

5 EX SITU-SCHICHTCHARAKTERISIERUNG

An den MoS_x- und WS_x-Schichten wurden nach der Abscheidung die morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften gemessen sowie die chemische Zusammensetzung und die Dichte bestimmt. In diesem Kapitel werden die dabei verwendeten Methoden erläutert und die Meßbedingungen genannt.

5.1 SCHICHTDICKENMESSUNG

Die Schichtdicken der Schichten wurden mit einem Profilometer Sloan DEKTAK 3030 der Firma Veeco an einer Stufe gemessen, die durch mechanisches Kratzen erzeugt wurde. Eine Stahlnadel mit Diamantspitze, die vertikal verschiebbar gelagert ist, fährt dabei mit einer Auflagekraft von typischerweise 7 mg über die Probenoberfläche und zeichnet das Profil auf. Die Höhe der Stufe kann durch Subtraktion der Substratbasislinienhöhe von der Höhe der Probenoberfläche gemessen werden und entspricht der Schichtdicke. Da die Materialien MoS₂ und WS₂ sehr weich sind, hinterläßt die Nadel eine sichtbare Spur auf den Schichten. Experimente mit geringerer Auflagekraft der Meßspitze ergaben allerdings keine signifikanten Unterschiede in den ermittelten Schichtdicken. Besonders für dünne Schichten (< 100 nm) ist diese Methode mit einem Fehler von > 50% behaftet, da die Substratbasislinie z.B. wegen Durchbiegung des Substrats nicht immer exakt festgelegt werden kann.

5.2 DURCHBIEGUNGSMESSUNG

Die Bestimmung von mechanischen Schichtspannungen ist mit einer einfachen Durchbiegungsmessung möglich. Ein dünnes Substrat (bevorzugt Silizium) wird beschichtet und die Krümmung des Substrates vor (h_1) und nach (h_2) der Beschichtung gemessen (vgl. Abb. 5.1). Das Substrat verbiegt sich zusätzlich bzw. seine Krümmung verringert sich durch eine Beschichtung, wenn in der Schicht mechanische Spannungen auftreten. Druckspannungen führen zur Vergrößerung der Durchbiegung, d.h. h ist positiv, Zugspannungen verringern die Durchbiegung, Δh wird negativ. Aus der Durchbiegung Δh können nach Gleichung (5.1) die Schichtspannungen σ errechnet werden. E_{Sub} ist der Elastizitätsmodul des Substrats, ν_{Sub} die Querkontraktionszahl, d_{Sub}

die Substratdicke, d_{Schicht} die Schichtdicke, L die abgetastete Substratlänge, h errechnet sich durch Subtraktion von h_1 und h_2 . Der Faktor $E_{\text{Sub}} / (1-\nu_{\text{Sub}})$ beträgt für (111)-Silizium 229 GPa. Die Messung der Krümmung wurde mit dem gleichen Profilometer Sloan DEKTAK 3030 der Firma Veeco durchgeführt, das zur Schichtdickenbestimmung diente.

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E_{\text{Sub}}}{1-\nu_{\text{Sub}}} \frac{d_{\text{Sub}}^2}{d_{\text{Schicht}}} \frac{\Delta h}{L^2} \quad (5.1)$$

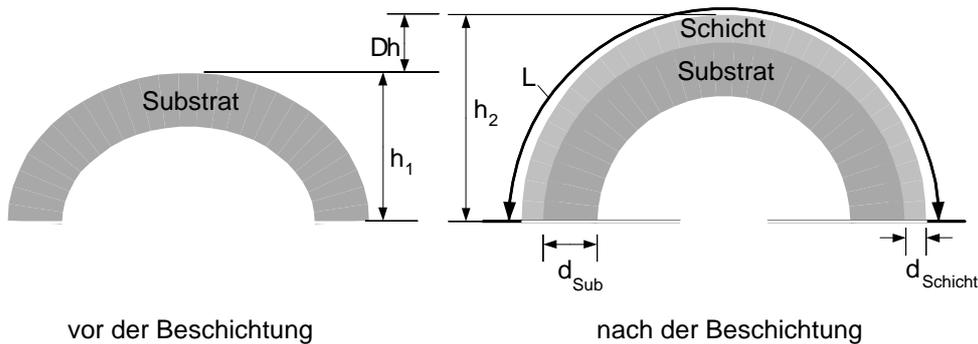


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Durchbiegungsmessung zur Bestimmung mechanischer Schichtspannungen. $\Delta h = h_2 - h_1$ ist die Durchbiegung der Substrats durch die Beschichtung, d_{Sub} die Substratdicke sowie d_{Schicht} die Schichtdicke, L die abgetastete Substratlänge.

5.3 WINKELDISPERSIVE RÖNTGENBEUGUNG

Eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen in einem Kristall beugt Röntgenstrahlung kohärent, was zur konstruktiven Interferenz, d.h. dem Auftreten von Intensitätsmaxima bei bestimmten Beugungswinkeln führt. W. H. Bragg und dessen Sohn^[177] entwickelten 1913 ein einfaches Gesetz, um Beugungsphänomene in Kristallen vorherzusagen, indem sie analog zur Optik des sichtbaren Lichtes annahmen, daß Röntgenstrahlen an den kristallographischen Ebenen des Kristalls reflektiert werden. Die Intensitäten der reflektierten (gebeugten) Strahlen jeder Gitterebene addieren sich, wenn der Gangunterschied ΔL ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Das Bragg'sche Gesetz lautet demnach:

$$\Delta L = n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{\text{hkl}} \sin \theta \quad (5.2).$$

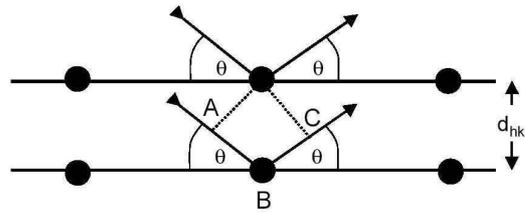


Abb. 5.2: Das Bragg'sche Gesetz für den Fall eines zweidimensionalen Gitters. Es gilt $AB = BC = DL/2 = d \sin \theta$. (nach ^[178])

In Abb. 5.2 ist an einem einfachen Kristallgitter diese Bragg'sche Beugungsbedingung dargestellt. Die Breite eines Beugungsreflex hängt von der Anzahl der beugenden Netzebenen des Kristallgitters ab. In polykristallinen Schichten sind die Kristallite oft so klein, daß eine Verbreiterung zu beobachten sind, weil nur wenige kohärent reflektierende, d.h. beugende Netzebenen in einer Domäne (Kristallit) vorhanden sind. Weitere Einflüsse wie Verspannungen müssen bei der Röntgenbeugung berücksichtigt werden. Bei polykristallinen Schichten können entweder lateral homogene Schichtspannungen, die zu einer Dehnung oder Stauchung der Netzebenenabständen führen (Abb. 5.3 b), oder Mikrospannungen auftreten, die ungleichmäßig in den verschiedenen Kristalliten verteilt sind (Abb. 5.3 c). Gleichförmige Zugspannungen bewirken in den Kristalliten eine Dehnung des Gitterparameters, der parallel zum Substrat orientiert ist (dieser Fall ist in Abb. 5.3 b dargestellt), was zu einer Verschiebung der Beugungsbedingung zu kleineren Winkeln 2θ führt. Druckspannungen bewirken eine Dehnung der Gitterachse, die senkrecht zum Substrat steht. Mikrospannungen verbreitern den Reflex, da die Gitterparameter der vielen verschiedenen Kristallite variieren.

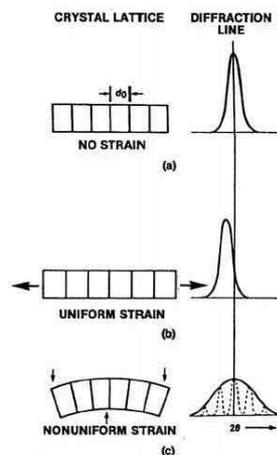


Abb. 5.3: Verschiebung und Verbreiterung des Beugungsreflex einer Netzebenenschar, die senkrecht zum Substrat orientiert ist. Der zum Netzebenenabstand d_0 gehörige Reflex bei 2θ eines unverspannten Kristallgitters (a), sowie dessen Verschiebung zu einem kleineren Winkel 2θ durch Zugspannungen (b) und Verbreiterung durch Mikrospannungen (c) (nach ^[178]). Netzebenenabstände senkrecht zum Substrat werden durch Zugspannungen entsprechend verkleinert, d.h. der Reflex verschiebt sich zu größeren Winkeln 2θ .

Die Intensitäten von Röntgenbeugungsreflexen sind proportional zur Anzahl der beugenden Netzebenen (dem Beugungsvolumen)^[131]. Das gilt selbstverständlich nicht für den Vergleich der Intensitäten zweier unterschiedlicher Reflexe. Die Auswahlregeln zur Auslöschung und Verstärkung von gebeugter elektromagnetischer Strahlung und insbesondere die Atomstrukturfaktoren der an der Beugung beteiligten Atome sind hier zu beachten. Allgemein gilt, daß die Intensität eines Röntgenreflexes I_{hkl} proportional zum Quadrat des Strukturfaktors F_{hkl} ist^[179]:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j f_j e^{i\delta_j} \right|^2 \quad (5.3)$$

Der Strukturfaktors F_{hkl} berechnet sich aus der Summe der Streukraft f und der Phasendifferenz δ zum Koordinatenursprung aller Atome j , die die Elementarzelle beinhaltet. Die Phasendifferenz δ für einen Reflex $(hk\ell)$ berücksichtigt die Position der Atome in der Elementarzelle mit den gebrochenen Koordinaten (x,y,z) . Es gilt $\delta = 2\pi (hx + ky + \ell z)$.

Röntgenbeugungsmessungen in der $\theta - 2\theta$ -Geometrie wurden mit einem Siemens-Pulverdiffraktometer D500 mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) bei 40 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt.

5.3.1 TEXTURPARAMETER

Als quantitatives Maß für die Textur der gesputterten Schichten wurde sowohl für energiedispersive als auch für winkeldispersiven Messungen der Texturparameter c_{tex} nach Gleichung (5.4) eingeführt. Er setzt die Reflexintensitäten von (001)-orientierten und (100)-orientierten Kristalliten ins Verhältnis und normiert sie auf den Pulverstandard:

$$c_{\text{tex}} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{100/101}} \cdot \frac{I_{002}^{\text{JCPDS}} + I_{100}^{\text{JCPDS}}}{I_{002}^{\text{JCPDS}}} \quad (5.4)$$

A_{hkl} ist die integrale Intensität des Reflexes $(hk\ell)$, I_{hkl}^{JCPDS} ist seine Intensität nach dem JCPDS-Standard. Ein Pulver hat nach dieser Gleichung den Wert $c_{\text{tex}} = 1$. Für eine perfekt (001)-orientierte Schicht, deren Beugungsbild keinen (100)-Reflex zeigt, wäre $c_{\text{tex}} = 1,22$ für 2H-MoS₂ bzw. $c_{\text{tex}} = 1,25$ für 2H-WS₂. Der Unterschied zwischen den beiden Materialien ergibt sich aus der leicht unterschiedlichen Intensität des (100)-

Reflexes nach der JCPDS-Datei ($I_{hkl}^{\text{JCPDS}(2\text{H-MoS}_2)} = 22$ und $I_{hkl}^{\text{JCPDS}(2\text{H-WS}_2)} = 25$ mit $I_{002}^{\text{JCPDS}} = 100$ für beide Materialien).

5.3.2 GITTERDEHNUNG IN RICHTUNG DER C-ACHSE

Die Dehnung ε des Gitterparameters c einer gesputterten Schicht wurde aus der Position $2\theta_{002}$ (winkeldispersiv) bzw. E_{002} (energiedispersiv) des (002)-Reflexes im Vergleich zum Gitterparameter c eines entsprechenden Pulvers ermittelt:

$$\varepsilon = \frac{c_{\text{Schicht}} - c_{\text{Pulver}}}{c_{\text{Pulver}}} \quad (5.5)$$

5.3.3 SCHWENKKURVE (ROCKING CURVE)

Der Grad der Ausrichtung von Kristalliten in dünnen Schichten kann durch die Aufnahme von Schwenkkurven (engl. "rocking curve") bestimmt werden. Dabei wird in der Bragg-Bretano-Geometrie mit monochromatischer Röntgenstrahlung bei einem festen Beugungswinkel θ_0 , der einem bestimmten Reflex von Netzebenen parallel zur Schichtoberfläche entspricht, die Intensität dieses Reflexes aufgenommen, indem die Probe so gekippt wird, daß die Substratnormale in der Beugungsebene bewegt wird. Die Halbwertsbreite der Schwenkkurve ist ein Maß dafür, wie genau die Kristallite entlang der Substratnormalen orientiert sind. Schmale Schwenkkurven zeigen eine exakte Ausrichtung bis hin zu einer epitaktischen Anordnung an, während breite Kurven auf eine große Streuung der Kristallitorientierung hinweisen.

Schwenkkurven wurden an einem Bruker-Pulverdiffraktometer AXS S8 Advance mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) bei 40 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

5.4 RÖNTGENREFLEKTOMETRIE

An dünnen Schichten kann Röntgenstrahlung, die unter einem sehr kleinen Winkel auf die Probe fällt, reflektiert werden. Bei der Totalreflexion ergeben sich charakteristische Überlagerungen der reflektierten Strahlen, aus denen unabhängig von der Kristallinität des Materials Aussagen über die Schichtdicke, die Rauigkeit der Oberfläche und Grenzflächen (bei Mehrschichtsystemen) sowie die Dichte gewonnen werden können.

Einschränkend auf die Genauigkeit der Auswertung wirken sich insbesondere rauhe Oberflächen oder Grenzflächen aus^[180].

Dichtebestimmungen an fünf Schichten (drei MoS_x- und zwei WS_x-Proben), die unter verschiedenen Abscheidebedingungen hergestellt wurden, wurden in der Arbeitsgruppe "Oberflächen- und Grenzflächenanalytik" von Dr. H. Wulff, Institut für Chemie und Biochemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, mittels Röntgenreflektometrie bei streifendem Einfall (Grazing incidence x-ray reflectometry, GIXR) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Refsim1.1 (SIEMENS)^[181]. Die erreichbare Genauigkeit der Schichtdickenwerte beträgt etwa 0,1 %. Der Fehlerbereich für die Dichten liegt bei $\pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Der Fehler für die Rauigkeitswerte ist kleiner als $\pm 0,1 \text{ nm}$. Für die Messung wurde CuK_α-Strahlung bei einer Beschleunigungsspannung von 40 keV in einem Diffraktometer Siemens D5000 verwendet.

5.5 RUTHERFORD-RÜCKSTREUUNG (RBS)

Die chemische Zusammensetzung der gesputterten MoS_x-Schichten wurde mittels Rutherford-Rückstreuung (Rutherford back scattering, RBS) bestimmt. Eine zu untersuchende Schicht wird am besten auf einem Kohlenstoff-Substrat (Glaskohlenstoff, Sigradur) abgeschieden, da es nur eine Atomsorte mit kleiner Ordnungszahl enthält, die nicht zu einer Überlagerung des Schichtspektrums mit dem des Substrates führt. He-Ionen mit kinetischen Energien einiger MeV werden senkrecht auf die zu analysierende Probe geschossen. Die unter einem großen Streuwinkel θ (typischerweise 170°) rückgestreuten He-Ionen (und He-Atome) werden mit einem Halbleiterdetektor energiedispersiv gemessen. Wasserstoff kann mit dieser Methode nicht analysiert werden. Durch eine Simulation von möglichen Schichtzusammensetzungen und -abfolgen werden schrittweise die Schichtparameter ermittelt, die am besten das experimentelle Spektrum abbilden. Die Fehler der Stöchiometriebestimmung liegen für RBS-Experimenten bei $\pm 3\%$, d.h. für $x = 2$ absolut bei $\pm 0,06$.

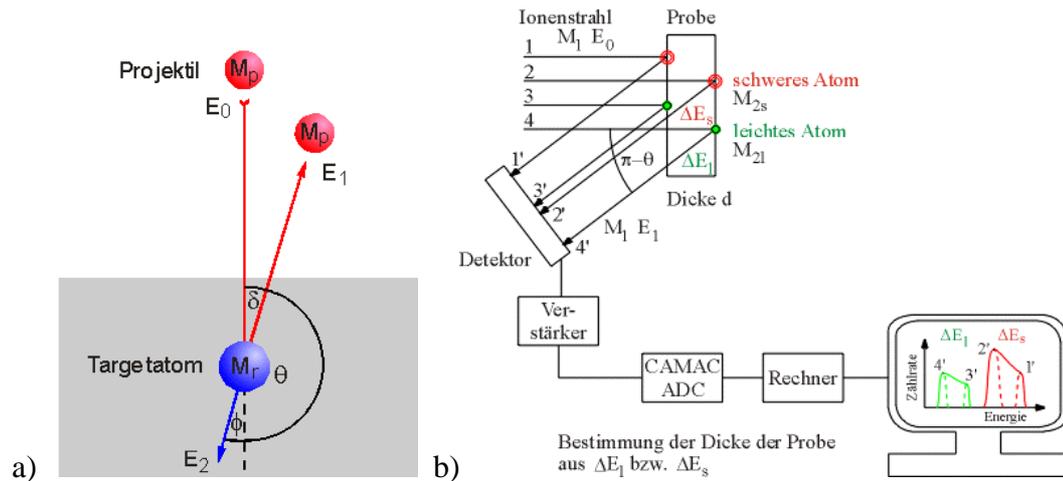


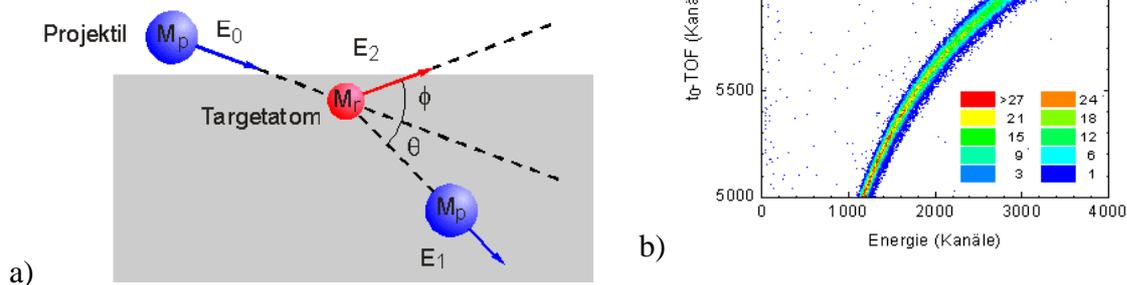
Abb. 5.4: Prinzip der Schichtanalysemethode RBS. (a) He-Ionen (M_p) mit 1,8 MeV Energie (E_0) werden auf die Schichtatome (M_T) geschossen und von diese elastisch reflektiert. Die Energie E_1 der rückgestreuten Ionen wird im Detektor analysiert. (b) Beispielspektrum einer RBS-Messung mit der Zuordnung des Meßsignals zu leichten und schweren Targetatomen, die sich an der Schichtoberfläche (1' und 3') und im Schichtinneren (2' und 4') befinden (Bildquelle: ISL, Berlin).

RBS-Messungen wurden an reaktiv gesputterten MoS_x - und WS_x -Schichten auf Sigradursubstraten durchgeführt, die gleichzeitig mit den Float- bzw. Quarzglassubstraten beschichtet wurden. Sigradur besteht aus einem thermisch zersetzten Kohlenwasserstoff (meist Furan- oder Phenolharze) und besitzt einen Kohlenstoffanteil von $> 99,9\%$. Die Experimente wurden am Forschungszentrum Rossendorf mit einer Energie der Heliumionen von 1,8 MeV durchgeführt. Zur Ermittlung der Schichtzusammensetzung wurde das Auswertungsprogramm "RUMP" verwendet^[182].

5.6 ELASTISCHE RÜCKSTREUANALYSE (ERDA)

Die elastische Rückstreuanalyse mit hochenergetischen Schwerionen (elastic recoil detection analysis, ERDA) stellt eine andere eichfreie ionometrische Methode zur Analyse dünner Schichten dar. Diese Methode ermöglicht prinzipiell eine Analyse sämtlicher Elemente, da nur einige Milliardstel der Schichtatome durch den Ionenstrahl aus der Probe durch elastische Stöße herauskatapultiert werden und durch eine Energie-Flugzeitanalyse massenspezifisch detektiert werden können. ERDA erlaubt dadurch eine genaue Bestimmung der Stöchiometrie x der MoS_x - und WS_x -Schichten, eine Kontrolle der eingebauten Verunreinigungen wie O, N, C und H und zudem eine Analyse der eingebauten Menge des Sputtergases Argon. Wie bei der RBS-Methode wird durch eine Simulation das Spektrums einer angenommenen Schichtfolge und Schichtzusammensetzung schrittweise an das gemessene Spektrum angepaßt und so die Zusammensetzung der Schicht bestimmt.

Abb. 5.5: Prinzip der elastischen Rückstreuanalyse (ERDA). (a) Schwerionen der Masse M_p und mit einer Energie von 1-2 MeV/Masseneinheit werden in flachem Winkel auf die Schichtatome (M_r) geschossen, welche durch elastischen Stoß aus der Schicht austreten. Die Energie E_2 der rückgestreuten Atome sowie die Flugzeit (TOF) zwischen zwei Detektoren wird gemessen. (b) Beispielspektrum einer ERD-Messung mit der Zuordnung des Meßsignals zu Stickstoff- und Siliziumatomen aus einer analysierten Schicht. Atome aus dem Substrat (hier Silizium) werden im unteren Teil des Spektrums, d.h. bei langen Flugzeiten (t_0 -TOF ist klein) aufgezeichnet (Bildquelle: ISL, Berlin).



Die Messungen an MoS_x - und WS_x -Schichten wurden im Ionenstrahlabor (ISL) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin durchgeführt^[183]. Die verwendeten Ionen waren die Isotope ^{86}Kr , ^{129}Xe oder ^{197}Au mit Energien von 120, 230 bzw. 350 MeV (1-2 MeV/amu). Der Ionenstrahl wurde in einem Winkel von 20 oder 30° relativ zur Substratoberfläche auf die Probe geschossen. Die vorwärtsgestreuten Targetatome werden unter einem Streuwinkel von 40 oder 60° hinsichtlich Masse und Energie durch ein Flugzeit-Energie-Spektrometer analysiert^[184]. Die untersuchten Proben waren auf Sigradursubstraten gleichzeitig mit den Float- oder Quarzglassubstraten bei der Schichtabscheidung hergestellt worden. Weitere Proben waren Teilstücke der auf (oxidiertem) Silizium abgeschiedenen Schichtgitterschichten, deren Abscheidung mit in situ-EDXRD untersucht wurde. Die Fehler der Stöchiometriebestimmung liegen für die ERDA-Methode bei $\pm 5\%$, d.h. für $x = 2$ bei $\pm 0,1$.

5.7 OPTISCHE REFLEXIONSMESSUNGEN

Die für die Absorber in Solarzellen relevanten Halbleiter haben optische Absorptionskanten, die sich im sichtbaren oder nahen infraroten Spektralbereich befinden. Deshalb sind Absorptions- und Reflexionsmessungen eine wichtige und zudem schnelle sowie zerstörungsfreie Meßmethode zur Bestimmung der optischen Eigenschaften dieser Materialien.

Die MoS_x- und WS_x-Schichten, deren Abscheidung mittels in situ-EDXRD untersucht wurde, wurden auf Siliziumsubstraten abgeschieden, da für die Justage im polychromatischen Röntgenstrahl die Verwendung einkristalliner Substrate erforderlich war. Diese Substrate ermöglichen keine Untersuchung des Absorptionsverhaltens mittels optischer Transmissionsmessungen, da sie erst ab etwa 1,1 µm Wellenlänge transparent sind. Um dennoch Informationen über die optischen Eigenschaften der Schichten zu erhalten, wurden Reflexionsmessungen im Wellenlängenbereich von 200 - 3000 nm durchgeführt.

Mit Reflexionsmessungen unter Benutzung einer integrierenden Ulbrichtkugel kann das totale Reflexionsvermögen R_{tot} eines Materials in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermittelt werden. Für die vorliegende Arbeit wurde dazu ein UV-VIS-NIR Zweistrahl-Spektralphotometer Lambda 19 (Perkin Elmer) mit einem Meßbereich von 200 - 2500 nm (0,5 eV - 6,2 eV) benutzt. Die Messung der totalen Reflektivität eines Materials unterscheidet nicht zwischen diffus gestreuten und gerichteten (d.h. durch direkte Reflexion) Anteilen der reflektierten Strahlung. Wird die gerichtete Reflexion R_{ger} einer Probe gemessen, kann nach $R_{\text{tot}} = R_{\text{ger}} + R_{\text{diff}}$ der diffuse Streuanteil R_{diff} ermittelt werden. Die Messung der gerichteten Reflexion erfolgte mit einem Carey 5 Zweistrahlsspektrometer der Firma Varian im Wellenlängenbereich von 300 - 3300 nm bei einem Einfallswinkel von 7° zur Substratnormalen.

5.8 ELEKTRISCHE MESSUNGEN

5.8.1 MESSUNG DES ELEKTRISCHEN WIDERSTANDS

Die Messung des elektrischen Widerstandes der Schichtgitterschichten erfolgte mit der Vierpunktmethode in einer linearen Anordnung. Diese Geometrie ermöglicht die stromlose Spannungsmessung zwischen den beiden inneren Kontakten und gewährleistet, daß Kontaktwiderstände die Messung nicht verfälschen. Aus den elektrischen Widerständen R_S einer Schicht der Dicke d , die mit einem Vierspitzenmeßplatz des VEB Halbleiterwerkes Frankfurt/Oder ermittelt wurden, kann

der spezifische Widerstand ρ nach $\rho = d \cdot R_S$ berechnet werden. An hochohmigen Proben, die mit der Vierspitzenmethode nicht gemessen werden konnten, wurden der Widerstand nach Aufdampfen von Goldkontaktpaaren an diesen mit der Zweipunktmethode ermittelt.

5.8.2 THERMOKRAFTMESSUNGEN (SEEBECKMESSUNGEN)

T. J. Seebeck entdeckte 1821 den thermoelektrischen Effekt, der dann auftritt, wenn in einem aus zwei verschiedenen Metallen und/oder Halbleitern bestehendem Stromkreis die eine Kontaktstelle zwischen zwei Leitern erwärmt wird. Dabei entsteht je nach Zusammensetzung und Kombination der Leiter eine temperaturabhängige, elektromotorische Kraft durch die Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannung, die beim Schließen des Stromkreises einen elektrischen Strom hervorruft^[185]. Der Effekt wird in Thermoelementen zur Temperaturmessung und für Halbleitermaterialien zur schnellen Bestimmung der Art der Ladungsträger (p- oder n-leitend) benutzt. Aus der gemessenen Thermospannung U_{SB} bei einer eingestellten Temperaturdifferenz ΔT zwischen den Kontakten wird nach Gleichung (5.6) der Seebeckkoeffizient S [$\mu V/K$] bestimmt. Trägt er ein positives Vorzeichen, liegt im untersuchten Material p-Leitung vor, ist er negativ, so findet n-Leitung statt.

$$U_{SB} = S \Delta T \quad (5.6)$$

Die hochohmigen MoS_x - und WS_x -Schichten wurden an einem im Hahn-Meitner-Institut gebauten Seebeckmeßplatz bei $\Delta T = 3K$ und einer mittleren Temperatur von $40^\circ C$ untersucht. Höhere Temperaturgradienten ließen nicht einstellen, da die bei der Abscheidung verwendeten Siliziumsubstrate eine zu hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

5.9 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)

Tiefenscharfe Abbildungen von polykristallinen Materialien sind oft eine wertvolle Quelle von Informationen über Wachstumsprozesse. Aspekte des Schichtwachstums können anhand der Oberflächenmorphologie besser verstanden werden. Für die reaktiv gesputterten Schichtgitterschichten sind z.B. Aussagen über die Auswirkung von Abscheideparametern auf die Orientierung oder Größe von Kristalliten die Basis der Weiterentwicklung des Abscheideverfahrens. Die Rasterelektronenmikroskopie bietet die Möglichkeit, solche Bilder zu erhalten. Das Mikroskop arbeitet mit einem Elektronenstrahl, der mit Magnetspulen so abgelenkt wird, daß er die Oberfläche einer Probe Zeile für Zeile abtastet (rastert). Die beschleunigten Elektronen treffen auf die

Probe und lösen dort Sekundärelektronen aus, die von einem seitlich angebrachten Elektronensammelsystem aufgefangen und schließlich detektiert werden.

REM-Querschnittsaufnahmen von gesputterten MoS_x - und WS_x -Schichten sind mit einem HITACHI S-4100 mit kalter Feldemissionskathode unter einem Winkel von 30° gemacht worden, so daß sowohl Probenoberfläche als auch die Bruchkante sichtbar sind. Einige REM-Bilder von einer MoS_x -Schicht auf Quarzglas mit und ohne Molybdänunterlage (s. Abschnitt 8.2.8.3) wurden mit einem LEO 1530 ebenfalls mit Feldemissionskathode aufgenommen.

5.10 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)

Die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht es, Kontrastbilder von dünnen Proben aufzunehmen, die für beschleunigte Elektronen durchlässig sind. TEM-Aufnahmen von kristallinen Schichten können wegen der Wechselwirkung der Elektronen mit dem untersuchten Material nur von Objekten gemacht werden, die in der Regel weniger als $0,2 \mu\text{m}$ dick sind. Das TEM-Kontrastbild entsteht aufgrund von Inhomogenitäten in der Dicke bzw. Zusammensetzung der Probe und daraus resultierender Intensitätsunterschiede des Elektronenstrahls, der die Probe durchdringt bzw. an ihr gebeugt wird. Treffen die Elektronen mit ausreichender Energie auf die Probe, können entsprechend der Wellenlänge des Elektronenstrahls Details wie Gitternetzebenen bzw. ungleichmäßig angeordnete schwerer und leichte Atome als zweidimensionale Projektion ihrer dreidimensionalen Gitterstruktur aufgelöst und abgebildet werden.

Von einer MoS_x -Probe auf einem oxidierten Si(100)-Substrat, die bei den in Tabelle 6.1 genannten Standardbedingungen und bei $0,09 \text{ mbar}$ Sputterdruck d.h. mit geringer Abscheiderate (16 nm/min) hergestellt wurde, ist ein Querschnittspräparat in einer FIB-Anlage (focused ion beam) angefertigt worden und mit einem Transmissionselektronenmikroskop JEOL 4000FX bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV untersucht worden. Die Präparation und die Untersuchung erfolgte an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin (BAM). Als erster Arbeitsschritt bei der Probenpräparation wurde eine Pt-Schicht auf die Probenstelle von ca. $30 \times 2 \times 2 \mu\text{m}$ aufgebracht, um eine Leitfähigkeit für die Ga^+ -Ionen zu gewährleisten und eine Amorphisierung der Probenoberfläche zu verhindern. Bei der FIB-Präparation werden aus einer Ga-Flüssigmetallionenquelle Ga-Ionen extrahiert und mit bis zu 30 kV beschleunigt. Es kann eine Probenstelle mit Abmessungen im nm-Bereich präzise herausgetrennt werden. Die sogenannte TEM-Lamelle wurde mittels der "lift out technique" nach der FIB-Präparation herausgelöst und auf ein mit Kohle beschichtetes Trägernetz gebracht, auf dem es dann im TEM untersucht wird.

Vier weitere Proben, je zwei MoS_x- und zwei WS_x-Schichten, wurden halbiert, mit einem Epoxidharzkleber Schicht auf Schicht geklebt und mechanisch mit Diamantfolie auf eine Dicke von etwa 5 - 6 µm abgeschliffen und poliert. Dieses Verfahren wird so durchgeführt, daß die mechanische Belastung nur in eine Richtung erfolgt und der Vergleich der beiden aufeinandergeklebten Schichten die Entscheidung erlaubt, ob beobachtete Details durch die Präparation auftreten oder echte Schichteigenschaften sind. Eine weitere Abdünnung bis zu einer Dicke von 5 - 40 nm erfolgte anschließend mit einem Argonionenstrahl bei 5 kV in einer Ionenätzenanlage RES 100 von Bal-tec. Die so im Querschnitt präparierten Schichten wurden auf einem Trägernetz in einem Philips CM12 Mikroskop bei 120 kV Beschleunigungsspannung (LaB₆-Kathode) untersucht.

Tabelle 5.1: Präparations- und Untersuchungsbedingungen sowie Texturparameter und Abscheidebedingungen der fünf Schichten, aus denen TEM-Querschnittspräparate hergestellt wurden. Obwohl der Texturparameter sich zwischen den Proben MoS_xA und MoS_xB kaum unterscheidet, hatte die erste eine matt schwarze, die zweite eine spiegelnde Oberfläche.

Probenbezeichnung	MoS _x A	MoS _x B	MoS _x C	WS _x A	WS _x B
Präparationsmethode	mechan./ Ar ⁺	mechan./ Ar ⁺	FIB	mechan./ Ar ⁺	mechan./ Ar ⁺
TEM-Beschleunigungsspannung [kV]	120	120	400	120	120
Texturparameter c _{tex}	0,99	0,95	1,09	0,52	1,25
Abscheidezeit t _{ges} [min]	13	22	29	23	23
Sputterleistung [W]	50	50	50	50	50
Gasflußverhältnis F _{H₂S} / (F _{H₂S} + F _{Ar})	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Sputterdruck p [mbar]	0,04	0,04	0,09	0,04	0,04
Substrattemperatur T _{Sub} [°C]	450	450	450	450	620
Substratpotential (schwebend) U _{Sub} [V]	-10	-18	-24	-30	-11
Stöchiometrie x	1,92	1,87	1,67	1,74	1,76

Aus hochaufgelösten TEM-Bildern wurden durch digitale Analyse mit dem Programm Scion Image Beta 4.02 Win der National Institutes of Health (NIH, Bethesda, Maryland, USA) Fourier-Analysen erstellt. Die Fourieranalyse ermöglicht es, von periodisch auftretenden Bildelementen, wie den Netzebenenscharen, die Abstandsverteilung und ggf. die relative Lage mehrerer Bildbereiche mit periodischen Elementen zu ermitteln. Man erhält dabei von einer Schar paralleler Linien quasi ein Beugungsbild, das aus zwei Punkten besteht, deren Abstand vom Mittelpunkt umgekehrt proportional zum Abstand der Linien ist. In Abhängigkeit von der Abweichung von einer perfekt parallelen Ausrichtung der Linien verbreitern sich die Punkte zu Kreisbögen. Die Versetzungsdichte wurde an invers Fourier-transformierten TEM-Bildern durch Abzählen bestimmt. Die inverse Fouriertransformation ist quasi eine Simulation des Originalbildes, bei der das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird, indem nur der Mittelteil der gaußähnlichen Abstandsverteilung berücksichtigt wird.

Zu Vergleichszwecken wurde ein TEM-Querschnittspräparat aus einem MoS₂-Einkristall hergestellt. Der Kristall wurde mittels chemischem Gasphasentransport in einer Quarzglasampulle aus MoS₂-Pulver mit dem Transportmittel Br₂ und unter Zugabe von 2,5% MoO₃ hergestellt. Das Material wurde in einem Halbschalenofen unter einem Temperaturgradienten von 930°C auf 890°C (Ampullenlänge = 110 mm) während 240 Stunden zum kälteren Ampullenende transportiert. Ein Einkristall mit den Abmessungen von etwa 10 x 8 mm und einer Dicke von 20 -100 µm wurde aus den buschförmig gewachsenen Kristallen ausgewählt und zwischen zwei Siliziumscheiben nach dem obigen Epoxid-Gießverfahren präpariert.

