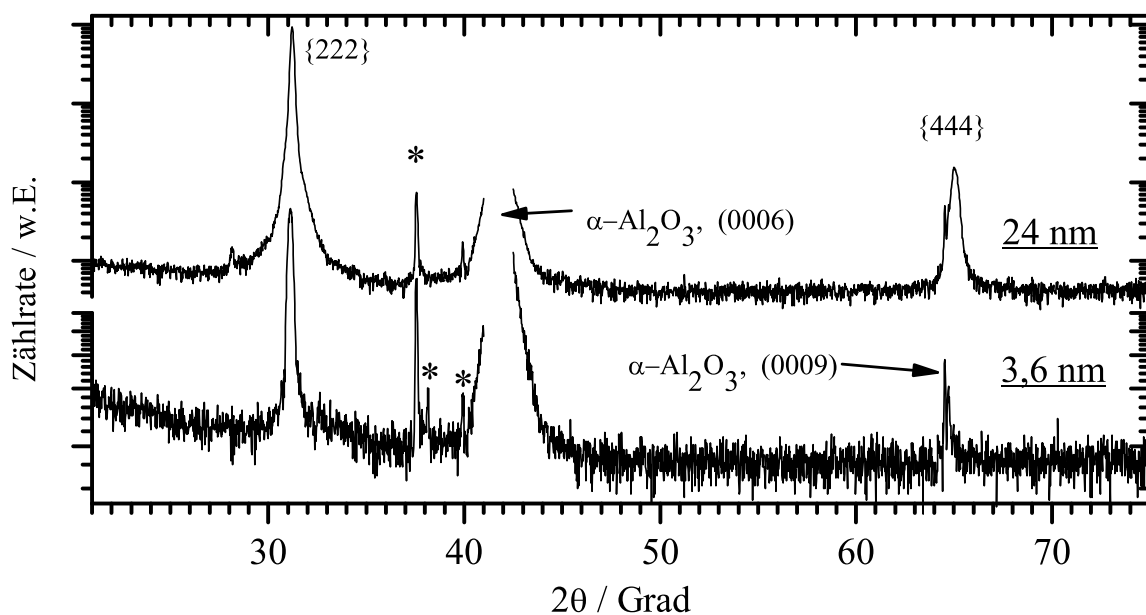


Abbildung 9.1: XRD-Messungen an  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels EBV bei  $T_S \approx 400^\circ\text{C}$  aufgedampft wurden. Die  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme gehören zu einer 24 nm dicken Schicht (oben) und zu einer 3,6 nm-Schicht. Die mit \* markierten Reflexe stammen aus dem Substrat.

**XRD-Messungen:** Abbildung 9.1 zeigt die XRD-Messungen an beiden  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten. Neben dem (0006)- und (0009)-Peak des Substrats sind nur der  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -{222}- und {444}-Peak vorhanden, die beide zur  $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung der Schicht gehören. Daraus kann bereits geschlos-

sen werden, dass die Schichten nicht polykristallin sein können wie die im letzten Kapitel diskutierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten. Des Weiteren müssen die  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten bevorzugt in  $\{111\}$ -Richtung aufgewachsen sein, da die Gesamtfläche der effektiv streuenden  $\{111\}$ -Netzebene wesentlich größer ist als in gleichdicken  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten. Dies folgt aus dem *peak to noise*-Verhältnis des  $\{222\}$ -Reflexes in den  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogrammen. Es ist bei beiden  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten größer als bei der 46 nm- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht, obwohl diese etwa 2- bzw. 13-mal dicker ist als die  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten.

Die Flanke des  $\{222\}$ -Peaks im Diffraktogramm der 24 nm-Schicht erscheint zu größeren  $2\theta$ -Winkeln leicht verbreitert. Dies könnte ein Hinweis auf eine Beimischung von  $\beta$ - $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$  sein, da die stärksten Peaks der  $\beta$ -Phase in diesem Bereich liegen. Auch die SXR-D-Messungen, die im Folgenden vorgestellt werden, deuten darauf hin.

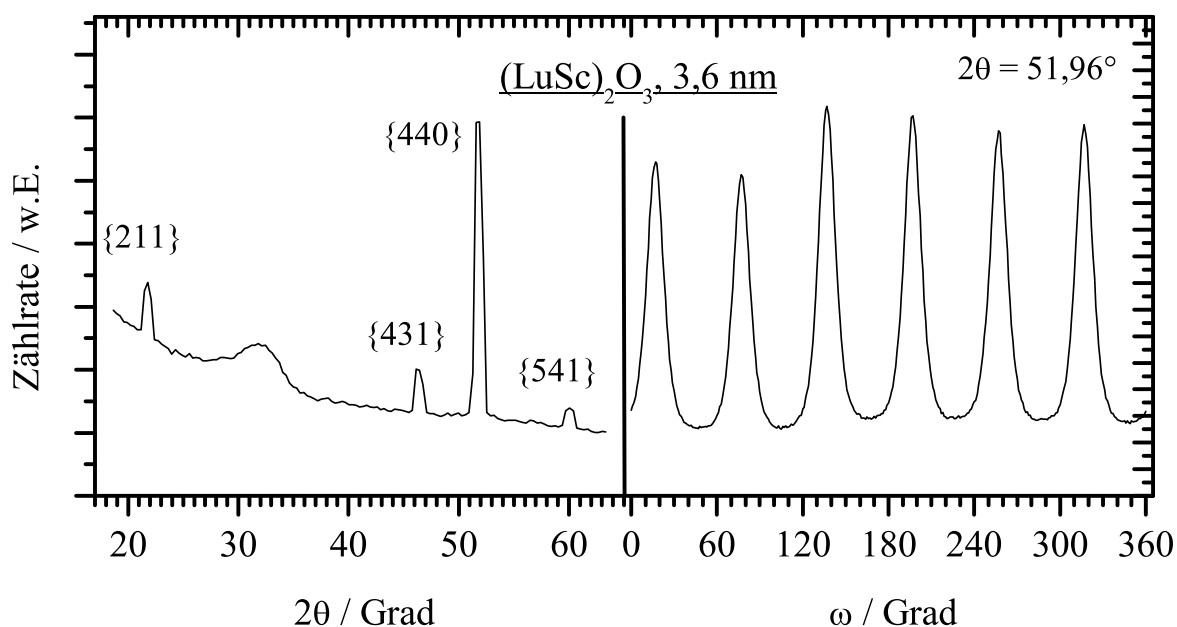


Abbildung 9.2: SXR-D-Messungen an einer 3,6 nm dicken, mittels EBV aufgedampften  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht. Links:  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm, rechts:  $\omega$ -Scan zum  $\{440\}$ -Peak. Die Messungen fanden mit Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,2398 \text{ \AA}$  statt. Das  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm ist auf Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Cu-}K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$  normiert.

**SXR-D-Messungen:** In Abbildung 9.2 (links) ist das SXR-D- $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm der 3,6 nm-Schicht dargestellt. Es enthält neben einer breiten Struktur um  $2\theta \approx 32^\circ$  nur Reflexe, die sich  $\alpha$ - $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Netzebenen zuordnen lassen, die senkrecht auf der  $\{111\}$ -Ebene stehen. Damit ähnelt diese Mes-



sung sehr stark dem SXRD-Diffraktogramm der 22 nm dicken PLD-Schicht in Abbildung 8.7. Mit der gleichen Argumentation wie bei der Diskussion in Abschnitt 8.3.1 folgt somit, dass das Aufwachsen der Schicht sehr wahrscheinlich ausschließlich in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung stattgefunden hat.

Die etwa  $4^\circ$  breite, flache Struktur um  $2\theta \approx 32^\circ$  ist wahrscheinlich auf eine schwache Beimischung von nanokristallinem  $\beta$ -(Lu/Sc) $_2$ O $_3$  zurückzuführen, wie ein Vergleich mit dem SXRD-Diffraktogramm der 6,5 nm dicken Y $_2$ O $_3$ -Schicht in Abbildung 8.7 zeigt. Dort ist eine ähnliche, aber stärker ausgeprägte Struktur vorhanden, was auf einen höheren Anteil der  $\beta$ -Phase in den Y $_2$ O $_3$ -Schichten hindeutet. Dies ist wahrscheinlich auf den zur Bildung der  $\beta$ -Phase notwendigen Druck zurückzuführen. Der Druck entsteht nach dem in Abschnitt 8.1.1 vorgeschlagenen Modell in Tröpfchen von nur wenigen Nanometern Durchmesser, die sich während des Bedampfens aus der Gasphase bilden und in denen sich aufgrund des Gibbs-Thomson-Effekts der für die Bildung von  $\beta$ -Y $_2$ O $_3$  notwendige hydrostatische Druck von 25 kbar aufbauen kann. Da sich die  $\beta$ -Phasen von Lu $_2$ O $_3$  und Sc $_2$ O $_3$  erst oberhalb von 40 kbar bzw. 130 kbar bilden (vgl. Abschnitt 2.1), kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die  $\beta$ -Phase des Mischsystems (Lu/Sc) $_2$ O $_3$  erst bei deutlich höherem Druck bildet als  $\beta$ -Y $_2$ O $_3$  und dass daher weniger  $\beta$ -(Lu/Sc) $_2$ O $_3$  entsteht.

Aus dem  $2\theta$ -Wert des  $\{440\}$ -Reflexes berechnet sich die Gitterkonstante der (Lu/Sc) $_2$ O $_3$ -Schicht parallel zur Substratoberfläche zu  $a_{\parallel} = 9,981 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist leicht größer als die Gitterkonstante senkrecht zur Substratoberfläche  $a_{\perp} = 9,917 \text{ \AA}$ . Das (Lu/Sc) $_2$ O $_3$ -Gitter ist also parallel zur Substratoberfläche gestreckt und senkrecht dazu gestaucht – mithin tensil verspannt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die optimale Gitteranpassung zum Al $_2$ O $_3$ -Substrat eine Gitterkonstante von  $a = 10,101 \text{ \AA}$  notwendig ist. Da die Gitterkonstante des (Lu/Sc) $_2$ O $_3$  ca. 1,5 % kleiner ist und die Wechselwirkungen zwischen den Ionen der Schicht und den Ionen im Substrat anscheinend von gleicher Größenordnung sind wie die Wechselwirkungen der Ionen der Schicht untereinander, ist es für die aufwachsende Schicht energetisch vorteilhaft, die Gitterkonstante des Substrats teilweise anzunehmen, d.h. teil-relaxiert aufzuwachsen, vgl. Abschnitt 2.3.

Die Auswirkung der Gitterfehlanspassung auf die Orientierung aufwachsender kristalliner Domänen wurde durch einen  $\omega$ -Scan zum  $\{440\}$ -Peak untersucht. Die Methode ist in Abschnitt 5.2.2 näher erläutert. Das Ergebnis des Scans ist in Abbildung 9.2 (rechts) dargestellt. Es sind sechs Maxima zu erkennen, die den drei jeweils um  $60^\circ$  versetzten (Lu/Sc) $_2$ O $_3$

{440}-Netzebenen zuzuordnen sind. Die FWHM-Breite der Maxima beträgt  $\Delta\omega = 14,1^\circ$ . Da für einkristalline Schichten Halbwertsbreiten von weniger als einem Grad gemessen würden (vgl. Abschnitt 8.3.1), muss diese Schicht aus einzelnen in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung aufgewachsenen Kristalliten bestehen, die gegenüber der durch das Substrat vorgegebenen Ausrichtung leicht um die Flächennormale gegeneinander verdreht sind.

Der  $\omega$ -Scan der SXRD-Messung an der mittels PLD abgeschiedenen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht in Abbildung 8.7 ähnelt dieser Messung sehr stark. Lediglich die FWHM-Breite der Maxima ist mit  $\Delta\omega = 6,8^\circ$  gegenüber  $\Delta\omega = 14,1^\circ$  geringer. Dies zeigt, dass die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite der PLD-Schicht trotz der Gitterfehlpassung von 4,7% stärker ausgerichtet sind als die Kristallite der (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, für die die Gitterfehlpassung nur -1,5% beträgt. Hier machen sich die mit dem PLD-Prozess verbundene höhere Substrattemperatur und die höhere kinetische Energie vorteilhaft bemerkbar.

### 9.3.3 Kristallitgröße

Neben der Orientierung der kristallinen Domänen ist deren Größe von besonderer Bedeutung zur Beurteilung der Struktur der hergestellten Schichten. Daher wurde die mittlere Ausdehnung der Kristallite über die Scherrer-Formel (Gleichung 5.7) abgeleitet. Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über die Rechnungen. Die Kristallitgröße konnte aus unterschiedlichen Gründen sowohl aus den XRD- als auch den SXRD-Messungen nicht befriedigend abgeleitet werden. Dennoch geben diese Messungen wichtige Hinweise darauf, wie das Schichtwachstum vonstatten geht.

Zunächst wurde die mittlere Ausdehnung der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche  $L_\perp$  über den {222}-Peak in den XRD-Diffraktogrammen berechnet. Für die 24 nm-Schicht ergibt sich ein Wert von  $L_\perp = 50$  nm und für die 3,6 nm-Schicht erhält man  $L_\perp = 30,9$  nm. Damit ergibt sich der Widerspruch, dass die Kristallite etwa 3 bzw. 10 mal höher sind als die Schichten im Mittel dick. Dies kann mehrere Ursachen haben:

- Einfluss der Apparatefunktion: Von den gemessenen vollen Halbwertsbreite der Peaks  $b_m$  wird zunächst die Verbreiterung aufgrund der Messapparatur über Gleichung 5.6 abgezogen, bevor über die Scherrer-Gleichung 5.7 die Kristallitgröße berechnet wird. Die {222}-Peaks beider (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten haben deutlich geringere FWHM-Breiten als die Reflexe der polykristallinen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. Der Einfluss durch die

Korrektur bezüglich der Apparatefunktion kann daher überproportional großen Einfluss auf das Ergebnis haben. Aber auch durch Einsetzen der direkt gemessenen FWHM-Breiten in die Scherrer-Formel, was eine Untergrenze der Kristallitgröße ergibt, erhält man noch  $L_{\perp} = 45$  nm bzw. 26,3 nm. Da dies immer noch deutlich größer ist als die entsprechende Schichtdicke, genügt der Einfluss der Korrektur der Apparatefunktion nicht, um die Messergebnisse zu erklären.

- Ein systematischer Fehler: Berechnet man die Kristallitgröße der 24 nm-Schicht statt über den  $\{222\}$ -Peak über den 444-Peak, erhält man nur noch einen Wert von  $L_{\perp} = 33,8$  nm, der schon eher mit der mittleren Schichtdicke vereinbar ist. Gegen einen systematischen Fehler spricht, dass dieses Phänomen bei keiner anderen Schicht zu beobachten ist, auch nicht bei der 22 nm-PLD-Schicht, deren Diffraktogramm dem der 24 nm-(Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ansonsten sehr ähnlich ist, vgl. Abbildung 8.4 auf Seite 73.
- Verteilungsfunktion der Kristallitlängen: In die Scherrer-Gleichung geht eine statistische Verteilung der Länge der kohärent streuenden Domänen ein. Weicht die Längenverteilung der Kristallite stark von dieser ab, wird die Peakform modifiziert und die Scherrer-Gleichung verliert ihre Gültigkeit. Dagegen spricht, dass die Form der gemessenen Peaks keine Besonderheit aufweist.
- Falsch gemessene Schichtdicken: Die Messung der Schichtdicke über den Schwingquarz ist für Schichten von nur wenigen Nanometern mittlerer Dicke schwierig. Die dünnere der beiden (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten könnte daher dicker als die gemessenen ( $3,6 \pm 1,8$ ) nm sein. Dagegen sprechen die Fluoreszenz und die Topographie der Schicht, die beide mit der gemessenen Schichtdicke korrespondieren, siehe unten.
- Inselwachstum: Besteht eine Schicht vorwiegend aus separaten Inseln, kann die mittlere Schichtdicke deutlich kleiner sein als die mittlere Höhe der Inseln. Die im nächsten Abschnitt vorgestellten AFM-Aufnahmen bestätigten dies für die 3,6 nm-Schicht, allerdings sind die Inseln nicht hoch genug, um den Wert von  $L_{\perp} = 30,9$  nm allein erklären zu können.

Zusammenfassend bleibt für beide (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten ein nicht befriedigend geklärter Widerspruch zwischen Schichtdicke und Höhe der Kristallite. Trotzdem kann gefolgert werden, dass die mittlere Länge der effektiv

streuenden kristallinen Domänen senkrecht zur Substratoberfläche beider Schichten von der Menge des aufgedampften Materials begrenzt wurde. Damit unterscheiden sich die  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten deutlich von den mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten, bei denen die Kristallitgröße deutlich hinter der Schichtdicke zurückbleibt, selbst wenn die Schichten nur einige zehn Nanometer dick sind.

Für die 3,6 nm-Schicht erhält man eine Abschätzung der lateralen Ausdehnung der Kristallite aus der SXRD-Messung. Da die Apparatefunktion nicht gesondert gemessen wurde, kann die gemessene volle Halbwertsbreite der Peaks nicht korrigiert und somit nur eine Untergrenze der Kristallitgröße von  $L_{\parallel} \geq 11,8$  nm angegeben werden. Dies entspricht etwa zwölf Elementarzellen  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ .

### 9.3.4 Oberflächentopographie

Die Topographie der Oberfläche beider  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten wurde durch AFM-Messungen im *contact mode* charakterisiert. Die Messungen sind in Abbildung 9.3 dargestellt.

Der Messung der 3,6 nm-Schicht ist ein Rauschen überlagert, dessen Ursprung nicht geklärt werden konnte. Da die Amplitude dieser Störung mit weniger als einem Nanometer relativ gering ist, lässt sich die Messung dennoch auswerten. Die Oberfläche besteht aus großflächig ebenen Bereichen, aus denen sowohl Plateaus als auch einzelne Inseln herausragen. Diese Mischform aus zweidimensionalem Schichtwachstum und Inselwachstum deutet in Übereinstimmung mit den röntgendiffraktometrischen Messungen an, dass die Wechselwirkung der Ionen der Schicht untereinander von gleicher Größenordnung ist wie die Wechselwirkung mit den Ionen im Substrat. Die mittlere Höhe der Plateaus liegt bei etwa drei Nanometern. Die Inseln haben eine laterale Ausdehnung von bis zu 60 nm und eine maximale Höhe von 9 nm.

Die Oberfläche der 24 nm-Schicht besteht aus einer Vielzahl von bis zu 5 nm hohen Kegeln und einigen, bis zu 5 nm tiefen, steilflankigen *Löchern*. Die Art des Schichtwachstums scheint sich gegenüber der dünneren Schicht nicht grundlegend geändert zu haben, nur ist aufgrund der größeren Menge des aufgedampften Materials offenbar die gesamte Fläche beschichtet. Die RMS-Rauigkeit beträgt  $R_{RMS} = 2,02$  nm.

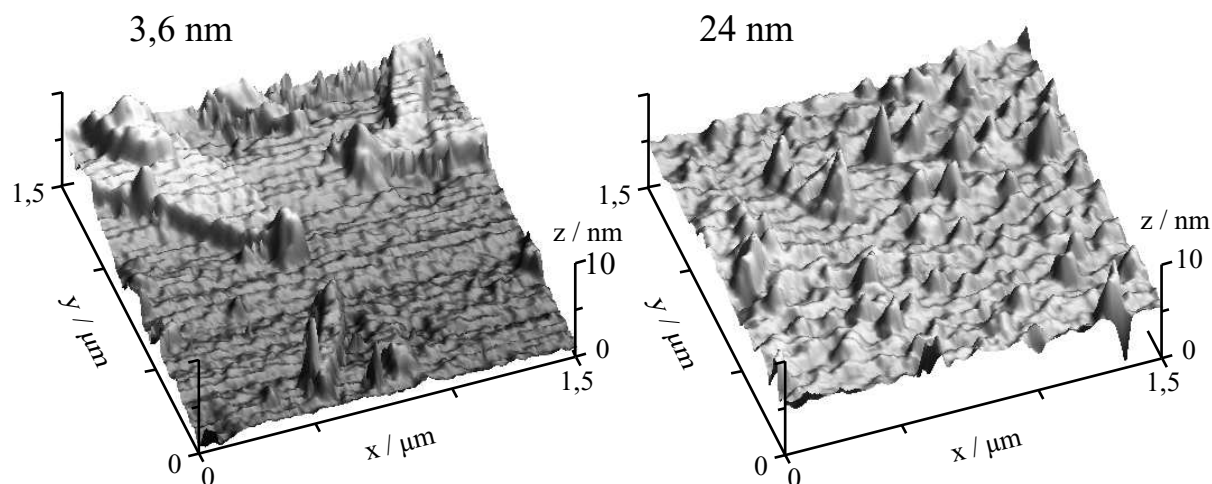


Abbildung 9.3: Oberflächentopographie von  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels EBV bei einer Substrattemperatur von  $T_S \approx 400^\circ\text{C}$  aufgedampft wurden. Die mittlere, über einen mitbedampften Schwingquarz gemessene Schichtdicke beträgt 3,6 nm bzw. 24 nm. Die Messungen wurden mit einem AFM im *contact mode* durchgeführt.

## 9.4 Spektroskopie an $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten

Als Referenz für die spektroskopischen Eigenschaften von  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\alpha$ - $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$  dient eine polykristalline Probe, die durch Aufschmelzen von Pulver der molaren Zusammensetzung

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{Lu}_2\text{O}_3 / \text{Sc}_2\text{O}_3 = 0,002 / 0,456 / 0,542$$

gewonnen wurde. Die Fluoreszenz dieser Probe und der beiden  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten wurde am Fluorolog-Messplatz durch Anregung in das O-Eu-CT-Band mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{an} = 255 \text{ nm}$  aufgenommen.

Dabei zeigte sich, dass die Fluoreszenzquanteneffizienz der  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten gegenüber vergleichbar dicken  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten deutlich höher ist. Unter identischen Anregungsbedingungen ist die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz der 46 nm  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht mit bloßem Auge nicht zu erkennen, während von der 24 nm  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht ein deutlich sichtbares orange-rotes Leuchten ausgeht.

Abbildung 9.4 zeigt die Emissionsspektren der beiden  $\text{Eu}:(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten im Vergleich mit der polykristallinen Referenzprobe. Im Spektrum der 24 nm-Schicht kann keine Europium-Fluoreszenz aus der  $\beta$ -Phase

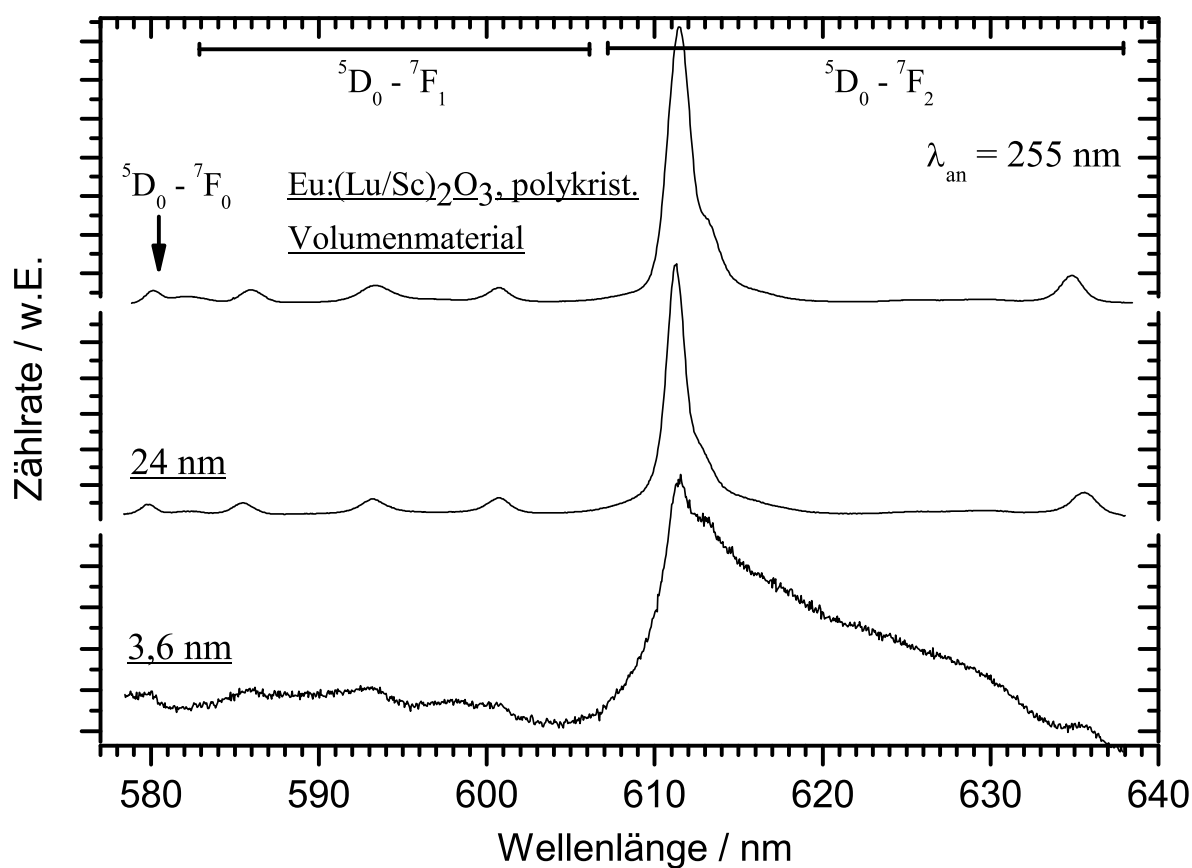


Abbildung 9.4: Vergleich der  $4f$ - $4f$ -Fluoreszenz  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierter  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten mit dem Spektrum einer polykristallinen Volumenprobe (Erstarrte Schmelze der molaren Zusammensetzung  $\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{Lu}_2\text{O}_3 / \text{Sc}_2\text{O}_3 = 0,002 / 0,456 / 0,542$ ).

von  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Die Messung unterscheidet sich kaum vom Spektrum der Volumenprobe. Die 611 nm-Linie der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Emission erscheint in beiden Spektren verbreitert gegenüber dem Spektrum des Europium-dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls in Abbildung 8.3. Da es sich bei der Referenzprobe nicht um einen Einkristall handelt, kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob diese Verbreiterungen auf die Emission von Europiumionen in unmittelbarer Nähe von Korngrenzen oder eine gegenüber  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallen leicht verzerrte Platzsymmetrie im  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Mischsystem zurückzuführen sind. Für Letzteres spricht, dass sehr ähnliche Verbreiterungen schon in Europium-dotierten  $(\text{Y}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten beobachtet wurden, die mittels PLD abgeschieden worden sind [Bae04]. Dass die lokale Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen auf  $C_2$ -Plätzen im  $\alpha$ - $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$  gegenüber der Platzsymmetrie im  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  leicht modifiziert ist, zeigt auch, dass die langwelligste

Emission des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Multipletts aufgrund einer veränderten Starkaufspaltung gegenüber der entsprechenden Linie im  $\alpha$ - $Y_2O_3$  um +4,1 nm auf  $\lambda = 635,8$  nm verschoben ist, während das Maximum der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission in beiden Materialien bei etwa 611,2 nm liegt.

Die Fluoreszenz der 3,6 nm-Schicht ist stark inhomogen verbreitert. Eine Identifizierung einzelner Linien ist nicht mehr möglich. Offensichtlich unterscheiden sich die lokalen Umgebungen der emittierenden Europiumionen sehr stark voneinander. Auffällig ist die Emission um  $\lambda \approx 620$  nm. Bei dieser Wellenlänge existieren keine Emissionslinien im Volumenmaterial. Das Spektrum der 6,5 nm dicken  $Y_2O_3$ -Schicht in Abbildung 8.9 zeigt ähnlich asymmetrische Verbreiterungen, die als Grenzschichteffekt an der Oberfläche der Schicht identifiziert werden konnten. Dass dieser Effekt im Spektrum der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schicht wesentlich ausgeprägter ist, erklärt sich mit der geringeren Schichtdicke von nur 3,6 nm und dem damit verbundenen größeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis.

Abbildung 9.5 zeigt die Anregungsmessungen der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Proben zur  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz um  $\lambda_{em} \approx 611$  nm. Der langwellige Teil des Spektrums wurde am Fluorolog-Messplatz aufgenommen und der kurzwellige Teil am SUPERLUMI-Spektroskopieplatz gemessen<sup>1</sup>. Die Anregung der  $Eu^{3+}$ - $4f$ -Zustände durch Grundzustandsabsorption im Bereich  $\lambda > 300$  nm liefert das mit den Emissionsspektren konsistente Ergebnis, dass in der 24 nm-Schicht die lokale Symmetrie des Volumenmaterials vorliegt. Die einzelnen Linien sind gegenüber dem Referenzspektrum weder verschoben noch verbreitert. Die Linien im Spektrum der 3,6 nm-Schicht sind gegenüber dem Referenzspektrum deutlich verbreitert. Dies ist nicht auf die mit  $\Delta\lambda \approx 0,8$  nm gegenüber  $\Delta\lambda \approx 0,33$  nm geringere spektrale Auflösung dieser Messung zurückzuführen. Hier machen sich die Symmetriemodifikationen und von Ion zu Ion variierende Koordinierungen an der Oberfläche der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Kristallite bemerkbar, die auch die Verbreiterung der Fluoreszenz verursachen.

Im Wellenlängenbereich unter  $\lambda_{an} \approx 290$  nm unterscheidet sich das Spektrum der 24 nm-Schicht deutlich vom Spektrum der Volumenprobe. Insbesondere kann die starke O-Eu-CT-Anregungsbande im Spektrum der Schicht nicht nachgewiesen werden. Dies ist sehr wahrscheinlich nicht auf eine relativ schwächere Ausprägung der CT-Anregung in der Schicht zurückzuführen, sondern nur auf die geringe Dicke, aufgrund derer die CT-Anregungsbande

---

<sup>1</sup>Die SUPERLUMI-Messung der  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Volumenprobe wurde von Stefan Ehlert und Yury Kuzmikh im November 2004 durchgeführt.

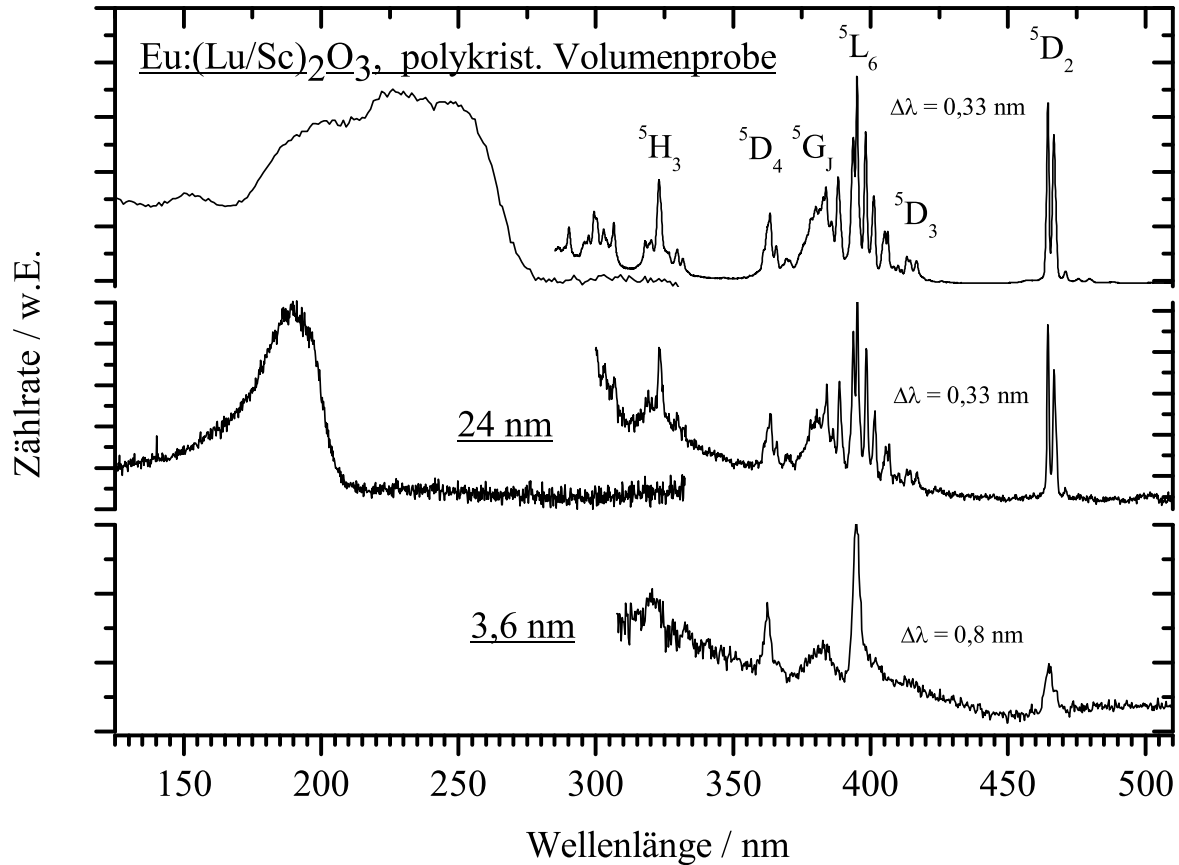


Abbildung 9.5: Anregung der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Fluoreszenz in  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten im Vergleich zu einer polykristallinen  $\text{Eu}:(\text{Lu}_{0,46}\text{Sc}_{0,54})_2\text{O}_3$ -Volumenprobe. Die Anregung mit Wellenlängen  $\lambda < 330$  nm erfolgte am SUPERLUMI-Messplatz mit Synchrotronstrahlung. Aufgrund der erheblich stärkeren Anregungsbanden in diesem Bereich sind die Teilspektren gegenüber dem langwelligen Anschluss der  $4f$ -Anregung entsprechend herunterskaliert. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.



unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Dies wird im Abschnitt 10.3 im Zusammenhang mit SUPERLUMI-Messungen an einer  $1,35\ \mu\text{m}$  dicken, mittels IAD abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten ausführlicher diskutiert. Im Spektrum des Volumenmaterials schließt sich an die CT-Bande zu kürzeren Wellenlängen ein schwach ausgeprägtes Maximum um  $200\ \text{nm}$  an. Dies korrespondiert mit einer stark ausgeprägten Anregung im Spektrum der  $24\ \text{nm}$ -Schicht. Unter der Voraussetzung, dass diese Anregung den Band-zu-Band-Übergängen oberhalb der Bandlückenenergie von  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$  entspricht (vgl. Abschnitt 2.1), zeigt dies, dass sich die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz in dünnen  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten nicht nur durch Prozesse anregen lässt, die direkt mit den  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen bzw. deren lokaler Koordinierung verbunden sind, sondern auch über Prozesse, die an das  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Gitter gekoppelt sind.

## 9.5 Zusammenfassung

Die  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten unterscheiden sich deutlich von den mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten. So konnte auch ein Jahr nach deren Herstellung noch keine Umwandlung der Oberfläche bzw. Trübung der Schichten beobachtet werden. Trotz einer Gitterfehlانpassung von  $g = -1,5\%$  zum Substrat wachsen die Schichten ausschließlich in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf, wobei die Kristallite den Vorgaben des Substrats bezüglich der Orientierung um die Flächennormale mit einer mittleren Abweichung von etwa  $\pm 7^\circ$  folgen. Das Schichtwachstum beginnt mit einer Mischung aus zweidimensionalem Lagen- und Inselwachstum und die Höhe der kristallinen Domänen ist nur von der Schichtdicke begrenzt – wenigstens solange die Schichtdicke einige zehn Nanometer nicht überschreitet. Die Fluoreszenzquanteneffizienz ist vergleichbar mit der gleich dicker, mittels PLD hergestellter  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mit gleich hoher Europiumdotierung. Die lokale Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren in der  $24\ \text{nm}$ -Schicht unterscheidet sich nicht von der Symmetrie in einem  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Volumenkristall. Erst unterhalb einer mittlerer Schichtdicke von etwa  $5\ \text{nm}$  werden die spektralen Eigenschaften von Oberflächeneffekten dominiert, die insbesondere zu einer stark asymmetrischen Verbreiterung der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz führen.

Der Brechungsindex und die Packungsdichte beider  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten konnte nicht gemessen werden, da sie für eine zuverlässige ellipsometrische Messung zu dünn sind, bzw. eine zu raue Oberfläche haben. Dass sie nicht den gleichen Oberflächenmodifikationen unterliegen wie die porösen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten und zudem gerichtet auf dem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat aufgewachsen sind, deutet auf eine tendenziell höhere Packungsdichte hin.



# Kapitel 10

## IAD-deponierte $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filme

Bei der Firma *Laseroptik GmbH* in Garbsen wurden zwei  $\text{Eu}(3,5\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mit dem IAD-Verfahren hergestellt. Die Schichten wurden während des Aufwachsens mit einem Sauerstoffionenstrahl beschossen. Die Energie der Ionen betrug etwa 120 eV. Unter geeigneten Prozessbedingungen deponieren die Ionen ihre Energie in der aufwachsenden Schicht. Auf diese Weise können die gegenüber dem PLD-Verfahren niedrigere Substrattemperatur und Teilchenenergie der EBV-Technik teilweise kompensiert werden und dichtere, möglicherweise epitaktische Schichten hergestellt werden.

Das IAD-Verfahren ist in Abschnitt 4.6.2 näher beschrieben. Tabelle 10.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Prozessparameter. Die Einstellungen der Ionen-Kanone wurden nach Erfahrungswerten der Firma Laseroptik vorgenommen. Die übrigen Prozessparameter sind an die Herstellung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels EBV angelehnt. Die Substrattemperatur wurde mit  $T_S = 300^\circ\text{C}$  so hoch wie möglich gewählt.

Die Dicke der Schichten und deren Brechungsindex wurde durch Messung der spektralen Modulation der Transmission durch die Schicht  $T = T_{(n_f, d, \lambda)}$  während der Beschichtung gemessen, vgl. Abschnitt 4.4. Die so erhaltenen Werte sind:

- Schicht 1:  $d = 18 \text{ nm}$ ,  $n_f = 1,83$
- Schicht 2:  $d = 1,35 \mu\text{m}$ ,  $n_f = 1,79$

Für die bei  $300^\circ\text{C}$  abgeschiedenen EBV-Schichten wurde in Abschnitt 8.2 ein Brechungsindex von  $n^{EBV} = 1,78$  ermittelt. Der nur leicht höhere Brechungsindex der IAD-Schichten bedeutet, dass auch die Packungsdichte nicht

Prozessparameter		Bemerkung	
$T_S$	300 °C	gepresstes Pulver Ionenbeschuss vor Beginn des Aufdampfens  evtl. zu hoch $\Rightarrow$ vermehrter Einbau von O-Ionen?	
Material	Eu(3,5%): $Y_2O_3$		
Reinigung	kein Beglimmen		
O <sub>2</sub> -Druck	$3 \cdot 10^{-4}$ mbar		
Ionenstrahl	O-Ionen		
Ionenenergie	120 eV		
	Schicht 1	Schicht 2	
Dicke	18 nm	1350 nm	über Änderung der Transmission abgeschätzt
Rate	0,58 nm/s	0,52 nm/s	
Bedampfungsdauer	31 s	2610 s	
Brechungsindex	1,83	1,79	

Tabelle 10.1: Für das Abscheiden Europium-dotierter  $Y_2O_3$ -Schichten mittels Ion Assisted Deposition verwendete Prozessparameter

deutlich höher liegen kann. Daher werden die IAD-Schichten auch ähnlich hygroskopisch sein. Unter der Annahme eines Sättigungsgrades der Poren mit Wasser von 50 %, wie er auch für die EBV-Schichten angesetzt wurde, berechnet sich aus dem Brechungsindex  $n_f$  der Schichten, dem Brechungsindex in den Poren  $n_i = (n_{Luft} + n_{H_2O}) / 2 = 1,17$  und dem Brechungsindex von  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -Volumenkristallen  $n_b = 1,890$  die Packungsdichte  $p$  der Schichten zu:

- 18 nm-Schicht:  $p = 0,93$
- 1,35  $\mu$ m-Schicht:  $p = 0,88$

Die Rechnung ist identisch mit der im Abschnitt 8.2 beschriebenen Methode, mit der die Packungsdichte der EBV-Schichten zu  $p^{EBV} = 0,86 \pm 0,03$  bestimmt wurde.

Die Packungsdichte scheint gegenüber den EBV-Schichten leicht gesteigert zu sein und mit abnehmender Schichtdicke leicht zuzunehmen. Allerdings ist die Unsicherheit der angegebenen Dichten recht groß, ohne diese

genauer quantifizieren zu können. Nichtsdestoweniger zeigen auch die im folgenden Abschnitt vorgestellten XRD-Messungen deutliche Unterschiede zwischen den beiden IAD-Proben, die eine mit abnehmender Schichtdicke zunehmende Packungsdichte plausibel erscheinen lassen.

## 10.1 Charakterisierung der Kristallstruktur

Beide IAD-Schichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Abbildung 10.1 zeigt die XRD- $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme in logarithmischer Darstellung. Die mittlere Länge der Kristallite senkrecht zur Oberfläche sowie die Gitterkonstante der Schichten wurden über den  $\{222\}$ -Peak berechnet. Die Details der Rechnungen sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

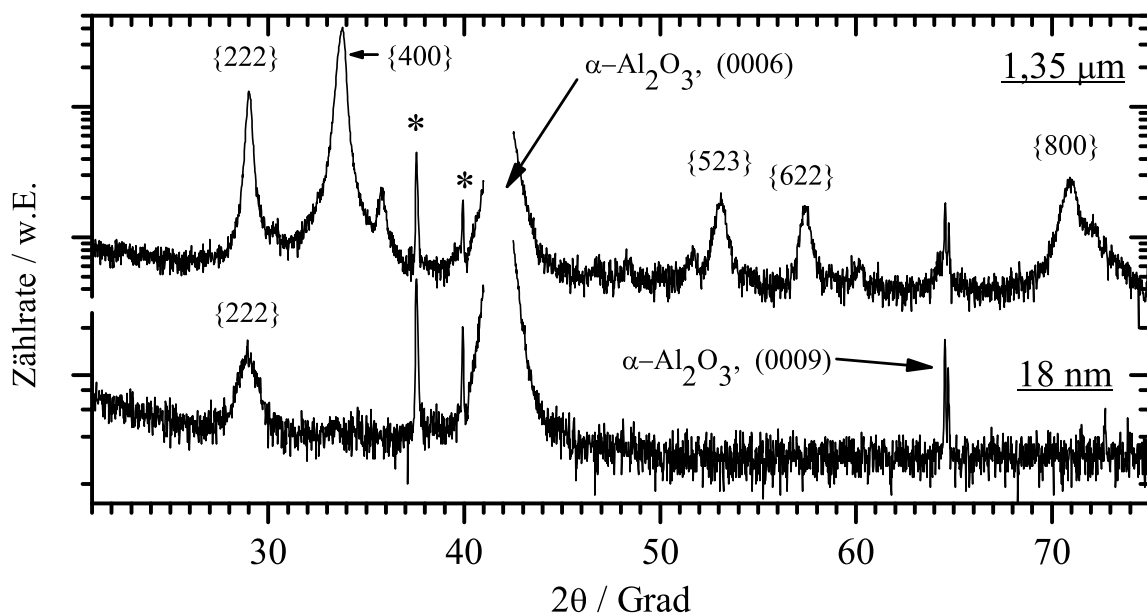


Abbildung 10.1: XRD-Messungen an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels IAD bei  $T_S \approx 300^\circ\text{C}$  aufgedampft wurden. Im  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm der polykristallinen,  $1,35\ \mu\text{m}$  dicken Schicht (oben) ist um  $2\theta = 30,5^\circ$  eine schwache Struktur zu erkennen, die möglicherweise auf  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Die mit \* markierten Reflexe stammen aus dem Substrat.

Das Diffraktogramm der  $1,35\ \mu\text{m}$ -Schicht (in der Abbildung oben) enthält um  $2\theta = 30,5^\circ$  eine äußerst schwache Struktur, die nach der Diskussion in Abschnitt 8.3.1 der  $\beta$ -Phase von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden kann. Alle anderen Reflexe gehören zu  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Die stärksten Peaks sind in der Abbildung mit

$d$	Reflex	$\frac{b_m}{\text{Grad}}$	$\frac{L_{\perp}}{\text{nm}}$	$\frac{2\theta}{\text{Grad}}$	$\frac{a_{\perp}}{\text{Å}}$
18 nm	{222}	1,01	9	29,003	10,656
1,35 $\mu\text{m}$	{222}	0,35	27	28,990	10,661

Tabelle 10.2: Kristallitgröße und Gitterkonstante der mittels IAD abgeschiedenen  $Y_2O_3$ -Schichten. Die  $2\theta$ -Position und die volle Halbwertsbreite  $b_m$  wurden aus dem *Fit* einer Gaußschen Glockenkurve an den {222}-Peak in den  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogrammen in Abbildung 10.1 bestimmt.  $a_{\perp}$  berechnet sich aus der Bragg-Gleichung 5.1. Die mittlere Länge der kristallinen Domänen senkrecht zur Substratoberfläche  $L_{\perp}$  wurde über die Scherrer-Gleichung 5.7 bestimmt, wobei die Auflösung der Messapparatur  $b_A = 0,084^{\circ}$  gemäß Gleichung 5.6 berücksichtigt wurde.

den Millerschen Indizes der entsprechenden Netzebenen versehen. Da die Ebenen zu unterschiedlich orientierten Kristalliten gehören, folgt, dass die Schicht aus polykristallinem  $\alpha$ - $Y_2O_3$  besteht, dem ein verschwindend kleiner Anteil  $\beta$ - $Y_2O_3$  beigemischt ist.

Im Diffraktogramm der 18 nm-Schicht kann nur noch der  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -{222}-Reflex nachgewiesen werden. Das Schichtwachstum der IAD-Schichten beginnt also ebenso wie bei den EBV-Schichten bevorzugt in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Aus der vollen Halbwertsbreite  $\Delta(2\theta) = 1,01^{\circ}$  des {222}-Peaks berechnet sich eine mittlere Höhe der Kristallite von  $L_{\perp} = 9$  nm. Dieser Wert ist um über 30 % kleiner als bei einer gleich dicken, mittels EBV aufgedampften Schicht. Das Wachstum großer Kristallite wird unter den gewählten Prozessparametern durch den Einsatz einer Ionenkanone somit eher behindert als gefördert. Offenbar beschränkt sich dieser Effekt auf ultradünne Schichten, denn für die 1,35  $\mu\text{m}$ -Schicht wird mit  $L_{\perp} = 27$  nm exakt die gleiche mittlere Länge der Kristallite senkrecht zur Oberfläche gemessen wie für die mit 3,7  $\mu\text{m}$  dickste hergestellte EBV-Schicht.

Die Gitterkonstante der Schichten senkrecht zur Substratoberfläche beträgt  $a_{\perp} = 10,656$  Å und  $a_{\perp} = 10,661$  Å für die 18 nm- bzw. 1,35  $\mu\text{m}$ -Schicht. Da die Gitterkonstante der dünnen Schicht gegenüber der 1,35  $\mu\text{m}$ -Schicht nicht entlang der Wachstumsrichtung gestreckt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Schichten effektiv nicht verspannt sind und das bevorzugte Wachstum ultradünner Schichten in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung – ebenso wie bei den EBV-Proben – nicht auf eine Anpassung an das  $Al_2O_3$ -Gitter des

Substrats, sondern das allgemein energetisch bevorzugte Aufwachsen von  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filmen in dieser Richtung zurückzuführen ist, vgl. Abschnitt 8.3.1.

## 10.2 Oberflächentopographie

Die Topographie der Oberfläche beider IAD-Schichten wurde durch AFM-Messungen charakterisiert. Die Messungen sind in Abbildung 10.2 dargestellt.

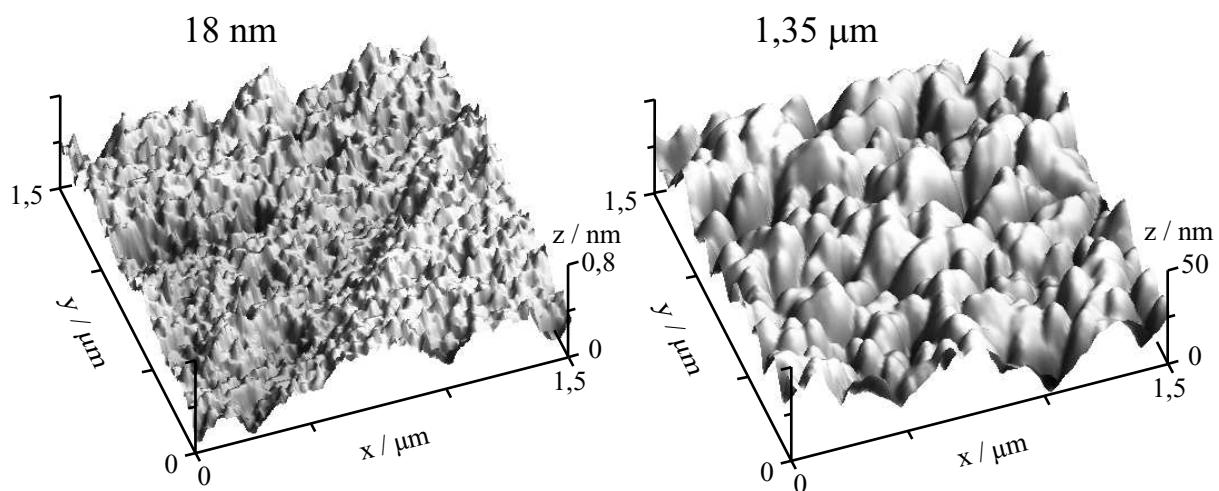


Abbildung 10.2: Oberflächentopographie von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels IAD bei einer Substrattemperatur von  $T_S \approx 300^\circ\text{C}$  aufgedampft wurden. Die mittlere gemessene Schichtdicke beträgt 18 nm bzw.  $1,35\ \mu\text{m}$ . Die Messungen wurden mit einem AFM im *tapping mode* durchgeführt.

Die Oberfläche der  $1,35\ \mu\text{m}$ -Schicht besteht aus unregelmäßigen Erhebungen mit lateral stark variierenden Ausdehnungen zwischen einigen zehn und einigen hundert Nanometern. Der höchste Punkt liegt  $44,8\ \text{nm}$  über dem tiefsten und die *RMS*-Rauigkeit beträgt  $R_{RMS} = 10,7\ \text{nm}$ .

Im Vergleich dazu ist die Oberfläche der 18 nm-Schicht extrem glatt. Auf verschiedenen  $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$  großen Bereichen wurden *RMS*-Rauigkeiten im Bereich  $0,2\ \text{nm} \leq R_{RMS} \leq 0,35\ \text{nm}$  gemessen. Dies ist nur wenig mehr als die Rauigkeit der verwendeten Substrate auf Flächen dieser Größe ( $0,1\ \text{nm} \leq R_{RMS}^S \leq 0,2\ \text{nm}$ ). In einem  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  großen Bereich wurde eine Oberflächenrauigkeit von  $R_{RMS} = 0,41\ \text{nm}$  gemessen. Dies ist fast identisch mit dem am Substrat gemessenen Wert von  $R_{RMS}^S = 0,39\ \text{nm}$ . Dennoch unterscheiden sich die Oberflächenmorphologien voneinander, insbesondere sind

keinerlei Stufen erkennbar. Stattdessen besteht die Oberfläche aus nur wenige zehntel Nanometer hohen „Wellen“ mit lateralen Ausdehnungen im Bereich einiger 100 nm, denen eine noch flachere, körnige Struktur überlagert ist. Letztere liegt im Bereich des vertikalen Auflösungsvermögens der Apparatur und ist möglicherweise durch Rauschen verursacht.

In jedem Fall kann ausgeschlossen werden, dass einzelne, bis über 10 nm hohe Inseln vorhanden sind, wie sie bei gleichdicken, epitaktischen PLD-Schichten gemessen wurden [Bur03]. Stattdessen kann von einer sehr homogenen Schichtdicke ausgegangen werden. Dies wurde auch bei  $Er_2O_3$ -Filmen gemessen, die mittels EBV auf Si-Substraten abgeschieden wurden und für die Rauigkeiten von  $0,1 \text{ nm} \leq R_{RMS} \leq 0,82 \text{ nm}$  für Schichtdicken  $4,5 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$  gemessen wurden [Mik03]. In Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen zeigt dies, dass die IAD-Schichten trotz des Einsatzes der Ionenkanone eher EBV- als PLD-Schichten ähneln.

### 10.3 Spektroskopische Messungen

Die Quanteneffizienz der  $Eu^{3+}$ -Fluoreszenz der IAD-Schichten ist gegenüber vergleichbar dicken PLD-Proben deutlich schwächer. Diesbezüglich unterscheiden sich die IAD-Schichten wenig von den mittels EBV abgeschiedenen, Eu-dotierten  $Y_2O_3$ -Schichten. Dieses Phänomen wird in Kapitel 11 gesondert diskutiert.

In Abbildung 10.3 ist die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Fluoreszenz der beiden IAD-Schichten dargestellt, die als Folge der Anregung in das O-Eu-CT-Band bei  $\lambda_{an} = 255 \text{ nm}$  gemessen wurde. Die zur  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission bei  $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$  gehörenden Anregungsmessungen im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich zeigt Abbildung 10.4. Beide Messungen fanden am Fluorolog-Messplatz bei Raumtemperatur statt. Zum Vergleich mit den EBV-Schichten ist in beiden Diagrammen jeweils oben das entsprechende Spektrum einer 46 nm dicken, mittels EBV abgeschiedenen Eu: $Y_2O_3$ -Schicht dargestellt.

Die Fluoreszenz der 1,35  $\mu\text{m}$ -Schicht unterscheidet sich kaum vom Spektrum der EBV-Schicht. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das mit der Emission aus  $\beta$ - $Y_2O_3$ -Kristalliten assoziierte Maximum um  $\lambda \approx 623 \text{ nm}$  schwächer ausgeprägt ist. Dies korreliert mit dem Ergebnis der XRD-Messungen, dass der Anteil  $\beta$ - $Y_2O_3$  in den IAD-Schichten verschwindend gering ist. Im Spektrum der 18 nm-Schicht tritt die langwellige Schulter der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission im Bereich  $612 \text{ nm} < \lambda < 616 \text{ nm}$  etwas deutlicher hervor. Zu größeren Wellenlängen schließt sich daran ein schwaches *Plateau* an,



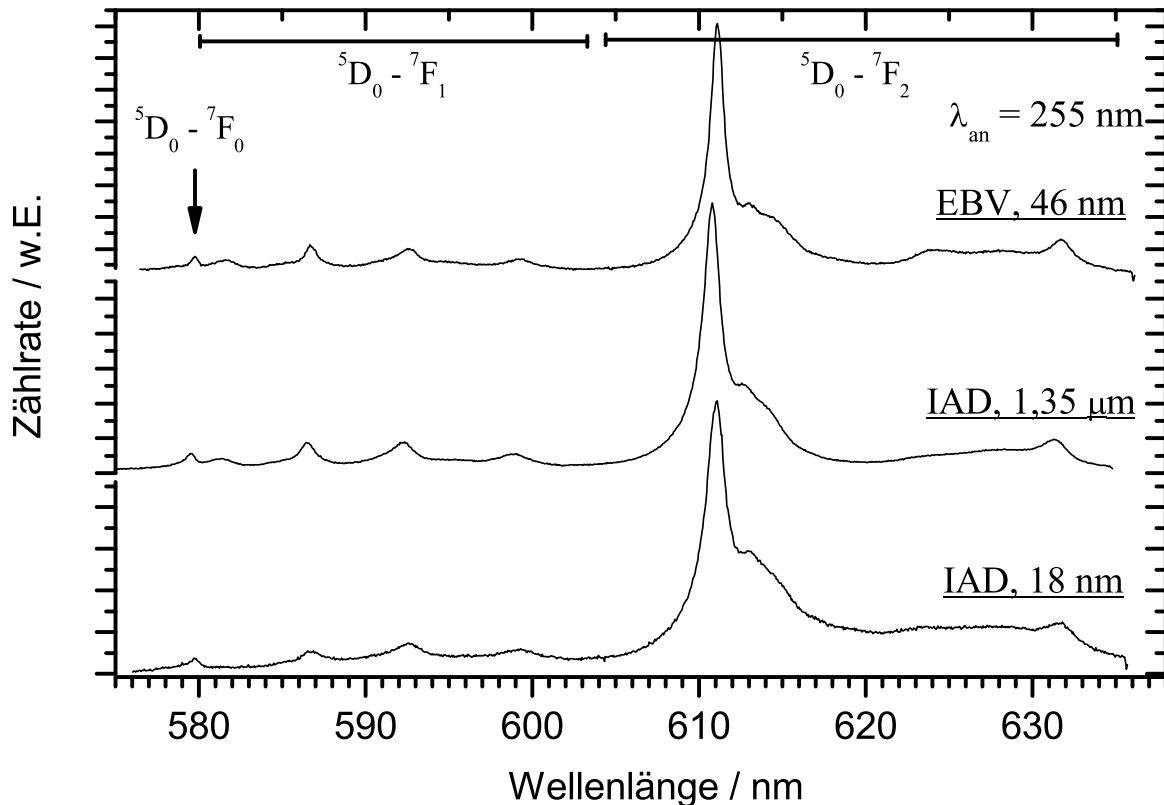


Abbildung 10.3: Vergleich der  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz zweier mittels IAD abgeschiedener  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten mit dem Spektrum einer 46 nm dicken, Eu-dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht, die mittels EBV aufgedampft wurde (oben).

das bis zu der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Linie bei 631,6 nm reicht. Diese Merkmale sind in stärkerer Ausprägung auch im Spektrum der 6,5 nm EBV-Schicht in Abbildung 8.9 auf Seite 82 enthalten und wurden mit lokalen Symmetriemodifikationen und veränderten Eu-O-Bindungslängen an der Oberfläche der Kristallite erklärt. Die insgesamt geringen Abweichungen von der Fluoreszenz von Europiumionen in  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  Volumenkristallen zeigt, dass die lokale Symmetrie der Kationenplätze in den IAD-Schichten – ebenso wie in EBV-Schichten – effektiv identisch mit dem Volumenmaterial ist, solange die Schichtdicke einige zehn Nanometer nicht unterschreitet.

In den Anregungsspektren der beiden IAD-Schichten in Abbildung 10.4 sind die einzelnen Anregungsbanden der  $\text{Eu}^{3+}$ - $4f$ -Zustände durch Grundzustandsabsorption zu erkennen. Die Linien im Spektrum der 18 nm-Schicht erscheinen gegenüber der 1,35  $\mu\text{m}$ -Schicht verbreitert. Dies ist im Wesentlichen auf die mit  $\Delta\lambda \approx 1,25$  nm gegenüber  $\Delta\lambda \approx 0,4$  nm deutlich geringere

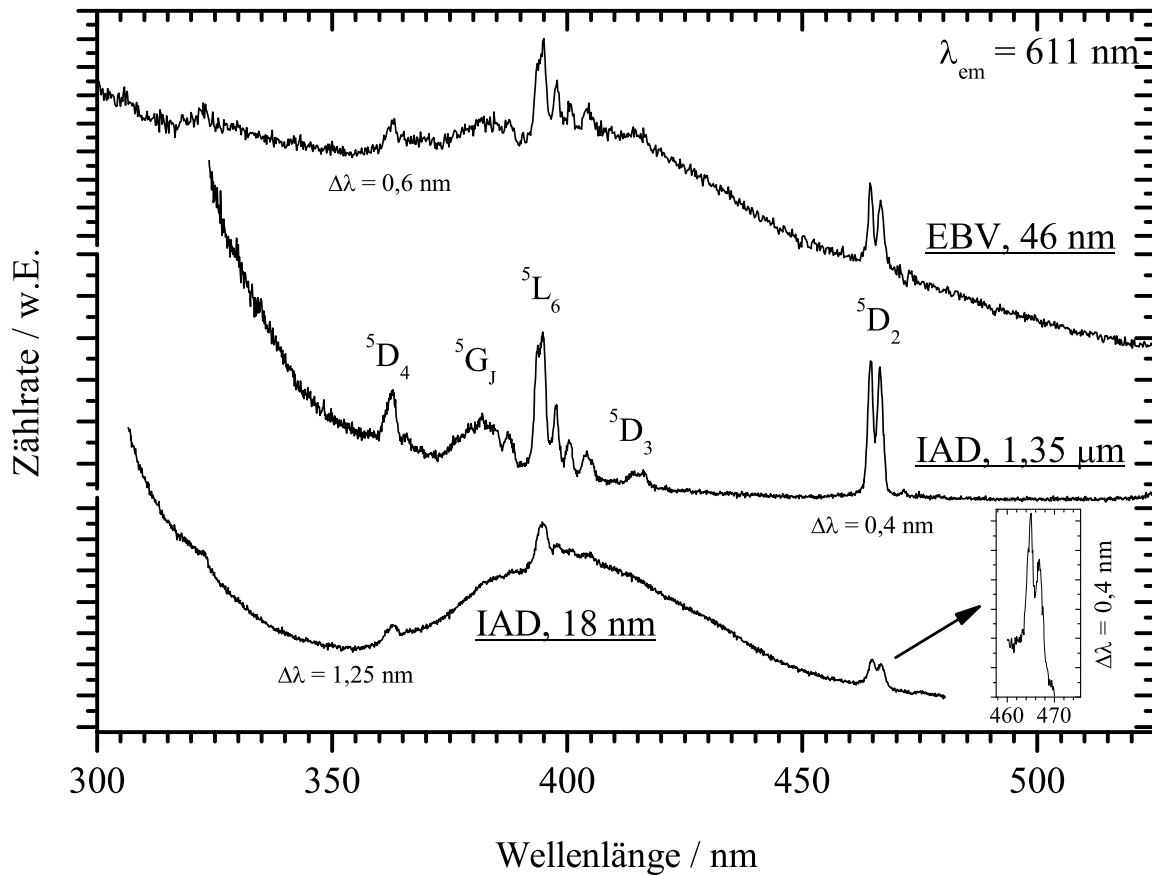


Abbildung 10.4: Anregung der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz in  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten die mittels IAD abgeschieden wurden. Oben ist zum Vergleich das Spektrum einer EBV-Schicht ( $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dargestellt.

spektrale Auflösung dieser Messung zurückzuführen. Der Einsatz in Abbildung 10.4 zeigt das Teilspektrum der 18 nm-Schicht um die  ${}^5\text{D}_2$ -Doppellinie, gemessen mit verbesserter Auflösung von  $\Delta\lambda \approx 0,4$  nm. Darin sind beide Linien klar getrennt zu erkennen. Die Linien der direkten, intrakonfiguralen Anregung der  $\text{Eu}^{3+}$ - $4f$ -Zustände beider IAD-Schichten zeigen also keine auffälligen Verbreiterungen. Dies bestätigt den Befund der Fluoreszenzmessungen, dass in den Schichten effektiv die lokale Symmetrie von  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristallen vorliegt.

Im Spektrum der 18 nm-Schicht ist eine breite Absorptionsbande im Bereich  $350 \text{ nm} < \lambda < 460 \text{ nm}$  zu erkennen. Hierbei handelt es sich um einen Effekt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats, der aufgrund der geringen Schichtdicke und der damit verbundenen schwachen Europiumfluoreszenz besonders hervortritt, vgl. Kapitel 6.

Die Spektren beider IAD-Schichten zeigen unterhalb von  $\lambda \approx 350$  nm einen kontinuierlichen Anstieg der Absorption zu kürzeren Wellenlängen, der weder in  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristallen noch in den  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten gemessen werden kann, die mittels EBV abgeschieden wurden. Hierbei handelt es sich vermutlich um die langwellige Flanke des stark verbreiterten O-Eu-CT-Übergangs.

Die Schichten wurden während des Aufwachsens mit Sauerstoffionen beschossen. Aufgrund ihrer kinetischen Energien von etwa 120 eV können die Ionen wenige Nanometer in die bereits gewachsene  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht eindringen. Auf diese Weise könnten einige Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen eingebaut worden sein und so lokale Symmetriemodifikationen und Änderungen der Y-O- bzw. Eu-O-Bindungslängen induzieren. Letztere bestimmen wesentlich die energetische Lage des O-Eu-CT-Übergangs. Mit zunehmender Bindungslänge verschiebt sich die Anregungsbande zu niedrigeren Energien und umgekehrt [Bur03, Hoe75]. Für die Verschiebung der langwelligen Flanke der CT-Anregungsbande wären somit vergrößerte Eu-O-Bindungslängen verantwortlich.

Da die spektroskopische Auswertung der  $4f\text{-}4f$ -Übergänge der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen gezeigt hat, dass die lokale Symmetrie der Ionen auf Plätzen mit  $C_2$ -Symmetrie effektiv nicht von einem  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristall abweicht, können die Bindungslängen nur bei einem sehr beschränkten Anteil der Europiumionen modifiziert sein. Da es sich bei einem CT-Übergang um einen elektrisch-dipolerlaubten Prozess handelt, ist der damit verbundene Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt um Größenordnungen höher als bei den intrakonfiguralen  $4f\text{-}4f$ -Übergängen der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen. Somit genügt ein kleiner Anteil Europiumionen mit abweichenden Bindungslängen um einen gegenüber den  $4f\text{-}4f$ -Absorptionen deutlich modifizierten O-Eu-CT-Übergang zu beobachten. Allerdings sollte die Form der CT-Bande selbst nur schwach modifiziert sein – entsprechend dem Anteil von Europiumionen mit modifizierten Bindungslängen. Um dies zu überprüfen wurden Messungen am SUPERLUMI-Spektroskopieplatz durchgeführt.

Abbildung 10.5 zeigt das Anregungsspektrum der  $1,35\ \mu\text{m}$ -Schicht im Bereich  $125\ \text{nm} \leq \lambda \leq 330\ \text{nm}$  im Vergleich zur Anregung eines  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls. Es wurde die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz des Übergangs  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  bei  $\lambda_{em} = 611\ \text{nm}$  detektiert. Die Messungen wurden bei  $T = 10\ \text{K}$  durchgeführt.

Im Spektrum des Volumenkristalls ist um  $\lambda \approx 209\ \text{nm}$  ein schwach ausgeprägtes Anregungsmaximum zu erkennen. Dabei handelt es sich um eine

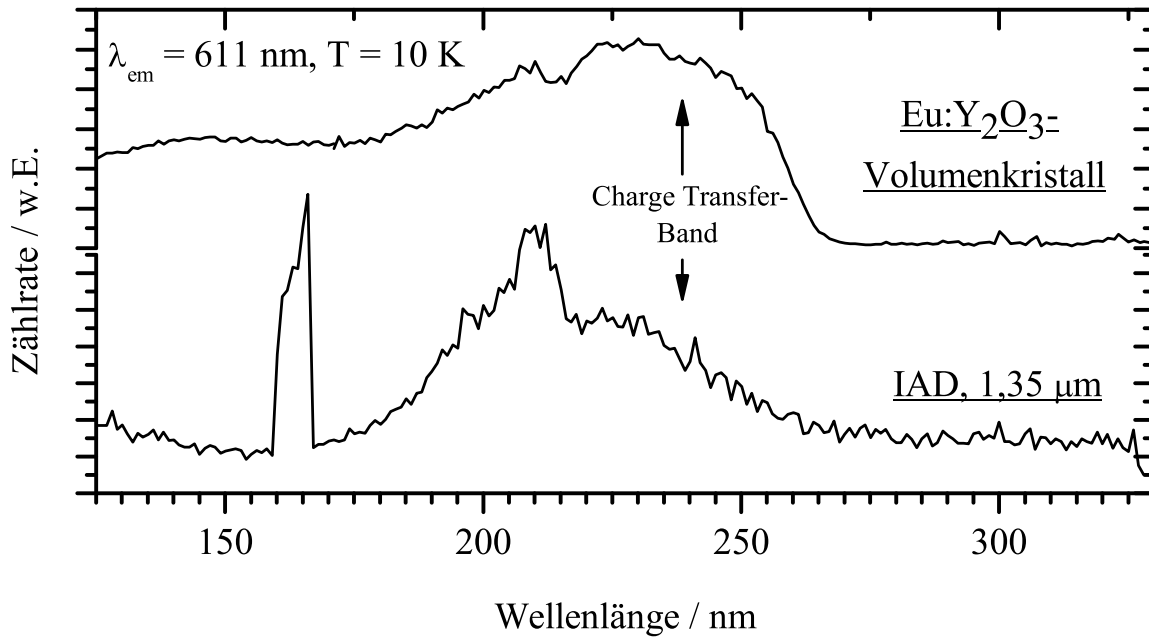


Abbildung 10.5: Anregung des O-Eu-CT-Zustands in einer  $1,35 \mu\text{m}$  dicken, IAD-deponierten  $Y_2O_3$ -Schichten im Vergleich zu einem mehrere Kubikmillimeter großen  $\text{Eu}:\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristall, der nach der HEM-Methode gezüchtet wurde. Die Messungen fanden mit Synchrotronstrahlung am SUPERLUMI-Messplatz bei  $T = 10 \text{ K}$  statt. Das Maximum im Spektrum der  $1,35 \mu\text{m}$ -Schicht um  $\lambda \approx 175 \text{ nm}$  ist ein Messfehler.

Überlagerung der Bandkante mit der exzitonischen Anregung in  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ , vgl. Abschnitt 2.1. Zu größeren Wellenlängen schließt sich bis etwa  $280 \text{ nm}$  die O-Eu-CT-Anregungsbande an. Diese ist im Spektrum der IAD-Schicht noch deutlich identifizierbar, aber schwächer ausgeprägt. Der Grund hierfür ist die Dicke der Schicht von  $1,35 \mu\text{m}$ . Die Eindringtiefe von Licht, das den CT-Prozess anregt beträgt  $l_{CT} \approx 5 \mu\text{m}$ . Daher wird nur ein Teil der Strahlung absorbiert. Die mit dem  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Gitter assoziierten Absorptionen bewirken eine wesentlich geringere Eindringtiefe von  $l_{Y_2O_3} \approx 100 \text{ nm}$ . Daher wird die Strahlung unterhalb von  $\lambda \approx 215 \text{ nm}$  vollständig absorbiert und die Anregungsbanden erscheinen relativ zur CT-Bande stärker als im Volumenkristall. [Sch01a]. An das Maximum der CT-Anregung zwischen der Bandkante und etwa  $235 \text{ nm}$  folgt im Spektrum der  $1,35 \mu\text{m}$ -Schicht ein stetiger, gegenüber dem Volumenkristall weniger steiler Abfall der Anregung zu höheren Wellenlängen. Dies entspricht tendenziell dem erwarteten Verhalten der CT-Bande, wenn die Bindungslängen bei einem kleinen Teil der Euro-

piumionen gegenüber dem Volumenmaterial modifiziert sind. Allerdings ist das Rauschen dieser Messung zu stark, um ausschließen zu können, dass nicht doch ein anderer Anregungsmechanismus für die kontinuierliche, bis über  $\lambda = 350$  nm reichende Absorption verantwortlich sein kann.

## 10.4 Zusammenfassung

Die IAD-Schichten bestehen im wesentlichen aus polykristallinem  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wobei das Schichtwachstum bevorzugt in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung beginnt. Die maximale Länge der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche beträgt  $L_{\perp} \approx 27$  nm und die Packungsdichte liegt bei  $p \approx 0,9$ . Die Oberfläche nur wenige zehn Nanometer dicker Schichten ist mit  $R_{RMS} \leq 0,41$  nm gegenüber vergleichbar dicken  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels EBV abgeschieden wurden, äußerst glatt. Die lokale Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren unterscheidet sich nicht von der Symmetrie in  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristallen, dennoch ist die Fluoreszenz im Vergleich zu mittels PLD abgeschiedenen, Europium-dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten oder aufgedampften  $\text{Eu}^{3+}:(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten äußerst schwach. In diesen Punkten unterscheiden sich die Proben wenig von den mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filmen. Allerdings konnte durch den Beschuss mit Sauerstoffionen die Entstehung von  $\beta$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  wirksam unterdrückt werden. Durch Optimierung der Prozessparameter sollte sich die Packungsdichte der Schichten erhöhen und das Ansteigen der Oberflächenrauigkeiten mit zunehmender Schichtdicke verringern lassen.



# Kapitel 11

## Strukturmodifikationen und Quanteneffizienz der $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz

In den Kapiteln 8 und 10 wurde erwähnt, dass die Absorption und Fluoreszenz der Europiumionen in den mittels EBV und IAD hergestellten,  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten äußerst schwach ist. Es konnten keine absoluten Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte bestimmt werden, vgl. Abschnitt 5.4. Dennoch lässt sich die Fluoreszenzquanteneffizienz  $Q$  der Europiumdotierung durch Vergleich mit den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten grob abschätzen:

- $Q^{\text{EBV}}(\text{Y}_2\text{O}_3) < Q^{\text{IAD}}(\text{Y}_2\text{O}_3) \ll Q^{\text{EBV}}((\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3) \approx Q^{\text{PLD}}(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Die deutlich höhere Fluoreszenzquanteneffizienz der  $\text{Eu}:(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten und der mittels PLD abgeschiedenen Schichten zeigt sich beispielsweise dadurch, dass man diese Schichten bei Anregung in das O-Eu-CT-Band am Fluorolog-Messplatz deutlich orange-rot schimmern sieht, wenn die Schichtdicke nur einige zehn Nanometer beträgt. Die Fluoreszenz der mittels EBV und IAD abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten vergleichbarer Dicke und Europiumdotierung lässt sich hingegen nicht erkennen. Tatsächlich hat die *dünnste* aufgedampfte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht, bei der man eine schwache Lumineszenz ausmachen kann, eine Schichtdicke von 520 nm.

Neben der von Anfang an schwachen Fluoreszenz wurde bei den mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten nach ca. sechs Monaten eine Modifikation der Schichten beobachtet, die mit veränderten spektralen Eigenschaften

und einer nochmals reduzierten Fluoreszenzquanteneffizienz einher geht. Auf diesen Effekt wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Anschließend wird die Messung der Lebensdauer der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz der Europiumdotierung in den aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten vorgestellt. Die strahlende Lebensdauer ist ein wichtiges Kriterium, das in die Diskussion möglicher Gründe für die augenfällig reduzierte Fluoreszenzquanteneffizienz der aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten im letzten Abschnitt dieses Kapitels eingeht.

## 11.1 Modifikationen EBV-deponierter $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten

Bei allen mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten wurde ca. sechs Monate nach deren Herstellung eine schwache Trübung der ursprünglich völlig klaren Proben beobachtet. Wischt man mit weichem, fusselfreiem Gewebe (*KODAK lens cleaning paper*) über die Oberfläche der Proben, bilden sich Kratzer und Riefen, wie Abbildung 11.1 zeigt.

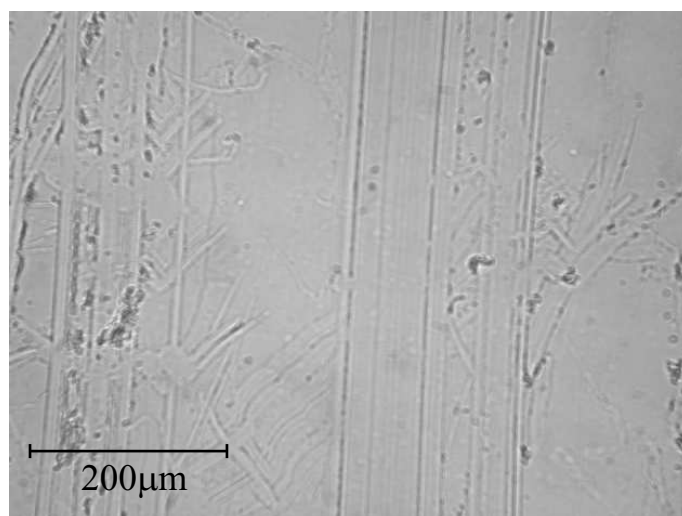


Abbildung 11.1: Aufnahme einer mittels EBV abgeschiedenen, ca. 6 Monate alten, 17 nm dicken  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht nach dem Abwischen mit weichem, fusselfreiem Gewebe

Mit der Trübung der Schichten geht eine Modifikation der Fluoreszenzeigenschaften einher. Abbildung 11.2 zeigt das Emissionsspektrum der 6,5 nm-Schicht nachdem sich die Probe eingetrübt hatte und zum Vergleich das



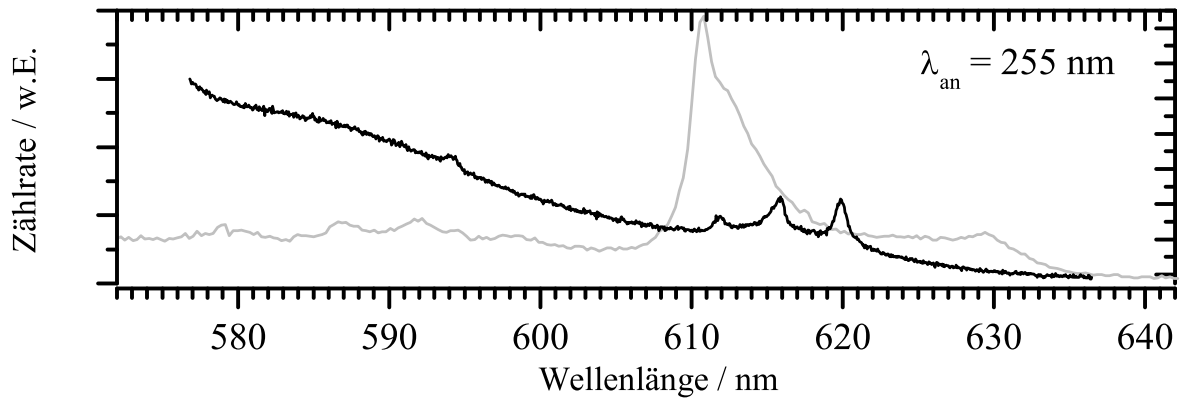


Abbildung 11.2: Emissionsspektrum einer 6,5 nm dicken EBV-Schicht ca. sechs Monate nach der Herstellung (schwarze Linie) und kurz nach dem Abscheiden der Schicht (graue Linie).

Spektrum der Probe kurz nach dem Abscheiden der Schicht. Die ursprüngliche, eindeutig  $Eu^{3+}$ -Ionen auf  $C_2$ -Plätzen in  $\alpha$ - $Y_2O_3$  zuzuordnende Emission im Bereich  $609\text{ nm} < \lambda < 615\text{ nm}$  ist im Spektrum der gealterten Schicht nicht mehr nachzuweisen. Stattdessen sind vier schwache Emissionsmaxima um  $\lambda = 594,2\text{ nm}$ ,  $611,8\text{ nm}$ ,  $615,8\text{ nm}$  und  $619,9\text{ nm}$  zu erkennen, die einem kontinuierlichen, zu kürzeren Wellenlängen ansteigenden Untergrund überlagert sind. Der Untergrund stammt im Wesentlichen aus dem Substrat (vgl. Abschnitt 6) und erscheint nur deshalb stärker ausgeprägt als in der Vergleichsmessung, da die schmalbandigen Emissionsmaxima äußerst schwach sind. Die schwachen Linien lassen sich nicht mit der Lumineszenz von Europiumionen in  $\alpha$ - $Y_2O_3$  oder  $\beta$ - $Y_2O_3$  erklären. Daraus kann geschlossen werden, dass sich im gesamten Volumen der Schicht ein Umwandlungsprozess vollzogen hat, der weiter unten näher beschrieben wird.

Mit zunehmender Dicke der Schichten nehmen die spektralen Modifikationen ab. Im Spektrum der 46 nm-Schicht (nicht dargestellt) sind keine Abweichungen vom Spektrum der Messung kurz nach der Herstellung der Schichten mehr nachweisbar. Trotzdem ist die Fluoreszenzquanteneffizienz reduziert. Dies deutet darauf hin, dass auch in den dickeren Schichten ein Teil des Volumens von diesem Umwandlungsprozess betroffen ist. Dieser erfasst offenbar nur eine wenige Nanometer dicke, oberflächennahe Schicht der  $Y_2O_3$ -Kristallite. Da die kristallinen Domänen mit zunehmender Schichtdicke größer werden und der Lumineszenzbeitrag aus der umgewandelten Oberfläche der Kristallite äußerst schwach ist, dominiert mit zunehmen-

der Schichtdicke wieder die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz aus dem Innern der  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite, was das unveränderte Spektrum der 46 nm-Schicht erklärt.

Für die Reduzierung der Fluoreszenzquanteneffizienz von Europiumionen unmittelbar an der Oberfläche der Schicht bzw. der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite könnte die Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen von entscheidender Bedeutung sein. Die Kopplung von Vibrationszuständen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls bzw. einzelner OH-Oszillatoren an angeregte Zustände der Europiumionen bieten effiziente Kanäle für den nichtstrahlenden Zerfall der Anregungsenergie [Bün89]. Über die Anlagerung an die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite hinaus könnten Wasser- und zusätzlich  $\text{CO}_2$ -Moleküle auch für den Umwandlungsprozess der Schichtoberfläche verantwortlich sein. Tissue [Tis98] beobachtet eine Abnahme der Lumineszenzintensität von aus der Gasphase kondensierten  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln innerhalb von 6 Monaten. Diese Abnahme wird der Bildung einer amorphen Hydroxid-Phase zugeschrieben. Diese entsteht aufgrund der großen effektiven Oberfläche der Nanopartikel und der damit verbundenen erhöhten Reaktivität, die wiederum die Rate der Reaktion mit atmosphärischem Wasser und  $\text{CO}_2$  erhöht.

Dieses Modell scheint auch auf die mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten in dieser Arbeit anwendbar zu sein. Zwar liegen keine AFM-Messungen vor, die zeigen, dass die noch nicht modifizierten Oberflächen der Schichten eine große effektive Oberfläche bieten, ein Vergleich mit den AFM-Messungen der  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten in Abbildung 9.3 lässt dies aber zumindest nicht unplausibel erscheinen. Darüber hinaus hat die Untersuchung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten in Abschnitt 8.2 gezeigt, dass die Schichten porös sind, was ebenfalls auf eine große effektive Oberfläche hindeutet.

Ob die mittels IAD abgeschiedenen  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten den gleichen Oberflächenmodifikationen unterworfen sind wie die EBV-Schichten, lässt sich gut fünf Monate nach deren Herstellung noch nicht abschließend beurteilen. Bisher wurde noch keine Trübung der Schichten oder Modifikation der  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz beobachtet. Die Schichten scheinen daher chemisch stabiler zu sein als die EBV-Schichten. In dieses Bild passt, dass für die 18 nm dicke IAD-Schicht mit  $R_{RMS} \leq 0,41$  nm eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit gemessen wurde. Nach dem oben beschriebenen Modell wäre die damit verbundenen geringe effektive Oberfläche für die schwächere Reaktivität verantwortlich.

## 11.2 Lebensdauer der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz

Die Lebensdauer  $\tau^V(i)$  eines angeregten Zustands  $i$  eines optisch aktiven Ions in einem Volumenkristall lässt sich über

$$\tau^V(i) = \frac{1}{k^V(i)} \quad (11.1)$$

beschreiben, wobei  $k^V(i)$  die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit aller strahlender und nichtstrahlender Übergänge aus dem Zustand  $i$  in alle möglichen Zielzustände angibt. In dünnen Schichten kann die Lebensdauer  $\tau^F$  durch Kristallfehler und insbesondere Oberflächeneffekte verringert sein:

$$\tau^F(i) = \frac{1}{k^V(i) + \sum_j k_j^Q(i)} \quad (11.2)$$

Hierin ist  $k_j^Q(i)$  die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus dem angeregten Zustand  $i$  aufgrund eines zusätzlichen Zerfallskanals  $j$ , der im Volumenmaterial nicht existiert.

Zu einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer kann es in Schichten kommen, deren Dicke kleiner als die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts ist. In diesem Fall wird der Brechungsindex der Schicht  $n_f$  von den Brechungsindizes der angrenzenden Medien beeinflusst ( $n_f \rightarrow n_{eff}$ ). Nun genügt die Lebensdauer eines elektrischen Dipolübergangs der folgenden Proportionalität [Mel99]:

$$\tau \sim \frac{1}{f} \frac{\lambda^2}{\frac{n}{9}(n^2 + 2)^2} \quad (11.3)$$

Darin ist  $f$  die Oszillatorenstärke des Übergangs und der zweite Term wird als *Lorentzkorrektur* bezeichnet. Aufgrund dieses Terms steigt die Lebensdauer mit abnehmendem Brechungsindex. Bei sehr dünnen Schichten, die mit niedriger brechenden Materialien – insbesondere Luft – umgeben sind, ist daher mit einer gegenüber dem Volumenmaterial erhöhten Fluoreszenzlebensdauer zu rechnen.

**Durchführung der Lebensdaueremessungen:** Zur Messung der Lebensdauer der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz der  $\text{Eu}^{3+}$ -Dotierung in den hergestellten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten stand ein optisch parametrischer Oszillator (OPO) vom Typ *LP601* der Firma *SOLAR LASER SYSTEMS* zur

Verfügung, der mit einem frequenzverdreifachten, gütegeschalteten Nd:YAG-Laser bei 356 nm gepumpt wird. Der OPO liefert im Spektralbereich  $400 \text{ nm} < \lambda_{an} < 650 \text{ nm}$  Pulse mit einer mittleren Dauer von etwa 10 ns bei einer Repetitionsrate von 10 Hz.

Die Anregung der Proben erfolgte mit der Wellenlänge  $\lambda_{an} = 466 \text{ nm}$  in das  ${}^5D_2$ -Niveau des  $\text{Eu}^{3+}$ . Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer des  ${}^5D_0$ -Niveaus wurde die 611 nm-Emission des Übergangs  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  mit einer kurzbreitigen Linse auf den Eingangsspalt eines 0,25 m-Gittermonochromators abgebildet. Gestreutes Anregungslicht wurde durch zwei *OG570*-Bandkantenfilter vor dem Spalt geblockt. Am Austrittsspalt des Monochromators befindet sich ein Photomultiplier mit S13-Charakteristik, mit dem das Fluoreszenzlicht mit einer spektralen Bandbreite von etwa 10 nm detektiert wurde. Das erzeugte Messsignal wird von einem Speicheroszilloskop (*LeCroy 9360 Dual 600 MHz*) über viele Messzyklen gemittelt, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Je nach Signalstärke musste über bis zu 22.000 Zyklen gemittelt werden.

**Auswertung der Lebensdaueremessungen:** Mit der oben beschriebenen Methode konnte die Lebensdauer der  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz bei insgesamt acht Proben gemessen werden, darunter jeweils eine Volumenprobe  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu:}(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$  als Referenz. Abbildung 11.3 zeigt die Zerfallskurven der jeweils dickeren, mittels EBV und IAD abgeschiedenen  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ -Schichten und die dickere der beiden  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten im Vergleich zur Zerfallskurve des  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls in logarithmischer Darstellung. In der Kurve des Volumenkristalls erkennt man innerhalb der ersten ca. 0,2 ms nach Ende des Anregungspulses ein leichtes Ansteigen des Fluoreszenzsignals. Dies ist im Wesentlichen auf die Lebensdauer des  ${}^5D_1$ -Zustands von 0,5 ms zurückzuführen, über dessen Zerfall die Besetzung des  ${}^5D_0$ -Zustands erfolgt. Die Lebensdauer der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz wurde durch einen einfachen *Fit* an die Zerfallskurven bestimmt, Tabelle 11.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

- Die gemessene Lebensdauer der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz der 520 nm dicken EBV-Schicht ist identisch mit dem Volumenmaterial ( $\tau = 0,91 \text{ ms}$ ), während für die 46 nm-Schicht mit  $\tau = 1,02 \text{ ms}$  eine um 12 % erhöhte Lebensdauer gemessen wurde.
- Bei den mittels IAD abgeschiedenen Proben ist die Lebensdauer der 1,35  $\mu\text{m}$ -Schicht mit  $\tau = 0,82 \text{ ms}$  um 10 % niedriger als im Volumenkri-

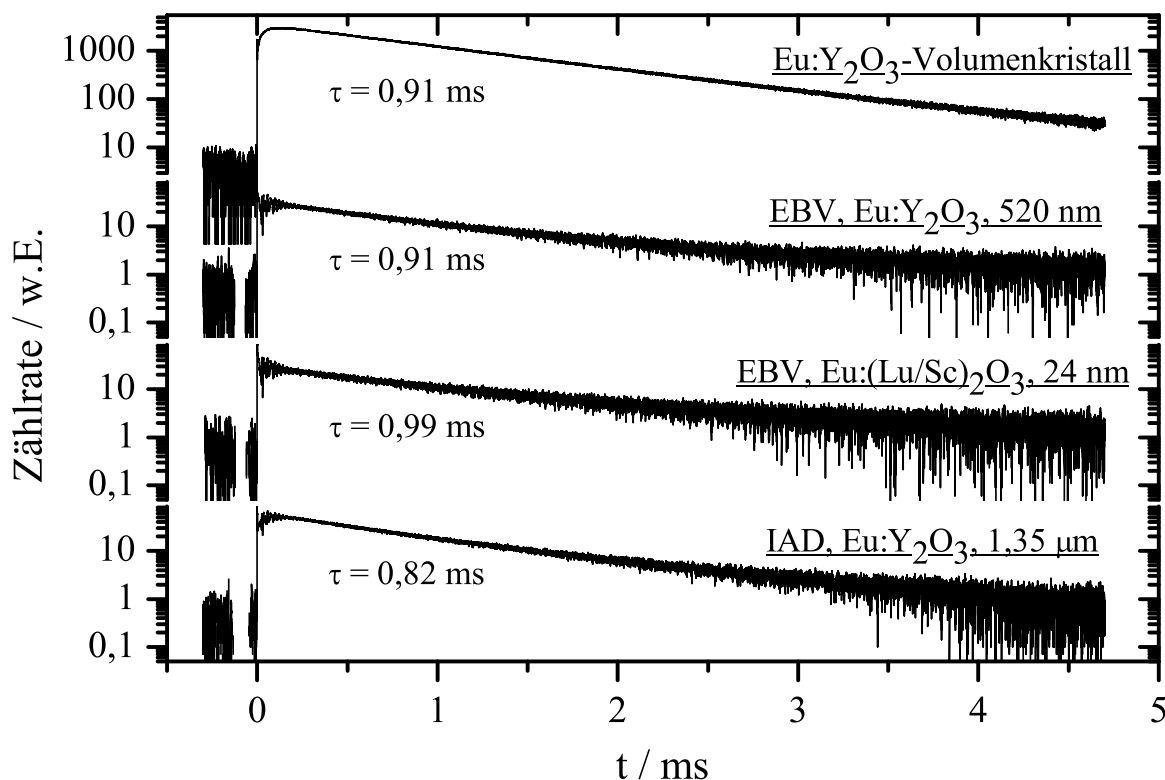


Abbildung 11.3: Fluoreszenz-Lebensdauern des  ${}^5D_0$ -Niveaus in  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu:(Lu/Sc)}_2\text{O}_3$ . Die Lebensdauer wurden durch einen einfach-exponentiellen *Fit* an die Zerfallskurven bestimmt.

	$\text{Y}_2\text{O}_3$		$(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$
Schichtdicke / nm	Lebensdauer der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz / ms		
Volumenkristall	0,91		0,90
	EBV	IAD	EBV
$\geq 520$	$0,91 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$	
18...46	$1,02 \pm 0,03$	$0,93 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,01$
3,6			$0,78 \pm 0,02$

Tabelle 11.1: Lebensdauer der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz. Die Fehler der Werte ohne explizite Angabe sind kleiner als  $\pm 0,005$  ms

stall. Mit abnehmender Schichtdicke steigt aber auch bei diesen Proben die Lebensdauer wieder an ( $\tau = 0,93$  ms für  $d = 18$  nm).

- Die gemessene Lebensdauer der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz im Eu-dotierten  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Volumenmaterial ist mit  $\tau = 0,90$  ms fast identisch mit dem Eu: $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristall. Und wie bei den anderen Schichten mit Dicke von einigen zehn Nanometern, wird auch bei der 24 nm  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht eine erhöhte Lebensdauer gemessen ( $\tau = 0,99$  ms). Nur die mit 3,6 nm extrem dünne Schicht weicht von der allgemeinen Tendenz zu steigender Lebensdauer mit abnehmender Schichtdicke ab. Die bei dieser Schicht gemessene Lebensdauer beträgt ( $\tau = 0,78$  ms).

Die Tendenz, dass mit abnehmender Schichtdicke steigende Lebensdauern gemessen werden, erklärt sich nach Gleichung 11.3 durch den verringerten effektiven Brechungsindex der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - bzw.  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten aufgrund des größeren Einflusses der umgebenden Luft. Dass für die dünnste Schicht ( $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ , 3,6 nm) die niedrigste aller Lebensdauern gemessen wurde steht hierzu nicht im Widerspruch. Von allen vermessenen Proben ist die 3,6 nm- $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht die Einzige, bei der die lokale Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren gegenüber dem Volumenmaterial deutlich verzerrt ist, vgl. Abschnitt 9.4. Die gestörte Symmetrie führt zu veränderten Kristallfeldbeimischungen zu den  $4f$ -Wellenfunktionen der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen und damit schließlich zu modifizierten Oszillatorenstärken des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs, die nach Gleichung 11.2 einen stärkeren Einfluss auf die Lebensdauer haben als ein gegenüber dem Volumenmaterial veränderter effektiver Brechungsindex. Darüber hinaus ist bei dieser Schicht das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis größer als bei den dickeren Schichten. Der Transfer von Anregungsenergie von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen zu Rekombinationszentren an der Oberfläche der Kristallite erhöht daher möglicherweise die Rate der nichtstrahlenden Zerfälle.

Die verringerte Lebensdauer der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Fluoreszenz in der dickeren der beiden IAD-Schichten zeigt nach Gleichung 11.2, dass in den IAD-Schichten gegenüber dem Volumenkristall zusätzliche Zerfallskanäle vorhanden sind. Da die Lebensdauer aber nur um 10 % verkürzt ist, können diese die äußerst geringe Fluoreszenzquanteneffizienz der IAD-Schichten nicht allein erklären. Mögliche Quellen für nichtstrahlende Zerfälle werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

## 11.3 Diskussion

Die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz der aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten ist im Vergleich zu den  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten und den mittels PLD abgeschiedenen Filmen äußerst schwach. Die einfachste Erklärung hierfür wäre, dass die Konzentration von Europiumionen in den aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten verringert ist. Dieses Modell würde erklären, warum die gemessene Lebensdauer des  $\text{Eu}^{3+}$ - $^5\text{D}_0$ -Niveaus gegenüber dem Volumenkristall nicht wesentlich verändert ist. Allerdings ist diese Erklärung sehr unwahrscheinlich. Das thermische Aufdampfen ist zwar bekannt dafür, dass die Stöchiometrie mehrkomponentiger Ausgangsmaterialien nicht ideal auf die abgeschiedene Schicht übertragen wird, in diesem Fall wäre aber damit zu rechnen, dass die Eu-Konzentration in den  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten eher höher ist als in den  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Proben. Der Siedepunkt von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  liegt über dem von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (vgl. Tabelle 2.1). Daher verdampft  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gegenüber der Eu-Dotierung tendenziell langsamer als  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ .

Dass die Höhe der Europiumdotierung für die schwache Fluoreszenz der aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten von untergeordneter Bedeutung ist, zeigt auch der Vergleich der Fluoreszenz einer mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgedeckten Schicht mit einer nicht abgedeckten, Europium-dotierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht vergleichbarer Dicke. Es handelt sich bei diesen Proben um dieselben Schichten, die schon in Kapitel 8.3 untersucht wurden. Abbildung 11.4 zeigt die Fluoreszenzspektren der Schichten im Wellenlängenbereich  $590 \text{ nm} \leq \lambda \leq 715 \text{ nm}$  in logarithmischer Darstellung. Die Messungen sind am Fluorolog-Messplatz unter identischen Bedingungen aufgenommen worden, die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{an} = 255 \text{ nm}$ . Das Spektrum der 6,5 nm-Schicht wird von einer Emission um 694 nm dominiert. Dieser Beitrag ist auf  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen zurückzuführen, mit denen das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat verunreinigt ist. Die Fluoreszenz der Europiumionen ist dagegen kaum zu erkennen. Im Spektrum der abgedeckten Schicht hat sich das Verhältnis von  $\text{Cr}^{3+}$ - zu  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz umgekehrt, obwohl diese Schicht mit 5,1 nm sogar etwas dünner ist. Da die beiden Substrate aus derselben Charge stammen, ist davon auszugehen, dass die  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentration in beiden Substraten identisch ist. Für die deutlich verringerte  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz der nicht abgedeckten Schicht spielt die Oberfläche der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite offensichtlich eine entscheidende Rolle.

An der Oberfläche eines Kristalls ist die Dichte von Gitterdefekten, wie Verzerrungen der lokalen Symmetrie, variierende Bindungslängen und Koordinierungszahlen, nicht gesättigte Bindungen und die Anlagerung von Fremd-

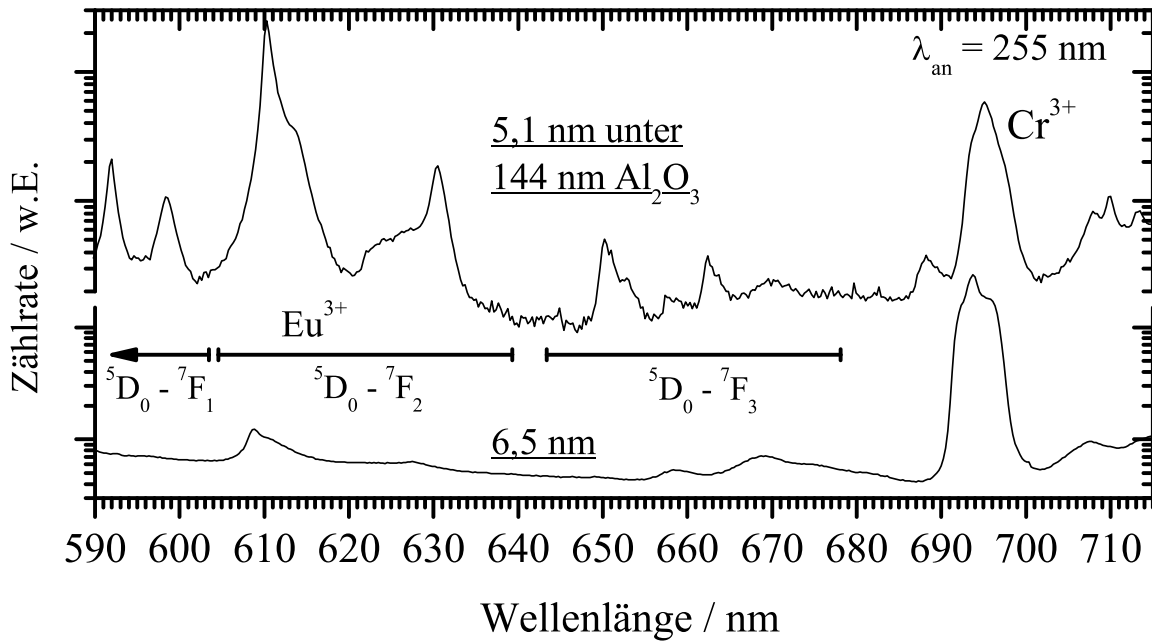


Abbildung 11.4: Fluoreszenz zweier  $\text{Eu}(3,5\%):\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten in logarithmischer Darstellung. Die  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz der nicht abgedeckten 6,5 nm-Schicht (unten) ist äußerst schwach gegenüber der  $\text{Cr}^{3+}$ -Emission aus dem Substrat ( $\lambda \approx 694 \text{ nm}$ ). Durch Abdecken mit amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhöht sich die Fluoreszenzquanteneffizienz um mehrere Größenordnungen (oben). Die spektrale Auflösung der Messungen verringert sich von  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$  bei  $\lambda \approx 600 \text{ nm}$  bis  $\Delta\lambda \approx 1,5 \text{ nm}$  bei  $\lambda \approx 700 \text{ nm}$ .

atomen und -Molekülen, besonders hoch. Diese Oberflächeneffekte können äußerst effiziente Rekombinationszentren für den nichtstrahlenden Zerfall angeregter Zustände sein. So wird die in einigen Arbeiten beobachtete geringe Fluoreszenzquanteneffizienz (Quantenausbeute) von  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln von den Autoren durch das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Nanopartikel und der damit verbundenen erhöhten Wahrscheinlichkeit für den Übertrag der Energie eines angeregten  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions auf ein Oberflächen-Rekombinationszentrum erklärt [Nel03, Tis98, Wak99]. Diese gegenüber dem Volumenmaterial zusätzlich vorhandenen Zerfallskanäle reduzieren gemäß Gleichung 11.2 die Lebensdauer der angeregten Zustände. Da die gemessene Lebensdauer der  $\text{Eu}^{3+}$ - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz der aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten nur maximal zehn Prozent kürzer ist als im Volumenkristall, scheint der Transfer von Anregungsenergie aus dem  ${}^5\text{D}_0$ -Zustand



mit anschließendem nichtstrahlenden Zerfall nur von untergeordneter Bedeutung für die schwache Fluoreszenz der Schichten zu sein.

Stattdessen werden die Europiumionen in den Schichten möglicherweise weniger effizient angeregt als in einem Volumenkristall. In den Anregungsspektren der IAD-Schichten in Abbildung 10.4 ist eine Verbreiterung der O-Eu-CT-Anregungsbande zu höheren Wellenlängen bzw. niedrigeren Energien zu erkennen. Diese Modifikation wurde in Abschnitt 10.3 auf den Einfluss von Europiumionen in unmittelbarer Nähe zur Schichtoberfläche und zu Korngrenzen zurückgeführt. Die Verschiebung zu höheren Energien deutet auf einen vergrößerten Eu-O-Abstand hin, der zu einem weniger effizienten Energietransfer auf das Europiumion führen könnte. Zudem könnte die Parabel des CT-Zustands im Konfigurationskoordinatendiagramm in Abbildung 3.1 so weit zu niedrigeren Energien verschoben sein, dass das Minimum der CT-Parabel unterhalb der Parabel des  ${}^5D_0$ -Zustands der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen liegt. Dann wäre ein strahlender Zerfall des CT-Zustands möglich, was dem CT-Zustand effizient Energie entziehen würde, die dann nicht mehr zur Anregung von Europiumionen zur Verfügung steht. Gegen dieses Modell spricht, dass ein strahlender Zerfall des O-Eu-CT-Zustands nicht beobachtet werden kann. Zudem ist die beobachtete  $\text{Eu}^{3+}$ - $4f$ - $4f$ -Fluoreszenz der aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auch dann wesentlich schwächer als die der PLD-Schichten, wenn die Europiumionen nicht über den CT-Prozess, sondern unter Verwendung einer UV-Laserdiode mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 397\text{ nm}$  direkt in den  ${}^5L_6$ -Zustand angeregt werden.

Eine weitere mögliche Erklärung für die reduzierte Fluoreszenzquanteneffizienz basiert auf der gemessenen Gitterkonstante der aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten, die mit  $10,611\text{ \AA} \leq a_{\perp} \leq 10,661\text{ \AA}$  größer ist als die Gitterkonstante von  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Volumenkristallen mit  $a_0 = 10,603\text{ \AA}$ . Die intrakonfiguralen  $4f$ - $4f$ -Übergänge sind im freien  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion elektrisch dipolverboten. Im  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird das Verbot der intrakonfiguralen Übergänge auf Gitterplätzen mit  $C_2$ -Symmetrie durch Kristallfeldbeimischungen ungerader Parität abgeschwächt, was die Beobachtung der orange-roten Europiumlumineszenz schließlich ermöglicht. Nun ist der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang dafür bekannt, *hypersensitiv* auf die Kristallfeldumgebung zu reagieren. Mit der vergrößerten Gitterkonstante könnten geringe Änderungen der lokalen Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren verbunden sein, infolge derer die Fluoreszenzquanteneffizienz verringert wird. Diese Erklärung wird in einer Arbeit über  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle vorgeschlagen, die eine gegenüber Volumenkristallen vergrößerte Gitterkonstante ( $a = 10,641\text{ nm}$ ) und verringerte Quantenausbeute aufweisen [Sch01b].

Allerdings ist mit einer durch Symmetrieänderungen verursachten Verminderung der Wahrscheinlichkeit für strahlende  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge eine erhöhte Lebensdauer des angeregten  ${}^5D_0$ -Zustands verbunden, die in dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Effekte, die mit der Oberfläche der Kristallite bzw. Korngrenzen zwischen den kristallinen Domänen assoziiert sind, für die verminderte Fluoreszenzquanteneffizienz der aufgedampften Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten von besonderer Bedeutung sein müssen. Diese Prozesse treten in den (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und PLD-Schichten möglicherweise ebenso auf. Da die Kristallite in diesen Schichten aber deutlich größer sind und das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis mithin geringer ist als in den thermisch abgeschiedenen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, wirken sich die Oberflächeneffekte weniger aus. Zur Verminderung der Fluoreszenzquanteneffizienz können sowohl Prozesse beitragen, die die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der Eu<sup>3+</sup>-Ionen verringern als auch solche, die zu einem Transfer der Energie angeregter Europiumionen zu Rekombinationszentren mit nachfolgendem nichtstrahlenden Zerfall führen.

# Kapitel 12

## Wärmebehandlung

In den bisherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die hergestellten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Filme polykristallin und porös sind. Ein möglicher Grund für die geringe Dichte ist die niedrige Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses von maximal  $400^\circ\text{C}$ . Diese verleiht den kondensierenden Atomen nicht die notwendige Beweglichkeit, um zu den durch das Substrat vorgegebenen, energetisch bevorzugten Orten zu gelangen und so eine epitaktische, dichte Schicht zu bilden.

Ein bei Volumenkristallen bewährtes Verfahren zum Reduzieren vorhandener Kristallfehler ist das sogenannte *Tempern*. Dabei werden die Kristalle über einen Zeitraum von zumeist mehreren Tagen hohen Temperaturen ausgesetzt. Bei  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallen können auf diese Weise z.B. Sauerstofffehlstellen beseitigt werden, die sich als *Farbzentren* äußerst nachteilig auf die optischen Eigenschaften auswirken. Voraussetzung ist in diesem Falle, dass das Tempern in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  oder höher stattfindet [Pet01]. Auch die Dichte von in Tablettenform gepresstem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulver (*Pellets*) kann durch Tempern deutlich erhöht werden. So hatten die Pellets, aus denen Granulat für die ersten Einschmelzversuche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, nach dem Pressen eine Dichte von 43 % bezogen auf die Einkristalldichte von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Nach vier Tagen Lagerung in einen Ofen bei  $1600^\circ$  ist die Dichte auf 67 % angestiegen.

Nach diesen Erfahrungen schien es Erfolg versprechend, auch die Schichten einer nachträglichen Wärmebehandlung zu unterziehen. In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Durchführung der Wärmebehandlung beschrieben und dann gezeigt, dass sich dadurch sowohl die Struktur der Schichten als auch deren spektroskopische Eigenschaften drastisch verändert haben. Im letzten Abschnitt werden weitere Temperversuche beschrieben

und diskutiert, ob die Wärmebehandlung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten prinzipiell zur Optimierung der Kristallstruktur eingesetzt werden kann.

## 12.1 Tempern der Schichten

Für die Temperversuche konnten keine neuen EBV-Schichten hergestellt werden, so dass auf bereits vorhandene Schichten zurückgegriffen werden musste. Dies hatte zwei Folgen:

- Die Proben waren bereits vier Monate alt. In Abschnitt 11.1 wurde gezeigt, dass sechs Monate nach Herstellung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten festgestellt wurde, dass diese starken Strukturmodifikationen unterworfen sind. In wieweit die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten zum Zeitpunkt der Temperversuche davon betroffen waren, lässt sich nicht mehr feststellen. Allerdings waren sie noch nicht sichtbar getrübt.
- Es standen nur sehr wenige Proben zur Verfügung. Daher konnten keine systematischen Versuchsreihen durchgeführt werden, um den Einfluss der Temperatur, der Haltezeit und der Atmosphäre, unter der getempert wird, zu untersuchen.

Unter diesen Voraussetzungen wurden zwei  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten (6,5 nm, 46 nm) sowie die beiden  $(\text{Lu/Sc})_2\text{O}_3$ -Proben (3,6 nm und 24 nm) für die Temperversuche ausgewählt.

Zur Durchführung des Temperns stand ein Kammerofen der Firma *Agni* zur Verfügung. Alle vier Schichten wurden darin in einem Durchgang an Luft getempert. Der Ofen wurde mit 100/h bis auf  $1500^\circ$  hochgeheizt und dann für 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Abschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 150/h wieder bis auf Raumtemperatur heruntergefahren.

Durch diese Prozedur sind alle Proben leicht milchig trüb geworden. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass dies durch ein Netz von Rissen verursacht wird, das die Schichten effektiv zerstört hat. Abbildung 12.1 zeigt exemplarisch eine Mikroskopaufnahme der getemperten 46 nm-Schicht.

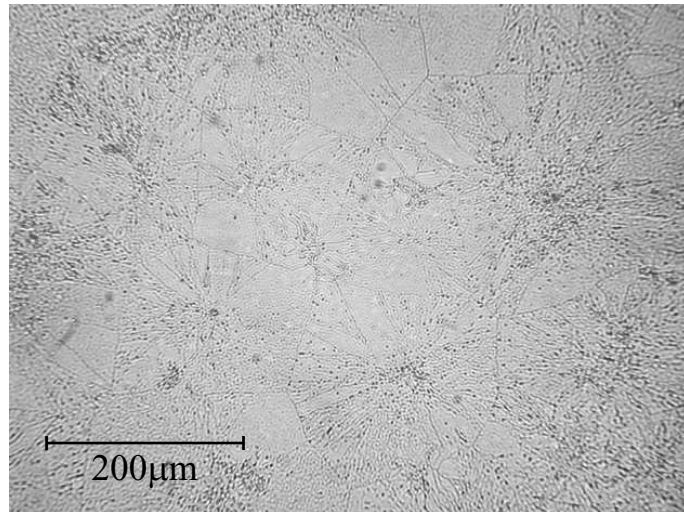


Abbildung 12.1: Aufnahme der 46 nm- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht nach dem Tempern bei  $1500^\circ\text{C}$ . Das Tempern führte zu einer Phasenumwandlung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nach YAG.

## 12.2 Kristalline Phasen

Die getemperten Schichten wurden mittels XRD, SXRD und ergänzenden spektroskopischen Messungen charakterisiert. Abbildung 12.2 zeigt die XRD-Diffraktogramme der jeweils dickeren der beiden getemperten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - bzw.  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten. Beide dargestellten Messungen enthalten Reflexe, die von den  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten stammen; diese sind mit Sternchen markiert. Darüber hinaus enthält das Diffraktogramm der getemperten 46 nm  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht (oben) viele starke, schmale Peaks, die sich ausnahmslos verschiedenen Netzebenen von YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) zuordnen lassen. Auch im Diffraktogramm der getemperten 24 nm  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht sind viele Peaks der gleichen kristallinen Phase, in diesem Falle LSAG ( $\text{Lu}_3(\text{Sc}/\text{Al})_5\text{O}_{12}$ ), vorhanden. Darüber hinaus finden sich bei  $32,36^\circ$  und  $33,69^\circ$  zwei zusätzliche Reflexe, die sich nicht durch LSAG erklären lassen. Die Peaks können auch nicht von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  stammen, das im Bereich  $25,6^\circ < 2\theta < 35,1^\circ$  keine Reflexe verursacht. Jeweils einer der beiden Peaks könnte zur  $\{312\}$ -Netzebenenchar von  $\alpha\text{-(Lu/Sc)}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Lu}_2\text{O}_3$  oder  $\alpha\text{-Sc}_2\text{O}_3$  gehören. Dies ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da dann im SXRD- $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm (nicht dargestellt) der Reflex der  $\{222\}$ -Netzebene vorhanden sein müsste, was nicht der Fall ist. Aus den gleichen Gründen kann auch ein Anteil LSAP ( $\text{Lu}(\text{Al}/\text{Sc})\text{O}_3$ ) die Peaks nicht erklären. Einzig polykristallines  $\text{Lu}_4(\text{Sc}/\text{Al})_2\text{O}_9$  liefert mit

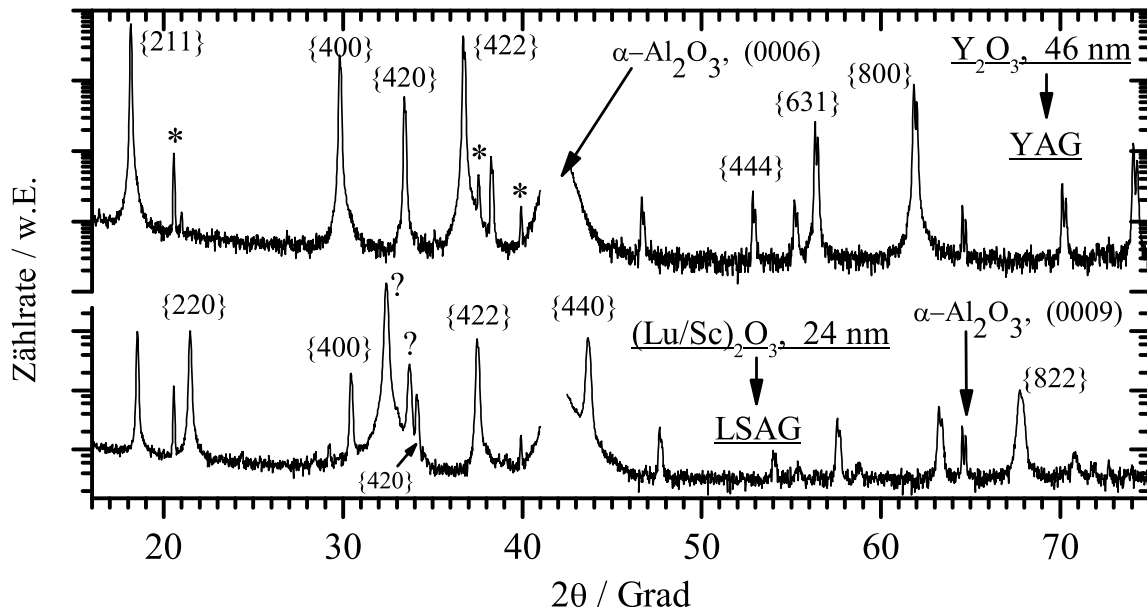


Abbildung 12.2: XRD-Messungen:  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme einer 46 nm dicken  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht und einer 24 nm dicken  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht nach dem Tempern bei  $1500^\circ\text{C}$ . In beiden Schichten fand durch Eindiffundieren von Al-Ionen aus dem Substrat eine Phasenumwandlung hin zu YAG bzw. LSAG statt. Die stärksten Reflexe sind mit den Indizes der entsprechenden YAG- bzw. LSAG-Netzebenen versehen. Die mit \* markierten Reflexe stammen aus dem Substrat.

dem  $(\bar{1}04)$  und dem  $(\bar{1}14)$ -Reflex zwei Peaks bei passenden  $2\theta$ -Winkeln. Für  $\text{Lu}_4(\text{Sc}/\text{Al})_2\text{O}_9$  sind keine Daten zu den relativen Stärken der Peaks verfügbar. Unter der Annahme, dass es sich ähnlich verhält wie (YAM)  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ , sollten die beide Reflexe allerdings sehr schwach sein. Daher ist es unwahrscheinlich, dass sich eine Beimischung von  $\text{Lu}_4(\text{Sc}/\text{Al})_2\text{O}_9$  gerade durch diese beiden Peaks verrät.

Abbildung 12.3 zeigt links die SXRD-Diffraktogramme der beiden dünnen Schichten, oben die  $\theta$ - $2\theta$ -Messung der getemperten 6,5 nm- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Probe, unten die getemperte 3,6 nm- $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht. Ausnahmslos alle Peaks der getemperten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht gehören zu Netzebenen von YAG. In der getemperten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Probe ist bei  $31,74^\circ$  ein sehr schwacher Reflex vorhanden, der sich nicht zuordnen lässt. Alle anderen Peaks gehören zu LSAG. Die Messungen bestätigen somit die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen: In den Schichten hat durch die Wärmebehandlung eine Phasenumwandlung

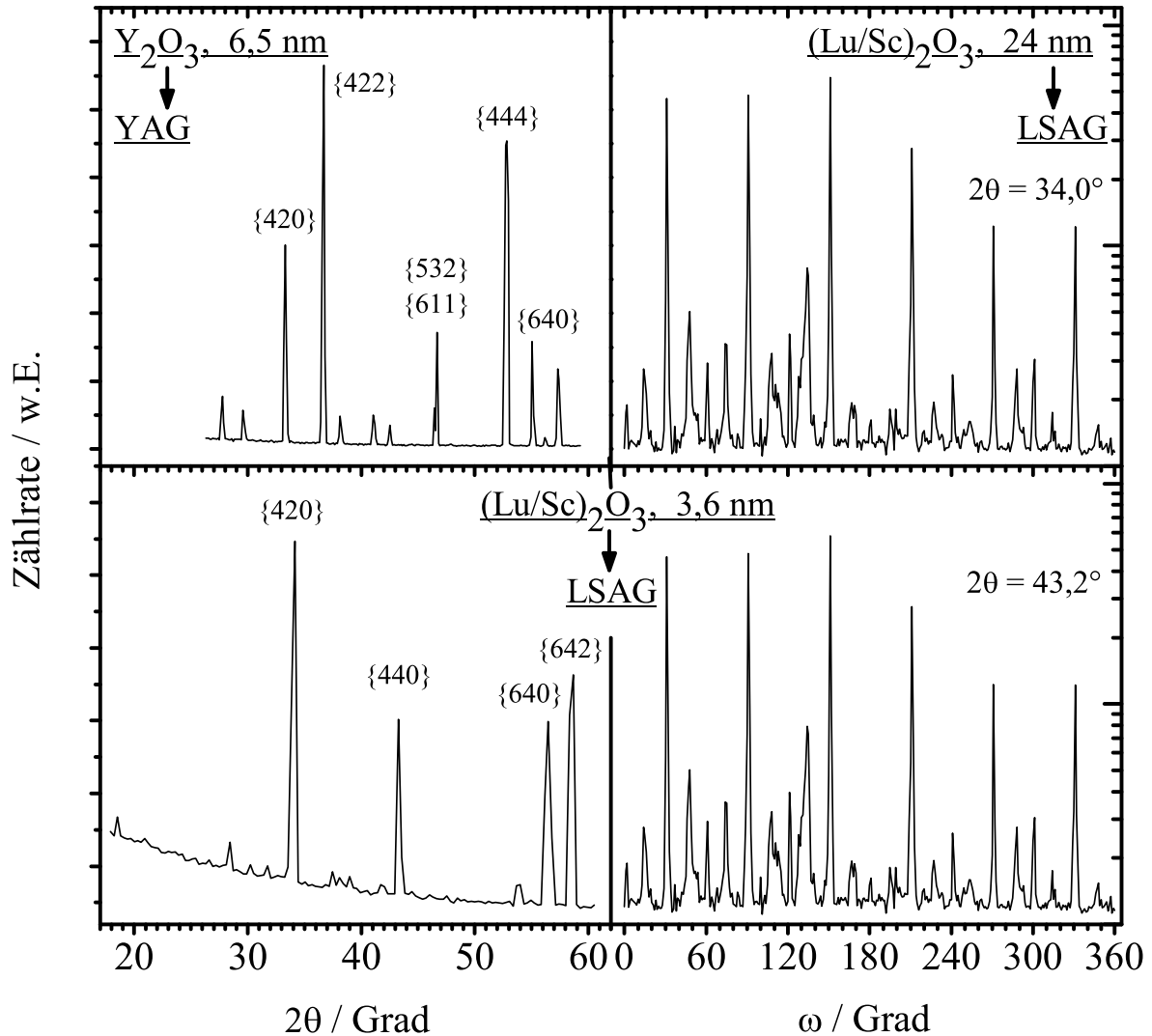


Abbildung 12.3: SXR-D-Messungen:  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme (links) und  $\omega$ -Scans (rechts) unterschiedlich dicker  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten nach dem Tempern bei  $1500^\circ\text{C}$ . Rechts oben:  $\omega$ -Scan der dickeren der beiden getemperten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten, das zugehörige  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm ist nicht dargestellt. Rechts unten:  $\omega$ -Scan zum  $\{440\}$ -Peak im Diffraktogramm (links unten) der dünnen getemperten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht. Die Wärmebehandlung bewirkte eine Phasenumwandlung nach YAG bzw. LSAG.

hin zu polykristallinem YAG bzw. LSAG stattgefunden. Im Falle der getemperten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten ist diese vollständig, während in den getemperten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten eine Beimischung enthalten ist, die sich mittels Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig zuordnen lässt. Daher wurden die Proben als nächstes spektroskopisch untersucht.

In Abbildung 12.4 ist die Europium- $4f$ - $4f$ -Fluoreszenz der beiden dicke- ren getemperten Schichten dem Spektrum einer polykristallinen, mit 3,5 % Europium dotierten YAG-Volumenprobe<sup>1</sup> gegenübergestellt. Die Messungen fanden am Fluorolog-Messplatz unter Verwendung von Anregungslicht der Wellenlänge  $\lambda_{an} = 240$  nm bei Raumtemperatur statt.

Das Spektrum der getemperten 46 nm-Schicht ist identisch zum Spektrum der Referenzprobe. Dies bestätigt die Ergebnisse der XRD- und SXRD-Messungen, dass die getemperten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten aus phasenreinem YAG bestehen.

Im Spektrum der getemperten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schicht erscheinen die einzelnen Emissionsmaxima gegenüber der Referenzprobe leicht verschoben. Dennoch lassen sich die drei Maxima im Wellenlängenbereich  $594 \text{ nm} < \lambda < 632 \text{ nm}$  eindeutig mit dem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang bzw. der langwelligsten Emission der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Bande in Eu:YAG bzw. Eu:LSAG identifizieren. Um  $\lambda = 592,1 \text{ nm}$  ist eine Emission vorhanden, die sich keiner Linie in den YAG-Spektren zuordnen lässt. Zu dieser Emission und zur  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Linie bei  $\lambda = 595 \text{ nm}$  wurden Anregungsspektren aufgenommen (nicht dargestellt). Diese sind zueinander vollkommen identisch und unterscheiden sich von der Anregung der YAG-Volumenprobe zu  $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$  nur durch leicht verschobene Linienschwerpunkte. Die 592,1 nm-Emission ist somit ebenfalls auf Eu:LSAG zurückzuführen. Eine Erklärung hierfür wäre, dass die in den YAG-Spektren gemessene 590 nm-Emission im LSAG aufgrund veränderter Stark-Niveaus in zwei Linien aufspaltet.

Aus den spektroskopischen Messungen ergibt sich somit – im Widerspruch zu den XRD-Messungen – kein Hinweis auf das Vorhandensein einer anderen kristallinen Phase als LSAG. Eine Erklärung hierfür wäre, dass sich durch das Tempern Kristallite gebildet haben, in denen keine Europiumionen eingebaut sind. Hierfür kämen reine Al-O-Phasen in Frage, in die Europium aufgrund des gegenüber Aluminium großen Ionenradius nicht eingebaut wurde. Dann wäre aber zu erwarten, dass auch in den YAG-Schichten reine Al-O-Phasen beigemischt sind, was nicht der Fall ist. Der Ursprung der

---

<sup>1</sup>Die Probe wurde von S. Ehlert im Rahmen seiner Diplomarbeit durch Aufschmelzen von stöchiometrisch eingewogenem, pulverförmigem Ausgangsmaterial hergestellt.



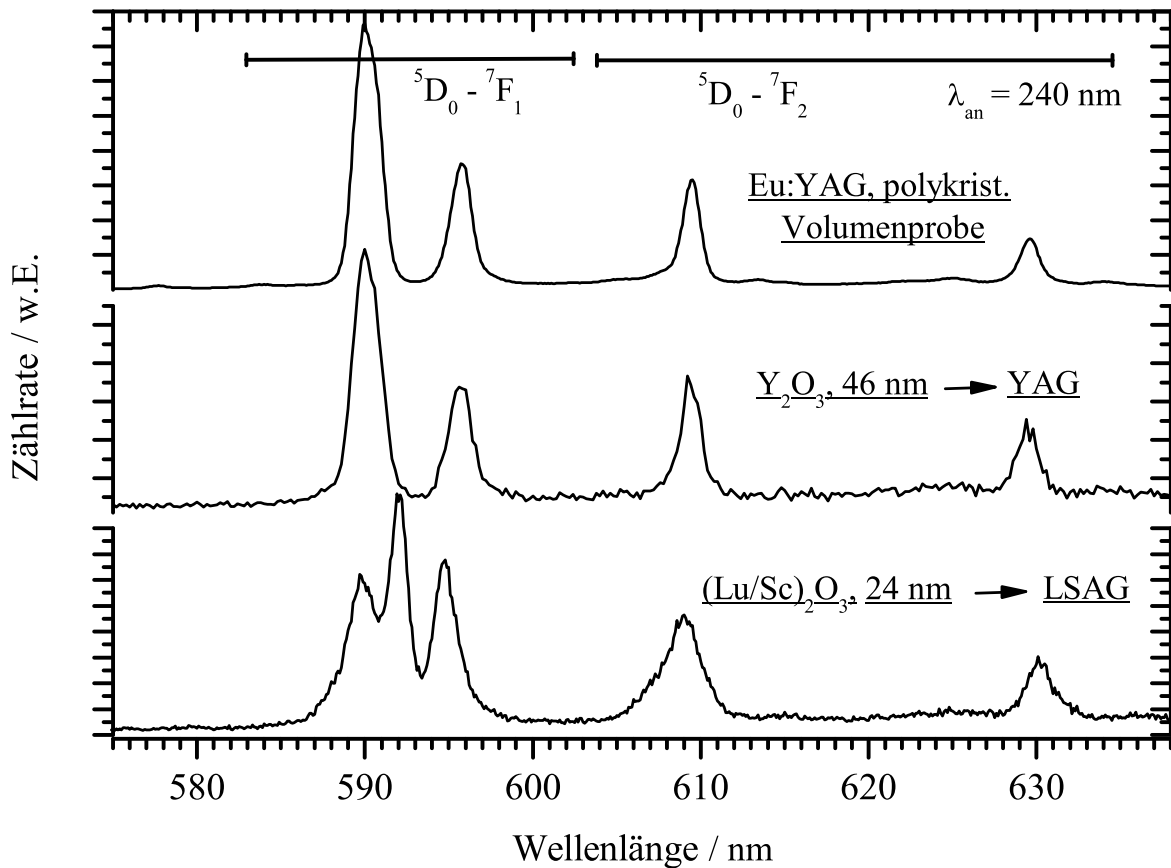


Abbildung 12.4: Europium-Fluoreszenz zweier mittels EBV abgeschiedener Schichten nach dem Tempern bei  $1500^\circ\text{C}$  im Vergleich mit einer Eu:YAG-Volumenprobe. Die ursprüngliche Dicke der Schichten vor dem Tempern betrug 46 nm für die  $Y_2O_3$ -Schicht und 24 nm für die  $(Lu/Sc)_2O_3$ -Schicht. In beiden Schichten fand durch eindiffundieren von Al-Ionen aus dem Substrat eine Phasenumwandlung hin zu YAG bzw. LSAG statt.

nicht zu LSAG gehörenden Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen der getemperten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten bleibt damit ungeklärt.

**Gitterkonstanten:** Für alle vier getemperten Schichten wurden die Gitterkonstanten der YAG- bzw. LSAG-Kristallite aus den drei jeweils stärksten Peaks in den XRD- und SXRD-Diffraktogrammen berechnet. Das Verfahren hierzu ist das Gleiche wie in Abschnitt 8.3.1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12.1 zusammengefasst.

Die mittlere Gitterkonstante der YAG-Schichten ist mit  $\bar{a}_{\text{YAG}} = 11,987 \text{ \AA}$  nur 0,1 % kleiner als der Literaturwert  $a_{\text{YAG}} = 12,000 \text{ \AA}$ . Die LSAG-Proben haben mit  $\bar{a}_{\text{LSAG}} = 11,728 \text{ \AA}$  eine etwas kleinere Gitterkonstante, was auf den geringeren Ionenradius der Lu- und Sc-Ionen gegenüber den Y-Ionen zurückzuführen ist. In achtfacher oxidischer Koordinierung, wie sie in YAG und LSAG vorliegt, beträgt der Radius für Lu-, Sc- und Y-Ionen  $0,97 \text{ \AA}$ ,  $0,87 \text{ \AA}$  bzw.  $1,02 \text{ \AA}$  [Kam90].

**Textur:** Aus der geringen Halbwertsbreite der Reflexe in den XRD-Diffraktogrammen in Abbildung 12.2 folgt, dass die Ausdehnung der kristallinen Domänen senkrecht zur Substratoberfläche in den getemperten Schichten deutlich größer ist als in den Ausgangsschichten, vgl. Abbildung 8.4 und 9.1. Darüber hinaus unterscheiden sich die relativen Stärken einzelner Reflexe in den XRD-Diffraktogrammen deutlich von den Peakhöhen in den SXRD- $\theta$ - $2\theta$ -Messungen. Dies deutet auf eine bevorzugte Orientierung der Kristallite in den YAG- bzw. LSAG-Schichten hin. Die  $\omega$ -Scans der LSAG-Schichten in Abbildung 12.3 bestätigen dies. Sowohl der Scan zum {440}-Peak der dünnen Schicht als auch der  $\omega$ -Scan zum {420}-Reflex in der dickeren LSAG-Probe enthalten einzelne, starke und schmale Peaks, deren Verteilung bezüglich  $\omega$  einem klaren *Muster* folgt. Wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde, gibt dieses Muster die Häufigkeitsverteilung der entsprechenden Netzebenenschar bezüglich  $\omega$  an. Die LSAG-Kristallite folgen somit einer offensichtlich durch das Substrat vorgegebenen Ausrichtung. Da die getemperten Schichten polykristallin sind, genügen die vorgestellten XRD- und SXRD-*in plane*-Messungen nicht, um die bevorzugte Orientierung der kristallinen Domänen ableiten zu können. Hierzu wären zusätzliche *out of plane*-Karten und die anschließende Interpretation der Messungen mit Hilfe statistischer Methoden notwendig. Da die Schichten durch die beschriebene Rissbildung für Anwendungen unbrauchbar sind, wurde darauf verzichtet, diese aufwändigen Messungen durchzuführen.

XRD				
Probe	Peak	$\frac{2\theta}{\text{Grad}}$	$\frac{a_{\perp}}{\text{\AA}}$	$\frac{b_m}{\text{Grad}}$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 46 nm	211	18,165	11,953	0,089
↓	400	29,829	11,972	0,128
YAG	422	36,732	11,977	0,150
(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 24 nm	211	18,531	11,719	0,097
↓	220	21,474	11,695	0,126
LSAG	400	30,452	11,732	0,138
(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3,6 nm	211	18,535	11,717	0,090
↓	220	21,546	11,656	0,149
LSAG	400	30,444	11,735	0,132
SXR				
Probe	Peak	$\frac{2\theta}{\text{Grad}}$	$\frac{a_{\parallel}}{\text{\AA}}$	$\frac{b_m}{\text{Grad}}$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6,5 nm	420	33,311	12,019	0,233
↓	422	36,665	11,998	0,202
YAG	444	52,803	12,002	0,350
(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 24 nm	420	33,966	11,794	0,338
↓	444	53,829	11,790	0,296
LSAG	640	56,439	11,747	0,549
(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3,6 nm	420	34,020	11,776	0,215
↓	640	56,446	11,746	0,584
LSAG	642	58,526	11,793	0,298

Tabelle 12.1: Volle Halbwertsbreite  $b_m$ ,  $2\theta$ -Position und Gitterkonstanten mittels EBV deponierter Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten nach dem Tempern bei 1500 °C, das zu einer Phasenumwandlung hin zu YAG bzw. LSAG führte.  $2\theta$  und  $b_m$  wurden aus dem *Fit* einer Gaußschen Glockenkurve an die entsprechenden Peaks in den gemessenen XRD- und SXR- $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogrammen bestimmt.  $a_{\perp}$  berechnet sich aus der Bragg-Gleichung 5.1.

## 12.3 Diskussion

Die obigen Abschnitte haben gezeigt, dass durch das Tempern der Schichten eine Phasenumwandlung hin zu YAG bzw. LSAG stattgefunden hat. Offenbar ist die Temperatur von 1500°C so hoch, dass Al-Ionen aus dem Substrat in die Schichten eindiffundieren und so die Phasenumwandlungen hervorrufen. In Arbeiten über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel, die mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umhüllt wurden, wird von Phasenübergängen beim Tempern dieser Proben berichtet. Bereits bei Temperaturen von maximal 900°C können - je nach gewählten Zwischentemperaturstufen - Phasenübergänge hin zu YAG, YAP und YAM beobachtet werden [Che03]. Die höchste Temperatur, der die Proben ausgesetzt wurden und die nicht zu einer Zerstörung der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur führte, beträgt 750°C.

Um zu überprüfen, ob sich durch Tempern bei 750°C die Kristallstruktur der hergestellten Schichten verbessern lässt, wurde eine ca. 100 nm dicke, bei einer Substrattemperatur  $T_S = 300^\circ\text{C}$  mittels EBV abgeschiedene Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht für 12 Stunden bei 750°C an Luft getempert. Dies führte lediglich zu einer unwesentlichen Vergrößerung der Kristallite von 17,5 nm auf 21,2 nm. Bei den spektroskopischen Eigenschaften konnte keine Änderung beobachtet werden.

Offensichtlich ist eine Temperatur von 750°C viel zu niedrig um eine signifikante Verbesserung der Kristallstruktur herbeizuführen. Da bei schon geringfügig höheren Temperaturen die Diffusion von Al-Ionen einsetzt - für eine deutliche Steigerung der Packungsdichte der Schichten aber wahrscheinlich Temperaturen von weit über 1000°C notwendig sind - ist das Tempern von Sesquioxidschichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten anscheinend prinzipiell nicht geeignet, um die Qualität einmal abgeschiedener Schichten nachträglich zu verbessern.

## Kapitel 13

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Europium-dotierte, mittels EBV abgeschiedene  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $(\text{Lu}_{0,19}\text{Sc}_{0,81})_2\text{O}_3$ -Schichten bezüglich ihrer strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Schichten wurden mit  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten verglichen, die mittels IAD und PLD hergestellt wurden.

Die Sesquioxide  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Lu}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Sc}_2\text{O}_3$  sind viel versprechende Materialien für Leuchtstoff- und Laseranwendungen, da sie sich durch diverse vorteilhafte Eigenschaften auszeichnen. Die Eu-Dotierung wurde gewählt, da das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion als Sonde zum spektroskopischen Nachweis lokaler Symmetriemodifikationen besonders geeignet ist.

Alle Schichten wurden auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten abgeschieden. Der Brechungsindex von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist niedriger als der von  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Lu}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Daher ist in Sesquioxidschichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten prinzipiell Wellenleitung möglich. Die Gitterfehlانpassung für das Wachstum von  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001)-Oberfläche beträgt 4,7 %, für  $(\text{Lu}_{0,19}\text{Sc}_{0,81})_2\text{O}_3$  liegt die Gitterfehlانpassung bei -1,5 %.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf ultradünnen Schichten von weniger als 50 nm Dicke. Dadurch konnte der Einfluss des Substrats auf das Aufwachsen der Schicht und die daraus resultierenden strukturellen Eigenschaften untersucht werden. Die Schichten wurden in Hinblick auf kristalline Phasen, Gitterkonstanten, Kristallitgröße und -Orientierung mittels Röntgendiffraktometrie und Oberflächenröntgendiffraktometrie untersucht. Darüber hinaus wurde die lokale Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren durch spektroskopische Verfahren untersucht und die Oberflächentopographie mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert.

**EBV-deponierte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten:** Mittels EBV auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten abgeschiedene  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten bestehen im Wesentlichen aus polykristallinem  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  mit einer Beimischung  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Die Packungsdichte der Schichten ist nicht wesentlich größer als 0,86 und die Größe der  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite beträgt maximal 27 nm. Die  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Kristallite sind nicht verspannt und die lokale Symmetrie entspricht dem Volumenmaterial, solange eine Schichtdicke von einigen zehn Nanometern nicht unterschritten wird. Effekte, die mit der Oberfläche der Kristallite bzw. Korngrenzen assoziiert sind, führen – gegenüber mittels PLD abgeschiedenen Filmen – zu einer deutlich verminderten Fluoreszenzquanteneffizienz. Darüber hinaus wurde ca. sechs Monate nach der Herstellung der Schichten eine Trübung der Proben beobachtet, die der Bildung einer amorphen Hydroxid-Phase zugeschrieben wird.

**EBV-deponierte  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten:** Bei den  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten konnte auch ein Jahr nach deren Herstellung noch keine Umwandlung der Oberfläche bzw. Trübung der Schichten beobachtet werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus  $\alpha\text{-}(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Kristalliten, die ausschließlich in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung aufgewachsen sind. Die Kristallite sind deutlich größer als in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten vergleichbarer Dicke und folgen den Vorgaben des Substrats bezüglich der Orientierung um die Flächennormale mit einer mittleren Abweichung von etwa  $\pm 7^\circ$ . Die Fluoreszenzquanteneffizienz ist mit PLD-abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten identischer Europiumdotierung vergleichbar. Die lokale Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren unterscheidet sich nicht von der Symmetrie in  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Volumenkristallen. Erst unterhalb einer mittleren Schichtdicke von etwa 5 nm werden die spektralen Eigenschaften von Oberflächeneffekten dominiert, die insbesondere zu einer stark asymmetrischen Verbreiterung der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Fluoreszenz führen.

**Bewertung und Ausblick:** Die mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten sind für mögliche Anwendungen offensichtlich nicht geeignet. Die strukturellen Eigenschaften der Schichten lassen sich auch durch nachträgliche Wärmebehandlung nicht verbessern, da bei den dazu notwendigen Temperaturen von  $1500^\circ\text{C}$  eine Phasenumwandlung hin zu polykristallinem YAG stattfindet.

Auch durch Einsatz des IAD-Verfahrens konnte keine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften erreicht werden. Lediglich die Entstehung von  $\beta\text{-Y}_2\text{O}_3$  konnte durch den Beschuss mit Sauerstoffionen wirksam unterdrückt werden. Ansonsten gleichen die Schichten sehr stark den mittels EBV abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten – insbesondere was die geringe Kristallitgröße und Fluoreszenzquanteneffizienz betrifft. Durch Optimierung der Prozesspa-

parameter sollten sich die Eigenschaften der IAD-Schichten noch etwas verbessern lassen, dennoch scheinen sich kristalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten durch thermisches Aufdampfen nicht in befriedigender Qualität abscheiden zu lassen. Die Gitterfehlانpassung von 4,7 % ist offensichtlich so groß, dass in Kombination mit der relativ niedrigen maximalen Substrattemperatur von etwa 400 °C epitaktisches Wachstum nicht erzielt werden kann.

Die  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten sind den thermisch aufgedampften  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten im Hinblick auf mögliche Anwendungen in jeder Hinsicht überlegen. Sie gleichen bezüglich ihrer strukturellen und spektroskopische Eigenschaften gleich dicken, mittels PLD abgeschiedenen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten. Allerdings erscheint die 611 nm-Emission des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Multipletts in den Fluoreszenzspektren der  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten und der zur Verfügung stehenden, mit 3,5 % Europium dotierten  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Volumenprobe gegenüber dem Spektrum von Eu-dotiertem  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  leicht verbreitert. Ähnliche Verbreiterungen wurden schon bei  $\text{Eu}:(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_3$ -Schichten beobachtet, die mittels PLD abgeschieden wurden. Es sollte daher geklärt werden, ob dieses Verhalten prinzipiell bei Sesquioxid-Mischsystemen auftritt. Dazu müssten Volumen kristalle von Sesquioxid-Mischsystemen bestmöglicher Kristallqualität gezogen werden, z.B. nach dem HEM-Verfahren. Diese sollten dann auf ihre Eignung als Wirtsmaterial für laseraktive Ionen untersucht werden.

Die gegenüber  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$  geringere Gitterfehlانpassung der hergestellten  $(\text{Lu}_{0,19}\text{Sc}_{0,81})_2\text{O}_3$ -Schichten von  $g = -1,5\%$  scheint für deren wesentlich bessere Kristallqualität die entscheidende Größe zu sein. Daher sollten als Nächstes  $(\text{Lu}/\text{Sc})_2\text{O}_3$ -Schichten mit perfekter Gitteranpassung zum  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat abgeschieden werden. Der Mischkristall  $(\text{Lu}_{0,46}\text{Sc}_{0,54})_2\text{O}_3$  weist perfekte Gitteranpassung auf. Beim EBV-Verfahren hängt der Stöchiometrieübertrag mehrkomponentiger Ausgangsmaterialien von den Siedepunkten bzw. relativen Dampfdrücken der Einzelkomponenten ab. Nach den Erfahrungen in dieser Arbeit sollten sich  $(\text{Lu}_{0,46}\text{Sc}_{0,54})_2\text{O}_3$ -Schichten aus Ausgangsmaterial der molaren Zusammensetzung  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3 \approx 0,75:0,25$  abscheiden lassen.

Neben ultradünnen Filmen sollten insbesondere Schichten von einigen Mikrometern Dicke hergestellt und auf ihre Eignung als Wellenleiter untersucht werden. Durch Dotierung mit Laser-aktiven Ionen wie Neodym könnten sich Wellenleiterlaser realisieren lassen. Zur Reduzierung von Verlusten aufgrund von Oberflächeneffekten könnten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschichten geeignet sein. Durch sie sollte sich die Intensität des im Bereich der Schichtoberfläche geführten Lichts und damit die Streuung an Oberflächenrauigkeiten

reduzieren lassen. Darüber hinaus deutet das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Verschwinden oberflächenbedingter spektraler Modifikationen bei einer EBV-deponierten Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht darauf hin, dass sich durch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abdeckung auch Verluste aufgrund von nichtstrahlenden, mit Oberflächendefekten assoziierten Zerfallskanälen reduzieren lassen.



# Anhang A

## $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### A.1 Röntgenstrukturdaten für $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die folgende Tabelle enthält Röntgenstrukturdaten für  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monoklin, Raumgruppe: C2/m, Gitterkonstanten:  $a = 13,8992 \text{ \AA}$   $b = 3,4934 \text{ \AA}$   $c = 8,6118 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,27^\circ$ ). Die  $2\theta$ -Werte beziehen sich auf Cu-K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Bei den relativen Stärken handelt es sich um Werte, die an einer Pulverprobe in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen wurden. Die Daten stammen aus der JCPDS-Datenbank [Vog88].

$2\theta/$ Grad	rel.Int.	h	k	l	$2\theta/$ Grad	rel.Int.	h	k	l
15,124	4	2	0	$\bar{1}$	42,647	8	0	0	4
22,625	7	2	0	$\bar{2}$	43,181	61	3	1	$\bar{3}$
26,641	20	2	0	2	48,444	75	3	1	3
28,827	95	1	1	1	50,150	4	5	1	2
29,862	83	4	0	1	51,954	7	1	1	4
30,520	96	4	0	$\bar{2}$	52,370	38	0	2	0
31,684	43	0	0	3	54,841	47	7	1	$\bar{2}$
32,270	75	3	1	0	56,641	34	7	1	1
33,129	100	1	1	$\bar{2}$	59,949	14	1	1	$\bar{5}$
34,646	4	1	1	2	61,489	21	4	2	1
39,524	18	6	0	0	61,852	25	4	2	$\bar{2}$
40,696	9	1	1	$\bar{3}$	62,500	12	0	2	3
41,779	21	5	1	$\bar{1}$	63,548	8	8	0	$\bar{4}$

## A.2 Starkniveaus von Eu-dotiertem $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die folgende Tabelle enthält Starkniveaus von Eu-dotiertem  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gemessen bei  $T = 8$  K [Bih97].  $\beta$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt drei verschiedene Kationenplätze, die jeweils siebenfach mit Sauerstoff koordiniert sind. Daraus resultieren drei Sätze von Fluoreszenzspektren, die mit A, B und C bezeichnet werden. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

	A	B	C
<sup>5</sup> D <sub>1</sub>	19004	18932	18914
	18960	18918	18911
		18893	18907
<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	17259	17161	17158
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	2171	1944	1921
	2123	1869	1868
	1983	1845	1828
	1937		
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	1404	–	–
	1346	1324	1185
	1328	1128	1143
	1070	933	993
<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	860	915	890
	645	431	369
	350	383	346
<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	171	264	–
	0	0	0

# Anhang B

## Verzeichnis hergestellter Schichten

### 1. Bedampfen

Nr.	$\frac{\text{Temperatur}}{^{\circ}\text{C}}$	Schicht	Bemerkung
1	300	520 nm Eu(1,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 Aufdampfphasen

### 2. Bedampfen

3	300	30 nm Eu(1,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	zusammen mit Prb. 4
4	300	28 nm Eu(1,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	zusammen mit Prb. 3
5	300	100 nm Eu(1,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
6	300	2,2 nm Eu(1,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
7	300	8,2 nm Eu(1,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

### Bridgman-Verfahren

8		Bulk Eu(2-4%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	von P. Burmester
---	--	---	------------------

### 3. Bedampfen

9	50	68 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
10	380	46 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben

Nr.	Temperatur °C	Schicht	Bemerkung
11	380	38 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben
12	400	17 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben
13	400	6,5 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben
14	400	2,4 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben
15	290	46 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 Proben, 2 Aufdampfphasen
16	190	44 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 Proben
17	95	44 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 Proben
18	400	5,1 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> unter 144 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Deckschicht	3 Proben, Deckschicht: 2 Aufdampfphasen
19	20-60	603 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> unter 650 nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Deckschicht	2 Proben a (10x10) mm, je 2 Aufdampfphasen
20	400	3,7 μm Nd(1,0%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> unter 1,6 μm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Deckschicht	3 Proben, Schicht:4 -, Deck- schicht 2 Aufdampfphasen
21	400	24 nm Eu(3,5%):(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben
22	400	3,6 nm Eu(3,5%):(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Proben

### Sonstige

23	850	22 nm Eu(4%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD, Probe BR14 von P. Burmester
24		Bulk Eu(0,2%):(Lu/Sc) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	erstarrte Schmelze
25		unbesch. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Subst.	

### IAD

29	300	18 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	dünne IAD-Schicht
30	300	1350 nm Eu(3,5%):Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wellenleiter-IAD-Schicht

# Literaturverzeichnis

- [Abr78] V. N. Abramov und A. I. Kuznetsnov. *Fundamental Absorption of  $Y_2O_3$  and  $YAlO_3$* . Soviet Physics of Solid State **20** (3), 399 (1978).
- [Abr83] V. N. Abramov, A. N. Ermoshkin und A. I. Kuznetsnov. *Optical Properties and electron energy structure of  $Y_2O_3$  and  $YAlO_3$* . Soviet Physics of Solid State **25**, 981 (1983).
- [Ant97] B. Antic, M. Mitric und D. Rodic. *Cation ordering in cubic and monoclinic  $(Y, Eu)_2O_3$ : an x-ray powder diffraction and magnetic susceptibility study*. Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 365 (1997).
- [Bae04] J. Bae, J.-C. Park, J. Park, H. Seo, B. Choi, J. Jeong, Y. Kim und S. Yi. *Morphology-dependent luminescence behavior of  $(Y_{2-x}Gd_x)O_3:Eu^{3+}$  thin-film phosphors grown by laser ablation*. Applied Physics A **78**, 877 (2004).
- [Bas95] M. Bass (Herausgeber). *Handbook of optics*, Ausgabe 2 (McGraw-Hill, 1995).
- [Ber66] L. Bergmann und C. Schaefer (Herausgeber). *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Ausgabe III (Walter de Gruyter & Co, 1966).
- [Bih97] B. Bihari, H. Eilers und B. M. Tissue. *Spectra and dynamics of monoclinic  $Eu_2O_3$  and  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  nanocrystals*. Journal of Luminescence **75**, 1 (1997).
- [Bla99] D. H. A. Blank, G. Koster, G. Rijnders, E. van Stetten, P. Slycke und H. Rogalla. *Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition*. Applied Physics A **69** (Supplement 1), S17 (1999).
- [Bün89] J.-C. G. Bünzli und G. R. Choppin (Herausgeber). *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Elsevier, 1989).

- [Bol89] M. L. Boltz und R. H. French. *Optical reflectivity measurements using a laser plasma light source*. Applied Physics Letters **55**, 1955 (1989).
- [Bov95] B. Bovard und F. Flory (Herausgeber). *Ion assisted deposition, in: Thin Films for Optical Systems*, Ausgabe 49 of *Optical Engineering Series* (Marcel Dekker Inc., 1995).
- [Bär04] S. Bär. *Crystalline, Rare-Earth-doped Sesquioxide PLD-Films on  $\alpha$ -Alumina* (Cuvillier Verlag, 2004).
- [Bra53] W. L. Bragg und A. B. Pippard. *The Form Birefringent of Molecules*. Acta Cryst. **6**, 865 (1953).
- [Bro95] I. N. Bronstein, K. A. Sememdjajew, G. Musiol und H. Mühling. *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1995).
- [Bäu00] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry* (Springer Verlag, 2000).
- [Bur03] P. Burmester. *Optisch aktive, kristalline, Selten Erd-dotierte  $Y_2O_3$ -PLD-Schichten auf  $\alpha-Al_2O_3$*  (Shaker Verlag, 2003).
- [Che03] X. Y. Chen, L. Lang, R. E. Cook, S. Skanthakumar, D. Shi und G. K. Liu. *Crystallization, phase transition and optical properties of the rare-earth-doped nanophosphors synthesized by chemical deposition*. Nanotechnology **14**, 670 (2003).
- [Chr94] D. B. Chrisey und G. K. Hubler. *Pulsed laser deposition of thin films* (John Wiley and Sons, Inc., 1994).
- [Con28] E. U. Condon. *Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules*. Physical Review **32**, 858 (1928).
- [Con01] G. Concas, C. Muntoni, G. Spano, M. Bettinelli und A. Speghini. *Mössbauer investigations of  $Eu^{3+}$  site occupancy and Eu-O covalency in  $Y_2O_3$  and  $Gd_2O_3$  nanocrystals*. Zeitschrift für Naturforschung **56 a**, 267 (2001).
- [Cul78] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction* (Addison Wesley, 1978), 2 Auflage.

- [Dru98] W. Drube, T. M. Grehk, R. Treusch und G. Materlik. *Tunable high-energy X-ray photoemission*. Journal Electron Spectroscopy Related Phenomena **88-91**, 683 (1998).
- [Fin78] L. W. Finger und R. M. Hazen. *Crystal Structure and compression of ruby to 46 kbar*. Journal of Applied Physics **49**, 5823 (1978).
- [Flo04] F. Flory und L. Escoubas. *Optical properties of nanostructured thin films*. Progress in Quantum Electronics **28**, 89 (2004).
- [For99] L. Fornasiero. *Nd<sup>3+</sup>- Tm<sup>3+</sup> dotierte Sesquioxide* (Shaker Verlag, 1999).
- [Fra59] F. C. Frank und H. J. van der Merwe. *One-dimensional dislocations*. Proceedings of the Royal Society **I a. II**, 205 (1959).
- [Fre90] R. H. French. *Electronic Structure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with Comparison to AlON and AlN*. Journal of the American Chemical Society **73**, 477 (1990).
- [Gab00] R. J. Gaboriaud, F. Pailloux, P. Guerin und F. Paumier. *Yttrium oxide thin films, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grown by ion beam sputtering on Si*. Journal of Physics D: Appl. Phys. **33**, 2884 (2000).
- [Gho98] K. G. Ghossein, D. Kumar, P. H. Holloway und R. K. Singh. *Luminescence behavior of pulsed laser deposited Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film phosphors on sapphire substrates*. Applied Physics Letters **73 (21)**, 3058 (1998).
- [Gra88] E. B. Graper. *Electron beam heated evaporation sources. Design and application*. Proceedings of the Sino-US Joint Seminar on Vacuum and Surface Analysis (VASA-87) **2**, 287 (1988).
- [Gri70] A. Grill und M. Schieber. *Magnetic susceptibilities of cubic mixed europium oxides*. Physical Review B **1**, 2241 (1970).
- [Heb70] J. Heber, K. H. Hellwege, U. Köhler und H. Murmann. *Energy levels and interactions between Eu<sup>3+</sup>-ions at lattice sites of symmetry C<sub>2</sub> and symmetry C<sub>3i</sub> in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Zeitschrift für Physik **237**, 189 (1970).
- [Hod97] I. Hodgkinson und H. Wu. *Birefringent thin films and polarizing elements*. World Scientific, Singapore 127–131 (1997).

- [Hoe75] H. E. Hoefdraad. *The charge-transfer absorption band of  $\text{Eu}^{3+}$  in oxides*. Journal of Solid State Chemistry **15**, 175 (1975).
- [Jør70] C. K. Jørgensen. *Electron transfer spectra, in: Progress in Inorganic Chemistry*, Ausgabe 12 (Interscience Publishers, New York, 1970).
- [Kai02] N. Kaiser. *Review of the fundamentals of thin-film growth*. Applied Optics **41**, 3053 (2002).
- [Kam90] A. A. Kaminskii. *Laser Crystals* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990).
- [Köb71] U. Köbler. *Optical spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  ion pairs in  $\text{Y}_2\text{O}_3$* . Zeitschrift für Physik **247**, 289 (1971).
- [Kir03] M. Kirm. *Unveröffentlichte Messungen* (2003). Fachbereich Physik, Universität Hamburg.
- [Kit86] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, 1986).
- [Klo89] T. Kloiber. *Erosion fester Edelgase durch photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und -Moleküle*. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg (1989).
- [Kum89] C. Kumpf. *Die strukturellen und epitaktischen Eigenschaften Platin- und Iridiumsilizid Schichtsystemen, charakterisiert mit oberflächensensitiven Röntgenstreuungsmethoden*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock (1989).
- [Lea82] R. P. Leavitt, J. B. Gruber, N. C. Chang und C. A. Morrison. *Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of tripositiv rare-earth ions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ii. Non-Kramers ions in  $V_2$  sites*. Journal of Chemical Physics **76**, 4775 (1982).
- [Lev68] A. B. P. Lever. *Inorganic electronic Spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam, 1968).
- [Mac86] H. A. Macleod. *Thin Film Optical Filters* (Adam Hilger, Bristol, 1986), 2 Auflage.



- [Mar83] P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, . C. G. Pacey und W. G. Saintry. *Ion-beam-assisted deposition of thin films*. Applied Optics **22**, 178 (1983).
- [McK00] J. McKittrick und andere. *Characterization of Photoluminescent ( $Y_{1-x}Eu_x$ )O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition*. Journal of the American Ceramic Society **83** (5), 1241 (2000).
- [Mel99] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue und H. B. Yuan. *Dependence of fluorescence lifetimes of ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ )* Physical Review B **60** (20), R14012 (1999).
- [Mes90] A. Messiah. *Quantenmechanik, Ausgabe 2 (Walter de Gruyter & Co, 1990), 3 Auflage*.
- [Mik03] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, F. Edelmann, R. Brener, N. Zakharov und P. Werner. Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator thin films. *Journal of Applied Physics* **95** (2), 613 (2003).
- [Mik04] V. Mikhelashvili und andere. Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator thin films. *Journal of Applied Physics* (2004).
- [Mix99] E. Mix. *Kristallzüchtung, Spektroskopie und Lasereigenschaften Yb-dotierter Sesquioxide (Shaker Verlag, 1999)*.
- [Moi97] B. Moine und andere. Spectroscopy and scintillation properties of cerum-doped LuF<sub>3</sub> single crystal. *Materials Forum* **239-241**, 245 (1997).
- [Nel03] J. A. Nelson und andere. Nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Phosphors Prepared by Alkalide Reduction. *Chem. Mater.* **15**, 688 (2003).
- [Pau02] F. Paumier, R. J. Gaboriaud und A. R. Kaul. Yttrium oxide thin films: chemistry-stoichiometry-strain and micro structure. *Crystal Engineering* **5**, 169 (2002).
- [Pet01] V. Peters. *Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides (Shaker Verlag, 2001)*.

- [Pie74] E. Pietsch (Herausgeber). Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ausgabe Seltenerdelemente Teil C1 (Springer Verlag, 1974), 8 Auflage.
- [Pul84] H. K. Pulker. Coating on Glass (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [Rit72] E. Ritter, F. T. Arecchi und E. O. Schulz-Dubois (Herausgeber). Optical Coatings and Thin-Film Techniques, in: Laser Handbook, Ausgabe 1 (North-Holland Publ. Comp., 1972).
- [Rös90] A. Röseler. Infrared spectroscopic ellipsometry (Akademischer Verlag Berlin, 1990).
- [Sae93] K. Saenger. Pulsed laser deposition (Part I) – A review of process characteristics and capabilities. *Processing of advanced materials* **3**, 1 (1993).
- [Sau59] G. Sauerbrey. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **155**, 206 (1959).
- [Sch98] H. Schulte-Schrepping, J. Heuer und B. Hukelmann. Adaptive indirectly cooled monochromator crystals at HASYLAB. *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 682 (1998).
- [Sch01a] R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, L. Xiaomao, A. Benker, M. Winterer und H. Hahn. Luminescence properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  in different host materials. *Journal of Applied Physics* **89**, 1679 (2001).
- [Sch01b] R. Schmechel, H. Winkler, L. Xiaomao, M. Kennedy, M. Kolbe, A. Benker, M. Winterer, R. Fischer, H. Hahn und H. von Seggern. Photoluminescence Properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  in different environments. *Scripta Mater.* **44**, 1213 (2001).
- [Ska92] G. Skandan, C. M. Foster, H. Frase, M. N. Ali, J. C. Parker und H. Hahn. Phase characterization and stabilization due to grain size effects of nanostructured  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Nanostructured Materials* **1**, 313 (1992).
- [Tis98] B. M. Tissue. Synthesis and Luminescence of Lanthanide Ions in Nanoscale Insulating Hosts. *Chem. Mater.* **10**, 2837 (1998).

- [Tom86] T. Tomiki und andere. Optical Spectra of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Single Crystals in VUV. *Journal of the Physical Society of Japan* **55** (12), 4543 (1986).
- [Var94] D. Varding. Lumineszenzspektroskopische Untersuchung dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in festen Edelgasen Krypton und Xenon. *Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg* (1994).
- [Veg21] L. Vegard. Die Konstruktion der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik* **5** (27), 17 (1921).
- [Vle37] J. H. van Vleck. The Puzzle of Rare Earth Spectra in Solids. *Journal of Physical Chemistry* **41**, 67 (1937).
- [Vog88] G. Vogt. In Datenbank: JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Version: 1999. *Suchbegriffe:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und Yttrium Oxide* (1988).
- [Wak99] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson und J. L. Hutchison. Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **215**, 179 (1999).
- [Wil98] D. K. Williams, B. Bihari, B. M. Tissue und J. M. McHale. Preparation and Fluorescence Spectroscopy of Bulk Monoclinic  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  and Comparison to  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 916 (1998).
- [Wyc86] R. W. G. Wyckoff (Herausgeber). *Crystal Structures, Ausgabe 2* (Interscience Publishers, 1986), 2 Auflage.
- [Xu91] Y.-N. Xu und W. Y. Ching. Self-consistent band structures, charge distributions and optical-absorption spectra in  $\text{MgO}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B* **43** (5), 4461 (1991).
- [Xu97] Y.-N. Xu, Z. q. Gu und W. Y. Ching. Electronic, structural and optical properties of crystalline yttria. *Physical Review B* **56** (23), 14993 (1997).



# Liste der Veröffentlichungen

1. L. Rabisch, P. Burmester, T. Ishii, S. Bär, G. Huber. *Optical Properties of Eu doped yttria thin films*. Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung FG Festkörper (Dresden 2003), Vortrag DS23.8
2. L. Rabisch, P. Burmester, T. Ishii, S. Bär, G. Huber, M. Kurfiß, M. Schilling. *Optical Properties of Eu doped yttria thin films*. Conference on Lasers and Electro-Optics / Europe (CLEO/Europe – IQEC) (München 2003), Vortrag
3. L. Rabisch, G. Huber. *Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films grown by Thermal Evaporation on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Norddeutscher Lasertag (Braunschweig, 2003), Poster
4. S. Bär, L. Rabisch G. Huber. *VUV measurements of PLD- and EBV-thin sesquioxide films*. HASYLAB Annual Report 2003 (2003).
5. L. Rabisch, S. Bär, G. Huber. *Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Lu/Sc)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by thermal evaporation on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung FG Quantenoptik und Photonik (München 2004), Vortrag Q24.3
6. L. Rabisch, G. Huber. *Sesquioxide Films grown by Thermal Evaporation on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Conference of the European Materials Research Society E-MRS (Straßburg, Frankreich, 2004), Poster A2/P.24
7. S. Ehlert, S. Bär, L. Rabisch, G. Huber, J. Gonzalo, M. Munz. *Selten-Erd-dotierte PLD-Sesquioxidschichten auf Korund*. Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung FG Quantenoptik und Photonik (München 2004), Vortrag



# Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2001 bis 2004 am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Günter Huber für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe Festkörperlaser und die Förderung meiner Arbeit durch Ausnutzung seiner umfangreichen Kontakte zu anderen Forschungsgruppen und Firmen.

Ich danke allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern der Gruppe bzw. des Instituts für die vielfältige Unterstützung und das ebenso lockere wie produktive Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt allen Mitgliedern der *Schicksalsgemeinschaft* „dünne Schichten“. Dr. Sebastian Bär ist nicht nur ein *Fuchs* beim Finden von Literatur, er hat mir auch sehr bei der Erstellung der Grafiken geholfen und mir seinen Laptop zum Schreiben dieser Arbeit überlassen. Yury Kuzminykh war immer bereit, seine Zeit für meine Software-Probleme zu opfern. Dr. Philipp Burmester verdanke ich die praktische Einführung in das Thema dünne Schichten – seine Erfahrungen ersparten mir viele Irrwege. *Unser* Diplomand Stefan Ehlert fand trotz seiner vollständigen Auslastung mit der Herstellung von PLD-Schichten immer etwas Zeit, um Messungen für mich durchzuführen.

Besonderer Dank gilt auch Kai Lünstedt für sein enzyklopädisches Wissen bezüglich  $\text{\LaTeX}$  und für die Hilfe bei der Lösung von Problemen an denen ich allein *zerbrochen* wäre. Allein Dr. Dione Fagundes Peters' Fähigkeit, Signale zu erkennen, wo ich nur Rauschen sah, ist die Messung der Fluoreszenzlebensdauern zu verdanken. Die Herstellung der Schichten für diese Arbeit wäre ohne den unermüdlichen Kampf von Dieter Barlösius gegen die Tücken der EBV-Anlage nicht möglich gewesen. Und schließlich danke ich Katja Rademaker auf ausdrücklichen Wunsch *nicht*.

Die vorliegende Arbeit wäre ohne diverse Kooperationen nicht möglich gewesen. Die AFM-Messungen fanden am Institut für angewandte Physik der

Universität Hamburg in den Gruppen von Prof. Dr. Wiesendanger und Prof. Dr. Heitmann statt. Insbesondere Kevin Rachor hat hierfür seine Zeit geopfert. Dipl. Ing. Rainer Behn aus der Gruppe *Werkstoffphysik u. Werkstofftechnologie* von Prof. Dr. Bormann an der TU Hamburg Harburg verdanke ich die Durchführung der XRD-Messungen.

Nicht nur wegen der großen räumlichen Nähe auf dem DESY-Gelände erwies sich die Zusammenarbeit mit dem HASYLAB als besonders unkompliziert. Die VUV-Messungen am SUPERLUMI-Messplatz von Prof. Dr. Zimmerer wären ohne die flexible Unterstützung von Dr. Marco Kirm und Dr. Sebastian Vielhauer nicht möglich gewesen. Ich danke Prof. Dr. Johnson für die Möglichkeit, die SXRD-Messungen an der beamline BW2 durchführen zu können und Dr. Christian Kumpf vom Institut für Experimentelle Physik II der Universität Würzburg für die abgetretene Messzeit und das Einbringen seiner umfangreichen Erfahrungen. Darüber hinaus danke ich allen Würzburger und Hamburger *Messknechten* für die gute Stimmung an der beamline – auch nachts und am Wochenende.

Schließlich danke ich meiner Schwester für die Überprüfung der *neubewährten* Orthografie (oder Ortographie?) und meinen Eltern für alles.