

# Eigenschaften von Samariumsulfidschichten für Sensoranwendungen

*A. Delan<sup>1</sup>, R. Ngoumeni<sup>2</sup>, K. Vondkar<sup>3</sup>, D. Glöß<sup>3</sup>, G. Gerlach<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Technische Universität Dresden, Institut für Festkörperelektronik, Dresden, Deutschland*

*<sup>2</sup>Sindlhauser Materials GmbH, Kempten, Deutschland*

*<sup>3</sup>Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik, Dresden, Deutschland*

*annekatrin.delan@tu-dresden.de*

## Zusammenfassung

Samariummonosulfid (SmS) ist ein Typ-n-Halbleiter mit einer Energielücke von etwa 0,2 eV. Es weist eine Reihe besonderer Eigenschaften hinsichtlich seiner Energiebandstruktur auf, aus der sich ein starker Einfluss mechanischer Effekte auf den Widerstand und ausgezeichnete optische Schalteigenschaften ergeben. Damit ist SmS für verschiedene Anwendungen in der Sensorik (z.B. Drucksensoren, Dehnungsmessstreifen) und in der Optik interessant. Dieser Beitrag stellt die Herstellung von SmS-Targets für die Abscheidung dünner SmS-Schichten mittels Magnetron-Sputtern vor. Die SmS-Schichten werden bzgl. der Stöchiometrie und der elektrischen und optischen Eigenschaften charakterisiert und Sensoranwendungen diskutiert.

**Keywords:** Samariumsulfid, Magnetron-Sputtern, SmS-Target, optische und elektrische Eigenschaften, EDX

## Einleitung

Samariummonosulfid (SmS) ist ein Typ-n-Halbleiter mit einer Energielücke von etwa 0,2 eV. Durch seine spezielle Energiebandstruktur hat es in den letzten Jahrzehnten einige Aufmerksamkeit in der Fachliteratur erregt. Der starke Einfluss verschiedener mechanischer Effekte auf den Widerstand von SmS und die ausgezeichnete optische Schalteigenschaft machen das Material für verschiedene Anwendungen im Sensorik- (z.B. Drucksensoren, Dehnungsmessstreifen) und im optischen Bereich attraktiv.

Dünnschichten aus SmS können durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden. Allerdings führte das reaktive Sputtern von Sm in H<sub>2</sub>S zu pulverförmigen, nichtanhaftenden und chemisch instabilen Schichten [1]. In jüngerer Zeit bewiesen z.B. Volodin und Kaminskii das große Potenzial von SmS als Material für die Herstellung von Dehnungsmessstreifen und Drucksensoren für Raumfahrzeuganwendungen [2]. Miodushevsky et al. optimierten den Schichtwiderstand von SmS durch Laserpulse [3]. Miodushevsky hatte auch mit der Herstellung von SmS-Targets

experimentiert. Dabei hatte sich jedoch gezeigt, dass diese Oxide enthielten, weil während des Herstellungsprozesses kein ausreichendes Vakuum sichergestellt werden konnte.

In dieser Arbeit wurden SmS-Targets für die Abscheidung mit dem Magnetron-Sputterprozess entwickelt und hergestellt sowie SmS-Schichten durch RF- und DC-Magnetron-Sputtern mit einem Magnetron mit 2“ Targetdurchmesser abgeschieden. Die hergestellten SmS-Schichten wurden charakterisiert und die Schichtdicke- und Beschichtungsrateverteilung mittels Tauchschnittmessung bestimmt. Weiterhin erfolgten Vierspitzenmessungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit, IR- (FTIR) und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zur optischen Charakterisierung und zum Nachweis von Sauerstoff- und Wasserstoff-Verunreinigungen sowie REM/EDX-Messungen zur Bestimmung der Stöchiometrie.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität sowohl der SmS-Targets als auch der SmS-Schichten erfolgte mit dem Ziel, die praktische Anwendbarkeit abzuschätzen.

## Target-Herstellung

Die SmS-Targets wurden für die Abscheidung von Dünnschichten mittels Magnetron-Sputtern entwickelt. Zur Herstellung von Samariummonosulfid (SmS) ist das Verständnis der Eigenschaften der einzelnen Rohstoffe (Samarium und Schwefel) in Abhängigkeit von der Temperatur von fundamentaler Bedeutung. Deshalb wurden für die Targets die Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Endprodukte (gepresste SmS-Targets) mittels thermischer Untersuchungen (Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Massenspektroskopie (MS)) von 30 °C bis 1490 °C in 5 K-Schritten, mittels REM/EDX und zusätzlich mittels XRD charakterisiert.

Durch die thermischen Untersuchungen wurden in der DTA zwei kleine, endotherme Peaks bei ca. 110 ... 113 °C und bei 280 ... 312 °C nachgewiesen, danach erfolgt ein starker exothermer Anstieg. Im Thermogramm der TG wurde bei ca. 300 °C eine Massenabnahme von ca. 18 % infolge der Oxidation von Schwefel beobachtet. Dabei bilden sich Schwefeloxide, die als SO und SO<sub>2</sub> gasförmig freigesetzt werden.

Nicht gebundener Schwefel entweicht bei ca. 280 bzw. 312 °C als SO<sub>2</sub> oder elementar. Die Massenzunahme von ca. 9,0 ... 9,5 % hat seine Ursache vermutlich in der Oxidation von Samarium zu SmO<sub>x</sub> und durch die zusätzliche Phasenumwandlung in M-SmS (gelblich). Weiterhin wird durch die Auswertung der MS mittels QMID (Quadrupol-Massen-Ionen-Detektor) bei m:17 und m:18 ein großer Peak bei ca. 600 °C und ein kleiner Peak bei ca. 800 °C sichtbar, dies bedeutet eine Wasserfreisetzung aus der Probe.

Die Bildung von SmS wurde mittels REM/EDX nachgewiesen (Abb. 1 und 2). Dabei bestätigte sich, dass in der bei 1000 °C getemperten Probe teilweise mehr Schwefel als Samarium, aber in ähnlichen Mengen nachweisbar sind. Außerdem befindet sich meist etwas Sauerstoff an den Oberflächen. Nach Erhitzen auf 1000 °C sind im XRD die typischen SmS-Peaks sichtbar (Abb. 3). Weiterhin zeigten die Targets bei oberflächlicher Reibung einen kurzzeitigen Farbwechsel von schwarz zu gelb.

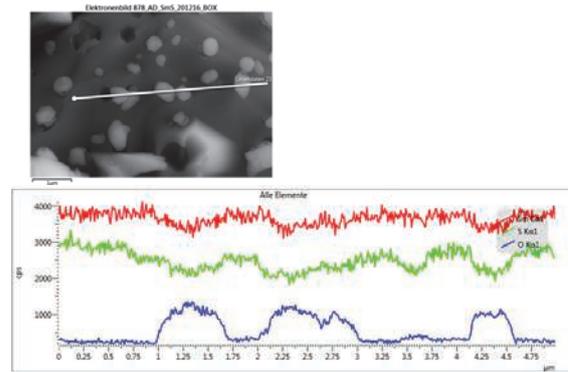


Abb. 1: REM und Linienspektrum der bei 1000 °C getemperten SmS-Probe (rot Sm, grün S, blau O), große Partikel mit kleinen aufliegenden Partikeln

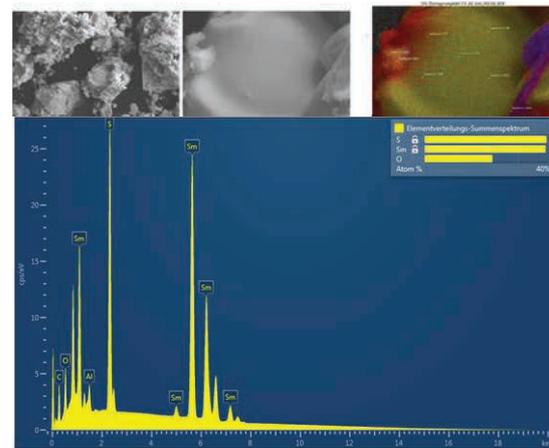


Abb. 2: REM, Überlagerungsbild und Elementverteilungssummspektrum der bei 1000 °C getemperten Probe (rot Sm, grün S, blau O), Partikel mit großer ebener Fläche

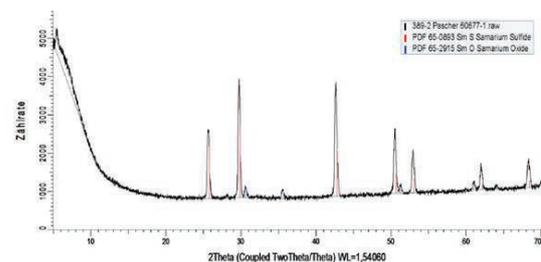


Abb. 3: XRD an der SmS-Probe nach Erhitzen auf 1000 °C

Die Rohstoffe Samarium und Schwefel wurden unter Inertgasbedingungen in Pulverform eingewogen und gemischt. Die Synthese von SmS findet in zwei Schritten statt. Der erste Schritt ist eine Vorstufenreaktion bei der Sm und S ineinander diffundieren. Dabei soll

Schwefel in die Flüssigphase übergehen und sich mit Samarium verbinden. In einem zweiten Schritt findet die eigentliche Kristallisation statt.

Das gemahlene SmS Pulver wurde in Formen eingefüllt und in einer CIP- (kalt-isostatisches Pressen) Anlage (Target 1, Abb. 3 links) oder uniaxial (Target 2, Abb.3 rechts) gepresst, um die 2"-SmS-Targets herzustellen. Die Targets 3 und 4 sind analog Target 1 kalt isostatisch gepresst.



Abb. 3: SmS-Targets

### Präparation der Schichten

Es wurden SmS-Schichten mit Magnetron-Sputtern hergestellt. Dies erfolgte an einer Beschichtungsanlage PLS 570 (Pfeiffer) mit einem 2"-Magnetron (Torus, Kurt J. Lesker Company, Abb. 4). Dabei wurde Objektträgerglas (OT-Glas, zwei oder ein Stück) und 4" Si-Wafer (einseitig und beidseitig poliert, <100>, p-leitend/Bor, ¼ Si-Wafer mit einem Stück OT-Glas) beschichtet. Tab. 1 zeigt die Beschichtungsbedingungen für die im Weiteren untersuchten Proben auf OT-Glas und Si.

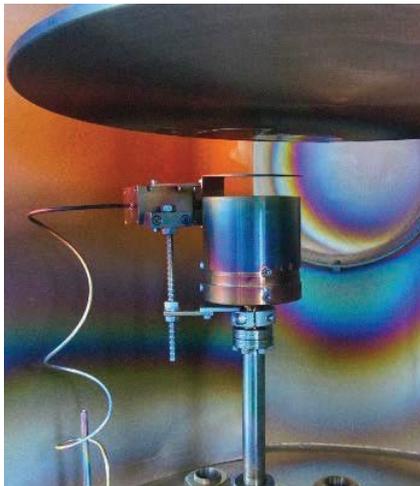


Abb. 4: 2"-Magnetron (Kurt J. Lesker Co.) in der Beschichtungsanlage PLS 570 (Pfeiffer)

### Charakterisierungsmethoden

Die Untersuchung der Eigenschaften der SmS-Schichten erfolgte

- mittels Tastschnittmessungen zur Ermittlung der Schichtdicken- und Beschichtungsrateverteilung,
- mit Vierspitzenmessungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit,
- mit FTIR- und UV/VIS-Spektroskopie zur optischen Charakterisierung und zum Nachweis von Sauerstoff- und Wasserstoff-Verunreinigungen, sowie
- mit REM/EDX-Untersuchungen zur Ermittlung der Stöchiometrie.

Untersuchungen zu speziellen Anwendungseigenschaften, z.B. der Dehnungseigenschaften, sind geplant.

Tab. 1: Beschichtungsbedingungen der Proben

Probe	Bedingungen
1	RF, 50 W, 0.4 Pa, Target 1
2	RF, 75 W, 0.4 Pa, Target 1
3	RF, 50 W, 0.4 Pa, Target 1
4	DC, 25 W, 0.4 Pa, Target 1
5	RF, 60 W, 0.4 Pa, Target 1
6	RF, 60 W, 0.4 Pa, Target 2

### Eigenschaften der SmS-Schichten

In Abb. 5 und 6 sind Fotos der Proben 3 und 4 zu sehen. Die Bereiche der Farben sind typisch. Es gibt meist drei Bereiche: die Mitte, gegenüber dem Sputtergraben und der Außenbereich. Die nicht beschichteten Bereiche wurden durch Aufkleben von Kaptonband erzeugt und dienen der Schichtdickenmessung an einer Stufe nach Entfernung des Kaptonbandes.

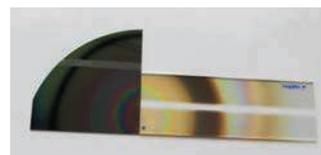


Abb. 5: Fotos der SmS-Probe 3 (links Si, rechts OT-Glas)

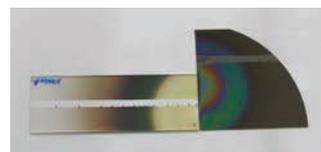


Abb. 6: Fotos der SmS-Probe 4 (links OT-Glas, rechts Si)

Im Folgenden sind die Stöchiometrie-Ergebnisse als Sm/S-Verhältnis, welches durch EDX-Untersuchungen auf den Targets ermittelt wurde, dargestellt:

- Target 1 im Sputtergraben: 0,77,

- Target 2: 0,85,
- Target 3: 1,42,
- Target 4: 1,32.

Die ersten zwei Targets haben einen Schwefel Überschuss, das dritte und vierte Target einen Samarium Überschuss. Abbildung 7 zeigt die Stöchiometrie-Ergebnisse als Sm/S-Verhältnis, welches durch EDX-Untersuchungen auf den hergestellten SmS-Schichten auf Si-Substrat bestimmt wurde. Die Proben 1, 2 und 3 sind im Radiusbereich um 40 mm stöchiometrisch.

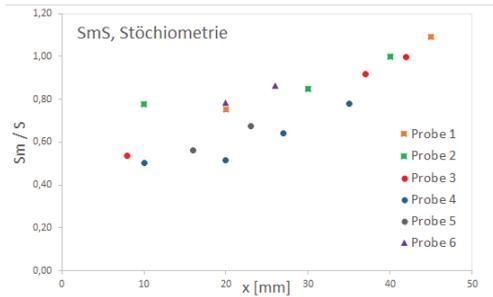


Abb. 7: Sm/S-Verhältnis der SmS-Schichten

In Abb. 8 sind die Ergebnisse der Tastschnittmessungen auf dem OT-Glas dargestellt. Die Beschichtungsrate war im Bereich gegenüber dem Sputtergraben und einem Radius einige mm darüber hinaus maximal. Bei kleineren Radien ist die Beschichtungsrate bei typischen Beschichtungsbedingungen vermindert. Nach Ausbau des Targets 1 zur EDX Messung wurde eine dauerhafte Verminderung der maximalen Schichtdicke bei gleicher Beschichtungszeit festgestellt (Probe 1 und 2 erste Versuche vor Target Ausbau).

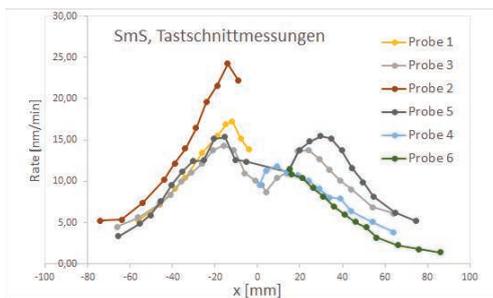


Abb. 8: Lokale Verteilung der Beschichtungsrate der SmS-Proben

Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte mittels der Vierspitzenmessung sowohl an den Targets als auch an den Proben. Folgende Werte für die Targets wurden ermittelt:

- Target 1: 110 ... 120  $\Omega/\square$ ,
- Target 2: 130 ... 150  $\Omega/\square$ ,
- Target 3: 0,3  $\Omega/\square$ ,
- Target 4: 0,21  $\Omega/\square$ .

Die Leitfähigkeit der ersten beiden Targets ist mit der von einem ITO-Target (ca. 120  $\Omega/\square$ )

vergleichbar. Die Targets 2 und 3 sind durch den Samarium Überschuss leitfähiger als die zwei anderen Targets mit Schwefel Überschuss.

Minimal traten folgende Leitfähigkeitswerte der Proben auf (außerhalb eines optimalen Bereiches sind die Proben isolierend):

- Probe 1 und 2: 255  $\Omega/\square$ ,
- Probe 3: 241  $\Omega/\square$ ,
- Probe 4: 248  $\Omega/\square$ ,
- Probe 5: 21  $\Omega/\square$ ,
- Probe 6: überall isolierend.

Die IR Messungen (Perkin Elmer S2000, Reflexionsmessung, Messbereich 390 bis 8000  $\text{cm}^{-1}$ ) an den Probe 4 und 5 zeigen einen Peak bei ca. 1115  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1100  $\text{cm}^{-1}$ , der nach [4] den Reflexion-Peaks von SmS zugeordnet werden kann (Abb. 9).

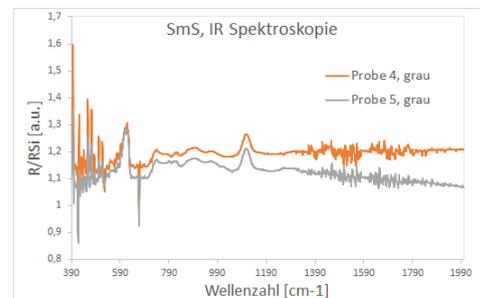


Abb. 9: Ausschnitt aus IR-Spektren an den SmS-Proben 5 und 6

Die UV/VIS-Messungen (Perkin Elmer Lambda 950) erfolgten im Wellenlängenbereich von 300 bis 2000 nm auf den SmS-Schichten auf OT-Glas.

In Abb. 10 ist ein Vergleich an drei Orten von Probe 3 zu sehen. Über dem Target und daneben ist die Probe bis 500 bzw. 750 nm absorptionsarm. Dies betrifft auch die Schicht, die im sichtbaren Bereich dunkel erscheint. Im Randbereich ist die Probe ab ca. 60 mm absorbierend.

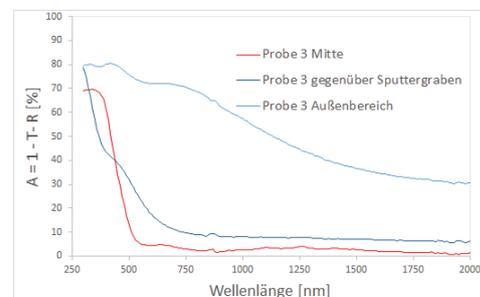


Abb. 10: Absorption ermittelt aus den UV/VIS-Spektren Probe 3

In Abbildung 11 sind für den Bereich über dem Sputtergraben und daneben die Spektren der Proben dargestellt.

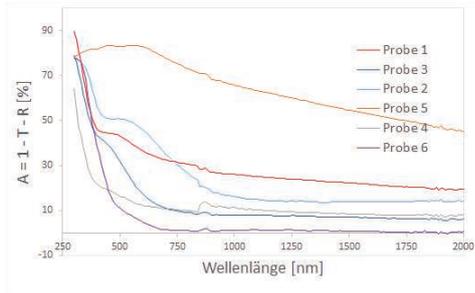


Abb. 11: Vergleich der Absorption ermittelt aus den UV/VIS-Spektren der SmS-Proben von Tab. 1 gegenüber dem Sputtergraben

Im Folgenden werden die Stöchiometrie, die optischen und elektrischen Eigenschaften der Proben verglichen.

Die Proben 1 und 2 weisen Bereiche mit Stöchiometrie auf und haben nur eine ca. doppelt so hohe Flächenleitfähigkeit wie das Ausgangstarget (Target 1). Leider konnten die Eigenschaften dieser beiden Proben nicht reproduziert werden. Da sich die Beschichtungsrate vom Target 1 nach Ausbau und Lagerung an Luft (für die EDX-Messungen) deutlich verringerte.

Die Beschichtungszeit wurde für Probe 3 so angepasst, dass Probe 1 eine ähnliche Schichtdickenverteilung und eine vergleichbare minimale Flächenleitfähigkeit hat. Probe 4 (DC-Sputtern, angepasste Leistung), sollte wiederum möglichst ähnlich zu Probe 3 (RF-Sputtern) sein.

Probe 3 hat stöchiometrische Bereiche, die analog Probe 1 eine nur ca. doppelt so hohe Flächenleitfähigkeit hat wie das Ausgangstarget (Target 1). Probe 4 hat im UV/VIS absorptionsarme und im IR transparente Bereiche sowie Bereiche, die eine nur ca. doppelt so hohe Flächenleitfähigkeit haben wie das Ausgangstarget (Target 1). Zusätzlich wurde im IR der Reflexionspeak von SmS nachgewiesen. Leider hat diese Probe an den EDX-Messstellen einen außergewöhnlich hohen Sauerstoffanteil von mehr als 40%.

Probe 5 enthält mehr S als Sm und ist bis auf den Bereich in der Mitte absorbierend und leitfähig. Auch hier wurde im IR ein Reflexionspeak von SmS nachgewiesen.

Probe 6 (Target 2) enthält mehr S als Sm und ist ab ca. 750 nm absorptionsfrei und isolierend.

Je nach Herstellungsparametern der dünnen SmS-Schichten können gewünschte Schicht-

eigenschaften reproduzierbar hergestellt werden.

### Schlussfolgerung

Samarium und Schwefel reagieren mit Sauerstoff und Feuchte. Insofern muss bei Verwendung eines nichtstöchiometrischen Targets nach ersten Sputterversuchen besonders auf die Lagerung der Targets unter Schutzgas oder im Vakuum geachtet werden, um eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Targets zu verhindern. Die gesputterten SmS-Schichten haben Bereiche, bei denen die Eigenschaften auch bei Lagerung an Luft über mehrere Tage stabil bleiben.

Obwohl die SmS-Targets keine stöchiometrische Zusammensetzung hatten, konnten stöchiometrische SmS-Schichten erzeugt werden.

Die SmS-Dünnschichten haben Eigenschaften, die für optische Anwendungen interessant sind. So waren einige SmS-Schichten im VIS-Bereich ab 500 nm und im IR-Bereich bis 2  $\mu\text{m}$  absorptionsarm.

Untersuchungen zu weiteren Anwendungseigenschaften (z.B. Bestimmung der Dehnungseigenschaften) werden folgen.

### Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch Mittel des BMWi ZIM unter den Förderkennzeichen ZF4115801AG5 und ZF4117101AG5 gefördert.

Wir danken Frau Dr. Kunert (TU Dresden) für die thermischen Untersuchungen an den Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Endprodukten. Weiterhin danken wir Frau Brünner (TU Dresden) für die REM/EDX-Untersuchungen an den SmS-Pulvern, sowie Frau Kleiner (TU Dresden) und Herrn Dr. Modes (Fraunhofer FEP) für die REM/EDX-Untersuchungen an den SmS-Zwischenprodukten, SmS-Targets und den hergestellten Schichten.

### Literatur

- [1] E. Rogers, P.F. Smet, P. Dorenbos, D. Poelman, E. Van Der Kolk, E., *Journal of Physics Condensed Matter* 22, 1-7 (2010); doi: 10.1088/0953-8984/22/1/015005
- [2] N.M. Volodin, Y.N. Mishin, V.V. Kaminskii, Y.Y. Zakharov, *Sol Syst Res*, 47, 601–604 (2013); doi: 10.1134/S0038094613070150
- [3] P. Miodushevsky, M.L. Protopapa, F. de Tomasi, M.R. Perrone, S. Tundo, L. Vasanelli, *Thin Solid Films* 359 (2000), 251–254 (2000)
- [4] Yu. V. Ulashkevich, V.V. Kaminski, A.V. Golubkov, *Semiconductors* Vol. 43, 305–309 (2009); doi: 10.1134/S1063782609030087