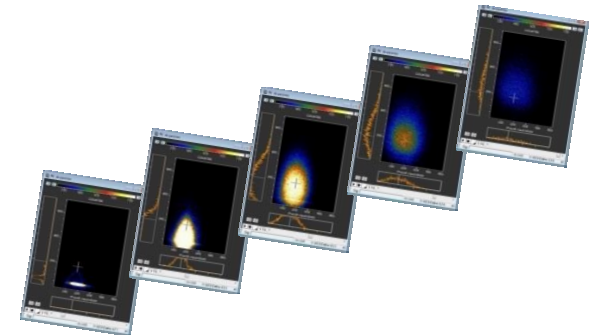
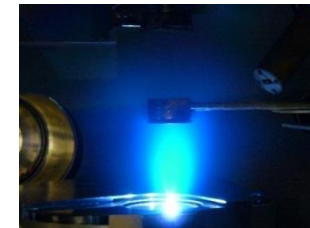
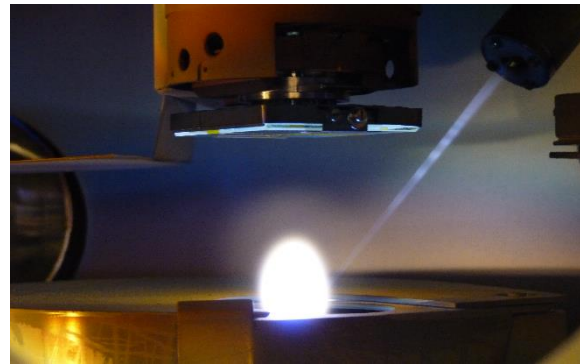
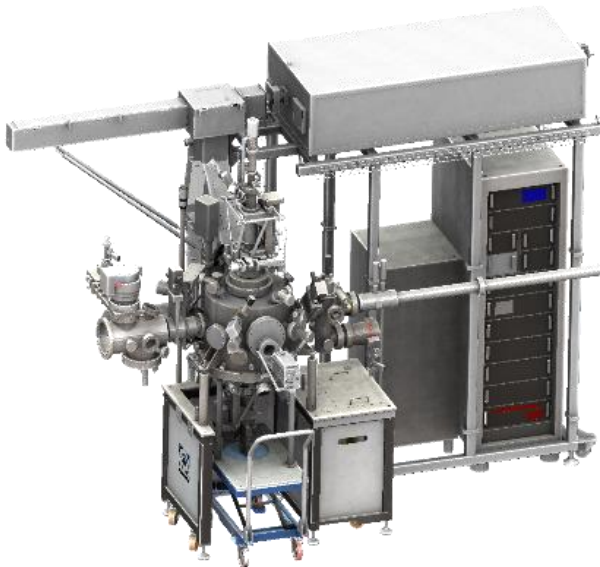


Fujishima, Honda, Nature 238 (1972): TiO₂

Karsten Harbauer, M. Kölbach, K. Ellmer

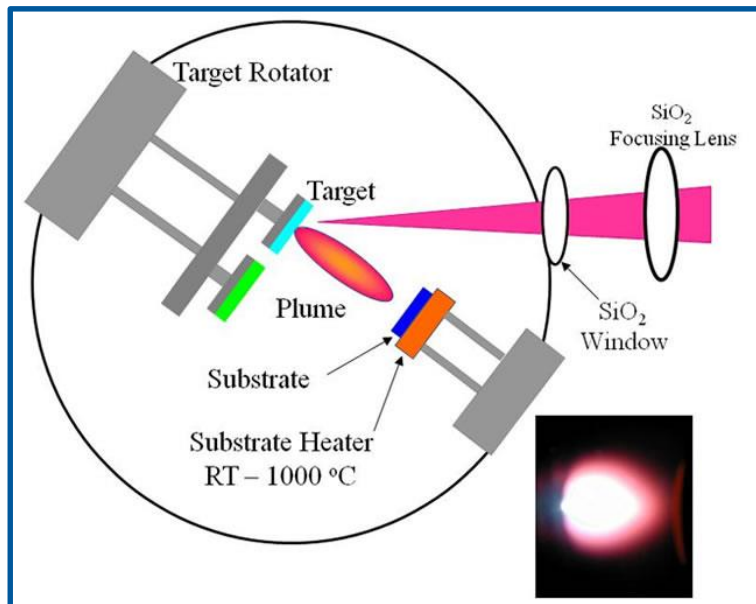
"Charakterisierung von gepulsten Laser-Ablations-Plasmen"



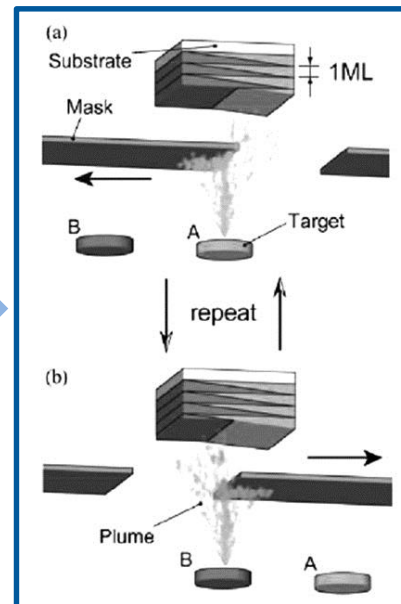
Warum gepulste Laserablation (PLD) für Materialbibliotheken?

Merkmale der PLD

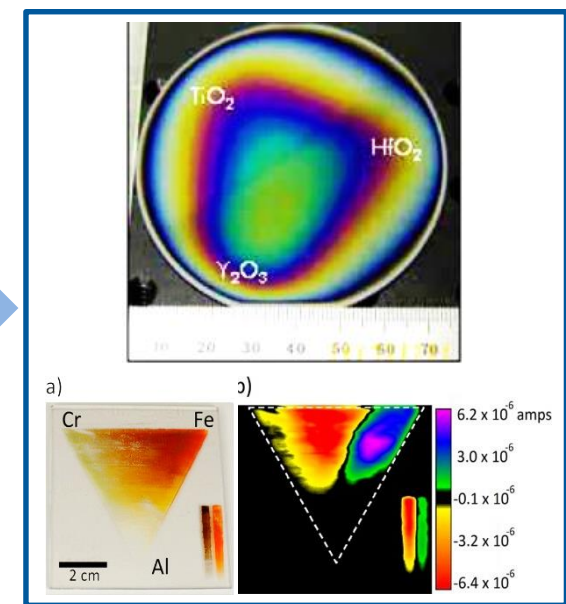
- Target-Stöchiometrie \approx Film-Stöchiometrie
- Hohe Reinheiten (UHV möglich)
- Epitaktische Schichten abscheidbar
- Es können sehr glatte Schichten gewachsen werden
- Niedrige Rate – hohe Schichtqualität
- Materialdurchmusterung mit hohem Durchsatz möglich (kombinatorische PLD)



Prinzip Pulsed Laser Deposition



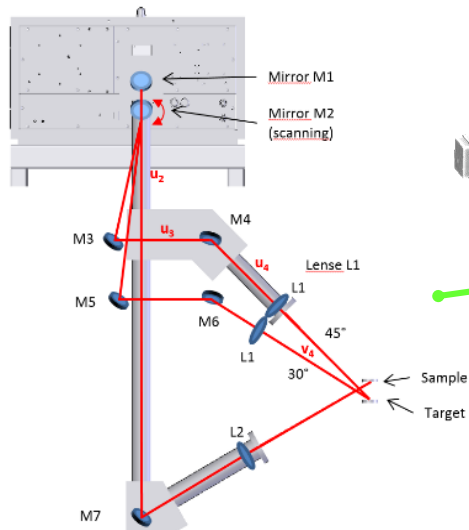
Methode zur Kombinatorik



Entstehende Materialbibliotheken

Optical system

- Große Abbildungslänge für Verkleinerung bis hinunter zu 1:10
- Zusätzlicher Justierlaser $\lambda = 633 \text{ nm}$
- Zwei mögliche Winkel zur Targetablation (30 and 45 °)



Laser

- Excimerlaser LPXpro210 (KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 25 \text{ ns}$, $f < 100 \text{ Hz}$, $E = 0.8 \text{ J}$),
- Coherent (Göttingen)

Generelle Merkmale

- UHV Beschichtungssystem für das kombinatorische Material-Screening von komplexen Oxiden und anderen Halbleitern und Katalysatoren für die photoelektrochemische Produktion von chemischen Brennstoffen
- Ionen/plasma-gestützter Beschichtungsprozess
- Polykristalline und epitaktische Schichtabscheidung
- In situ Ausheilung in verschiedenen Gasatmosphären
- Prevac Sonderanlagenbau Rogow (Polen)



UHV-Schleuse

- Fast pump down (~30min)
- In situ Vorwärmung der Substrate möglich
- Magazin for PLD targets und substrates (5 pieces)

Prozesskammer

- Targetkarusell mit 6 Targets, mit 2" oder 1" Durchmesser
- Basisdruck $< 10^{-8} \text{ Pa}$
- In situ Beschichtungskontrolle per Quartz Crystal Monitor (QCM)
- Messung der aktuellen Laserleistung
- Transferkammer für/nach EMIL
- Linear verschiebbares Maskensystem zur Beschichtung mit Schichtdickengradienten
- Variabler Target zu Substrate Abstand (40-100mm)

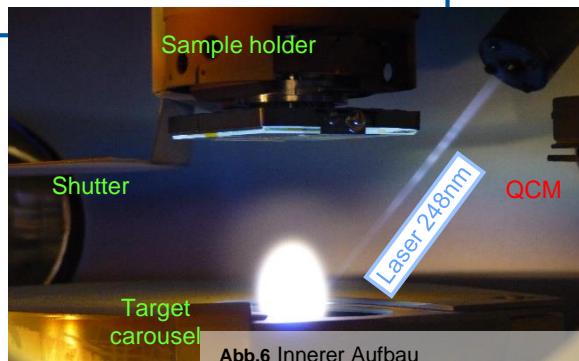


Abb.6 Innerer Aufbau

HZB: SOLARE BRENNSTOFFE

- PLD → Kombinatorik

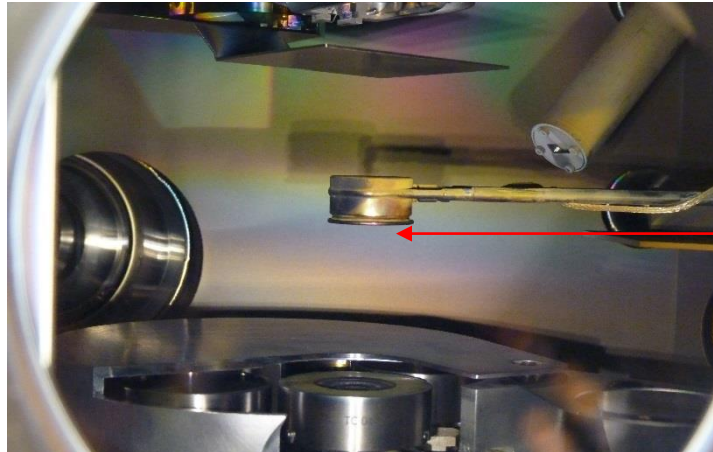
SETUP / MESSMETHODEN:

- Time of flight (ToF) Messmethode, Faraday probe
- Zeitaufgelöste, bildgebende Plume Analyse mit iCCD

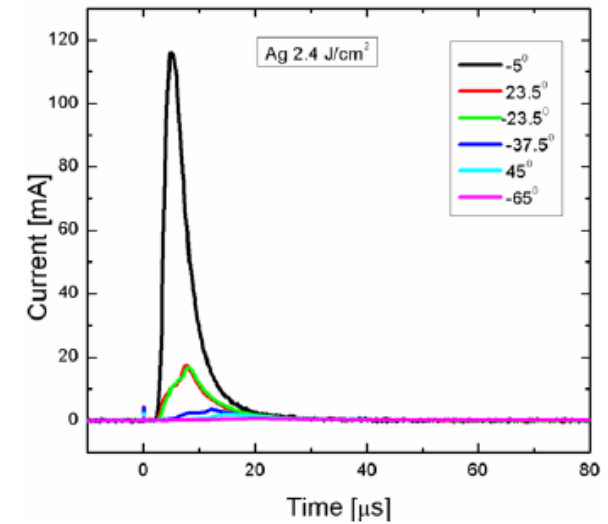
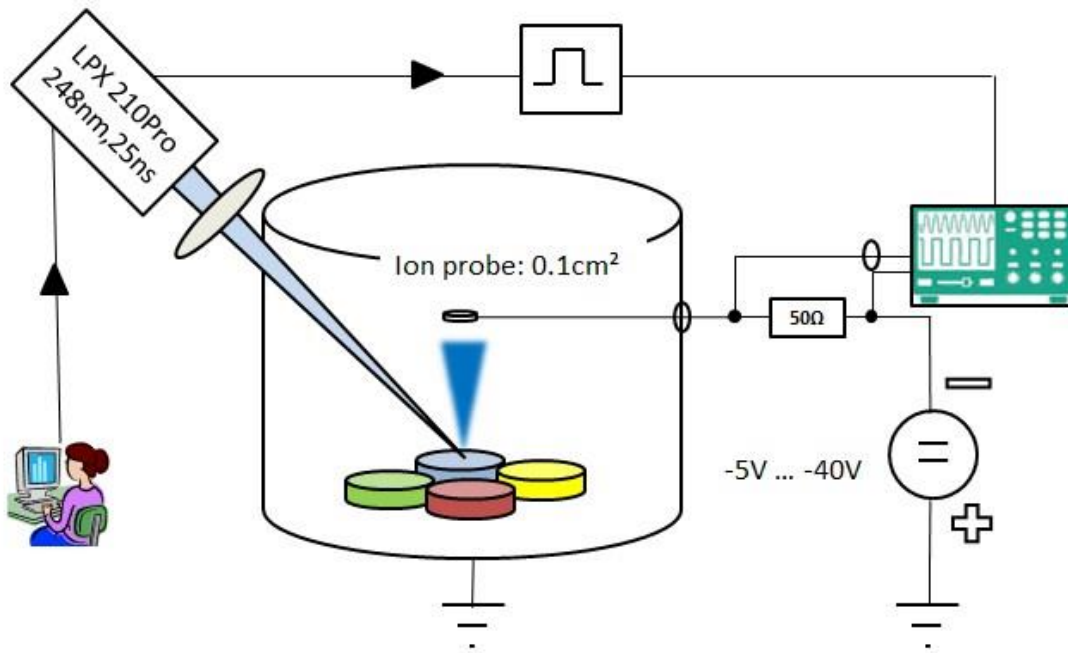
VERSUCHE

- ToF: Einflussgrößen wie Targetmaterialien, Gasdruck
- iCCD: Beispiele
- Vergleich der Methoden

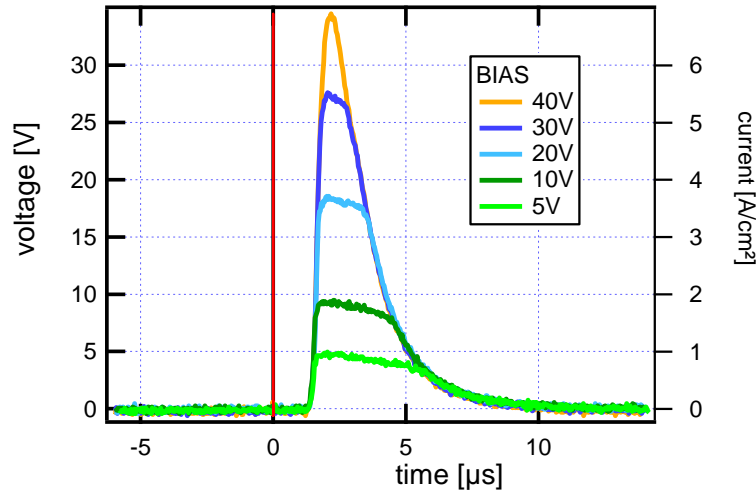
ZUSAMMENFASSUNG + AUSBLICK



Messtechn. Aufbau



[2] Toftmann, Schou, Appl Phys A (2013) 112:197–202

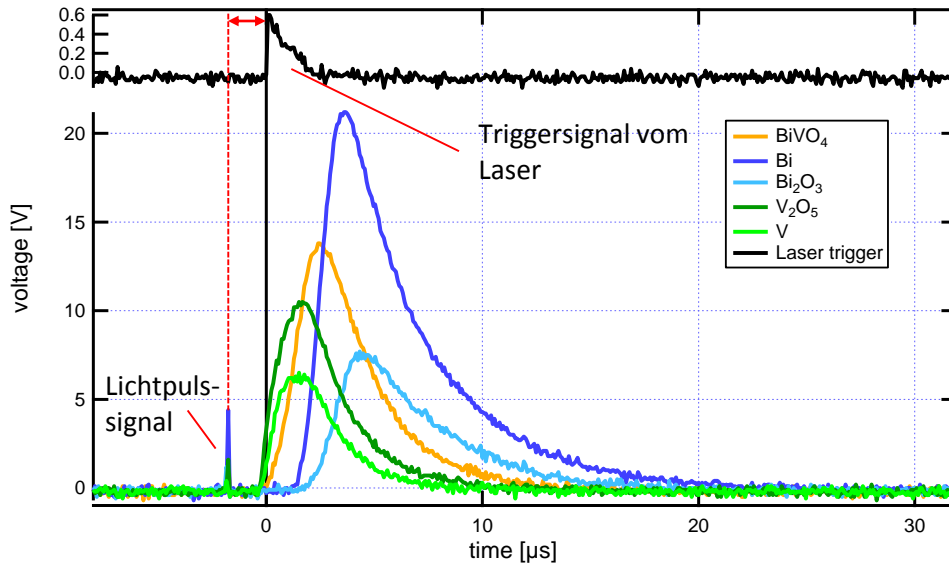


V₂O₅, 4J/cm², ToF-Bias -40V...-5V, Vakuum

ToF-Flugzeiten

- Intensitätsmaximum abhängig von Bias
- Intensiver UV Lichtpulse löst Elektronen aus ToF Elektrode → [3,4]
- Flugzeitmessung zwischen Lichtpuls und Intensitätsmaximum

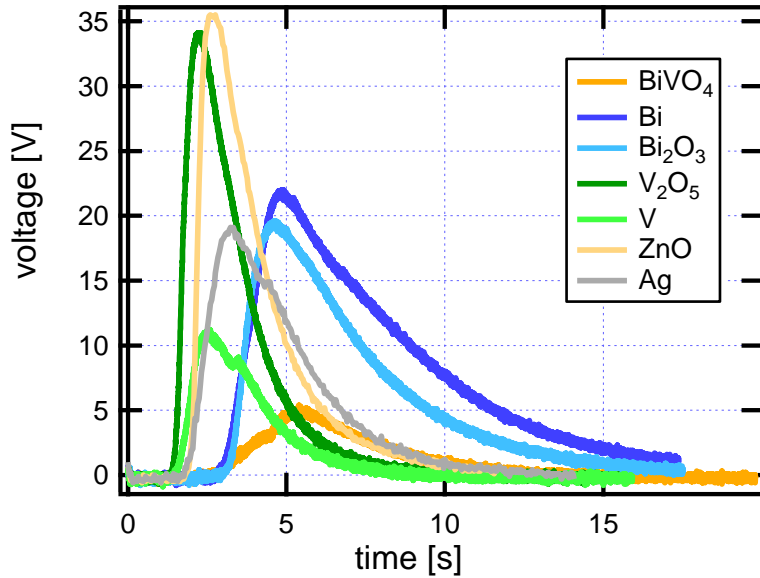
→ Lichtpuls nicht immer sichtbar



Ermittlung der Flugzeit mittels Triggerung durch Laser

- Laufzeit muss korrigiert werden (1,76 µs Nachweis durch Differenz Lichtpuls zu Lasertriggersignal)

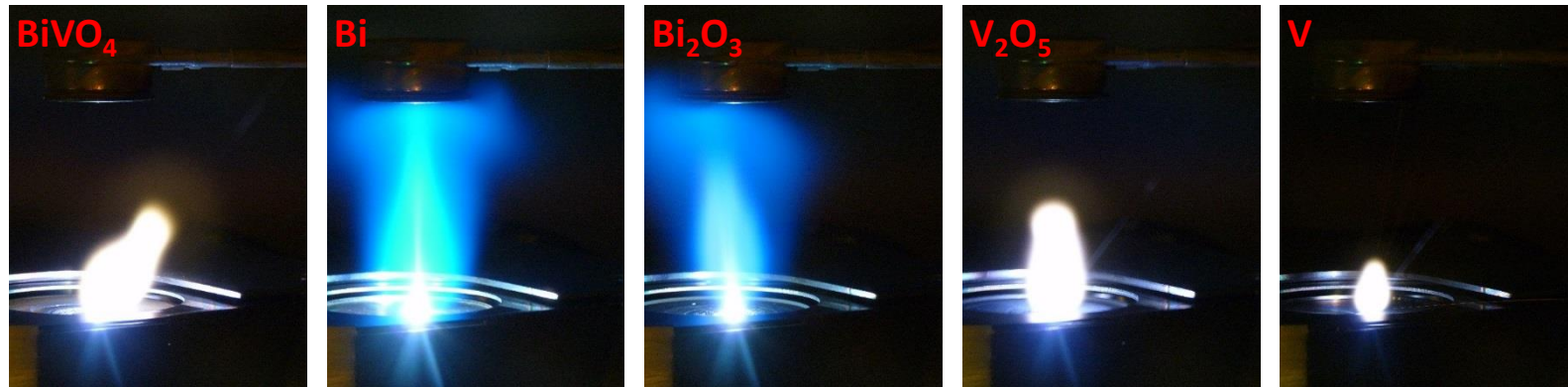
[3] B. Toftmann et al. / Applied Surface Science 278 (2013) 273–277
 [4] T.N. Hansen, J. Schou, J.G. Lunney, Europhys. Lett. 40, 441 (1997)



4J/cm², ToF-Bias -40V, Vakuum

Material	'Spannung [V]'	Strom [A]	'Flugzeit [μs]'
BiVO	5,40	0,11	5,40
Bi	22,00	0,44	4,84
BiO	19,60	0,39	4,60
VO	34,10	0,68	2,20
V	11,20	0,22	2,50
Ag	18,70	0,37	3,12
ZnO	35,40	0,71	2,56

- **ToF-Zeitverläufe für verschiedene Materialien zum Testen von Methode und Messaufbau**
- **Plumeformen variieren in Abhängigkeit von Material und Targetzustand (Verbrauchsgrad)**



1mbar!

Umrechnung der ToF-Flugzeitsignale

- Darstellung der kinetischen Energie der Ionen der Masse m aus der PLD-Entladung

$$\rightarrow E_{kin}[J, Ws] = \frac{m * v^2}{2} = \frac{m}{2} * \left(\frac{s}{t}\right)^2 = \frac{M [amu] * m_u [kg]}{2} * \left(\frac{s [m]}{t [s]}\right)^2$$

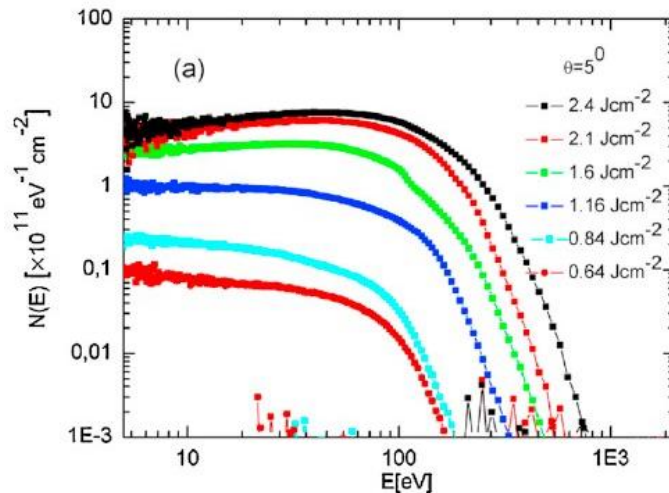
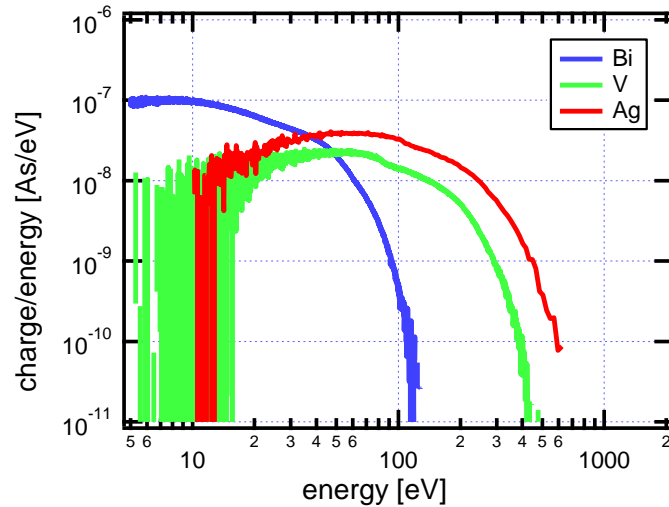
- Einsetzen der Zahlenwerte ($m_u = 1,6605 * 10^{-27}$ kg); Abstand $s=0.06$ m; $1 J=6,242 * 10^{18}$ eV)
ergibt die Zahlenwertgleichung und ersetzt Zeitskala (Abzisse):

$$\rightarrow E_{kin}[eV] = \frac{1,8657 * 10^{-11} [eV] * M [amu]}{(t-t_{start}) [s]^2}$$

- Die Ordinate Nach Thompson :[5]

$$\rightarrow I(E) \left[\frac{As}{eV}\right] = 9.648 * 10^6 * (t - t_{start})^3 * \frac{U(t)}{(M * s^2)}$$

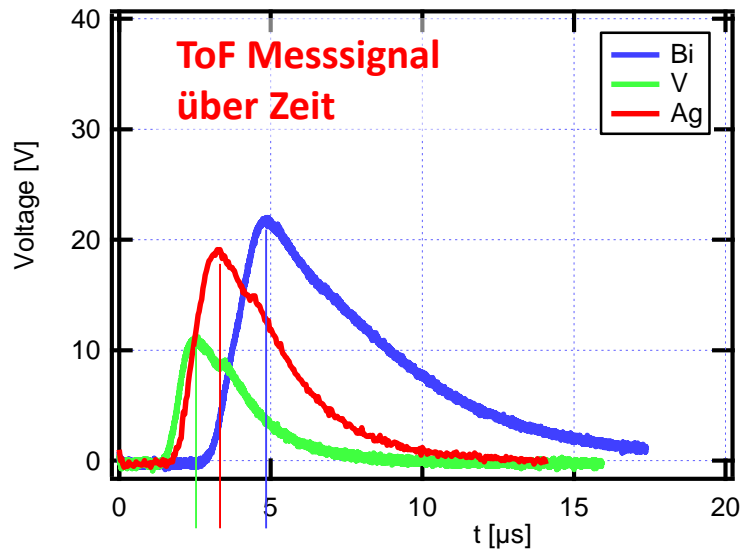
[5] M.W. Thompson, B.W. Farmery, P.A. Newson, I. A Mechanical Spectrometer for Analysing the Energy Distribution of Sputtered Atoms of Copper or Gold, Phil. Mag., 18 (1968) 361 376



4J/cm², ToF-Bias -40V, Vakuum

- Vergleichbare Ergebnisse bzgl. Ionenenergieverteilungen, wie in der Literatur
- Max. Ionenergien von 100 bis 400eV
- → höher als Magnetronspattern

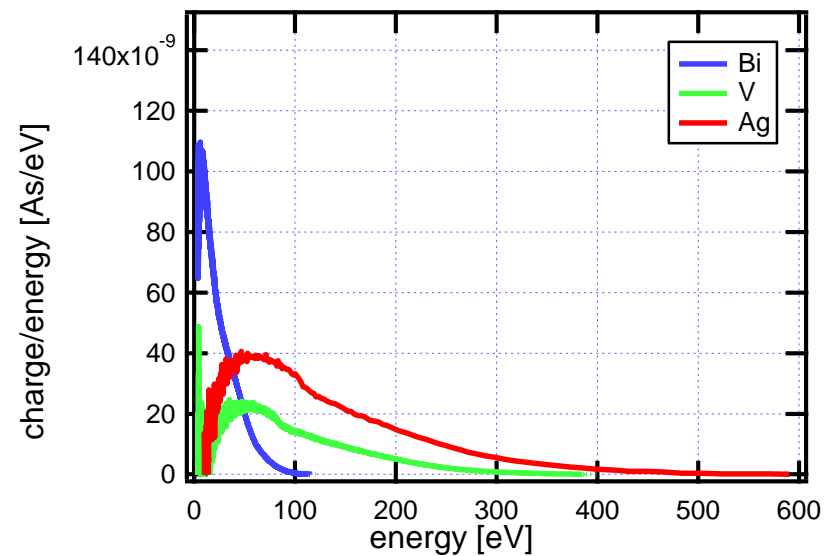
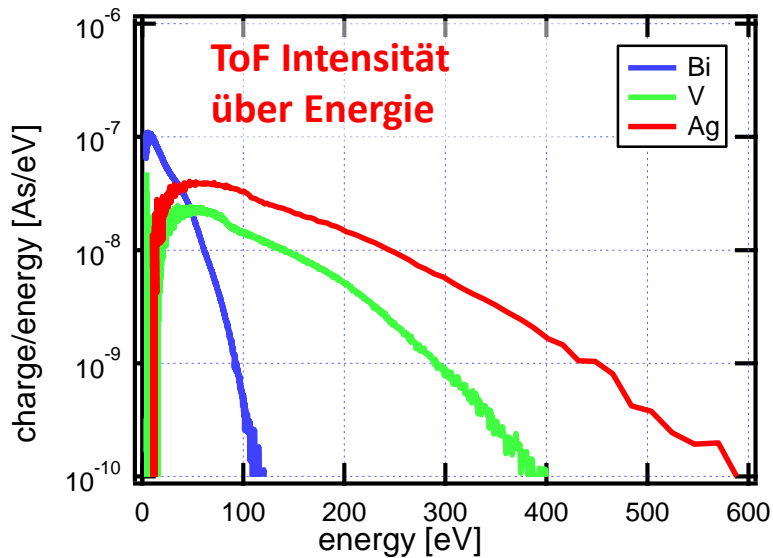
B. Toftmann et al. Applied Surface Science 278 (2013) 273–277



4J/cm², ToF-Bias -40V, Vakuum

- Darstellung der metallischen einzelatomaren Stoffe
- Plausible Messergebnisse
- Schultern erkennbar bei Ag, V

Material	amu	'Spannung [V]'	Strom [A]	'Flugzeit [μs]'	ΔHv [kJ/g]
Bi	209	22,00	0,44	4,84	0,50
V	51	11,20	0,22	2,50	8,87
Ag	108	18,70	0,37	3,12	2,32



4J/cm², ToF-Bias -40V

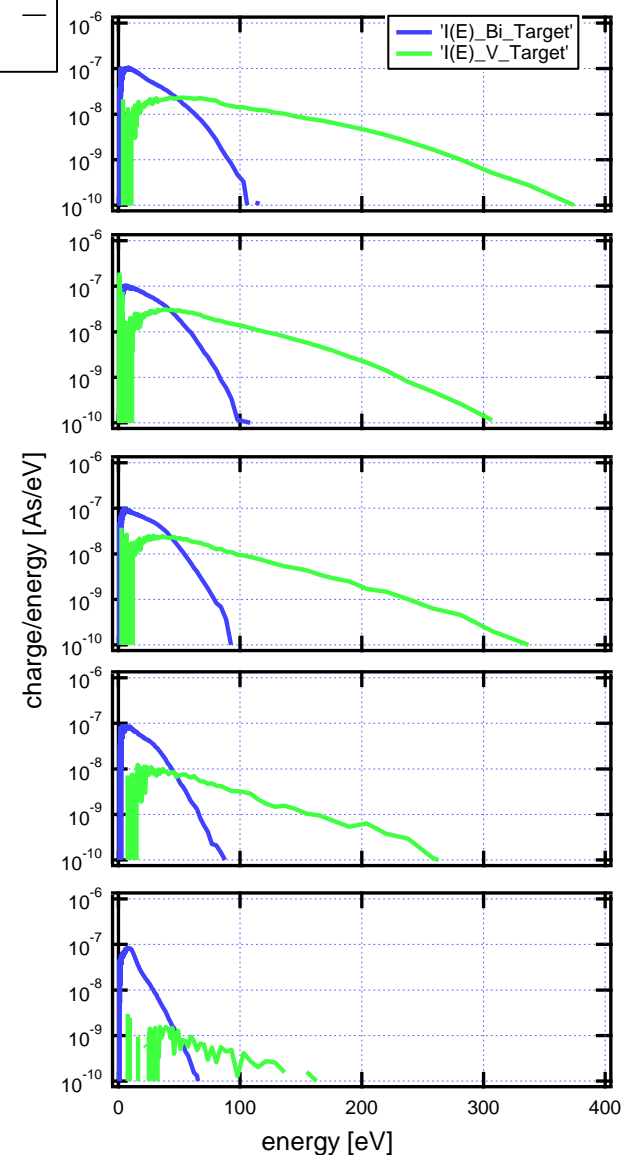
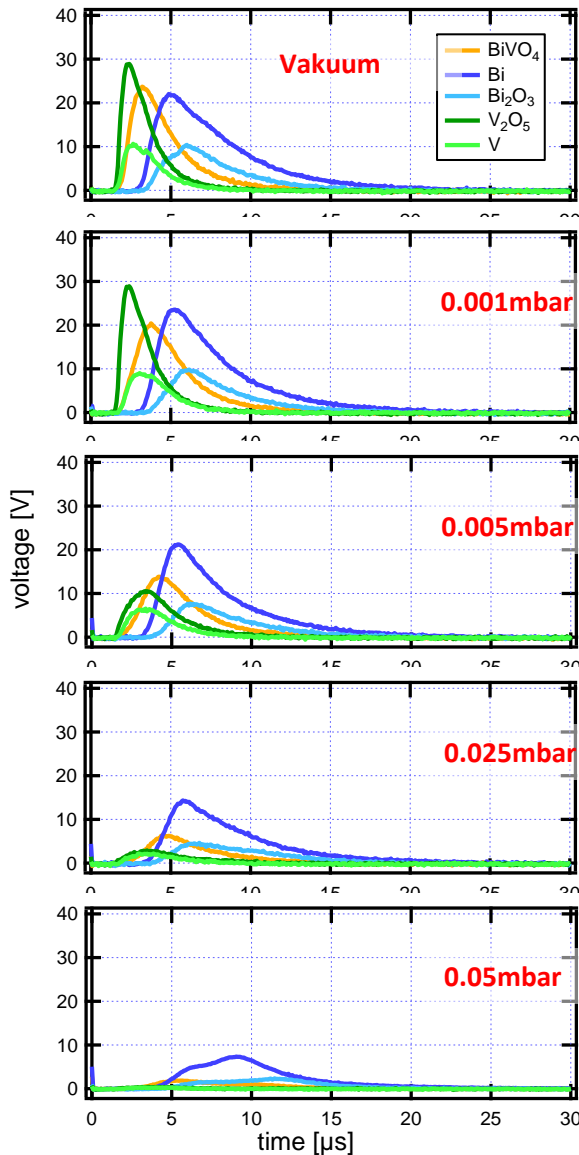
Der Hintergrundgasdruck von Ar wurde von Vakuum bis $5 \cdot 10^{-2}$ mbar variiert für verschiedene Materialien
→ Thermalisierung im Gas

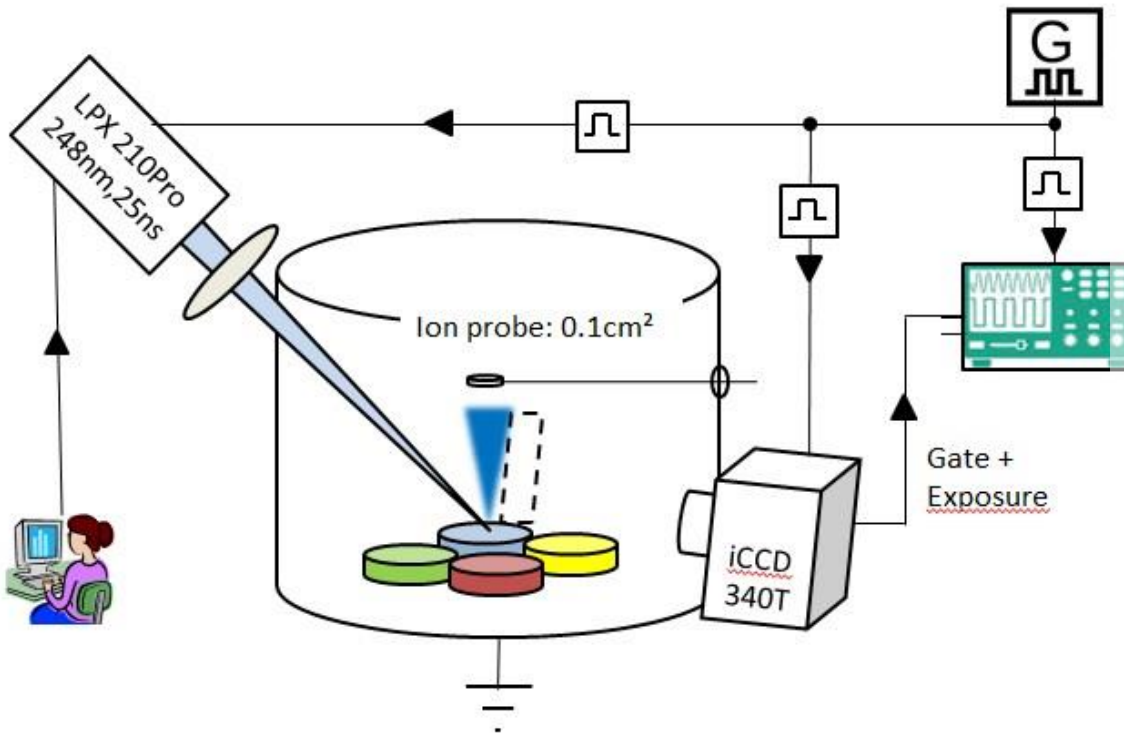
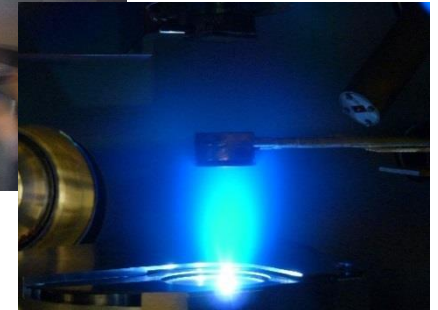
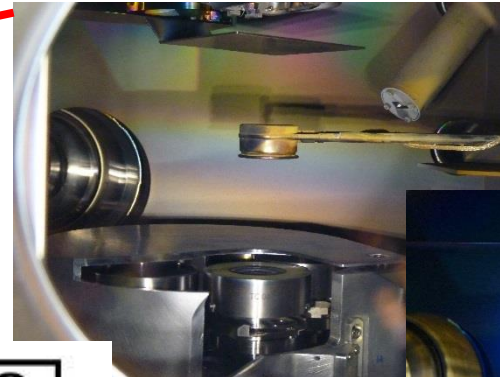
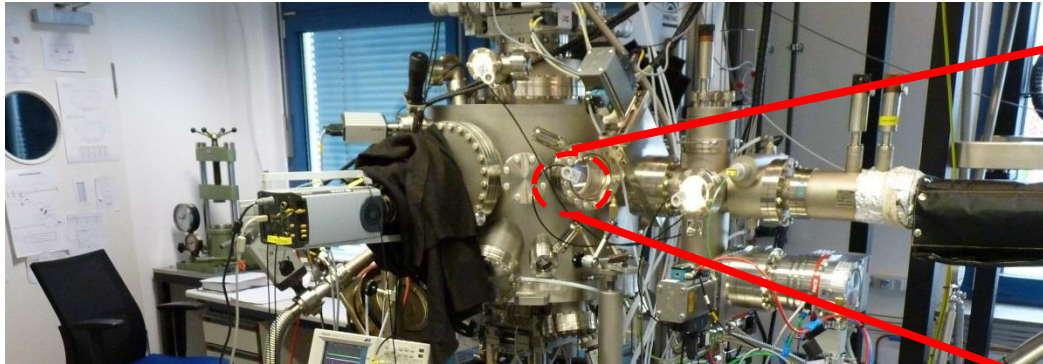
Links: → **BiVO₄, Bi, B₂O₃, V₂O₅, V**

- zeitliche Messsignalverläufe für ToF Messung
- Zunahme der Flugzeiten und Abnahme Messsignale durch Zunahme der Gasstreuung

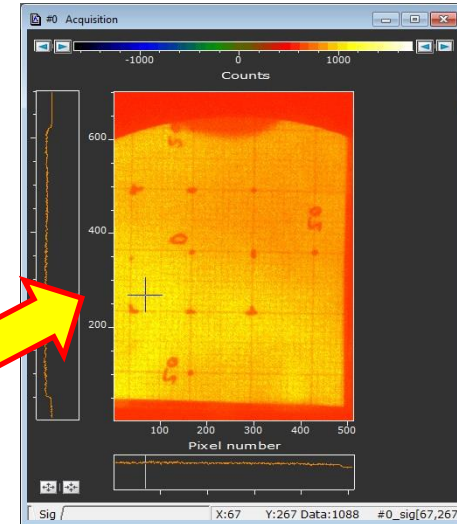
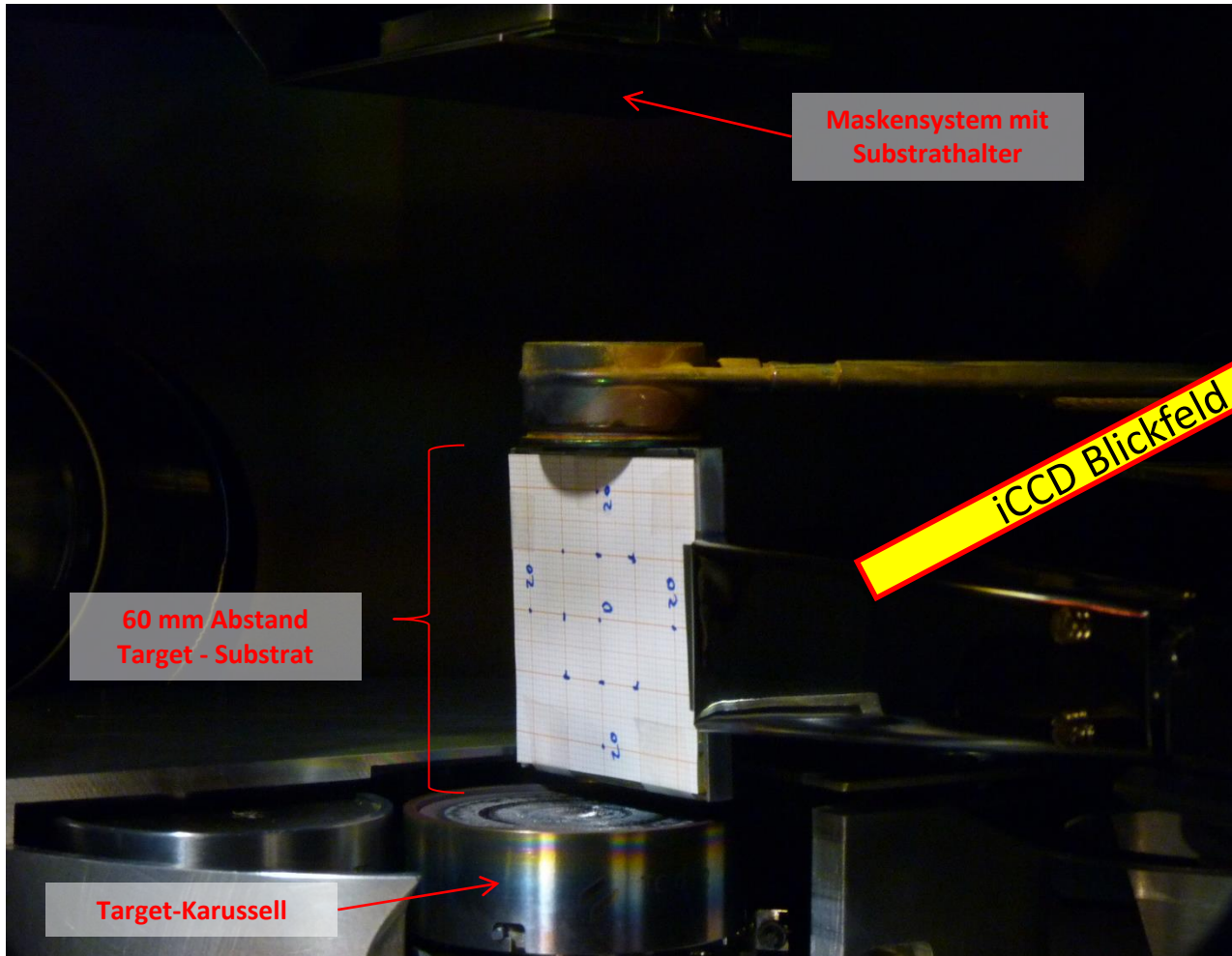
Rechts: → **Bi, V**

- Umrechnung in Ladungen als Funktion der Ionenenergien (hier nur Einzelemente)
- Resultierende **Abnahme der Ionenenergien** gut ersichtlich





- Erster Aufbau mit Mastertrigger durch Pulsgenerator (Tests: $f_{\text{Trigger}} = 0,5\text{Hz}$, $t_{\text{Puls}} = 100\mu\text{s}$)
- Speicheroszilloskop erfasst Trigger impuls, Gate- und Exposureverhalten der iCCD-Kamera (später auch simultan die ToF Messung)



- iCCD Kamera erfasst den Plumbereich
- Objektabstand zur Kamera ca. 60cm

Vanadium

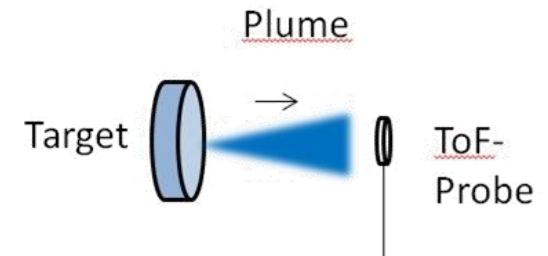
Bismut

Bi₂O₃

V₂O₅

BiVO₄

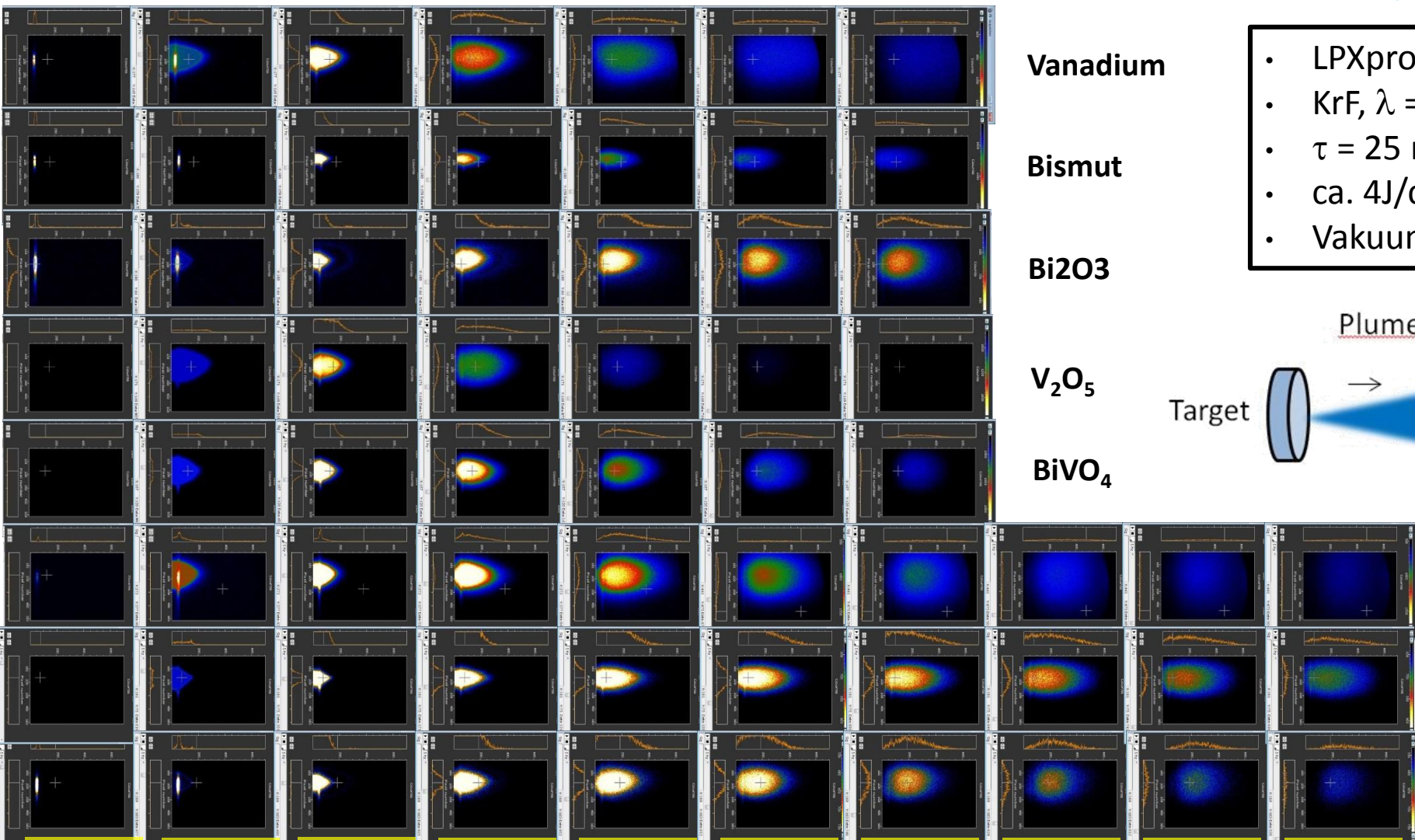
- LPXpro210
- KrF, $\lambda = 248 \text{ nm}$,
- $\tau = 25 \text{ ns}$,
- ca. 4 J/cm^2
- Vakuum



BiVO₄

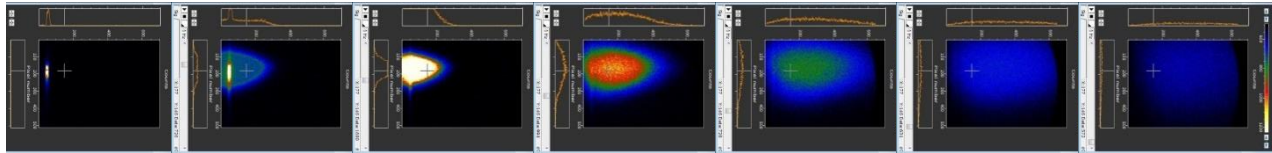
Bi

Bi₂O₃

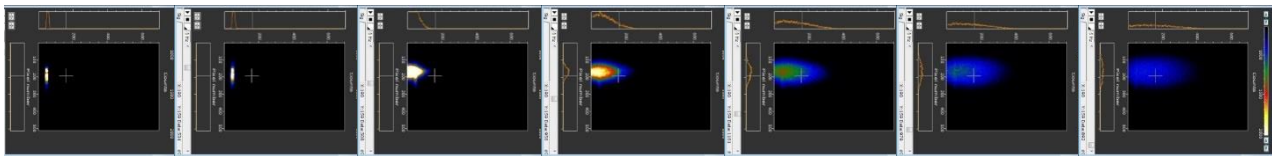
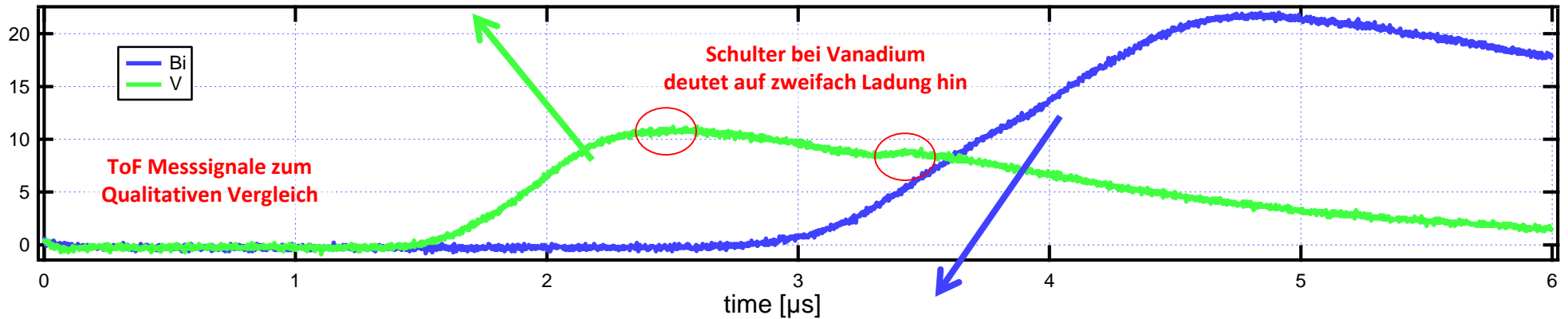


0¹ μs 9032
 0,6² μs 9032,6
 1,2³ μs 9033,2
 1,8⁴ μs 9033,8
 2,4⁵ μs 9034,4
 3,0⁶ μs 9035
 3,6⁷ μs 9039,6
 4,2⁸ μs 9036,2
 4,8⁹ μs 9036,8
 5,4¹⁰ μs 9037,4

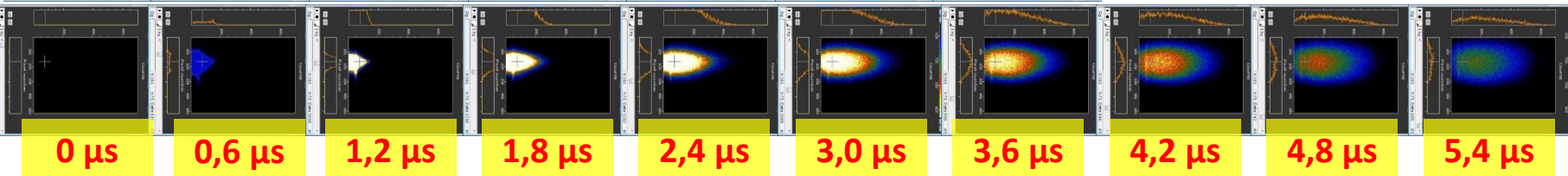
- ToF + iCCD → V und Bi
- Synchronisierung fehlt noch und einheitlichen Kameraeinstellungen bzw. Farbdarstellung.
- **Vanadium in beiden Fällen relativ früheres Auf- und Abklingen der Messsignale**



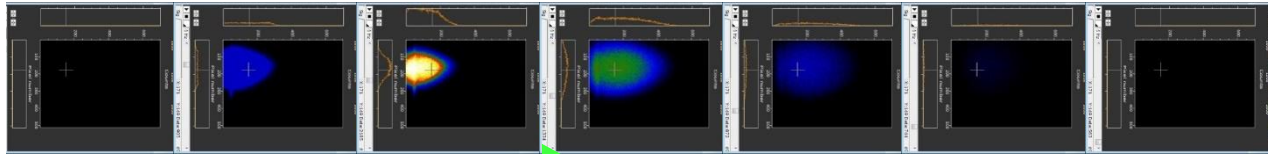
Vanadium mit 7 Aufnahmen



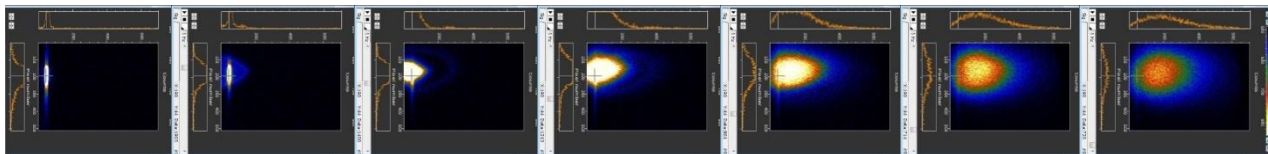
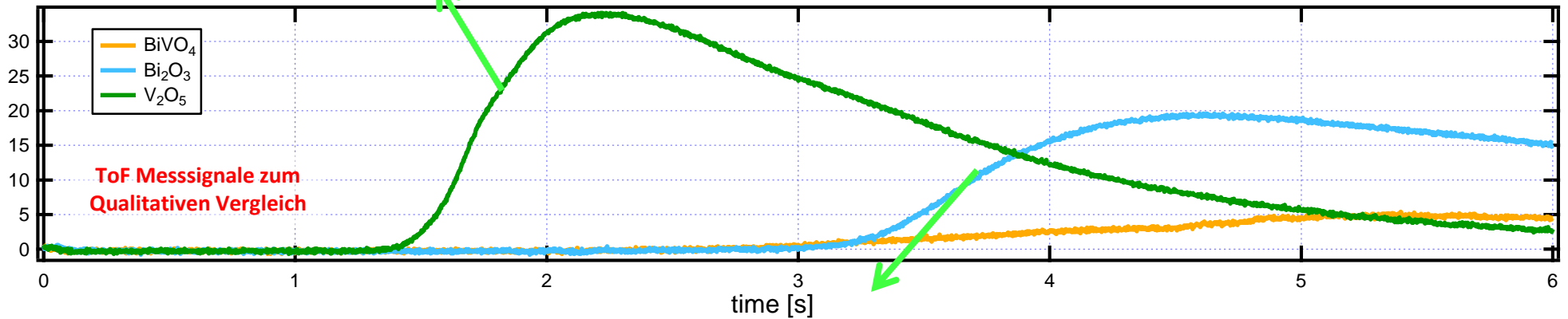
Bismut 7 und 10 Aufnahmen in Serie



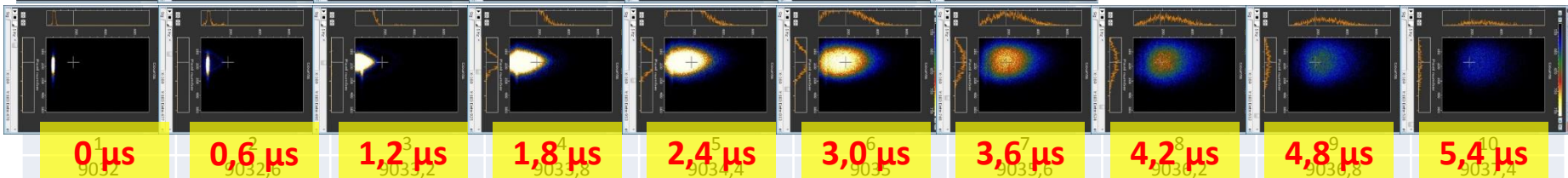
- Direktvergleich: V_2O_5 und Bi_2O_3 zeigt deutlich unterschiedliche ToF-Flugzeiten
- Nutzbarer Effekt zur massenselektiven Untersuchung???



V_2O_5

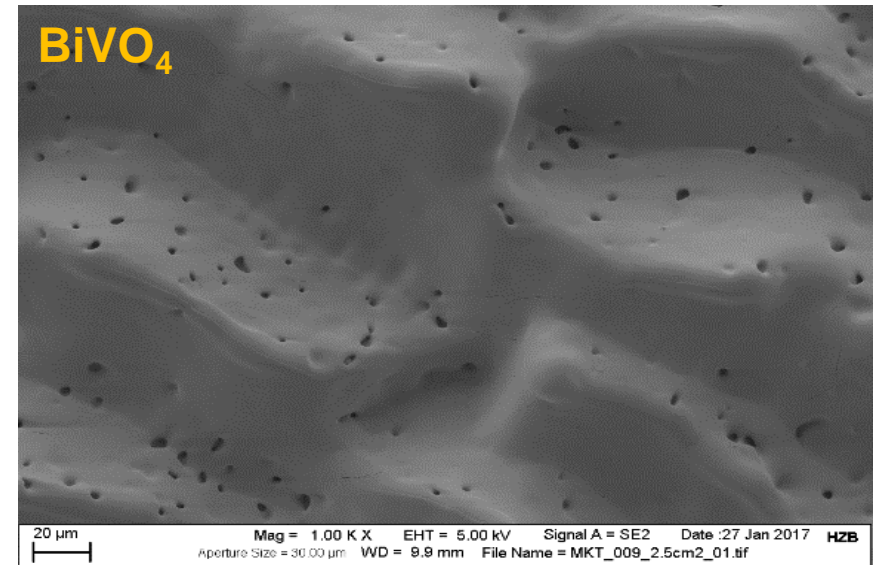
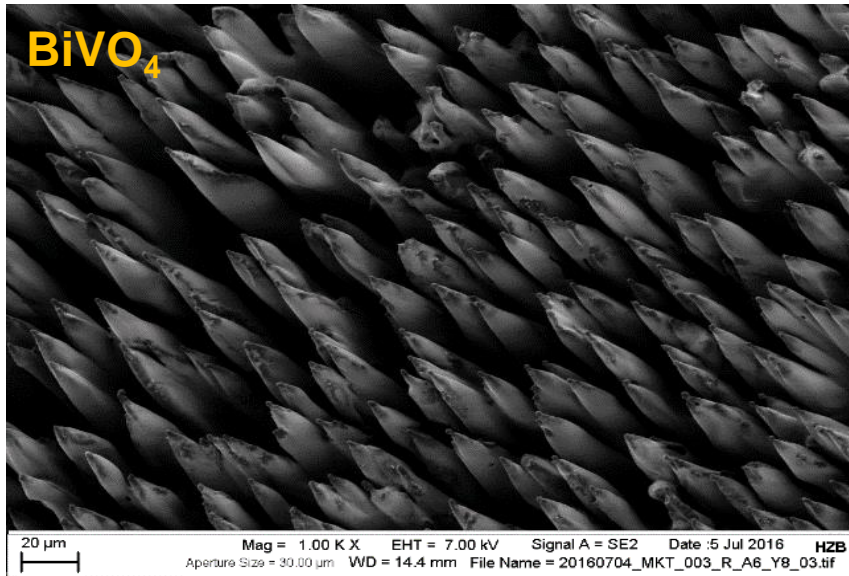
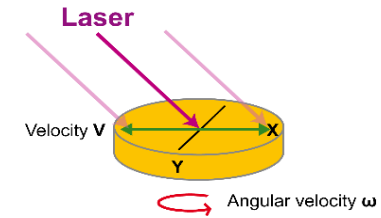
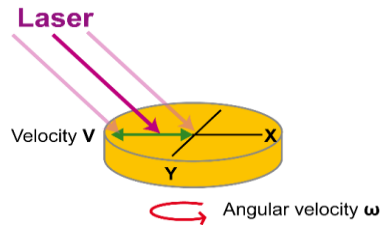


Bi_2O_3



Bi_2O_3

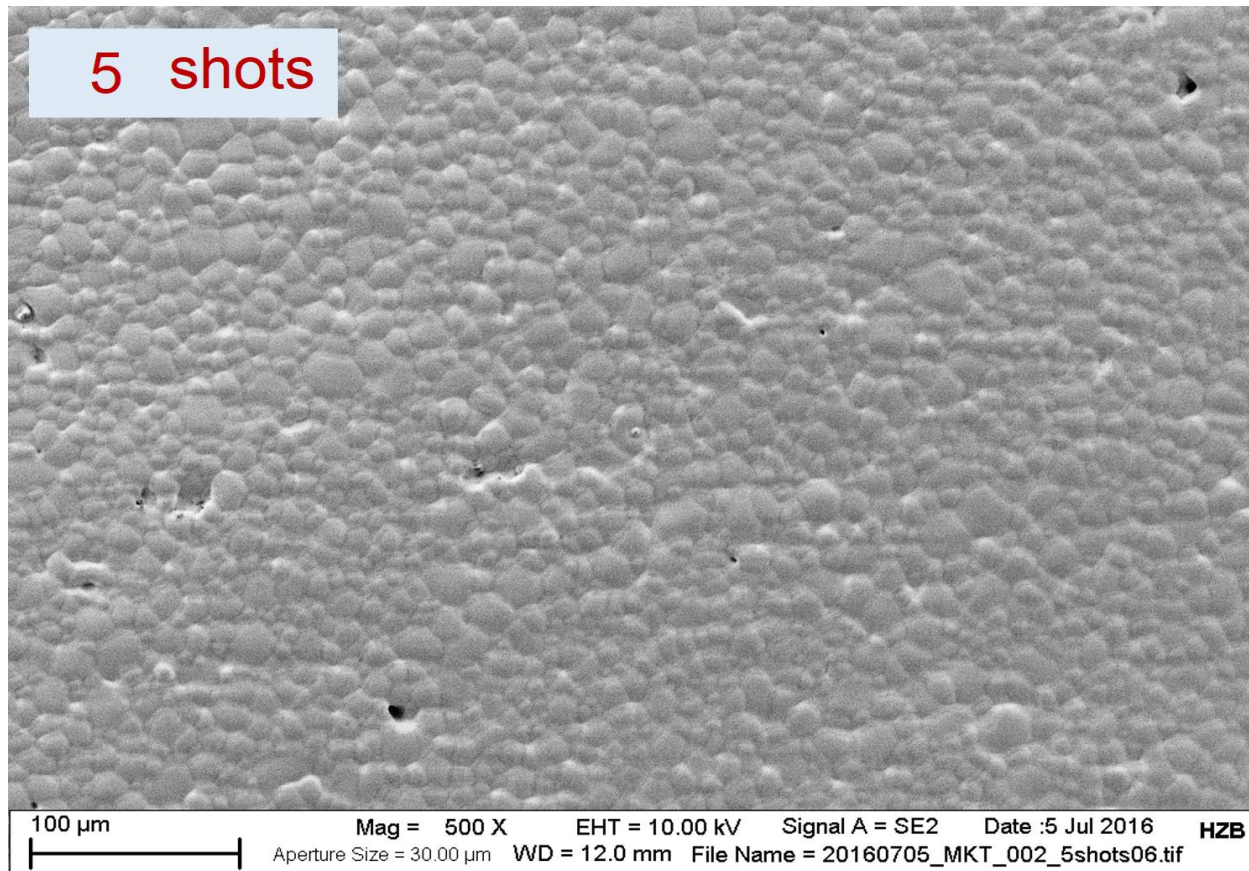
Targetablation: Verhindern der Strukturausbildung auf dem Target




- Scan nur über Radius \rightarrow Ausbildung entgegen dem Lasereinfluss (Abdampfen der Bi-Komponente)
- Techn. Gegenmaßnahme \rightarrow Scannen über den gesamten Durchmesser
- Verwendbarkeit der ToF-Messung zur Kontrolle dieses Phänomens? \rightarrow Erhalt der Stöchiometrie

Formation of cones:

BiVO_4 -Target, $F = 1 \text{ J/cm}^2$, 5 - 500 shots on fixed target



- **Die ToF- Methode ist eine einfache und schnelle Methode zur Messung von Ionenenergien:**
 - Flugzeiten zwischen **3 und 6 μ s**
 - Die Materialien **BiVO₄, Bi, Bi₂O₃, V₂O₅, V, Ag, ZnO** wurden bei Drücken von **Vakuum bis 5*10⁻²mbar** verglichen
 - Maximale Energien für die untersuchten Materialien liegen zwischen **100 und 400eV**
 - Zusammenhang von Atommassen auf ToF-Flugzeiten
 - Thermalisierung klar erkennbar bei der Druckvariation
- **Inbetriebnahme und Untersuchungen des Plumes mit der ICCD Kamera**
 - Erste plausible Bilder wurden für **BiVO₄, Bi, Bi₂O₃, V₂O₅, V** aufgenommen
 - **Auswertung** der ersten Aufnahmen noch nicht abgeschlossen
 - **Handhabung** der Kamera ist noch zu verbessern
 - Aufbau für eine genauere **Zeitmessung** in Vorbereitung
- **Ausblick:**
 - Elementspezifische Beobachtungen unter Verwendung von Interferenzfiltern



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit