

## 8 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In drei Teilen sollen die Ergebnisse der Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten vorgestellt und interpretiert werden. Zuerst werden die in situ-Beugungsexperimente mit polychromatischer Röntgenstrahlung während des reaktiven Magnetronsputters behandelt, es folgen im zweiten Teil die Ergebnisse der unterschiedlichen ex situ-Charakterisierungsmethoden, von denen die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen den eigenständigen dritten Teil dieses Kapitels bilden.

### 8.1 IN SITU-EDXRD WÄHREND DES MAGNETRONSPUTTERNS

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Untersuchung des texturierten Schichtwachstums von MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) während des reaktiven Magnetronsputters, um das Entstehen unterschiedlicher Texturen in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen besser zu verstehen. In der Literatur werden die bei beiden Schichtgittermaterialien beobachteten Texturen mit Typ I für (100)-texturierte und Typ II für (001)-texturierte Schichten bezeichnet<sup>[49]</sup>. Hier soll allerdings nur die kristallographisch hergeleitete Notation verwendet werden. In den Abb. 8.1 - Abb. 8.11 werden die in situ-EDXRD-Spektrenserien von sechs Abscheidungen dargestellt und analysiert sowie miteinander verglichen. Es wurde dabei je ein Experiment mit starker (001)-Textur und je eines mit starker (100)-Textur für die beiden Materialien ausgewählt. Weiterhin sind zwei Experimente dargestellt, bei denen etwa nach der Hälfte der Abscheidezeit ein Texturumschlag zu beobachten war.

Die sechs ausgewählten Experimente unterscheiden sich nur in einem Abscheideparameter, dem Gesamtsputterdruck. Ein hoher Sputterdruck von 0,09 mbar führte zur (001)-Textur, bei 0,005 mbar entstanden Schichten mit (100)-Textur und die beiden anderen Experimente mit gut zu beobachtendem Texturumschlag wurden bei etwa 0,03 mbar abgeschieden. Die Spektrenserien der (001)-texturierte Schichten haben eine Zeitauflösung von 25 s (MoS<sub>x</sub>, Abb. 8.1) und 30 s (WS<sub>x</sub>, Abb. 8.3), die der (100)-texturierten Schichten beträgt 29 s (MoS<sub>x</sub>, Abb. 8.5) und 28 s (WS<sub>x</sub>, Abb. 8.6) und die der letzten beiden 22 s (MoS<sub>x</sub>, Abb. 8.8) und 28 s (WS<sub>x</sub>, Abb. 8.9).

---

### 8.1.1 IN SITU-EDXRD VON (001)-TEXTURIERTEN SCHICHTEN

In allen EDXRD-Spektrenserien sind neben den Beugungssignalen der Schichten auch die Fluoreszenzsignale der Atome Molybdän oder Wolfram zu erkennen. Die Molybdänfluoreszenzlinien  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  liegen bei 17,4 keV und 19,6 keV, die Wolframfluoreszenzen  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$  und  $L_\gamma$  bei 8,3 keV, 9,8 keV und 11,3 keV. Die integralen Fluoreszenzintensitäten zeigen während der Abscheidungen einen konstanten Anstieg. Dies belegt, daß die Abscheiderate von Molybdäns bzw. Wolframs konstant ist (vgl. die exemplarischen Auswertungen in Abb. 8.2 und Abb. 8.4). Da im Verlauf vieler Abscheidungen Morphologieänderungen auftraten, ist dagegen der Anstieg der Schichtdicke nicht in allen Fällen konstant. Die Schichten wurden alle auf oxidierten (100)-Siliziumsubstraten abgeschieden, so daß im aufgenommenen Energiebereich in den Spektren nur der (400)-Reflex von Silizium auftaucht. Das erste Spektrum jeder Serie ist vor Beginn der Abscheidung aufgenommen und stellt das reine Substratspektrum dar. Die 100 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche der Substrate ist amorph und deshalb nicht in den Spektren zu erkennen. Bei besonders intensiven Signalen sowohl von der Schicht als auch vom Substrat können escape-Signale sichtbar werden, die bei Energien auftreten, die genau 9,9 keV (die Energie des Ge- $K_\alpha$ -Übergangs) kleiner sind als die der zugehörigen Reflexe.

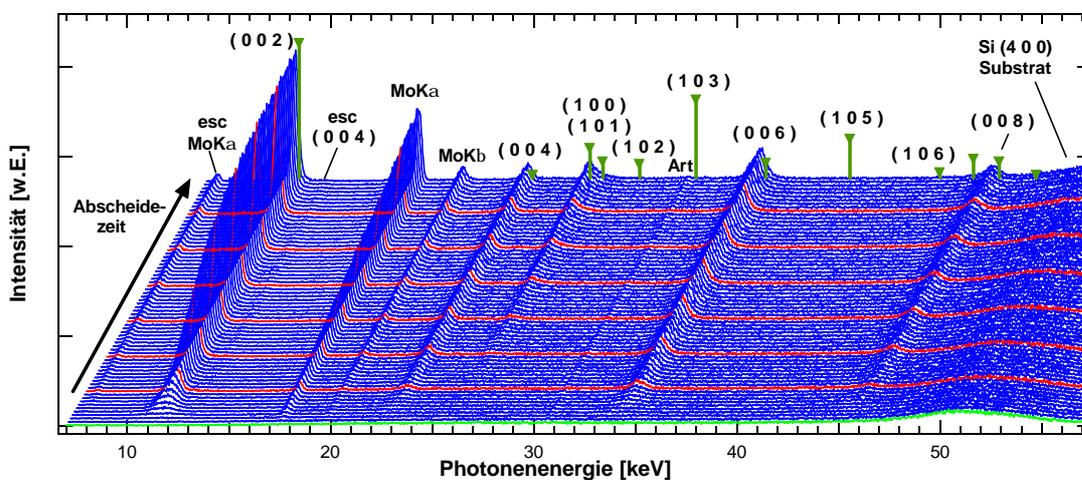


Abb. 8.1: EDXRD-Spektrenserie einer (001)-texturierten  $\text{MoS}_x$ -Schicht während des reaktiven Magnetronsputterns. Der zeitlich aufgelöste Verlauf jedes einzelnen Beugungsreflexes und der Fluoreszenzlinie  $\text{MoK}_\alpha$  bzgl. integraler Intensität, energetischer Signallage und Halbwertsbreite wird in Abb. 8.2 gezeigt. Bei 31 keV erscheint ein Artefakt der Meßelektronik (Art), bei 7 und 13 keV die escape-Signale der  $\text{MoK}_\alpha$ -Linie und des (004)-Reflexes (esc). Abscheidebedingungen:  $t_{\text{gesamt}} = 29$  min;  $50 \text{ W}_{\text{DC}}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $p = 0,09$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = -24$  V (schwebend); Stöchiometrie  $\text{MoS}_{1,67}$ .

Die (001)-texturierte  $\text{MoS}_x$ -Schicht wurde bei einem hohen Sputterdruck von 0,09 mbar, d.h. bei niedriger Abscheiderate hergestellt und weist bereits nach wenigen Spektren neben dem Hauptreflex (002) ausgeprägte (004)-, (006)- und (008)-Signale

auf, die anfangs sehr breit sind (maximal 3 keV Halbwertsbreite) und schnell an Intensität zunehmen sowie schmaler werden. Die Verringerung der Reflexbreiten kann mit dem Wachstum der Kristallite in Richtung der Substratnormalen erklärt werden (nur in dieser Richtung können aus den  $(0\ 0\ \ell)$ -Signalen Aussagen zur Größe der Kristallite gewonnen werden). Die Intensitäten (Signalflächen) der  $(0\ 0\ 2l)$ -Signale nähern sich mit fortschreitender Deposition einem maximalen Wert, was bedeutet, daß das Gesamtvolumen aller Kristallite, die genau die  $(0\ 0\ 2l)$  Beugungsbedingung erfüllen ("Beugungsvolumen"), nicht linear zunimmt, sondern einen Grenzwert erreicht. Dieses Sättigungsverhalten ist beim  $(0\ 0\ 2)$ -Reflex bereits aus der Spektrenserie erkennbar, die Darstellung aller Signalflächen, Signallagen und Halbwertsbreiten dieser Abscheidung in Abb. 8.2 belegt aber, daß dieser Effekt auch für die drei anderen  $(0\ 0\ 2l)$ -Reflexe, nicht aber für den  $(100)$ -Reflex zutrifft. Letzterer erscheint erst nach einer Verzögerung von fast 10 min nach Beginn der Abscheidung, was etwa einer Schichtdicke von 160 nm entspricht. Die Fläche unter dem  $(100)$ -Signal steigt nahezu linear an, was darauf hinweist, daß das Wachstum der entsprechenden  $(100)$ - oder  $c_{\parallel}$ -orientierten Kristallite einem anderen Mechanismus unterliegt als das der  $(001)$ - oder  $c_{\perp}$ -orientierten. Reflexe  $(10\ell)$  mit  $\ell > 1$  treten überhaupt nicht auf.

Der Verlauf der Intensität der  $(0\ 0\ 2l)$ -Beugungssignale erlaubt eine Anpassung nach dem Modell von Johnson, Mehl und Avrami (JMA-Modell, s. Kapitel 4.9), die in Abb. 8.4 a wiedergegeben ist. Die nach Gleichung (4.1) ermittelten Reaktionsordnungen  $n$  betragen  $\approx 1,44$  und die Kristallisationsdicken  $d_{\text{krist}}$  etwa 73 nm. Sie sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt. Die Halbwertsbreite des  $(002)$ -Signals liegt zu Beginn der Abscheidung bei etwa 3 keV, das Signal wird schnell schmaler und ist zu Ende des Experiments, nur noch etwa 0,4 keV breit. Die Halbwertsbreiten der Beugungssignale verhalten sich ähnlich, anfangs etwa 1 keV breit werden die Signale zu Ende schmaler bis zu einer Breite von 0,8 - 0,5 keV. Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgte nach Gleichung (7.4) und ist in Abb. 8.12 dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen die Kristallite bis etwa 30 nm Ausdehnung in Richtung der  $c$ -Achse. Die Breite der  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Fluoreszenz ist wie erwartet nahezu konstant, da sie nicht von der kristallographischen Struktur des Materials abhängt. Die anfänglich leicht erhöhten Halbwertsbreiten sind bedingt durch den größeren Fehler der Gaußanpassung der Signale mit kleiner Intensität. Interessant ist der Verlauf der Signalposition der  $(0\ 0\ 2l)$ -Reflexe, insbesondere des  $(002)$ -Signals. Aus der energetischen Lage des  $(002)$ -Signals wurde die Größe des Gitterparameters  $c$  direkt bestimmt und in die Dehnung  $\varepsilon$  im Vergleich zum Pulverwert für  $c$  umgerechnet (ebenfalls in Abb. 8.12).

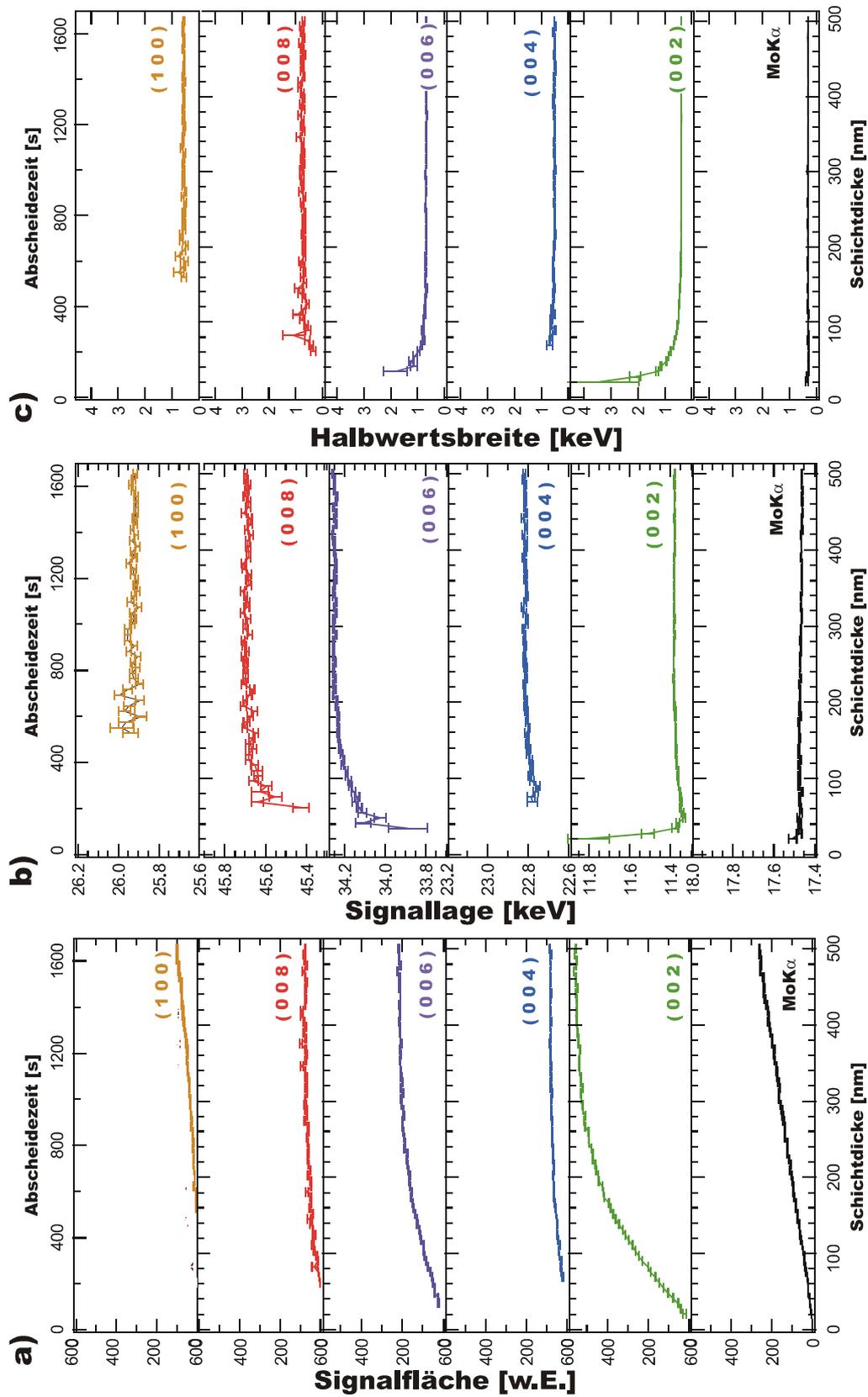


Abb. 8.2: Zeitaufgelöste Auswertung der EDXRD-Spektrenserie der MoS<sub>2</sub>-Abscheidung aus Abb. 8.1. Integrale Signalintensität (a), Signalposition (b, in y-Richtung gleicher Maßstab für alle Signale!) und Halbwertsbreite (c) der MoK $\alpha$ -Fluoreszenz- und Beugungssignale.

Eine Serie von in situ-EDXRD-Spektren einer stark (001)-texturierten  $WS_x$ -Schicht, die bei vergleichbaren Abscheidebedingungen wie die obige  $MoS_x$ -Schicht hergestellt wurde, gibt Abb. 8.3 wieder. Mit Ausnahme der Fluoreszenzsignale zeigt sich eine vergleichbare Entwicklung der Spektren beider Materialien aufgrund der gleichen Kristallstruktur mit Gitterparametern, die nur um 0,5% (c) bzw. 0,2% (a) voneinander abweichen, und eines vergleichbaren Wachstumsmechanismus. In Abb. 8.4 sind die Intensitätsverläufe der Beugungs- und Fluoreszenzsignale beider Abscheidungen direkt gegenübergestellt. Die (0 0 2l)-Reflexe zeigen auch bei der  $WS_x$ -Schicht ein Sättigungsverhalten, die Intensität des (100)-Signal steigt nahezu, die der  $WL_{\alpha}$ -Fluoreszenz wie erwartet exakt linear an. Das Sättigungsverhalten der (0 0 2l)-Signale wird wieder mit einem Umschlag der Orientierung der entstehenden Kristallite interpretiert. Anfängliches  $c_{\perp}$ -Wachstum schlägt in eine  $c_{\parallel}$ -Orientierung um, so daß die Intensität der (0 0 2l)-Signale nicht weiter ansteigt und der (100)-Reflex kontinuierlich zunimmt. Der Vergleich der (004)-Intensitäten von  $MoS_x$ - bzw.  $WS_x$ -Schicht zeigt, daß die höhere Pulverreflexintensität für  $WS_2$  von 14% [bei einer (002)-Intensität, die auf 100 normiert ist] im Vergleich zu 2% beim (004)-Reflex von  $MoS_2$  auch bei den texturierten Schichtwachstum von Bedeutung ist. Unter der Bedingung einer kleinen Abscheiderate aufgrund hohen Sputterdrucks treten auch beim  $WS_x$  keine (10 $\ell$ )-Reflexe mit  $\ell > 1$  auf. Durch die Wahl eines kleineren Beugungswinkels  $\theta_0$  rücken das (008)-Signal der Schicht und das (400)-Signal des Siliziumsubstrats so dicht zusammen, daß eine Trennung nicht mehr möglich ist und deshalb beide Signale in Abb. 8.3 nicht dargestellt werden.

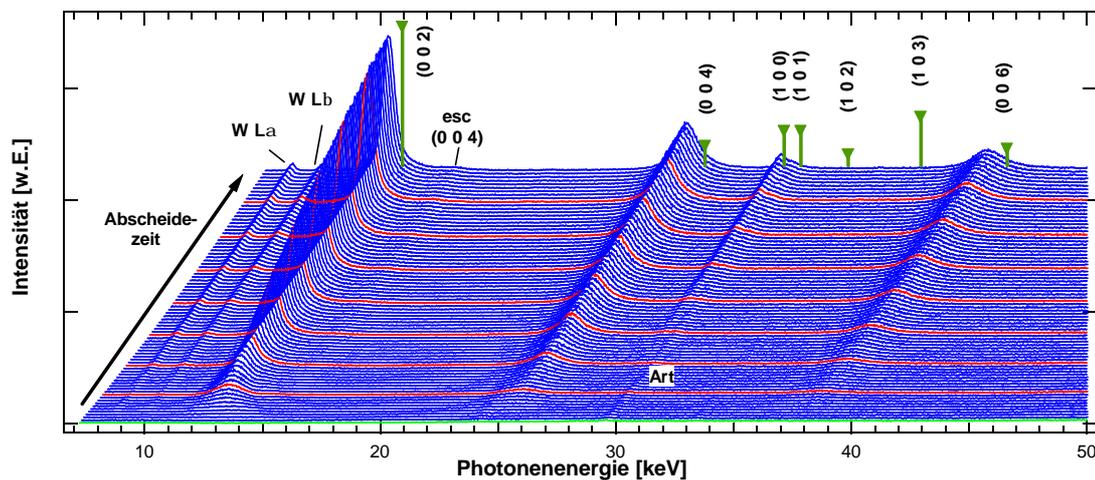


Abb. 8.3: EDXRD-Spektrenserie einer (001)-texturierten  $WS_x$ -Schicht während des reaktiven Magnetronspüterns. Bei 30 keV erscheint ein Artefakt der Meßelektronik (Art), bei 15 keV das escape-Signal des (004)-Reflexes (esc). Abscheidebedingungen:  $t_{\text{gesamt}} = 40$  min;  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ,  $p = 0,09$  mbar;  $T_{Sub} = 450^\circ C$ ;  $U_{Sub} = -25$  V (schwebend); Stöchiometrie  $WS_{1,93}$ .

Die Anpassung der (0 0 2l)-Signale nach dem JMA-Modell ergab Reaktionsordnungen von etwa 1,2. Das spiegelt den flacheren Anstieg der Intensitäten im Vergleich zum MoS<sub>x</sub>-Experiment wider. Die Kristallisationsdicken liegen zwischen 62 und 73 nm. Das Flächenverhältnis  $A_{002}/A_{\text{Fluoreszenz}}$  beider Abscheidungen unterscheidet sich, da die Anregungswahrscheinlichkeit der MoK<sub>α</sub>-Fluoreszenz größer ist als für die WL<sub>α</sub>-Fluoreszenz. Die Fluoreszenzausbeute, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein Loch in der K- oder L-Schale durch einen strahlenden Prozeß und nicht durch konkurrierende nicht-strahlende wie z.B. den Augerprozeß gefüllt wird, liegt für die MoK<sub>α</sub>-Fluoreszenz um den Faktor 3 höher ist als für die WL<sub>α</sub>-Fluoreszenz<sup>[221]</sup>. Außerdem ist der Massenabsorptionskoeffizient für WS<sub>2</sub> etwa um den Faktor 20 größer als für MoS<sub>2</sub> und reduziert so die relative Intensität der WL<sub>α</sub>-Fluoreszenz (vgl. Abschnitt 7.7).

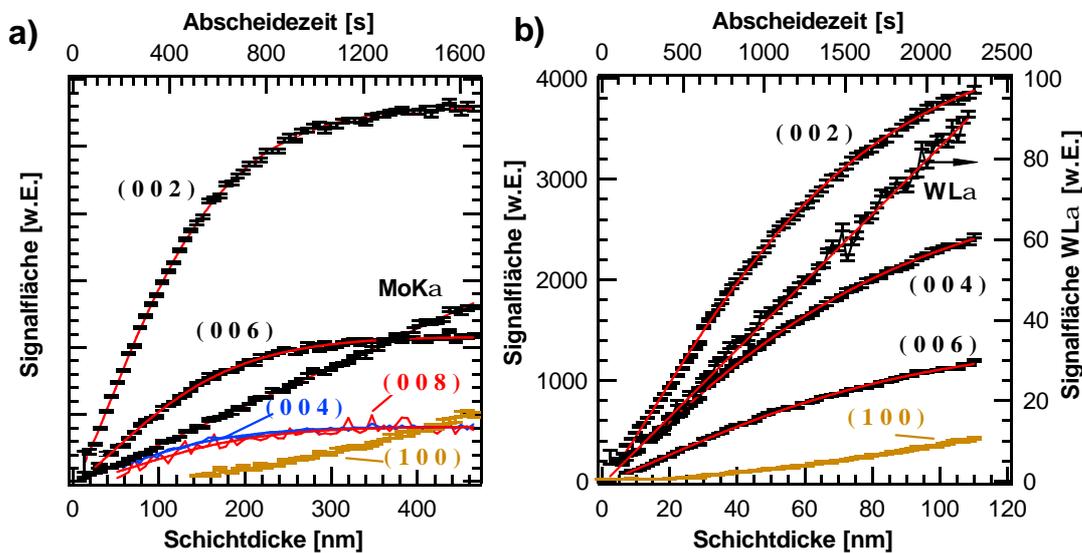


Abb. 8.4: Intensität der Beugungs- und MoK<sub>α</sub>- bzw. WL<sub>α</sub>-Fluoreszenzsignale der stark (001)-texturierten MS<sub>x</sub>-Schichten aus Abb. 8.1 (a) und Abb. 8.3 (b). Fehlerbalken [außer für MoS<sub>2</sub> (004) und (008)] und nach der Theorie von Johnson, Mehl und Avrami angepaßten Kurven für die (0 0 2l)-Signale mit  $l = 1, 2, 3$  sind eingezeichnet. Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H2S}/(F_{H2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ,  $p = 0,09$  mbar;  $T_{Sub} = 450^{\circ}C$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend.

Auffällig ist, daß die (0 0 2l)-Signale beim Wachstum einer WS<sub>x</sub>-Schicht deutlich breiter sind als beim Vergleichsexperiment mit MoS<sub>x</sub>. In Abb. 8.12 ist erkennbar, daß sich dieses Verhalten auf die berechneten Kristallitgrößen niederschlägt. Für WS<sub>x</sub> wachsen sie nur bis auf 14 nm an und sind damit um den Faktor 3 - 4 kleiner, als bei der MoS<sub>x</sub>-Schicht.

Tabelle 8.1: Reaktionsordnung  $n$  und Kristallisationsdicke  $d_{\text{krist}}$  aus Anpassung der Flächenverläufe der Beugungsreflexe nach Johnson, Mehl und Avrami.

(0 0 2l)- Reflex	Reaktionsordnung $n$		Kristallisationsdicke $d_{\text{krist}}$ [nm]	
	MoS <sub>1,67</sub>	WS <sub>1,93</sub>	MoS <sub>1,67</sub>	WS <sub>1,93</sub>
(0 0 2)	1,41 ± 0,01	1,24 ± 0,01	71,0 ± 0,4	62 ± 1
(0 0 4)	1,47 ± 0,06	1,17 ± 0,01	71 ± 1	74 ± 2
(0 0 6)	1,45 ± 0,02	1,24 ± 0,02	75,8 ± 0,7	73 ± 2

### 8.1.2 IN SITU-EDXRD VON (100)-TEXTURIERTEN SCHICHTEN

Im folgenden werden die in situ-EDXRD-Spektrenserien zweier Abscheidungen vorgestellt, die bei Bedingungen abgeschieden wurden, die sich von den beiden oben beschriebenen nur in der Abscheiderate unterschieden. Durch die Verringerung des Sputterdrucks in der Vakuumkammer auf etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar wurde die Abscheiderate deutlich erhöht (vgl. Abschnitt 3.3) und führte zu (100)-texturierten MoS<sub>x</sub>- bzw. WS<sub>x</sub>-Schichten. Die dominierenden Signale sind in den zugehörigen Spektrenserien in Abb. 8.5 und Abb. 8.6 deshalb nicht mehr die (002)-Signale sondern die Fluoreszenzlinien. Diese beiden Abscheidungen führten zu deutlich dickeren Schichten (vgl. die REM-Querschnittsaufnahmen in Abb. 8.36 und Abb. 8.37 jeweils unten), so daß die integralen Intensitäten der Fluoreszenzsignale auch größer sind, als bei den beiden (001)-texturierten Schichten. Die (002)-Reflexe sind sehr klein und im Fall der WS<sub>x</sub>-Schicht nimmt die (002)-Intensität mit voranschreitendem Schichtwachstum sogar ab. Die Reflexe höchster Intensität sind für beide Schichten die kombinierten (100)/(101)-Signale, bei der WS<sub>x</sub>-Abscheidung erscheint ein sehr breites (103)-Signal, dessen Halbwertsbreite von anfangs 4 keV bis auf 2,2 keV abfällt.

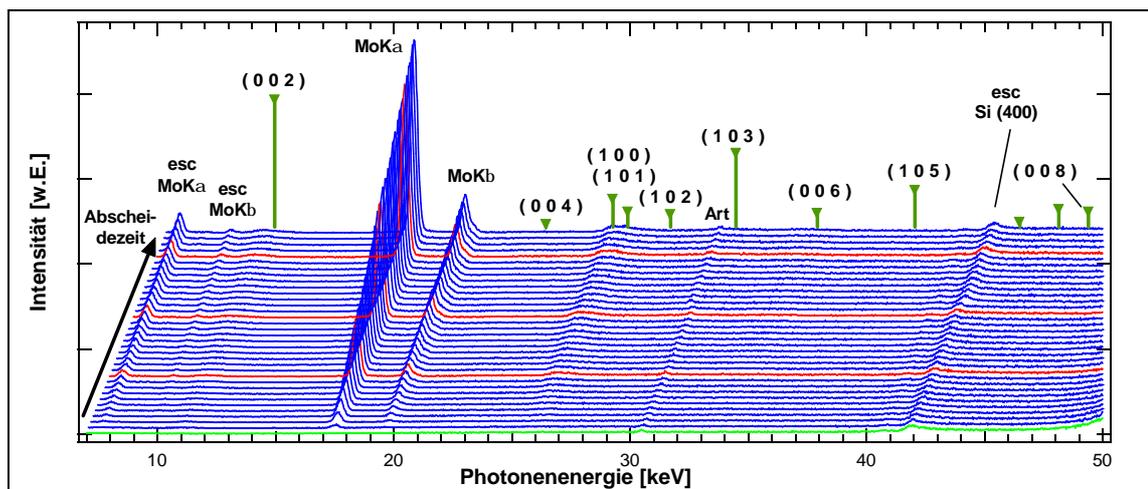


Abb. 8.5: EDXRD-Spektrenserie einer (100)-texturierten MoS<sub>x</sub>-Schicht während des reaktiven Magnetronspüterns. Abscheidebedingungen:  $t_{\text{ges}} = 17$  min;  $50 W_{\text{DC}}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ,  $p = 4,5 \cdot 10^{-3}$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = 0$  V (schwebend).

Wie bei der (001)-texturierten  $\text{MoS}_x$ -Schichten ändern sich die integralen Intensitäten der  $\text{MoK}_\alpha$ - und der  $\text{MoK}_\beta$ -Fluoreszenz Linie auch bei der (100)-texturierten  $\text{MoS}_x$ -Schicht linear, wie aus Abb. 8.7 a ersichtlich ist. Eine genaue Analyse der (002)- und (100)-Signalfläche zeigt, daß bis zu einer Abscheidezeit von 160 s die Fläche unter dem (002)-Signal größer ist und erst im Anschluß daran von der (100)-Signalfläche überholt wird. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß auch bei hoher Abscheiderate anfänglich das  $c_\perp$ -Wachstum überwiegt, dann allerdings sehr schnell genügend Keime für einen Texturumschlag zum  $c_\parallel$ -Wachstum gebildet werden. Das  $c_\parallel$ -Wachstum bestimmt anschließend die Textur der Schicht, ohne daß eine Rückkehr zum (001)-texturierten Wachstum möglich ist. Der Grund für die Unumkehrbarkeit des Texturumschlags liegt offensichtlich in der höheren Wachstumsgeschwindigkeit der (100)-Richtung von Schichtgittermaterialien<sup>[222]</sup>. Die Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit kann zur Ausbildung von Texturen führen<sup>[126]</sup>.

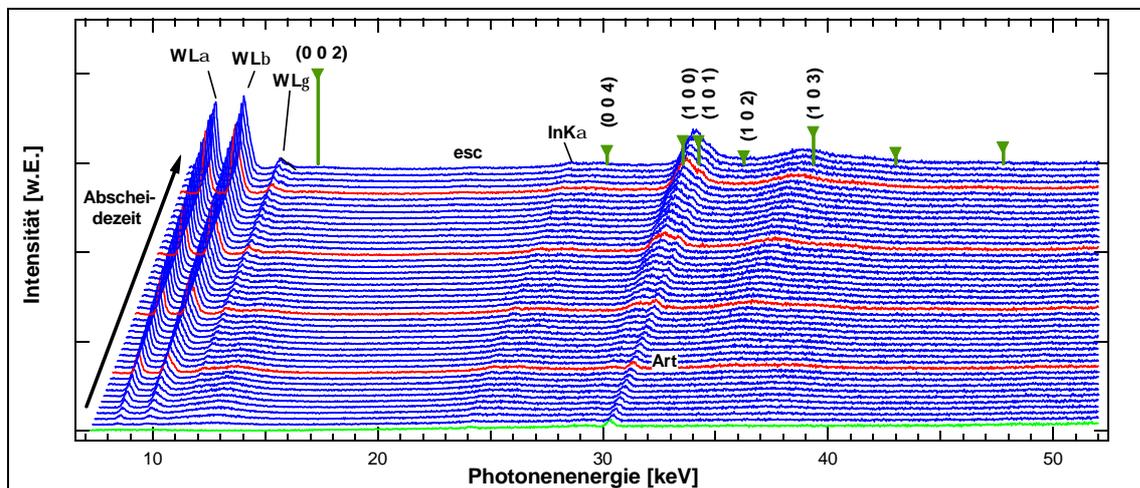


Abb. 8.6: EDXRD-Spektrenserie einer (100)-texturierten  $\text{WS}_x$ -Schicht während des reaktiven Magnetronspüterns. Die schwache  $\text{InK}_\alpha$ -Fluoreszenz ist durch eine Verunreinigung der Sputterkammer von vorangegangenen Abscheidungen von  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Abscheidebedingungen:  $t_{\text{ges}} = 21 \text{ min}$ ;  $50 \text{ W}_{\text{DC}}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ,  $p = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = -13 \text{ V}$  (schwebend).

Die Auswertung der  $\text{WS}_x$ -Abscheidung bei hohen Abscheideraten, d.h. Drücken  $< 0,03 \text{ mbar}$  gestaltet sich wesentlich komplexer als die bisher beschriebenen. Diese Schichten werden während der Abscheidung schnell so dick, daß sich die Selbstabsorption auf die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und, besonders stark, auf die an der dünnen Basisschicht (mit  $c_\perp$ -Orientierung) gebeugten Röntgenstrahlung auswirkt. Abb. 8.7 b verdeutlicht diesen Effekt. Die Flächen unter den  $\text{WL}_\alpha$ - und  $\text{WL}_\beta$ -Fluoreszenzen erlauben keine Geradenanpassung mehr und die Fläche unter dem (002)-Signal wird nach Erreichen des Sättigungswertes nach etwa 200 s wieder kleiner. Die Tatsache, daß das Auftauchen des (100)-Signals mit der Schwächung des (002)-Signals zusammenfällt, belegt, daß die Verringerung der (002)-Signalfläche nicht auf eine

Verkleinerung des entsprechenden Beugungsvolumens verursacht wird, sondern auf den Effekt der Selbstabsorption zurückgeführt werden kann. Bei 24,1 keV ist ein schwaches und konstantes  $\text{InK}_{\alpha}$ -Signal zu erkennen, daß Verunreinigungen der Sputterkammer aus vorangegangenen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Abscheidungen zugeordnet wird. Es ist so klein, daß sich die entsprechende  $\text{InK}_{\beta}$ -Fluoreszenz unter der Nachweisgrenze, d.h. im Untergrund des Spektrums befindet.

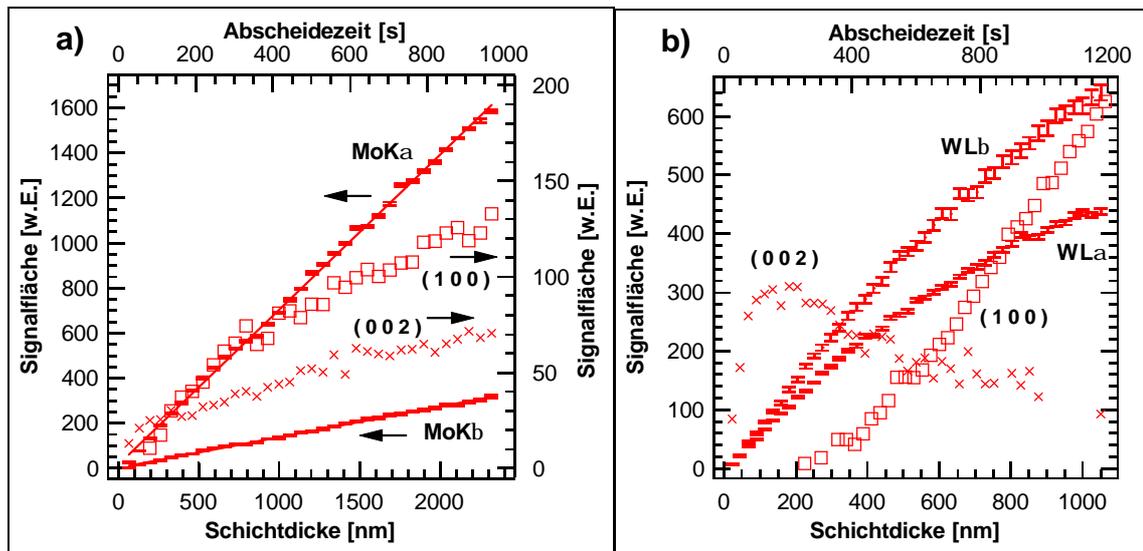


Abb. 8.7: Intensität der wichtigsten Beugungs- und Fluoreszenzsignale der stark (100)-texturierten  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten aus Abb. 8.5 (a) und Abb. 8.6 (b). Fehlerbalken sind eingezeichnet. Die Fläche unter dem (002)-Signal (Symbol x) der  $\text{WS}_x$ -Abscheidung wird ab einer Abscheidezeit von etwa 220 s wieder kleiner, da die Dicke der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht nicht mehr zunimmt und die darüber wachsende  $c_{\parallel}$ -orientierte Teilschicht deren Beugungssignal teilweise absorbiert.

### 8.1.3 IN SITU-EDXRD WÄHREND DES TEXTURUMSCHLAGS

Die folgenden beiden EDXRD-Spektrenserien in Abb. 8.8 und Abb. 8.9 von je einer  $\text{MoS}_x$ - und einer  $\text{WS}_x$ -Schicht sollen als Beispiele für Abscheidungen dienen, während der einerseits ein deutlicher Umschlag der Textur während des Schichtwachstums auftritt und andererseits durch die Wahl einer mittleren Abscheiderate sich die (100)-Textur gegen Ende der Abscheidung durch eine bessere Kristallinität gegenüber der bei höheren Abscheideraten auszeichnet (vgl. Abb. 8.5-Abb. 8.7).

Beide Beispiele zeigen, wie die anfängliche (001)-Textur nach 650 s ( $\text{MoS}_x$ ) bzw. 400 s ( $\text{WS}_x$ ) so in Richtung (100) umschlägt, daß die (100)-Beugungssignale größere Intensitäten aufweisen als die (002)-Signale. Dieser Befund aus der Betrachtung der EDXRD-Spektrenserie muß dahingehend noch verschärft werden, als kristallographisch der eigentliche Texturumschlag bereits zu einem früheren Zeitpunkt stattfindet. Aufgrund der Normierung des Texturparameters  $c_{\text{tex}}$  nach den relativen Reflex-

intensitäten der  $MS_2$ -Referenzpulver tritt nach Gleichung (5.4) der Texturumschlag exakt bei  $c_{\text{tex}} = 1$  ein. Für diesen Wert entspricht die Verteilung der Orientierung der Kristallite in der Schicht der in einem Pulver, es liegt im engen Sinn der Definition keine Textur vor. Selbstverständlich ist mit diesem Texturparameter nicht berücksichtigt, daß bei  $c_{\text{tex}} = 1$  übereinanderliegende Teilschichten mit unterschiedlichen Texturen vorliegen können, deren Beugungsverhalten nur in der Summe dem Verhältnis der Beugungssignalfächen eines Pulvers entsprechen.

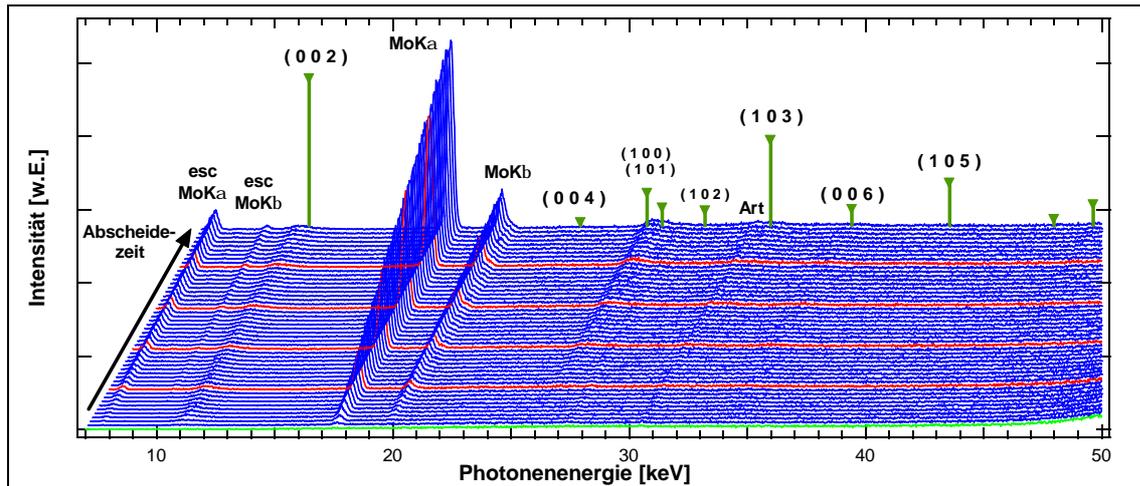


Abb. 8.8: EDXRD-Spektrenserie einer  $MoS_x$ -Schichtabscheidung während der ein Texturumschlag zu beobachten ist. Abscheidebedingungen:  $t_{\text{ges}} = 19$  min;  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ,  $p = 0,03$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = -8$  V (schwebend).

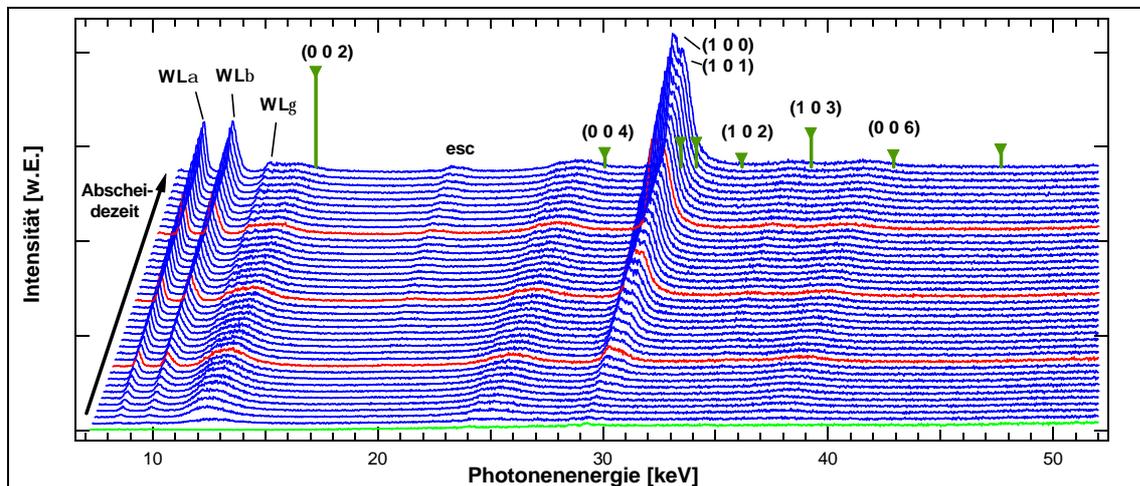


Abb. 8.9: EDXRD-Spektrenserie einer  $WS_x$ -Schichtabscheidung während der ein Texturumschlag zu beobachten ist. Abscheidebedingungen:  $t_{\text{ges}} = -19$  min;  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ,  $p = 0,025$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = -19$  V (schwebend).

Aus Abb. 8.10 ist ersichtlich, daß das Abfallen von  $c_{\text{tex}}$  unter den Wert 1 sowohl für die  $MoS_x$ - als auch für die  $WS_x$ -Abscheidung ziemlich genau dann eintritt, wenn sich der Anstieg der (002)-Signalfäche stark verringert bzw. im Fall der  $WS_x$ -Abscheidung der

Maximalwert erreicht wird. Dieses Verhalten ist plausibel, da in einem Pulver die Intensität des (100)-Reflexes nur 22% ( $\text{MoS}_2$ ) bzw. 25% ( $\text{WS}_2$ ) des entsprechenden (002)-Reflexes aufweist und deshalb nach Beginn des  $c_{\parallel}$ -orientierten und dem gleichzeitigen Ende des  $c_{\perp}$ -orientierten Wachstums das Intensitätsverhältnis eines Pulvers schnell eingestellt ist. Auch für die mittlere Abscheiderate (bei 0,025 mbar Gesamtdruck) ist beim Abscheiden von  $\text{WS}_x$  bereits die Selbstabsorption bei der (002) Signalintensität bemerkbar.

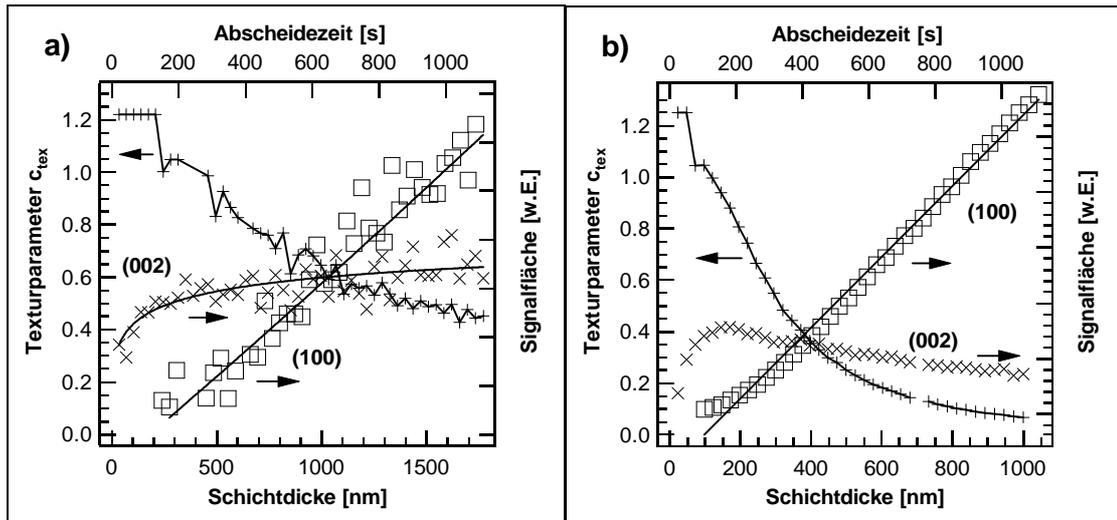


Abb. 8.10: Texturparameter  $c_{\text{tex}}$  und Signalflächen der (002)- und (100)-Reflexe der  $\text{MS}_x$ -Abscheidungen in Abb. 8.8 (a) und Abb. 8.9 (b). Etwa bei der Abscheidezeit, bei der die (002)-Intensität ihren jeweiligen Sättigungswert erreicht, fällt der Texturparameter (+) unter den Wert 1, der dem Intensitätsverhältnis eines 2H- $\text{MS}_2$ -Pulvers entspricht. Zu späteren Zeiten ist die Fläche des (100)-Signals (□) größer als die des (002)-Signals (x).

#### 8.1.4 TEXTURUMSCHLAG VON GESPUTTERTEN SCHICHTEN

Das Auftreten eines Texturumschlags, das in den drei vorangegangenen Abschnitten anhand der Entwicklung der verschiedenen Beugungs und Fluoreszenzsignalintensitäten der in situ-EDXRD-Spektren ausführlich erläutert wurde, ist ein bekanntes Phänomen beim Abscheiden dünner Schichten<sup>[147-150]</sup>. In diesem Abschnitt soll die Entwicklung der Textur, d.h. das Verhältnis von (002)- und (100)-Reflexintensität, der sechs schon behandelten Experimente kurz zusammengefaßt und mit der Beobachtung des Texturumschlags an anderen gesputterten Schichtmaterialien verglichen werden, die ebenfalls mit in situ-XRD erfolgte<sup>[147,148,150]</sup>. In Abb. 8.11 sind dazu die Verläufe der (002)- und (100)-Beugungsintensitäten zusammengestellt. Links die Diagramme für die  $\text{MoS}_x$ -Schichten von oben nach unten mit geringer werdendem Sputterdruck, rechts die entsprechenden  $\text{WS}_x$ -Abscheidungen. Während bei hohem Sputterdruck, d.h. geringer Abscheiderate, die (002)-Reflexe deutlich in ihrer Intensität dominieren, schlägt das

Wachstum bei geringerem Sputterdruck nach der anfänglichen (001)-Textur im Verlauf der Beschichtung zur (100)-Textur um (vgl. Abb. 4.4).

Der Texturumschlag drückt sich am anschaulichsten darin aus, daß die (002)- und (100)-Reflexintensitäten über Kreuz verlaufen. In der Abscheidung aus Abb. 8.11d erfolgt er bereits nach etwa 150 s, bei den Abscheidungen b, e und f nach 400 - 600 s. Zu den Verläufen (002)-Intensität in e und f wurden zusätzlich simulierte Signalintensitäten (gestrichelte Linie nach dem JMA-Modell, s. Kapitel 4.9) eingezeichnet, die dem (002)-Intensitätsverlauf entsprechen, wenn keine Selbstabsorption auftreten würde.

Beim Magnetronspütern von  $\text{LaNiO}_3$  und TiN konnte mittels in situ-XRD ebenfalls ein Texturumschlag beobachtet werden<sup>[150]</sup>. Für  $\text{LaNiO}_3$  wird beim Schichtwachstum anfangs eine zufällige Orientierung von Kristalliten angenommen, da (100)-, (110)- und (111)-Reflexe beobachtet wurden. Anschließend steigt erst der Anteil von (110)-Kristalliten stark an, bis schließlich die Entwicklung einer (100)-Textur erfolgt. Die Autoren erklären diesen Texturumschlag mit wachsender Schichtdicke durch die unterschiedlichen Beiträge, die bei der Energieminimierung eine Rolle spielen. Anfangs wachsen die Kristallite mit geringstem Oberflächenenergiebeitrag [in diesem Fall die (110)-Orientierung] wogegen später die Mikrospannungen in der Schicht stark zunehmen, so daß sich die (100)-Textur mit geringeren Mikrospannungen durchsetzt. Während des Wachstums von reaktiv gesputterten TiN-Schichten ist die erste Phase durch eine bevorzugte (001)-Orientierung der Kristallisationskeime gekennzeichnet, die sich durch eine geringere Oberflächenenergie auszeichnet<sup>[147]</sup>. Der Zeitpunkt des Texturumschlags von (001)-orientiertem Kristallitwachstum zur (111)-Textur ist bei TiN von den Abscheidungsparameter abhängig. Steigende Sputterleistungen bewirken eine Veränderung der Vorzugsorientierung bei geringeren Schichtdicken<sup>[147]</sup>, der gleiche Effekt erfolgt bei Verringerung der Substrattemperatur<sup>[148]</sup>. Schell et al.<sup>[148]</sup> beobachten wie bei reaktiv gesputterten  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten dieser Arbeit eine Sättigung der (002)-Reflexintensität bei zunehmender TiN-Schichtdicke. Sie schlagen als Erklärung vor, daß mit steigender Substrattemperatur der Einfluß der Spannungsenergie aus Mikrospannungen abnimmt und die (002)-Orientierung aufgrund ihrer geringeren Oberflächenenergie zunehmend die Textur bestimmt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt in TiN-Schichten die Defektdichte ab<sup>[223]</sup>, was der Grund für eine abnehmende Spannungsenergie ist.

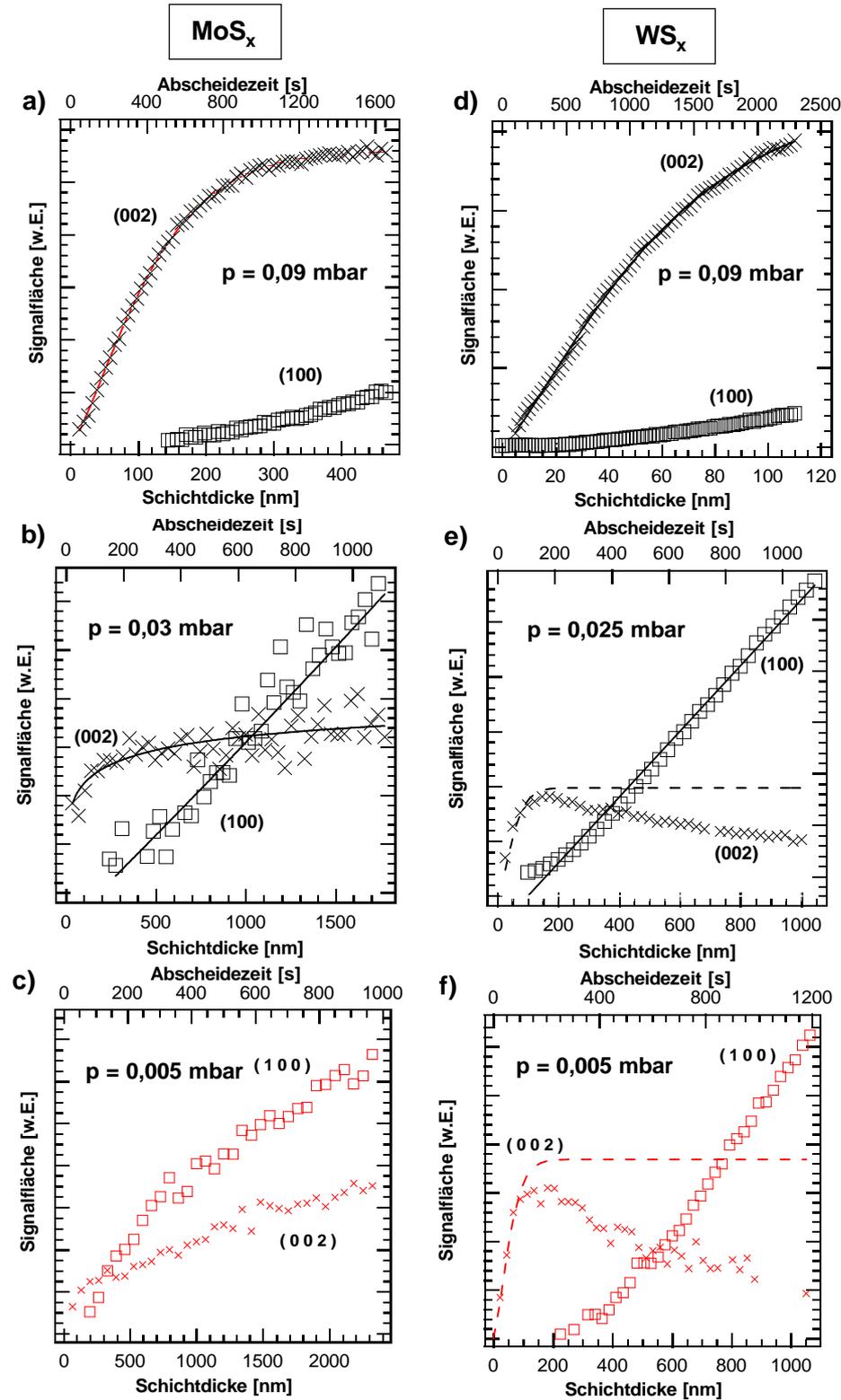


Abb. 8.11: Gegenüberstellung der (002)- und (100)-Signalintensitätsverläufe für die jeweils drei zuvor abgehandelten  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Abscheidungen. Während sich bei hohem Sputterdruck die (001)-Textur entwickelt, schlägt die Textur bei geringeren Sputterdrücken von anfangs (001) nach (100) um. Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = \text{schwebend}$ .

Auch die Erhöhung des Sputterdrucks reduziert die Defektdichte<sup>[148]</sup>, weil die Energie der gesputterten Atome durch ihre Thermalisierung abnimmt. TEM-Aufnahmen der MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten (Kapitel 8.3) zeigen eine Vielzahl von Defekten, wie Stufenversetzungen, gebogene Kristallite oder wellenförmige Netzebenenverläufe, so daß auch für diese Schichtgittermaterialien die Erklärung des Texturumschlags anhand der Defektdichte möglich ist. Die Begründung des Abbaus von Schichtspannungen durch den Texturumschlag, d.h. die gegenteilige Ursache wie für LaNiO<sub>3</sub> und TiN, wurde für die Änderung der Vorzugsorientierung der Kristallite in CeO<sub>2</sub> aufgestellt<sup>[149]</sup>, scheint aber hier nicht anwendbar, da der Verlauf der c-Gitterdehnung bei großen Schichtdicken keine großen Änderungen mehr aufweist.

### **8.1.5 c-GITTERPARAMETER UND KORNGRÖÖE VON (001)-TEXTURIERTEN SCHICHTEN**

Bei der Auswertung der EDXRD-Spektren der vorangegangenen Abschnitte ist zu berücksichtigen, daß die Schichtdicken nur am Ende einer Abscheidung mit einem Profilometer bestimmt werden konnten. Aus der Berechnung der Dichte und aus den morphologischen Befunden unterschiedlich dicker Schichten in den Abschnitten 8.2.6 und 8.2.8 ist zu sehen, daß dünne Schichten ( $\approx 100$  nm) eine wesentlich höhere Dichte aufweisen als dickere Schichten. Die Schichtdickenangaben für die in situ-Ergebnisse sind deshalb nur Näherungswerte, da sie auf der Annahme eines konstanten Dickenwachstums der Schichten beruhen, das nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Abb. 8.12 zeigt, wie der Gitterparameter  $c$  im Verlaufe einer langsamen Abscheidung sowohl für MoS<sub>x</sub> als auch für WS<sub>x</sub> variiert. Die  $c$ -Gitterdehnung  $\epsilon$  ist zu Beginn der Abscheidung negativ, d.h. die Einheitszelle ist in  $c$ -Richtung kleiner als für ein Vergleichspulver. Bis zu einer Schichtdicke von etwa 40 nm steigt  $\epsilon$  dann auf positive Werte und erreicht bei dieser Dicke ein Maximum von 1,1% für MoS<sub>x</sub> bzw. 2,8% im Falle von WS<sub>x</sub>. Bemerkenswert ist, daß dieser Maximalwert unabhängig vom Material bei nahezu der gleichen absoluten Schichtdicke auftritt. Anschließend relaxiert  $\epsilon$  auf 0,8% bzw. 2,7% und verändert sich im weiteren Verlauf nicht mehr. Dieser Verlauf entspricht dem von intrinsischen Schichtspannungen beim Wachstum dünner Schichten<sup>[224,225]</sup>. Nach einem starken Anstieg der Schichtspannung in der Phase des Inselwachstums wird ein Schichtspannungmaximum erreicht, das von Koch<sup>[224]</sup> als die Dicke identifiziert wurde, bei der die isolierten Inseln zusammenstoßen. Danach setzen Rekristallisationsprozesse ein, die zu einer Relaxation von Schichtspannungen führen. Derartige Verläufe der Schichtspannungen als Funktion der Schichtdichte wurden für stark gebundene Metalle, Oxide und Halbleiter beobachtet.

Da die Schichtgittermaterialien durch schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden sind (in  $c$ -Achsenrichtung), galt es zu prüfen, ob die beobachteten Gitterdehnungen in  $c$ -Richtung auch durch Schichtspannungen erklärbar sind. In Abschnitt 8.2.2 sind die zu diesem Zweck durchgeführten Durchbiegungsmessungen erläutert. Die dabei erhaltenen geringen mechanischen Schichtspannungen können die starken  $c$ -Gitterdehnungen allerdings nicht erklären.

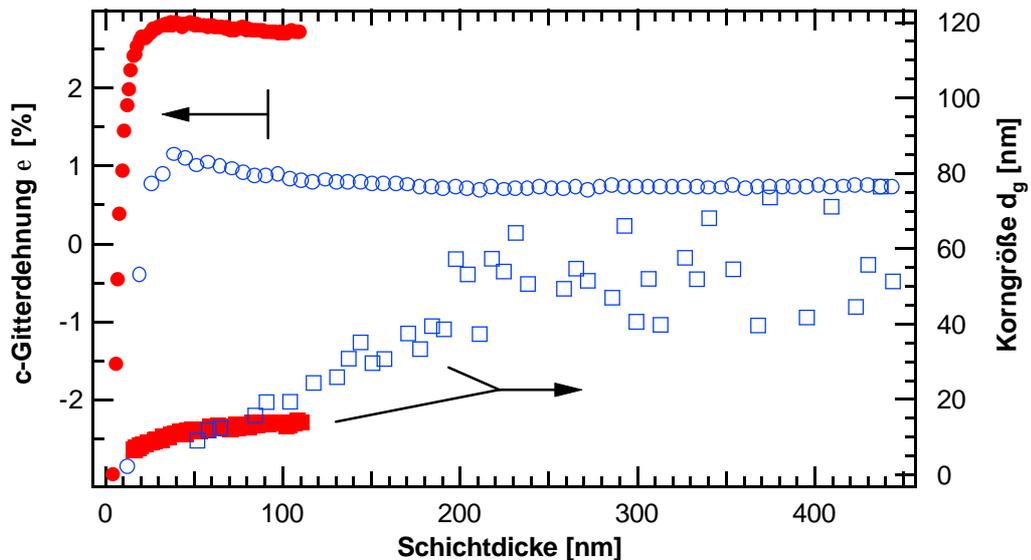


Abb. 8.12: Korngröße in  $c$ -Richtung ( $\square, \blacksquare$ ) und  $c$ -Gitterdehnung ( $\circ, \bullet$ ) und von je einer stark (001)-texturierten  $\text{MoS}_x$ - (leere Symbole) und  $\text{WS}_x$ -Schicht (ausgefüllte Symbole) in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H2S}/(F_{H2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,09 \text{ mbar}$ ;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} = \text{schwebend}$ .

Buck<sup>[79]</sup> berichtet, daß RF-gesputterte  $\text{MoS}_2$ -Schichten während des Wachstums mit zunehmender Schichtdicke weder morphologische noch strukturelle Veränderungen zeigen. Diese Aussage kann von uns in beiden Punkten nicht bestätigt werden. Die beobachteten Morphologieänderungen werden in Abschnitt 8.2.8 beschrieben, die Texturparameter zeigen mit zunehmender Schichtdicke darüber hinaus deutlich kleinere Werte, was mit einer Morphologieänderung verbunden ist.

Abb. 8.12 gibt außerdem die Entwicklung Korngrößen  $d_g$ , die nach Gleichung (7.5) berechnet wurde. Bei der  $\text{MoS}_x$ -Schicht steigt die Korngröße auf etwa 50 - 60 nm an und nimmt anschließend nicht weiter zu. Die  $\text{WS}_x$ -Kristallite werden mit maximal 14 nm nur ein Drittel so groß. Dieses Ergebnis ist bei Betrachtung der wesentlich breiteren  $\text{WS}_x$ -Reflexe verständlich. Aus den Halbwertsbreiten der (0 0 21)-Reflexen kann neben den Korngrößen auch die Mikrospannung  $e = \Delta c/c$  (Gleichung (7.6)) in den Körnern berechnet werden. Unabhängig von der Schichtdicke betrug sie bei der  $\text{MoS}_x$ -Schicht 0,8% und bei der  $\text{WS}_x$ -Schicht 1,9%. Die Entstehung von Mikrospannungen in den Kristalliten der van-der-Waals-Materialien ist wegen der schwachen van-der-

Waals-Bindungen allerdings nicht gesichert. Die berechnete Größe  $\Delta c/c$  wird auch als Schwankungsbreite des  $c$ -Gitterparameters bezeichnet<sup>[226]</sup>. Die TEM-Aufnahmen in Kapitel 0 zeigen, daß tatsächlich wellenförmige Verläufe der Gitternetzebenen zu beobachten sind und daher diese allgemeinere Interpretation von  $\Delta c/c$  als Varianz des Gitterparameters zulässig ist.

### 8.1.6 STRUKTURELLE SCHICHTEIGENSCHAFTEN BEI VARIATION DES SPUTTERDRUCKS

Beim Abscheiden dünner Schichten mittels reaktiven Magnetronsputterns kann durch Änderung des Sputterdrucks die Abscheiderate variiert werden. Die Abscheiderate kann wesentliche Schichteigenschaften beeinflussen, was leicht verständlich ist, weil die Rate die Zeit bestimmt, die die gesputterten Atome (hier Mo- bzw. W-Atome) auf dem Substrat haben, um mit der reaktiven Gasatmosphäre zu reagieren. Außerdem bestimmt der Abscheidedruck die Energie der gesputterten Atome, die beim polykristallinen Schichtwachstum z.B. die Defektdichte beeinflussen kann.

Die Intensität der Beugungssignale ist ein Maß für das Beugungsvolumen der Kristallite, die durch ihre Orientierung der Bragg'schen Beugungsbedingung entsprechen. Abb. 8.13 gibt die integralen Intensitäten der (002)-Beugungssignale im Verlauf von MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Abscheidungen bei unterschiedlichem Sputterdruck wieder. Die Intensitätsverläufe bei unterschiedlichem Sputterdruck sind durch die Normierung der Strahlungsdosis pro EDXRD-Spektrum und die Normierung der Abscheidezeit auf die Intensität der MoK<sub>α</sub>- bzw. WL<sub>α</sub>-Fluoreszenzlinie vergleichbar. Die normierte Abscheidezeit (Schichtdicke) entspricht den Atomflächendichten der Mo- bzw. W-Atome. Die Verläufe der (002)-Reflexintensitäten verhalten sich bei unterschiedlichen Sputterdrücken sehr ähnlich. Bei MoS<sub>x</sub>-Schichten wird nach einer bestimmten Abscheidezeit eine Sättigung der Signalintensität beobachtet. Prinzipiell gilt das auch für die WS<sub>x</sub>-Abscheidung. Bei ihnen kommt jedoch hinzu, daß große Schichtdicke dazu führen, daß die Selbstabsorption beobachtet werden kann. Sie führt dazu, daß die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wieder abnimmt. In diesem Fall gilt die Annahme der Proportionalität der integralen Reflexintensität mit dem Beugungsvolumen nicht mehr (vgl. die Kapitel 7.7 und 8.1.2). Trotzdem können für MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> die Intensitätsverläufe so interpretiert werden, daß nach einer bestimmten Schichtdicke die Bildung von  $c_{\perp}$ -orientierten Kristalliten aufhört bzw. deren Beugungsvolumen nicht weiter zunimmt. Die Dicke dieser  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht steigt mit zunehmendem Sputterdruck (abnehmender Abscheiderate und abnehmender mittleren Energie der gesputterten Atome).

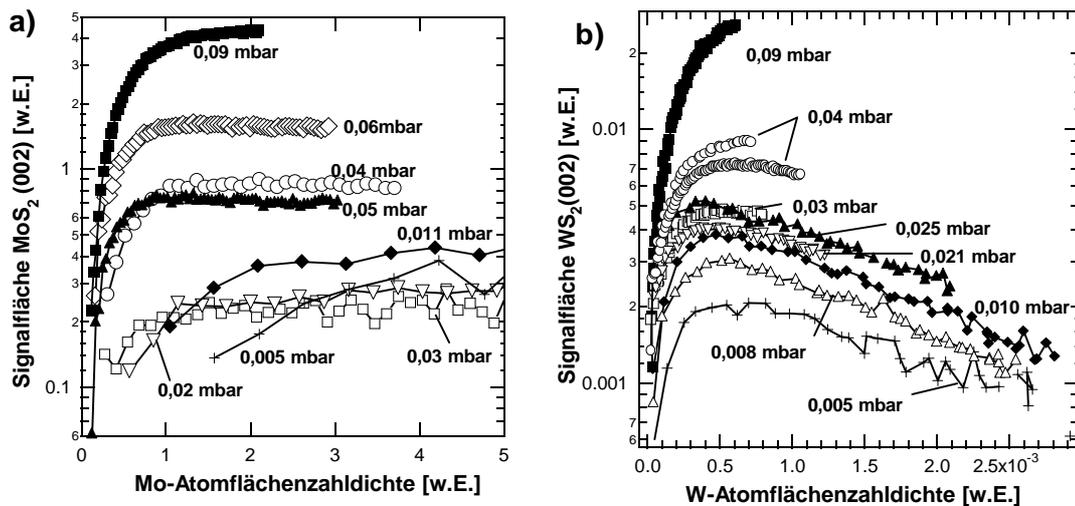


Abb. 8.13: Entwicklung der integralen Intensität der (002)-Beugungsreflexe während  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Abscheidungen bei unterschiedlichen Sputterdrücken in halblogarithmischer Darstellung. Die normierten Atomflächendichten, die aus den Intensitäten der  $\text{MoK}_\alpha$ - bzw. der  $\text{WLa}$ -Fluoreszenzlinien ermittelt wurden, dienen als Zeit- bzw. Schichtdickenvariable. Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = \text{schwebend}$ .

In Abb. 8.14 wird dies verdeutlicht, indem die (002)-Intensitäten zu einem bestimmten Zeitpunkt herausgegriffen und über dem Sputterdruck aufgetragen wurden. Um alle Experimente vergleichen zu können, wurde der Zeitpunkt (Atomflächendichte) ausgewählt, bei dem für alle Abscheidungen Meßwerte vorhanden waren. Das war jeweils zum Zeitpunkt des letzten Meßpunkts des Experiments bei einem Sputterdruck von 0,09 mbar und liegt bei den  $\text{WS}_x$ -Abscheidungen nahe dem Zeitpunkt, bei dem bei allen Experimenten die maximale Intensität verzeichnet wurde, bevor die Selbstabsorption beobachtet wurde. Zusätzlich wurden die Intensitäten auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Der Anstieg der (002)-Reflexintensität verläuft mit zunehmendem Sputterdruck für die beiden Materialien nahezu parallel, die (002)-Signalflächen der  $\text{WS}_x$ -Schichten sind bei niedrigeren Drücken geringfügig größer als die (002)-Signalflächen der  $\text{MoS}_x$ -Schichten bei entsprechendem Sputterdruck.

Der parallele Verlauf der Sättigungsflächen für gesputterte  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten in Abhängigkeit vom Sputterdruck ist ein Beleg dafür, daß der Wachstumsmechanismus, der den Texturumschlag, d.h. das Stagnieren des Beugungsvolumens (002)-orientierter Kristallite bewirkt, in den beiden Schichtgittermaterialien identisch sein muß. Mit zunehmendem Sputterdruck sinkt die Energie der gesputterten Atome, die auf die Schicht treffen, so daß beim Schichtwachstum weniger Defekte gebildet werden. Diese Abnahme der Defektdichte verschiebt den Zeitpunkt des Texturumschlages, bei dem die (002)-Reflexintensität von der Intensität des (100)-Reflexes übertroffen wird, zu größeren Schichtdicken (Atomflächendichten).

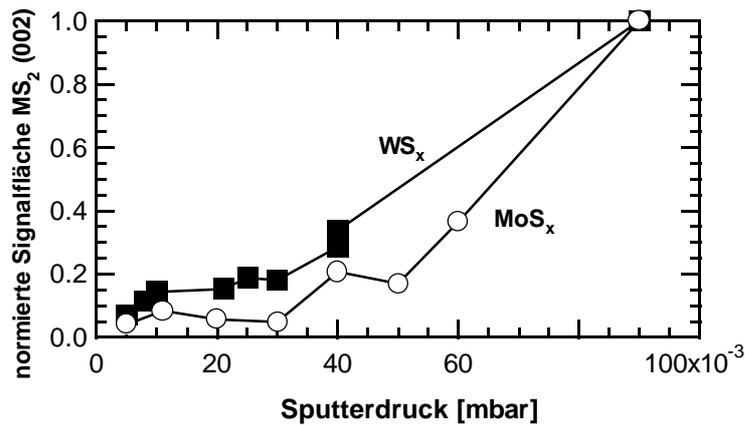


Abb. 8.14: Normierte Intensität der (002)-Beugungsreflexe von  $MoS_x$ - (o) und  $WS_x$ -Schichten (■) in Abhängigkeit vom Sputterdruck. Die Darstellung gibt die (002)-Intensitäten zu dem Zeitpunkt (Atomflächendichte) wieder, bei dem noch für alle Experimente Daten gesammelt wurden (jeweils das Ende der Abscheidung bei  $p = 0,09$  mbar). Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $T_{Sub} = 450^\circ C$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend.

Bei der Untersuchung des Wachstums von polykristallinen Schichten mittels Röntgenbeugung ermöglicht der Effekt der Verbreiterung der Beugungssignale durch kleine Kristallite die Bestimmung der Korngröße. Bei den untersuchten Schichtgittermaterialien kann aufgrund der symmetrischen Beugungsgeometrie die Korngröße in Richtung der c-Achse berechnet werden. Bei Berücksichtigung von mehreren (0 0 2l)-Reflexen ist es auch möglich, die Mikrospannungen in den Körnern zu bestimmen.

Für die Berechnung der Korngröße für die  $MoS_x$ - und  $WS_x$ -Schichten konnten meist drei Beugungssignale, und zwar die (002)-, (004) und die (006)-Reflexe genutzt werden. Bei einigen stark (001)-texturierten  $MoS_x$ -Abscheidungen (vgl. z.B. Abb. 8.1) war zusätzlich aber auch die Verwendung des (008)-Reflexes möglich. Bei den meisten anderen Abscheidungen blieb dieser Reflex jedoch im Untergrund der EDXRD-Spektren und konnte nicht aufgelöst werden. Das Ergebnis der Korngrößenberechnung aus den in-situ-EDXRD-Experimenten bei unterschiedlichem Sputterdruck ist in Abb. 8.15 für die  $MoS_x$ -Abscheidungen (a) und die  $WS_x$ -Abscheidungen (b) dargestellt. Als Schichtdickenvariable dient wiederum die normierte Atomflächendichte.

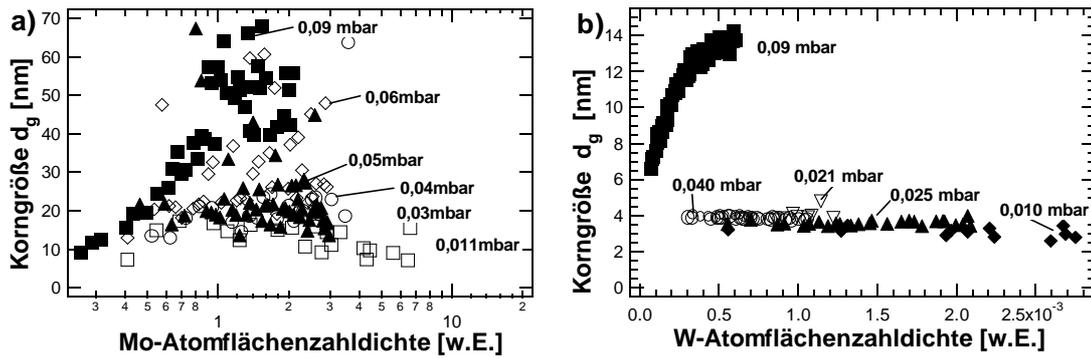


Abb. 8.15: Korngröße in Abhängigkeit von der Schichtdicke von MoS<sub>x</sub>- (a, in halblogarithmischer Darstellung) und WS<sub>x</sub>-Schichten (b), die bei unterschiedlichen Sputterdrücken abgeschieden wurden. Die Korngrößen sind über der Schichtdicke in Form der normierten Atomflächenzahldichte aufgetragen. Die Kristallite in WS<sub>x</sub>-Schichten sind um mehr als den Faktor drei kleiner als in entsprechend abgeschiedenen MoS<sub>x</sub>-Schichten. Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H2S}/(F_{H2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} = \text{schwebend}$ .

Hohe Sputterdrücke (0,09 bzw. 0,06 mbar), d.h. kleine Abscheideraten, führen zur Bildung von 40 - 70 nm großen Kristalliten. Mit abnehmendem Sputterdruck, d.h. hohem Abscheideraten, nehmen auch die durchschnittlichen Korngrößen ab. Bei einem Sputterdruck von 0,011 mbar betragen die Korngrößen nur noch etwa 10 nm. Die Korngröße von WS<sub>x</sub>-Schichten unterscheidet sich deutlich von den MoS<sub>x</sub>-Korngrößen. Bereits in den EDXRD-Spektren ist erkennbar, daß die Beugungsreflexe merklich breiter sind, was durch kleinere Kristallite bewirkt wird. Die relative Streuung der Korngrößen ist sichtbar kleiner als bei den MoS<sub>x</sub>-Experimenten, wie Abb. 8.15 b zeigt. Das liegt an der höheren relativen Intensität des WS<sub>2</sub>-(004)-Reflexes im Vergleich zum MoS<sub>2</sub>-(004)-Reflex, so daß dessen Halbwertsbreite genauer bestimmt werden kann. Beim Auftragen der korrigierten Halbwertsbreiten der (0 0 2l)-Reflexe mit  $l=1,2,3$  über der jeweiligen energetischen Lage nach Gleichung (7.4) ergeben sich daraus Anpaßgeraden mit geringerer Streuung des Achsenabschnittes. Aus dem Achsenabschnitt der Anpaßgeraden wurden nach Gleichung (7.5) die Korngrößen berechnet. Eine Abhängigkeit der Korngrößen vom Sputterdruck ist nur insofern zu beobachten, daß bei der WS<sub>x</sub>-Abscheidung mit höchstem Druck (0,09 mbar) die Größe der Kristallite in Richtung der c-Achse ( $\leq 14$  nm) um den Faktor 3,5 - 4,5 größer ist als bei allen anderen Sputterdrücken (3 - 4 nm).

### 8.1.7 STRUKTURELLE SCHICHTEIGENSCHAFTEN BEI VARIATION DES H<sub>2</sub>S-PARTIALDRUCKS

Der Anteil des reaktiven Gases H<sub>2</sub>S im Sputtergasgemisch hat einen wesentlichen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der MS<sub>x</sub>-Schichten (M = Mo, W). Höhere H<sub>2</sub>S-Partialdrücke ergeben einen höheren Schwefelanteil x in den Übergangsmetallsulfiden. Wird ausreichend H<sub>2</sub>S angeboten, können bei Substrattemperaturen von 200°C stöchiometrische MS<sub>2</sub>-Schichten erhalten werden (vgl. Kapitel Abschnitt 8.2.1).

In situ EDXRD-Messungen wurden während MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Abscheidungen durchgeführt, bei denen unterschiedliche H<sub>2</sub>S-Anteile im H<sub>2</sub>S-Ar-Sputtergasgemisch vorlagen. Der Gesamtsputterdruck ist dabei auf 0,04 mbar konstant gehalten worden. Aus der energetischen Lage der (002)-Reflexe wurde die Dehnung des Gitterparameters gegenüber dem Pulverstandard ermittelt (Gleichung (5.5)) und in Abb. 8.16 für die Experimente mit unterschiedlichem H<sub>2</sub>S-Partialdruck gegenüber der Schichtdicke (normierte Atomflächendichte) aufgetragen. Der H<sub>2</sub>S-Partialdruck wird als Verhältnis der Gasflüsse  $F_{\text{H}_2\text{S}} / (F_{\text{H}_2\text{S}} + F_{\text{Ar}})$  angegeben. Aus den Verläufen der c-Gitterdehnung ist erkennbar, daß das in Abschnitt 8.1.5 beschriebene Verhalten des Anstiegs auf eine Maximum mit anschließender Relaxation auf einen Sättigungswert nicht nur bei hohen Sputterdrücken (dort 0,09 mbar) auftritt, sondern ein allgemeines Merkmal während des reaktiven Sputterns von MS<sub>x</sub>-Schichten ist. Weiterhin ist die Tendenz zu beobachten, daß hohe H<sub>2</sub>S-Anteile zu geringeren Gitterdehnungen führen (vgl. Abschnitt 8.2.5.3).

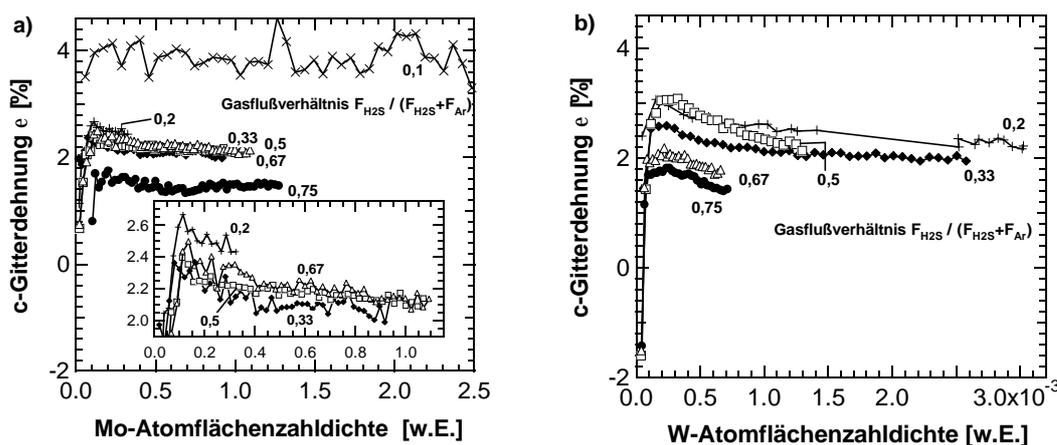


Abb. 8.16: c-Gitterdehnung als Funktion der normierten Schichtdicke in Form der normierten Atomflächendichte, die aus der Intensität der MoK<sub>a</sub>- bzw. WL<sub>a</sub>-Linie bestimmt wurde, für unterschiedliche Gasflußverhältnisse beim reaktiven Sputtern von MoS<sub>x</sub> (a) und WS<sub>x</sub> (b). Abscheidungsbedingungen: 50 W (a: HF; b: DC);  $p = 0,04$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} =$  schwebend.

### 8.1.8 STRUKTURELLE SCHICHTEIGENSCHAFTEN BEI VARIATION DER SUBSTRATTEMPERATUR

Die Substrattemperatur ist bei vielen Schichtabscheidemethoden der wichtigste Parameter, um eine ausreichende Kristallinität zu erhalten. Die Variation der Substrattemperatur war deshalb ein Aspekt der in-situ-EDXRD-Untersuchung beim reaktiven Sputtern von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten. Die integrale Intensität der Beugungssignale ist ein Maß für das Beugungsvolumen der Kristallite, die durch ihre Orientierung der Bragg'schen Beugungsbedingung entsprechen. In Abb. 8.17 sind deshalb die Verläufe der integrierten (002)-Reflexintensitäten während des Sputterns dargestellt. Die Intensitätsverläufe bei unterschiedlichen Substrattemperaturen sind durch die Normierung der Strahlungsdosis pro EDXRD-Spektrum und die Normierung der Abscheidezeit (Schichtdicke) auf die Intensität der  $\text{MoK}_\alpha$ - bzw.  $\text{WL}_\alpha$ -Fluoreszenzlinie vergleichbar. Es ist zu sehen, daß die (002)-Reflexe in allen Abscheidungen ein Sättigungsverhalten zeigen und das Niveau der Sättigung von der Substrattemperatur abhängt. Bei den  $\text{WS}_x$ -Abscheidungen bei  $530^\circ\text{C}$  und  $620^\circ\text{C}$  ist die Sättigung zwar bei Beendigung der Experiment noch nicht vollständig erreicht, die Kurven verlaufen aber gegen Ende merklich flacher, so daß bei längerer Abscheidung ebenfalls eine vollständige Sättigung zu erwarten ist.

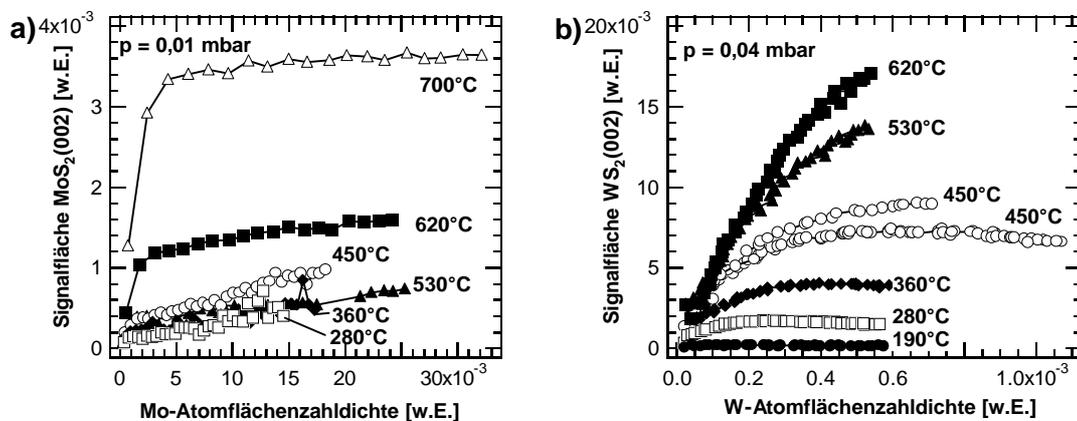


Abb. 8.17: Abhängigkeit der Intensität des (002)-Reflexes von  $\text{MoS}_x$ - (a) und  $\text{WS}_x$ -Schichten (b) von der Atomflächendichte für verschiedene Substrattemperaturen. Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H2S}/(F_{H2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $U_{Sub}$  = schwebend; a)  $p = 0,01$  mbar; b)  $p = 0,04$  mbar.

Die auf den Maximalwert normierten (002)-Reflexintensitäten sind in Abb. 8.18 über der Substrattemperatur aufgetragen. Dazu wurden die Intensitäten zu einem Zeitpunkt ausgewählt, für den bei allen Experimenten noch Meßwerte vorlagen. Bei beiden Materialien kann ein steiler Anstieg der Signalintensität bei Erhöhung der Temperatur beobachtet werden. Für  $\text{MoS}_x$  ergibt sich der Anstieg bei Temperaturen zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$ . Bei  $530^\circ\text{C}$  wurde allerdings eine (002)-Reflexintensität registriert, die diesem Trend nicht folgt. Das kann dadurch erklärt werden, daß die drei Experimente

bei niedrigen Temperaturen während einer anderen Synchrotronstrahlzeit durchgeführt wurden, als die drei Experimente bei höheren Temperaturen. Aus diesem Grund sind diese sechs Experimente nur bedingt vergleichbar. Veränderungen wie z.B. die Wahl eines anderen Beugungswinkels, bzw. die Benutzung eines anderen Röntgendetektors wirken sich auf die absoluten Beugungsintensitäten aus. Bei den  $WS_x$ -Abscheidungen ist der steile Anstieg der (002)-Intensität bereits bei  $T_{\text{Sub}} \geq 300^\circ\text{C}$  zu beobachten, was darauf zurückgeführt werden kann, daß die  $WS_x$ -Experimente bei höherem Druck, d.h. niedrigerer Abscheiderate durchgeführt wurden. Allgemein ist festzuhalten, daß das Beugungsvolumen der  $c_\perp$ -orientierten Kristallite mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Das bedeutet, daß die Dicke der Kohärent beugenden (001)-orientierten Kristallite stark mit der Temperatur zunimmt.

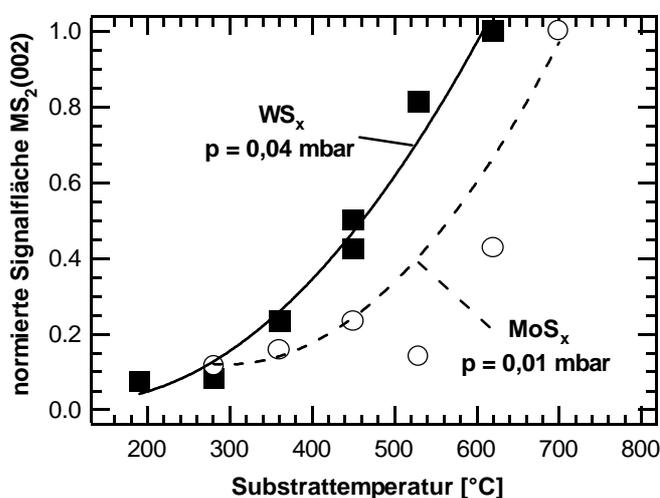


Abb. 8.18: Abhängigkeit der normierten Intensität des (002)-Reflexes von  $MoS_x$ - (o) und  $WS_x$ -Schichten (■) gegen Ende der Abscheidungen von der Substrattemperatur. Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $U_{Sub} = \text{schwebend}$ ;  $MoS_x$ :  $p = 0,01 \text{ mbar}$ ;  $WS_x$ :  $p = 0,04 \text{ mbar}$ .

### 8.1.9 STRUKTURELLE SCHICHTEIGENSCHAFTEN BEI VARIATION DER SUBSTRATVORSPANNUNG

Beim Magnetronsputtern kann der Beschuß des Substrates durch Ionen (hauptsächlich des Sputtergases) die Wachstumseigenschaften einer entstehenden Schicht erheblich beeinflussen. Die Lagerung des Substrates auf einem elektrisch isolierten Substrathalter ermöglicht es, durch Anlegen einer negativen Vorspannung einen zusätzlichen Energieeintrag durch beschleunigte Ionen auf dem Substrat zu erhalten<sup>[117]</sup>.

Den Einfluß der Substratvorspannung auf das Wachstum von gesputterten  $MoS_x$ - und  $WS_x$ -Schichten wurde durch EDXRD in situ verfolgt. Die Verläufe der integralen Intensitäten des (002)-Reflexes während Abscheidungen mit unterschiedlicher Substrat-

vorspannung sind in Abb. 8.19 wiedergegeben. Bei allen Experimenten ist das Sättigungsverhalten der (002)-Signalintensität zu beobachten. Während die (002)-Beugungssignale bei MoS<sub>x</sub>-Abscheidungen mit zunehmendem Betrag der Substratvorspannung an Intensität abnehmen, ist eine solche Abhängigkeit bei WS<sub>x</sub> nicht zu erkennen. Für gesputterte MoS<sub>x</sub>-Schichten hat eine hohe Substratvorspannung (hohe Beschleunigung der Ar-Ionen auf das Substrat) demnach einen negativen Einfluß auf das Wachstum c<sub>⊥</sub>-orientierter Kristallite. Je höher Ionen beschleunigt werden, die auf die wachsende Schicht treffen, desto weniger Kristallite mit parallel zum Substrat ausgerichteten van-der-Waals-Ebenen werden durch Röntgenbeugung detektiert. Die erhöhte Energie von Argonionen, die durch die negative Vorspannung auf eine Schicht treffen, kann durch die lokale Erhöhung der Temperatur am Ort des Einschlags z.B. beim epitaktischen Wachstum die notwendige Substrattemperaturen deutlich absenken, d.h. hohe Substratvorspannungen unterstützen das epitaktische Wachstum<sup>[117]</sup>. Für MoS<sub>x</sub>-Abscheidungen ist der Einfluß in Richtung epitaktischen Wachstums nicht zu beobachten, das c<sub>⊥</sub>-Wachstum der Kristallite wird im Gegenteil durch hohe Vorspannungen gestört. Dies kann mit der Erzeugung von Defekten durch die Argonionen erklärt werden. Hohe Ionenenergien erzeugen eine höhere Defektdichte in der c<sub>⊥</sub>-orientierten MoS<sub>x</sub>-Basisschicht, so daß deren Kristallwachstum verlangsamt wird und die (002)-Reflexintensität geringer ist als bei geringeren Substratvorspannungen, schwebendem oder geerdetem Substrat. Gribi et al.<sup>[227]</sup> konnten feststellen, daß der Ionenbeschuß (300 eV) auf MoS<sub>x</sub>-Schichten eine Dichteerhöhung um bis zu 100% bewirkte. Dieser Befund wurde leider nicht durch Röntgenbeugungsexperimente gestützt, die einen Vergleich mit unseren Daten erlaubt. Eine Erhöhung der Dichte kann allerdings plausibel mit einer "Planierung" etwaiger c<sub>∥</sub>-Kristallite erklärt werden, wie der Ionenbeschuß unserer Proben bei der ERD-Analyse, d.h. bei wesentlich höheren Ionenenergien anschaulich zeigt (Abb. 8.23).

In MoS<sub>x</sub>-Schichten, die bei hoher Substratvorspannung gesputtert wurden, konnten bei der Analyse der chemischen Zusammensetzung keine erhöhten Argongehalte festgestellt werden (vgl. Kapitel 8.2.1). Das bedeutet, daß das Argon bei den verwendeten Substrattemperaturen nicht eingebaut wird, wie z.B. beim Magnetronspütern von Siliziumschichten beobachtet wurde<sup>[116]</sup>, sondern nach dem Auftreffen auf die Schicht wieder desorbiert.

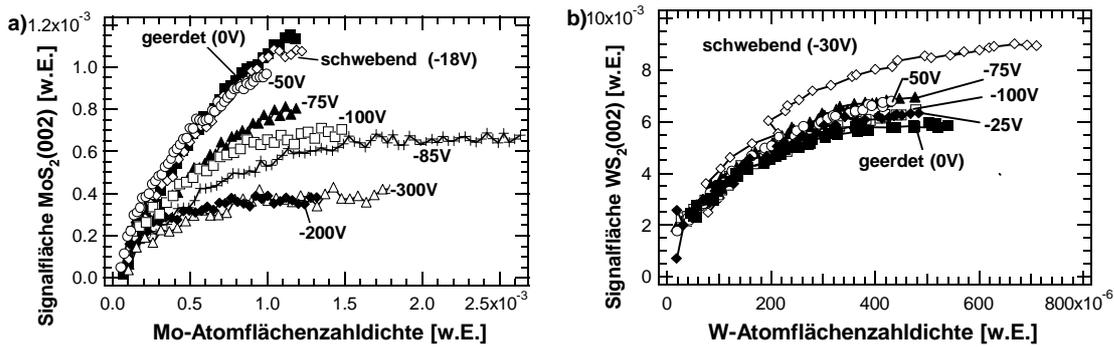


Abb. 8.19: Fläche des MoS<sub>2</sub>- (a) bzw. WS<sub>2</sub>-(002)-Beugungsreflexes (b) in Abhängigkeit von der Substratvorspannung und der Atomflächendichte, die aus der Fläche unter der Fluoreszenzlinie berechnet wurde und als Normierung der abgeschiedenen Atommenge des jeweiligen Metalls dient. Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ .

### 8.1.10 STRUKTURELLE SCHICHTEIGENSCHAFTEN BEI VARIATION DES SUBSTRATS

Die Wahl des Substrats kann die Wachstumseigenschaften von Schichten stark beeinflussen. Als Beispiel sei die Epitaxie erwähnt, bei der eine aufwachsenden Schicht die kristallographische Orientierung der einkristallinen Substratoberfläche übernimmt. An Schichtgitterschichten sind Konzepte wie die van-der-Waals-Epitaxie oder die van-der-Waals-Rheotaxie verwendet worden, um Materialien mit bevorzugter Kristallorientierung herzustellen<sup>[54,156]</sup>. Bei Temperaturen größer als 650°C sind Surfactants oder einkristalline Substrate eingesetzt worden, die ein c<sub>⊥</sub>-orientiertes Schichtwachstum bevorzugen können<sup>[49,75]</sup>.

Deshalb wurden auch in dieser Arbeit verschiedene Substrate beim reaktiven Magnetronspütern von MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> verwendet, und in situ-EDXRD-Messungen dieser Abscheidungen durchgeführt. Die Intensitätsverläufe des (002)-Reflexes von Schichtabscheidungen auf einkristallinem Silizium (100) und (111) sowie von Substraten mit Surfactants wurden mit den Verläufen von Abscheidungen auf oxidiertem Silizium [dem Standardsubstrat: Si(100)/ 100 nm amorphes SiO<sub>2</sub>] verglichen. Abb. 8.20 gibt diesen Vergleich wieder. Als Surfactants dienten 10 nm dicke Schichten aus Molybdän, Nickel oder NaCl. Sie wurden vor der MoS<sub>x</sub>-Beschichtung auf ein oxidiertes Standardsubstrat aufgedampft. Die Si-(100)- und Si-(111)-Substrate wurden vor dem Einschleusen in die Sputteranlage mit verdünnter HF geätzt, um die wenige Nanometer dicke, natürliche Oxidschicht zu entfernen. Sie befanden sich zwischen Ätzen und dem Einschleusen nur wenige Minuten an Laborluft. Bei den MoS<sub>x</sub>-Experimenten wurden keine signifikanten systematischen Wachstumsunterschiede anhand der (002)-Reflexintensität festgestellt. Bei WS<sub>x</sub>-Abscheidungen gibt es Hinweise, daß die (002)-Reflexe der WS<sub>x</sub>-Schichten auf einkristallinen

Siliziumsubstraten [sowohl (100)- als auch (111)-Si] geringere Intensitäten aufweisen als auf oxidiertem Si. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß das amorphe  $\text{SiO}_2$  eine geeignetere Oberfläche für die parallele Anordnung der van-der-Waals-Ebenen zur Substratoberfläche bietet als das einkristalline Silizium. Um über diesen Effekt hinreichende Sicherheit zu erhalten, bedarf es allerdings weiterer Untersuchungen.

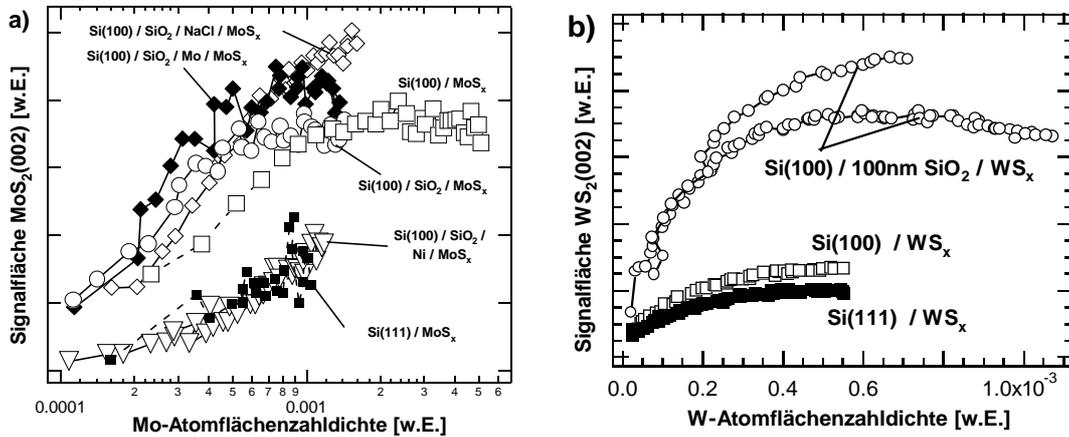


Abb. 8.20: Abhängigkeit der Intensität des (002)-Reflexes von  $\text{MoS}_x$ - (a, in halblogarithmischer Darstellung) und  $\text{WS}_x$ -Schichten (b) von der Art des Substrates. Die Intensitäten sind über der Schichtdicke in Form der normierten Atomflächendichte aufgetragen. Schichten auf Siliziumsubstraten ohne amorphes  $\text{SiO}_2$  sind durch Quadrate ( $\square, \blacksquare$ ) gekennzeichnet. Abscheidungsbedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}} / (F_{\text{H}_2\text{S}} + F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} =$  schwebend.



## 8.2 EIGENSCHAFTEN REAKTIV GESPUTTERTER MoS<sub>x</sub>- UND WS<sub>x</sub>-SCHICHTEN

Dieses Unterkapitel beschreibt die beim reaktiven Sputtern von MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten beobachteten Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen und ordnet die Resultate in die chemischen und physikalischen Zusammenhänge ein.

### 8.2.1 STÖCHIOMETRIE

Die Erzielung stöchiometrischer Schichtgittermaterialien MS<sub>x</sub> stellt eine wichtige Anstrengung in der Literatur dar und ist für das reaktive Magnetronsputtern von MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> bislang nur unzureichend untersucht<sup>[52,61,62,111]</sup>. Die reaktiv vom metallischen Mo- bzw. W-Target in einem H<sub>2</sub>S-Ar-Gemisch gesputterten Schichten wurden deshalb einer ausführlichen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung unterzogen. Der wichtigste Parameter zur Steuerung der Stöchiometrie von MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> ist das Gasflußverhältnis  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar})$ , mit dem das Angebot an Schwefel zur Sulfurisierung der gesputterten Molybdänatome eingestellt werden kann. Zur Herstellung stöchiometrischer Schichten wurde deshalb ein Mindestanteil an H<sub>2</sub>S im Gasgemisch ermittelt. Für MoS<sub>2</sub> ist aus zwei Schichtserien bei unterschiedlicher Sputterleistung von 200 W und 100 W und unterschiedlicher Substrattemperatur von 150°C und 410°C die Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Gasflußverhältnis bestimmt worden (Abb. 8.21).

Ein Großteil der untersuchten Proben wurden sowohl mit RBS als auch mit ERDA untersucht, wobei die Ergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmten. Die RBS-Methode erlaubt allerdings weder die Bestimmung von leichten Verunreinigungen (H, C, N) noch die genaue Analyse von Schichten, die dicker als etwa 250 nm sind. Der Schwefelgehalt der auf Sigradur gesputterten MoS<sub>x</sub>-Schichten steigt mit wachsendem H<sub>2</sub>S-Partialdruck kontinuierlich an, wenn bei Substrattemperaturen von 150°C und 200 W Sputterleistung abgeschieden wird. Bei einem H<sub>2</sub>S-Anteil von 83% des Sputtergasgemisches wird eine Zusammensetzung des Molybdänsulfids mit S/Mo = 1,8 erreicht (Abb. 8.21 a). Bei 410°C und einer Sputterleistung von 100 W wurden für x dagegen Werte zwischen 1,6 und 1,7 gemessen. Wird unter diesen Bedingungen der H<sub>2</sub>S-Anteil gesteigert, können bereits bei 43% H<sub>2</sub>S MoS<sub>x</sub>-Schichten mit x = 1,65 hergestellt werden (Abb. 8.21 c). Eine Steigerung des Schwefelgehalts ist dann allerdings auch mit höherem H<sub>2</sub>S-Partialdruck nicht mehr erzielbar. In beiden Fällen konnte stöchiometrisches MoS<sub>2</sub> durch reaktives Magnetronsputtern nicht erhalten werden, was auf eine zu hohe Abscheiderate (bei 200 W) bzw. auf die erhöhte Desorptionsrate von Schwefel (bei 410°C) zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 2.3). In

beiden Fällen ist die zur Verfügung stehende Reaktionszeit zur Bildung von  $\text{MoS}_2$  zu klein. Reichelt und Mair<sup>[62]</sup> erhielten ein vergleichbares Plateau bei  $x = 1,65$  bei  $460^\circ\text{C}$  Substrattemperatur, 0,01 mbar Sputterdruck und einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil  $\geq 10\%$ .

Die Bestimmung der Konzentrationen der Verunreinigungen ergab einen bemerkenswert hohen Wasserstoffeinbau von bis zu 5 Atom%, der aus dem Reaktivgas  $\text{H}_2\text{S}$  herrührt. Die Konzentration von Argon aus dem Sputtergas ist kleiner als 1 Atom% und für Gasflußverhältnisse  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) > 0,67$  vernachlässigbar. Kohlenstoffverunreinigungen können aus ebenfalls aus dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas stammen, das COS enthält.

ERD-Untersuchungen an  $\text{WS}_x$ -Schichten auf oxidiertem Silizium ergaben mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil am Gasgemisch eine schwach steigende Stöchiometrie bis maximal  $x = 1,91$ . Die Stöchiometrie der Schicht bei höchstem  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil an der Gaszusammensetzung fällt aus ungeklärten Gründen wieder ab. Mit abnehmendem Argongasflußanteil fällt gleichzeitig die Konzentration der Verunreinigungen an Wasserstoff und Kohlenstoff, was darauf hindeutet, daß die Quelle das Sputtergas Argon oder die Argonzuleitung sein könnten. In dieser Variation des Gasflußverhältnisses stieg allerdings mit zunehmendem Argonanteil auch die Porosität der Schichten (vgl. Abschnitt 8.2.6.2), so daß die vergrößerte Oberfläche erhöhte Konzentrationen an Adsorbaten von Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre denkbar erscheinen läßt, die erst nach der Schichtabscheidung auftreten und zu den gemessenen Verunreinigungskonzentrationen führen können. Zu den hohen Konzentrationen an Sauerstoff in den Schichten muß bemerkt werden, daß sie auf oxidiertem Silizium abgeschieden wurden, weshalb bei der Auswertung eine Trennung von Schicht- und Substratsauerstoff nur schwer möglich ist und diese Konzentrationen mit einem großen Fehler von  $\pm 20\%$  behaftet sind. Der Einbau von Argon in die Schichten konnte nicht beobachtet werden, die Konzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 0,1 Atom%.

Für  $\text{WS}_2$ -Schichten liegt die optimale Gaszusammensetzung wie beim reaktiven Sputtern von  $\text{MoS}_2$ -Schichten bei  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteilen  $\geq 75\%$ , was frühere Arbeiten bestätigt<sup>[52]</sup>. Alle Schichten ( $\text{MoS}_x$  und  $\text{WS}_x$ ) außerhalb der Optimierungsexperimente wurden deshalb mit dem Gasflußverhältnis  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$  hergestellt.

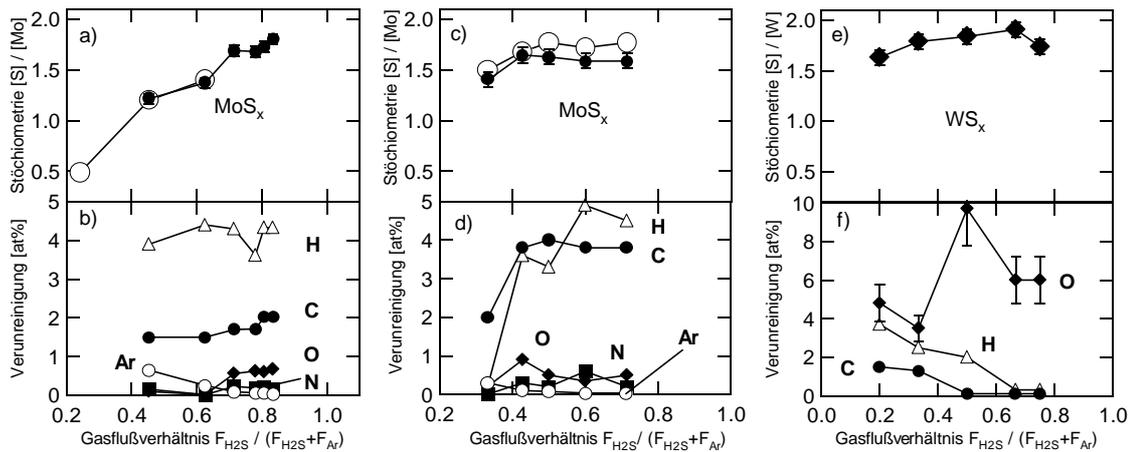


Abb. 8.21: Stöchiometrien und Verunreinigungsgehalt von MoS<sub>x</sub>-Schichten auf Sigradur und von WS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidiertem Silizium in Abhängigkeit vom Gasflußverhältnis  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar})$ . Messung der Verunreinigungskonzentration mittels ERDA (b,d,f,  $\blacktriangle$  = H,  $\bullet$  = C,  $\blacklozenge$  = O,  $\blacksquare$  = N,  $\circ$  = Ar) und der Stöchiometrie mittels ERDA ( $\bullet$ ,  $\blacklozenge$ ) und RBS (o). Abscheidebedingungen: a,b) UHV-Anlage,  $p = 1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $200 W_{DC}$ ,  $T_{Sub} = 150^\circ C$ ; c,d) UHV-Anlage,  $p = 1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $100 W_{DC}$ ,  $T_{Sub} = 410^\circ C$ ; e,f) HASYLAB-Anlage,  $p = 0,04$  mbar,  $50 W_{DC}$ ,  $T_{Sub} = 450^\circ C$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Stöchiometrie  $x$  von MoS<sub>x</sub>-Schichten auf Sigradur wurde mit der RBS-Methode und von WS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidiertem Silizium mit ERDA untersucht (Abb. 8.22 a). Die Stöchiometrie entspricht bei niedriger Substrattemperatur mit 1,98 (MoS<sub>x</sub>) bzw. 2,03 (WS<sub>x</sub>) im Rahmen der Meßgenauigkeit der von stöchiometrischem MS<sub>2</sub> und sinkt bei 530°C auf 1,7 für MoS<sub>x</sub> bzw. bei 620°C auf 1,76 für WS<sub>x</sub>. Die Fehler der Stöchiometriebestimmung liegen für RBS-Experimente bei  $\pm 0,06$  und für die ERDA-Methode bei  $\pm (0,05 - 0,1)$ . Das Absinken des Schwefelgehalts kann auf den erhöhten Dampfdruck von Schwefel bei höheren Temperaturen zugeführt werden, der zu einer Desorption des Schwefels vor der Reaktion zum Sulfid führt, und stimmt mit Ergebnissen reaktiv gesputterter MoS<sub>x</sub>-Schichten in der Literatur überein<sup>[61,62]</sup>.

ERD-Messungen zur Elementanalyse und zur Ermittlung der Schwefel/Molybdän-Stöchiometrie wurden an MoS<sub>x</sub>-Schichten auf Silizium und oxidierten Siliziumsubstraten durchgeführt. Außerdem wurden oxidierte Si-Substrate verwendet, auf denen vor der MoS<sub>x</sub>-Beschichtung 10 nm dicke als texturbeeinflussend bekannte Metalle („surfactants“) wie Ni bzw. Co aufgedampft worden waren.

Für die direkt auf (oxidiertem) Silizium abgeschiedenen MoS<sub>x</sub>-Schichten ergab sich ebenfalls eine schwache Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Abscheiderate (Abb. 8.22 b). Die absoluten Abscheideraten der dabei betrachteten Schichten ist allerdings kleiner als 35 nm/min, d.h. wesentlich kleiner als die Raten, die bei der oben beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Stöchiometrie auftraten. Das

Schwefel/Molybdän-Verhältnis liegt bei den in (Abb. 8.22b) dargestellten ERD-Ergebnissen bei Werten von  $1,5 \leq x \leq 2$  und wird mit steigender Abscheiderate kleiner. Dieses Verhalten kann mit der durch die erhöhte Abscheiderate verringerten Zeit erklärt werden, die zum stöchiometrischen Schwefeleinbau vorhanden ist. Bei höheren Abscheideraten können nicht alle gesputterten Mo-Atome mit den auf der Substratoberfläche auftreffenden Schwefelspezies zum  $\text{MoS}_2$  reagieren, bevor neues Molybdän auftrifft.

Die Stöchiometrie der  $\text{MoS}_x$ -Schichten, die auf den Surfactantschichten deponiert wurden, folgen der Abhängigkeit von der Abscheiderate nur dann, wenn davon ausgegangen wird, daß die metallischen Eduktschichten bei einer Substrattemperatur von  $450^\circ\text{C}$  durch das  $\text{H}_2\text{S}$ -Ar-Plasma vollständig zu stöchiometrischem NiS bzw. CoS sulfurisiert wird und somit ein Teil des detektierten Schwefels nicht im  $\text{MoS}_x$  gebunden ist. Nimmt man die Phasen  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  bzw.  $\text{Co}_2\text{S}_3$  an, so ergeben sich sehr kleine  $\text{MoS}_x$ -Stöchiometrien von etwa  $x = 1,2$ .

Nachdem frühere  $\text{MoS}_x$ -Schichten zum Teil erhebliche Sauerstoffverunreinigungen (bis zu 20 Atom%) aufgewiesen hatten, konnten die Prozeßbedingungen inzwischen so verbessert werden, daß nur noch Verunreinigungen von maximal einigen Prozent meist aber kleiner als 1% an H, C, N, O, Ar und In gemessen wurden. H, C und O stammen dabei vermutlich aus dem Prozeßgas  $\text{H}_2\text{S}$  (s. Tabelle 6.2). Argon wird als Sputtergas in geringen Konzentrationen ( $\leq 0,13$  Atom%) in die Schicht eingebaut, wobei für hohe negative Substratspannungen entgegen den Erwartungen keine erhöhte Argonkonzentration ermittelt wurde. Das ist insbesondere deshalb unverständlich, weil sich die röntgenographische Struktur von  $\text{MoS}_x$ -Schichten mit steigender Substratvorspannung zu einer geringerem  $c_\perp$ -beugungsvolumen entwickelte, d.h. die erhöhte Argonionenenergie einen deutlichen Effekt auf das Schichtwachstum hatten, und Untersuchungen z.B. an Siliziumschichten eine Abhängigkeit der eingebauten Argonionenkonzentration von der Substratvorspannung zeigten<sup>[116]</sup>. Indiumverunreinigungen stammen wahrscheinlich von den Wänden der Vakuumkammer, da in dieser bei früheren Experimenten  $\text{In}_2\text{O}_3$  abgeschieden wurde. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den EDXRD-Experimenten, bei denen in einigen Abscheidungen  $\text{InK}_\alpha$ -Fluoreszenzlinien beobachtet wurden (s. z.B. Abb. 8.6). Außerdem wurden Verunreinigungen etwa der Zusammensetzung  $\text{CH}_2$  an der Schichtoberfläche und zwischen Substrat und Schicht gemessen, die auf organische Kontamination hinweisen könnten.

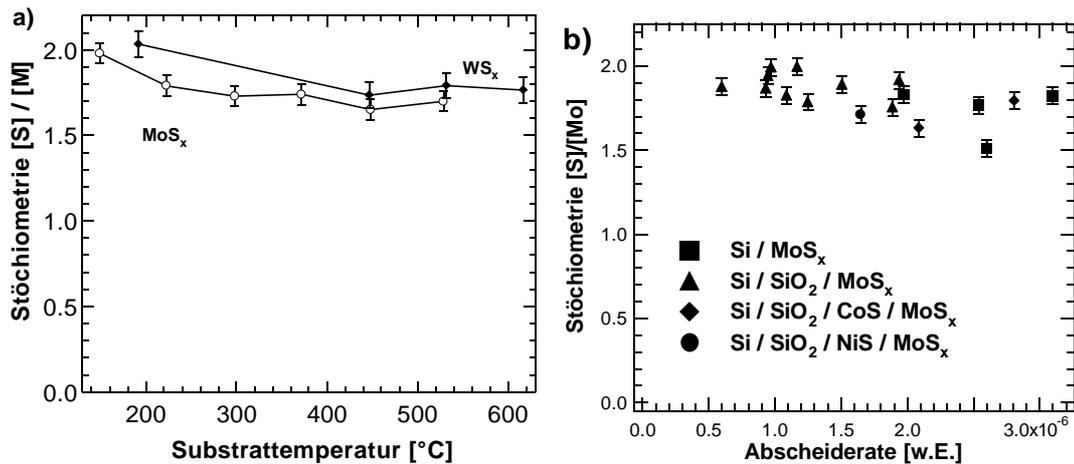


Abb. 8.22: Stöchiometrie von  $\text{MoS}_x$ -Schichten auf Sigradur,  $\text{WS}_x$ -Schichten auf oxidiertem Silizium (a) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und von  $\text{MoS}_x$ -Schichten auf unterschiedlichen Siliziumsubstraten (b) in Abhängigkeit von der normierten Abscheiderate, die aus der  $\text{MoK}_\alpha$ -Fluoreszenzintensität der EDXRD-Spektren berechnet wurde.  $\text{MoS}_x$ -Abscheidungen auf 10 nm dicken Ni- und Co-Schichten führen zur Bildung von NiS und CoS. Die Stöchiometrien wurden mittels RBS (leere Symbole) bzw. ERDA (ausgefüllte Symbole) bestimmt. Abscheidebedingungen: (a)  $\text{MoS}_x$ : 100  $W_{\text{DC}}$ ;  $p = 0,003$  mbar;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,78$ ;  $\text{WS}_x$ : 50  $W_{\text{DC}}$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$  (b) 50  $W_{\text{DC/HF}}$ ,  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ .

Die Variation der Substratvorspannung in Bereich von 0 bis 300 V ergab in unseren Experimenten Stöchiometrien von  $1,82 \leq x \leq 1,99$ , die keine systematische Abhängigkeit von der Substratvorspannung aufwiesen. Buck<sup>[6]</sup> beobachtete beim Sputtern von  $\text{MoS}_x$  vom  $\text{MoS}_2$ -Target für hohe Substratvorspannungen (270 V) einen Abfall der Stöchiometrie  $x$  im Vergleich zu geringeren Vorspannungen, bei denen  $x$  bei etwa 1,62 - 1,65 lag. Dieses Ergebnis kann nicht bestätigt werden.

Bei den ERD-Messungen an den  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Proben war eine deutliche Veränderung der Schichtmorphologie nach der Ionenbestrahlung erkennbar. Besonders an schwarzen  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Proben war bereits mit bloßem Auge erkennbar, daß sich am Ort des Ionenbeschusses die vorher diffuse zu einer spiegelnden Reflexion verändert hatte. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer solchen Probe bestätigten die Vermutung, daß die Schicht durch den Ionenbeschuß verändert wurde. Die  $c_{\perp}$ -orientierten Kristallite scheinen umgelegt oder verschmolzen worden zu sein (Abb. 8.23). Für diese Erklärung sprechen die schwachen van-der-Waals-Bindungen in der Schicht, die durch die hohe Ionenenergie leicht aufgebrochen werden können, so daß die Schicht dann kompakter ist, die  $c_{\parallel}$ -Textur auch an der Schichtoberfläche auftritt und deshalb die Reflektivität der Probe durch die stark verringerte Rauigkeit deutlich erhöht ist. Die REM-Aufnahmen stützen auch die Hypothese, nach der es zum Aufschmelzen der Schichtoberfläche durch den Ionenbeschuß kommt. Allerdings sind die Wechselwirkungszeiten zwischen einem Projektilion und der Schicht (im Femtosekundenbereich) zu kurz, um den Schmelzpunkt von  $\text{MoS}_2$  bei  $> 1500^\circ\text{C}$  auch in lokal

begrenzten Bereichen zu erreichen. Zur genauen Klärung der Änderung der Morphologie von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten durch den ERDA-Ionenbeschuß bedarf es weiterer Untersuchungen.

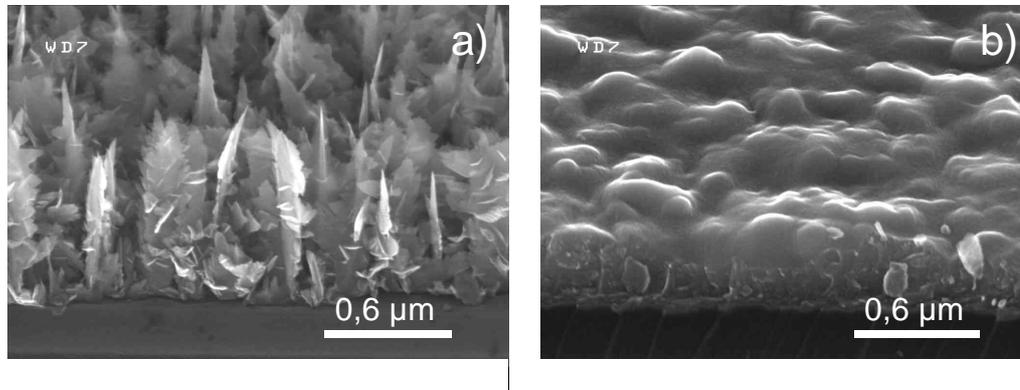


Abb. 8.23: REM-Aufnahmen von der Bruchkante einer  $\text{MoS}_{1,83}$ -Probe neben (a) und (b) am Ort des Ionenbeschusses durch ERDA ( $^{129}\text{Xe}$ -Ionenbeschuß mit 230 MeV Energie für 45 min, Dosis ca.  $8 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$ ). Herstellungsbedingungen der Probe: Standardbedingungen für in situ-Experimente laut Tabelle 6.1 und bei  $p_{\text{ges}} = 0,088$  mbar,  $t = 58$  min.

## 8.2.2 SCHICHTSPANNUNGEN

Mechanische Schichtspannungen treten beim Abscheiden dünner Schichten häufig auf. Schichtspannungen von einigen GPa werden von metallischen<sup>[228]</sup> oder oxidischen Schichten (z.B.  $\text{ZnO}$ <sup>[225]</sup>) oder Nitriden (z.B.  $\text{BN}$ <sup>[229,230]</sup>) berichtet. An  $\text{ZnO}$  und  $\text{BN}$  konnten diese Spannungen mit der Methode der Laserdurchbiegungsmessung in situ während der Abscheidung auf einem dünnen Substratbalken verfolgt werden<sup>[225,229,230]</sup>. Der Verlauf der mechanischen Spannungen während der Abscheidung verhält sich überraschend ähnlich zum Verlauf der  $c$ -Gitterdehnung, der während des reaktiven Sputterns von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten beobachtet wurde. Nach einem Anstieg der Schichtspannungen bei kleinen Schichtdicken erreichen die Spannungen ein Maximum, um bei größeren Schichtdicken auf einen kleineren Wert zu relaxieren (vgl. den Verlauf der  $c$ -Gitterdehnung von  $\text{MoS}_x$  und  $\text{WS}_x$  in Abschnitt 8.1.5). Diese Ähnlichkeit im Verlauf läßt vermuten, daß die  $c$ -Gitterdehnung  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten durch mechanische Schichtspannungen hervorgerufen wird. Wirken in einer Schicht parallel zur Substratoberfläche z.B. Druckspannungen, die sogar zum Aufwölben der Schicht führen können, wird nach dem biaxialen Spannungsmodell<sup>[231]</sup> die Gitterkonstante  $c$  vergrößert, so daß eine Verschiebung von Beugungssignalen zu kleineren Energien (EDXRD) bzw. Winkeln  $2\theta$  (ADXRD) zu beobachten ist. Dagegen führen Zugspannungen, die in der Schicht parallel zur Substratebene auftreten, zur Stauchung der Gitterkonstanten  $c$ . Die Ergebnisse aus EDXRD Experimenten im Abschnitt 8.2.5.3

zeigen eine Dehnung des Gitterparameters  $c$  um einige Prozent. Wird die Dehnung des  $c$ -Parameters ausschließlich durch mechanische Schichtspannungen verursacht, kann aus der Gleichung (8.1), die für einen hexagonalen Kristall gilt<sup>[232]</sup>, deren Größe berechnet werden. Die elastischen Konstanten<sup>[233,234]</sup> von 2H-MoS<sub>2</sub> mit den Werten  $c_{11} = 238$  GPa,  $c_{33} = 51,5$  GPa,  $c_{12} = -54$  GPa und  $c_{13} = 23$  GPa können in Gleichung (8.1) eingesetzt werden, so daß nach Gleichung (8.2)<sup>[232]</sup> bei MoS<sub>2</sub> einer Dehnung  $\epsilon$  von 1% einer Schichtspannung  $\sigma$  von etwa 1,8 GPa entsprechen würde.

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \cdot \epsilon \quad (8.1)$$

$$\sigma = -183 \cdot \epsilon \quad [\text{GPa}] \quad (8.2)$$

Die mechanischen Spannungen einer Schicht können nach Gleichung (5.1) auch aus Durchbiegungsmessungen ermittelt werden. Durchbiegungsmessungen an MoS<sub>x</sub>-Schichten, die auf abgedünnten Si(111)-Substraten (125 µm Dicke) unter vergleichbaren Bedingungen abgeschieden wurden, ergaben mechanischen Spannungen zwischen 32 und 230 MPa, d.h. deutlich kleiner Werte als die Interpretation, nach der die  $c$ -Dehnung durch mechanische Spannungen aus Röntgenbeugungsexperimenten verursacht wird.

Die elastischen Konstanten von 2H-WS<sub>2</sub> sind nur unvollständig bekannt<sup>[235,236]</sup> ( $c_{11} = 154$  GPa,  $c_{33} = 60$  GPa). Die bekannten Konstanten sind allerdings ähnlich groß wie die von 2H-MoS<sub>2</sub>, so daß näherungsweise für die beiden fehlenden Konstanten,  $c_{12}$  und  $c_{13}$ , die von 2H-MoS<sub>2</sub> benutzt werden können. Werden alle elastischen Konstanten in Gleichung (8.1) eingesetzt, ergibt sich:

$$\sigma = -107 \cdot \epsilon \quad [\text{GPa}] \quad (8.3)$$

Eine Dehnung des Gitterparameters  $c$  um 1% würde demnach auf mechanische Schichtspannungen von etwa 1 GPa zurückzuführen sein. Durchbiegungsmessungen mit WS<sub>x</sub> ergaben wie bei MoS<sub>x</sub>-Schichten jedoch deutlich niedriger Schichtspannungen zwischen 3,5 und 58 MPa.

Diese tatsächlichen Spannungswerte sind wesentlich kleiner als die oben aus der Verschiebung von Röntgenbeugungssignalen errechneten. Die beobachteten hohen Gitterdehnungen müssen deshalb auf andere Effekte als Schichtspannungen zurückzuführen sein. Regula et al.<sup>[98]</sup> erhielten beim Sputtern vom WS<sub>2</sub>-Target mit 1% H<sub>2</sub>S-Anteil im Sputtergas bei einer Substrattemperatur von 280°C sogar einen  $\epsilon$ -Werte von

25% und halten die entsprechend notwendigen kompressiven Schichtspannungen von 26 GPa für ungewöhnlich hoch. Sie nehmen deshalb ebenfalls an, daß mechanische Spannungen nicht die wesentliche Ursache der Gitterdehnung sind.

### 8.2.3 ELEKTRISCHE SCHICHTEIGENSCHAFTEN

#### 8.2.3.1 ELEKTRISCHER SCHICHTWIDERSTAND

An den MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten, die durch reaktives Magnetronspütern hergestellt wurden, sind elektrische Widerstandsmessungen durchgeführt worden. Die ermittelten spezifischen Widerstände  $\rho$  sind in Abb. 8.24 in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>S-Anteil im reaktiven H<sub>2</sub>S-Ar-Sputtergasgemisch wiedergegeben. Die Abhängigkeiten des spez. Widerstandes vom H<sub>2</sub>S-Anteil sind qualitativ und quantitativ deutlich unterschiedlich für Schichten, die in der UHV-Anlage (100 mm-Target, 100 / 200 W, Abb. 8.24 a) und in der HASYLAB-Anlage (50 mm-Target, 50 W, Abb. 8.24 b) hergestellt wurden. Letztere Schichten wurden bei im HF-Entladungsmodus (MoS<sub>x</sub>) bzw. unter DC-Entladebedingungen (WS<sub>x</sub>) abgeschieden und waren hochohmig, d.h. sie wiesen elektrische Widerstände  $> 100 \text{ k}\Omega$  auf.

Während die MoS<sub>x</sub>-Schichten in der UHV-Anlage einen maximalen  $\rho$ -Wert von etwa  $2 \text{ }\Omega\text{cm}$  aufweisen, was im Bereich veröffentlichter Schichtwiderstände von texturiertem WS<sub>x</sub> liegt<sup>[90]</sup>, sind die Schichten in der HASYLAB-Anlage wesentlich hochohmiger, d.h. intrinsischer (bis etwa  $750 \text{ }\Omega\text{cm}$ ). Als Ursache kommen zwei wesentliche Unterschiede in den Abscheidebedingungen in Frage: a) Niedriger Sputterdruck ( $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) und größere Sputterleistung (100 / 200 W) in der UHV-Anlage und b) höhere Konzentrationen von Sauerstoff in den Schichten aus der HASYLAB-Anlage.

Abb. 8.24 a zeigt die spezifischen Widerstände von MoS<sub>x</sub>-Schichten in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>S-Anteil im Sputtergas. Mit steigendem H<sub>2</sub>S-Anteil steigt der spezifische Widerstand von 0,01 auf  $2,2 \text{ }\Omega\text{cm}$  (bei 100 W) bzw. auf etwa  $1,0 \text{ }\Omega\text{cm}$  (bei 200 W) an. Dies spiegelt den Übergang von nahezu metallisch leitenden Schichten, bei Benutzung von wenig H<sub>2</sub>S während der Abscheidung, zu weniger metallischen Schichten wider, wenn der H<sub>2</sub>S-Anteil im Sputtergasgemisch steigt und der Schwefelgehalt im Molybdänsulfid zunimmt.

Die Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>S-Partialdruck in Abb. 8.24 b für MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten deutet auf eine Überlagerung mehrerer Effekte hin. Bei kleinen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen (10%) ergab sich ein  $\rho$ -Wert von etwa  $100 \text{ }\Omega\text{cm}$ , mehr H<sub>2</sub>S in der Sputterkammer führt zum Anstieg des spezifischen Widerstands auf bis zu  $750 \text{ }\Omega\text{cm}$ , d.h. stärker eigenleitenden Eigenschaften. Dieser Anstieg kann jedoch auch zusätzlich durch die hohe Porosität der Schichten in diesem  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}})$ -Bereich verursacht worden sein.

Beträgt der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil mehr als 20% fällt der spez. Widerstand wieder, da diese Schichten wieder kompakter werden. Das Verhalten von  $\rho$  bei hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasflußanteilen ist für  $\text{MoS}_x$  und  $\text{WS}_x$  widersprüchlich und bedarf weiterer Messungen. Ein weiteres Problem, was bereits von Regula et al.<sup>[98]</sup> für gesputterte  $\text{WS}_x$ -Schichten bzgl. der Widerstandsmessung genannt wird, stellt die Inhomogenität der Schichtmorphologie nahe dem Substrat und darüber dar. Die Autoren berichten, daß der Strom hauptsächlich im kompakten grenzflächennahen Schichtbereich (mit  $c_{\perp}$ -Textur) und weniger im porösen Bereich darüber ( $c_{\parallel}$ -Textur) fließt. Die spezifischen Widerstände des kompakten Schichtbereichs werden hier mit  $10^{-2}$  bis  $10 \Omega\text{cm}$  angegeben, die von uns nur auf Schichten aus der UHV-Anlage gemessen wurden (Abb. 8.24 a). Der insgesamt hohe elektrische Widerstand der Schichten aus der HASYLAB-Anlage ist ein Hinweis auf sehr geringe Ladungsträgerkonzentrationen und eine intrinsische Leitfähigkeit in den Schichten. Er wurde auch bei Schichten beobachtet, die unter vergleichbaren Bedingungen auf anderen Substraten abgeschieden wurden.

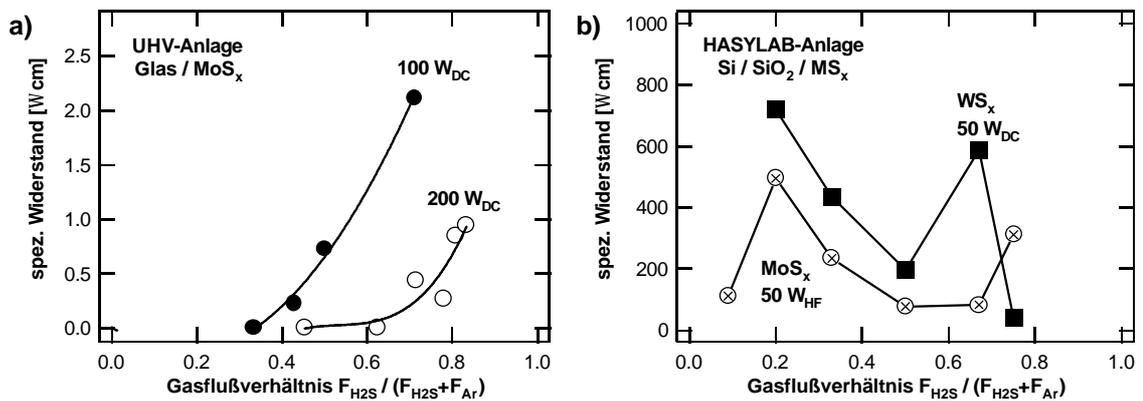


Abb. 8.24: Spezifischer Schichtwiderstand in Abhängigkeit vom Gasflußverhältnis  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}})$  bei unterschiedlichen Sputterleistungen für  $\text{MoS}_x$ - ( $\circ$ ,  $\otimes$ ,  $\bullet$ ) und  $\text{WS}_x$ -Schichten ( $\blacksquare$ ). Abscheidungsbedingungen: a) UHV-Anlage; Glassubstrate;  $100 W_{\text{DC}} / 200 W_{\text{DC}}$ ;  $p = 1,8 \cdot 10^{-3}$  mbar;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,71$ ;  $T_{\text{Sub}} = 150^\circ\text{C} / 410^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} =$  schwebend. b) HASYLAB-Anlage; oxidierte Si-Substrate;  $50 W_{\text{DC}}/50 W_{\text{HF}}$ ;  $p = 4 \cdot 10^{-2}$  mbar;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} =$  schwebend.

### 8.2.3.2 SEEBECK-MESSUNGEN

Thermokraftmessungen an gesputterten  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten, die auf oxidiertem Silizium in der HASYLAB-Anlage hergestellt wurden, ergaben durchgängig Seebeckkoeffizienten mit positivem Vorzeichen, was auf eine p-Leitfähigkeit der Schichten hinweist. Die Werte von einigen hundert  $\mu\text{V}/\text{K}$  bedeuten, daß die Schichten relativ niedrige Ladungsträgerkonzentrationen aufweisen, d.h. nahezu intrinsisch sind. Die Werte liegen im Bereich von  $100 - 800 \mu\text{V}/\text{K}$ . Veröffentlichte Daten für  $\text{WS}_x$ -Schichten, die durch Sulphurierung von  $\text{WO}_3$  gewonnen wurden, bestätigen die Größen-

ordnung der ermittelten Seebeckkoeffizienten<sup>[237]</sup>. In Abb. 8.25 sind die Seebeckkoeffizienten in Abhängigkeit von den Abscheideparametern Sputterdruck und Substrattemperatur aufgetragen. Als Trend ist in den Diagrammen zu erkennen, daß mit steigendem Sputterdruck bzw. steigender Substrattemperatur die Seebeckkoeffizienten für die  $WS_x$ -Schichten ansteigen. Diese Abhängigkeit ist auch plausibel, da bei niedrigen Sputterdrücken, bei denen hohe Teilchenenergien auftreten, und bei niedrigen Substrattemperaturen defektreichere Schichten wachsen, die höhere Laungsträgerkonzentrationen und damit niedrigere Seebeckkoeffizienten aufweisen. Um diesen Trend zu bestätigen, müssen umfangreichere Messungen an weiteren Schichten, die unter Variation der Abscheidebedingungen präpariert wurden, durchgeführt werden.

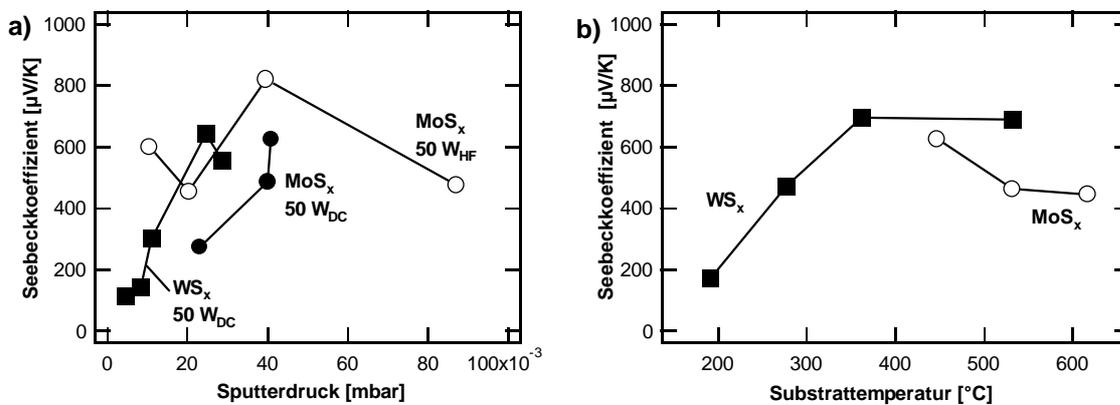


Abb. 8.25: Seebeckkoeffizienten von gesputterten  $MoS_x$ - (o, •) und  $WS_x$ -Schichten (■) auf oxidiertem Silizium. Alle gemessenen Werte haben ein positives Vorzeichen, d.h. die Schichten sind p-leitend. Abscheidebedingungen: HASYLAB-Anlage;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend; a)  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $50 W_{DC/HF}$ ; b)  $p = 0,04$  mbar;  $50 W_{DC}$ .

## 8.2.4 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Schichtgittermaterialien besitzen gute Schmiereigenschaften, weshalb tribologische Untersuchungen seit Jahrzehnten<sup>[7,238-240]</sup> einen großen Anteil der Literatur über diese Stoffklasse ausmachen. In einem einfachen Experiment konnte gezeigt werden, daß sich das Problem der mechanischen Empfindlichkeit mit Röntgenbeugungsmessungen nachweisen läßt. Abb. 8.26 zeigt Röntgendiffraktogramme von einer  $MoS_x$ -Schicht vor und nach dem Wischen über die Probenoberfläche mit einem feinen Pinsel. Die Intensität des (002)-Reflexes bei  $13,5^\circ$  ist nach dem Wischen (grau) höher als vorher (schwarz), während die anderen Reflexe nahezu unveränderte Intensität aufweisen. Durch die mechanische Belastung beim Wischen sind (100)-orientierte Kristallite umgelegt worden, so daß sie mit den van-der-Waals-Ebenen parallel zum Substrat angeordnet sind und somit die (002)-Reflexintensität erhöhen.

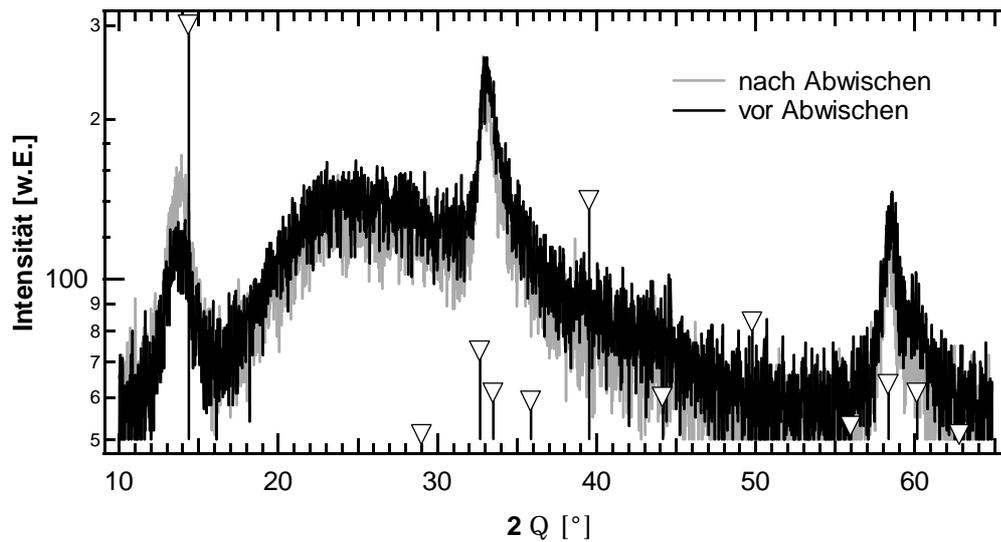


Abb. 8.26: Röntgendiffraktogramme einer MoS<sub>x</sub>-Schicht vor und nach dem Wischen über die Probenoberfläche mit einem feinen Pinsel. Abscheidebedingungen: 100 W<sub>DC</sub>; p = 0,002 mbar; F<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/(F<sub>H<sub>2</sub>S</sub>+F<sub>Ar</sub>) = 0,71; T<sub>Sub</sub> = 150°C; U<sub>Sub</sub> = schwebend.

## 8.2.5 EX SITU-RÖNTGENBEUGUNG

### 8.2.5.1 POLYKRISTALLINE PHASEN BEIM SPUTTERN VON MoS<sub>x</sub> UND WS<sub>x</sub>

In sämtlichen der in situ- und ex situ-Röntgenbeugungsexperimente während bzw. nach dem reaktiven Sputtern vom metallischen Molybdän- bzw. Wolframtarget in H<sub>2</sub>S-Ar-Gemischen wurden ausschließlich die beiden Phasen MoS<sub>2</sub> bzw. WS<sub>2</sub> identifiziert. Die Unterscheidung zwischen den hexagonalen 2H-Phasen und den rhombischen 3R-Phasen ist jedoch sehr schwierig, da sie sich in den Netzebenenabständen d der jeweils intensivsten Reflexe nur um etwa 1% unterscheiden (MoS<sub>2</sub>: d<sub>002 (2H)}</sub> = 1,0107 · d<sub>003 (3R)}</sub>; WS<sub>2</sub>: d<sub>002 (2H)}</sub> = 1,0082 · d<sub>003 (3R)}</sub>). Wegen der sehr breiten Beugungssignale ist eindeutige Zuordnung aufgrund der Reflexposition daher nicht möglich. Sollen Phasen in Pulvern identifiziert werden, ist je nach Fragestellung auch das Fehlen von Reflexen eine Entscheidungsgrundlage für das Auftreten von bestimmten Phasen. So schließt ein vorhandener (100)-Reflex bei MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> die jeweilige 3R-Phase aus. Allerdings kann die 3R-Phase dann natürlich neben der 2H-Phase vorliegen, so daß wiederum keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Im Fall von texturierten Schichten kann darüber hinaus das Fehlen von Reflexen überhaupt nicht zum Ausschluß von fraglichen Phasen benutzt werden, da die Vorzugsorientierung der Kristallite zum Ausbleiben der fraglichen Signale führen kann. Das Gleiche gilt für die relativen Intensitäten. Sie können stark von denen des Referenzpulvers abweichen, wenn ein texturiertes Wachstum vorliegt. In diesem Fall führt die bevorzugte Orientierung von Kristalliten

zur Veränderung der relativen Reflexintensitäten. Bei kleinen Beugungswinkeln (konstant  $\approx 5^\circ$  bei den EDXRD-Spektren in dieser Arbeit) kommt hinzu, daß der Weg der Röntgenstrahlen durch (001)-orientierte Kristallite länger ist als durch Kristallite aller anderen Orientierungen, und so die (0 0 2l)-Reflexe eine erhöhte relative Intensität aufweisen<sup>[49]</sup>. Leider kann weder in den EDXRD-Spektren noch in den ex situ-Röntgendiffraktogrammen das (100)- vom (101)-Signal der 2H-Phasen getrennt werden, weil die zugehörigen d-Werte ähnlich groß sind (2H-MoS<sub>2</sub>:  $d_{100} = 1,025 \cdot d_{101}$ ; 2H-WS<sub>2</sub>:  $d_{100} = 1,024 \cdot d_{101}$ ). Aus diesen Gründen ist nicht eindeutig zu klären, ob die MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten dieser Arbeit die Stapelfolge des 2H-, des 3R Polytyp oder eine Mischung der beiden Polytypen mit einer hohen Dichte an Stapelfehlern vorliegt (turbostratisches Wachstum). Diese Schwierigkeit ist bei MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten ein bekanntes Phänomen<sup>[98,166]</sup>.

Beim reaktiven Sputtern vom metallischen Target ist es bei geringer Reaktivgaskonzentration möglich, daß auch die entsprechende metallische Phase des Targetmaterials bei der Schichtabscheidung kristallisiert. So wird z.B. beim Sputtern von (In,Sn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von einem In<sub>0,9</sub>O<sub>0,1</sub>-Target bei Zugabe von geringen Mengen Sauerstoffs in das Argonplasma das metallische Indium identifiziert<sup>[207]</sup>. Deshalb ist es für relativ geringe H<sub>2</sub>S-Anteile möglich, daß metallisches Molybdän bzw. Wolfram entsteht. Abb. 8.27 zeigt dagegen an den beiden EDXRD-Spektren, die beim jeweils geringsten H<sub>2</sub>S-Anteil von 9% (MoS<sub>x</sub>) bzw. 20% (WS<sub>x</sub>), daß dies nicht beobachtet werden konnte. Gleiches gilt für die Molybdänsulfidphase Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Weiterhin konnten in EDXRD-Spektren von MoS<sub>x</sub>-Schichten, die bis zu 25% Sauerstoff aus Verunreinigungen des Sputtergases enthielten, keine kristallinen Molybdänoxide MoO<sub>2</sub> oder MoO<sub>3</sub> gefunden werden. Die unterstöchiometrischen Sulfide Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Mo<sub>15</sub>O<sub>19</sub> (JCPDS-Dateien 40-972, 27-319 und 40-936) wurden ebenfalls nicht gefunden.

An Abb. 8.27 läßt sich noch eine weitere Eigenschaft der energiedispersiven Röntgenbeugung erläutern. In die beiden gezeigten Spektren sind die Energien mit senkrechten Balken eingezeichnet, bei denen die Beugungssignale vom 2H-MoS<sub>2</sub>- (◆) bzw. 2H-WS<sub>2</sub>-Pulver (∇) nach den JCPDS-Daten (Nr. 37-1492 bzw. 8-237) zu erwarten sind. Obwohl die Gitterkonstanten der beiden Phasen nur sehr geringe Unterschiede aufweisen erkennbar, daß sich z.B. die erwartete energetische Lage des jeweiligen (002)-Signals in den beiden Experimenten deutlich unterscheidet, weil der Beugungswinkel verändert wurde. Für die MoS<sub>x</sub>-Abscheidungen wurde ein Beugungswinkel  $\theta_0 = 5,04^\circ$  gewählt, während die Spektren der WS<sub>x</sub>-Schichten bei  $\theta_0 = 4,48^\circ$  aufgenommen wurden. Aus der Bragg'schen Gleichung ergibt sich wegen dieser Veränderung der Unterschied zwischen  $E_{002} = 11,46 \text{ keV}$  für 2H-MoS<sub>2</sub> und  $E_{002} = 12,84 \text{ keV}$  für 2H-WS<sub>2</sub>.

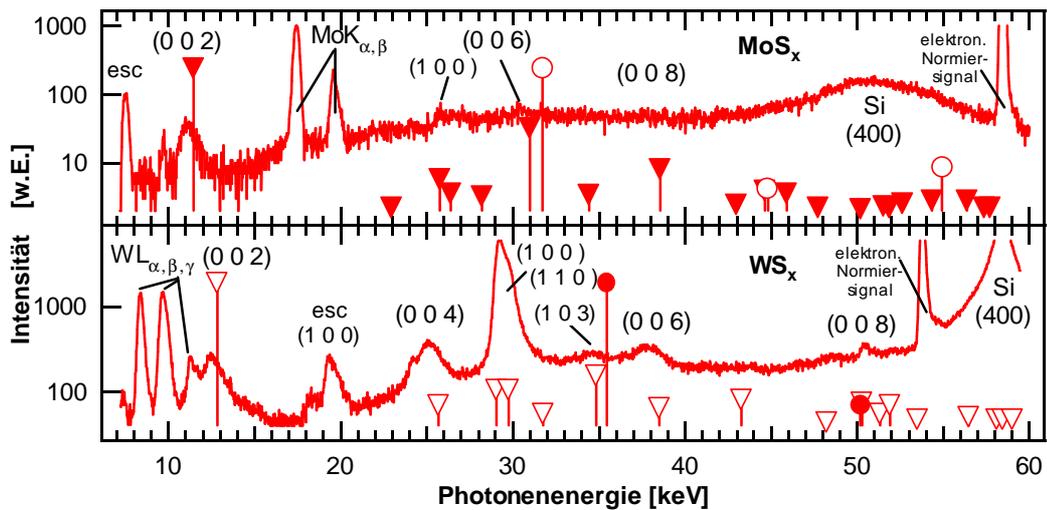


Abb. 8.27: EDXRD-Spektren der beiden Schichten, die mit dem geringsten  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil im Sputtergasgemisch hergestellt wurden. Für die  $\text{MoS}_x$ -Schicht (oben) war ein Gasflußverhältnis  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,09$  eingestellt, für die  $\text{WS}_x$ -Schicht galt  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,2$ . Neben den Phasen  $2\text{H-MoS}_2$  ( $\blacklozenge$ ) bzw.  $2\text{H-WS}_2$  ( $\nabla$ ) konnte keine metallische Phase (Mo:  $\circ$ ; W:  $\bullet$ ) identifiziert werden.

### 8.2.5.2 TEXTURPARAMETER

Das Verhältnis der Flächen von (002)- und (100)-Beugungssignal der EDXRD-Spektren diene bei der Interpretation des texturierten Schichtwachstums als quantitatives Maß der Vorzugsorientierung. Der Texturparameter  $c_{\text{tex}}$  ist nach Gleichung (5.4) auf die Intensitätsverhältnisse eines Pulverdiffraktogramms normiert, so daß eine Schicht, für die  $c_{\text{tex}} = 1$  gilt, über die gesamte Schichtdicke gemittelt keine Vorzugsorientierung aufweist. Weist eine Schicht im EDXRD-Spektrum kein (100)-Beugungssignal auf, erreicht der Texturparameter die jeweiligen Maximalwerte  $c_{\text{tex}} = 1,22$  ( $\text{MoS}_x$ ) bzw.  $c_{\text{tex}} = 1,25$  ( $\text{WS}_x$ ), die sich aus der Normierung auf das Pulverdiffraktogramm ergeben.

Die Texturparameter aus den jeweils letzten EDXRD-Spektren aller Abscheidungen, in denen nur die Abscheiderate variiert wurde, sind in Abb. 8.28 in Abhängigkeit von der Abscheiderate dargestellt. Als Maß für die Abscheiderate sind in dieser Darstellung die Flächen der  $\text{MoK}_\alpha$ - bzw.  $\text{WL}_\alpha$ -Fluoreszenzlinien, die sich nach Gleichung (7.11) proportional zur Atomflächendichte [ $\text{Atome}/\text{cm}^2$ ] von Molybdän bzw. Wolfram verhalten, geteilt durch die Gesamtabscheidezeit verwendet worden. Absolut konnte diese Rate [ $\text{Atome}/\text{cm}^2/\text{s}$ ] mangels ausreichender Anzahl von Kalibriermessungen bisher nicht bestimmt werden, so daß ein Vergleich der Abscheideraten der beiden Materialien mit diesem Verfahren nicht möglich ist. In den Diagrammen sind alle Abscheidungen berücksichtigt, bei denen die Depositionsrate variiert wurde, sei es durch Veränderung des Sputterdrucks, der Sputterleistung oder des Wechsels von einer DC- zu einer HF-Plasmanregung. Die Parameter Substrattemperatur und Gasfluß-

verhältnis sind dagegen konstant gehalten worden, es wurde keine Substratvorspannung angelegt (schwebender Zustand).

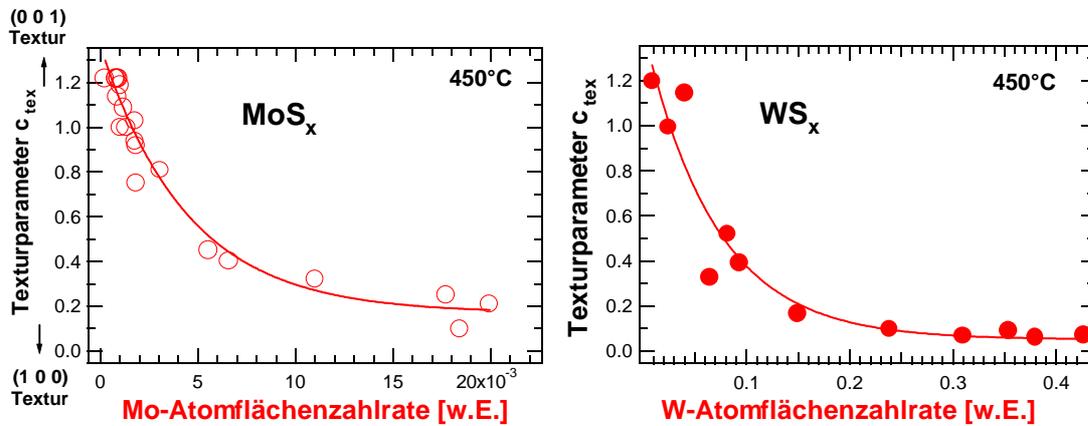


Abb. 8.28: Textur von reaktiv gesputterten  $\text{MoS}_x$ - (O) und  $\text{WS}_x$ -Schichten (•) in Abhängigkeit von der normierten Abscheiderate. Die Normierung der Abscheiderate erfolgte aufgrund der Fläche der  $\text{MoK}_\alpha$ - bzw.  $\text{WL}_\alpha$ -Fluoreszenzlinien, die sich proportional zur Atomflächendichte von Molybdän bzw. Wolfram verhält, und der Gesamtabscheidezeit. Abscheideparameter:  $50 W_{\text{DC}}$ ,  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $U_{\text{Sub}} = \text{schwebend}$ .

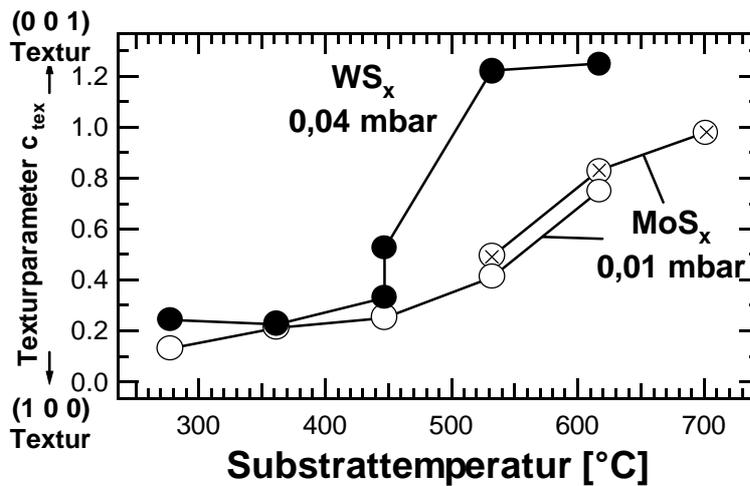


Abb. 8.29: Textur von reaktiv gesputterten  $\text{MoS}_x$ - (O,⊗) und  $\text{WS}_x$ -Schichten (•) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die  $\text{MoS}_x$ -Werte wurden aus Experimenten bestimmt, die während zwei Synchrotronstrahlzeiten (O,⊗) durchgeführt wurden. Abscheideparameter:  $50 W_{\text{DC}}$ ,  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $U_{\text{Sub}} = \text{schwebend}$ ;  $\text{MoS}_x$ :  $p = 0,01 \text{ mbar}$ ;  $\text{WS}_x$ :  $p = 0,04 \text{ mbar}$ .

Die Textur zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Abscheiderate. Sowohl bei  $\text{MoS}_x$ - als auch bei  $\text{WS}_x$ -Schichten konnte festgestellt werden, daß sich mit steigender Abscheiderate die Textur von der (001)-Vorzugsrichtung zur (100)-Vorzugsrichtung verändert. Nur bei geringen Abscheideraten tritt eine starke (001)-Textur auf. In Abb. 8.29 ist der Einfluß der Substrattemperatur auf den Texturparameter der Schichten

dargestellt. Die Substrattemperatur ist ein weiterer Faktor, der offensichtlich die Vorzugsorientierung der Kristallite beim Schichtwachstum bestimmt.

MoS<sub>x</sub>-Abscheidungen bei einem Sputterdruck von 0,01 mbar zeigten mit steigender Substrattemperatur einen Anstieg des Texturparameters bis zu  $c_{\text{tex}} = 0,98$  (bei  $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ ). Anzumerken ist, daß die Texturparameter von Schichten, deren EDXRD-Spektren während zweier verschiedener Synchrotronstrahlzeiten aufgenommen wurden, nur geringfügig voneinander abweichen. Das bestätigt einerseits die Reproduzierbarkeit der in situ-EDXRD-Experimente sowohl hinsichtlich der Sputterbedingungen als auch hinsichtlich der Aufnahme der Spektren. Andererseits kann festgestellt werden, daß der Texturparameter offenbar unabhängig ist von der Konzentration von Sauerstoffverunreinigungen, die bei einer Versuchsreihe (o) Werte bis 25 at% erreichten, bei der zweiten (⊗) dagegen maximal 1,2 at% aufwiesen. Bei WS<sub>x</sub>-Schichten, die bei einem höheren Druck als die MoS<sub>x</sub>-Schichten der Temperaturvariation ( $p = 0,04$  mbar), d.h. bei einer geringeren Abscheiderate gesputtert wurden, stieg der Texturparameter mit steigender Substrattemperatur schneller an und erreichte bereits bei  $T_{\text{Sub}} = 620^\circ\text{C}$  den Maximalwert  $c_{\text{tex}} = 1,25$ . Die beschriebenen Abhängigkeiten des Texturparameters von Abscheiderate und Temperatur bekräftigen die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Kapitel, in dem die in situ-EDXRD-Experimente ausführlich behandelt wurden. Durch geringe Abscheideraten und hohe Substrattemperaturen läßt sich das Schichtwachstum beim Sputtern in Richtung  $c_{\perp}$ -Orientierung [(001)-Textur] beeinflussen.

### 8.2.5.3 GITTERPARAMETER C

Aus den EDXRD-Spektren der MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Abscheidungen wurde jeweils der Sättigungswert des c-Gitterparameters  $\epsilon$ , der gegen Ende der Abscheidung erreicht wird, bestimmt werden. Es ist bekannt, daß sich die Gitterkonstante  $c$  bei Schichtgittermaterialien z.B. durch Interkalation (s. Abschnitt 4.5) zum Teil sehr stark (bis zu 20% und mehr) gegenüber den Werten der 2H-MoS<sub>2</sub>- bzw. 2H-WS<sub>2</sub>-Referenzpulvern unterscheiden kann. Auch in unseren Experimenten gab es zum Teil beträchtliche Abweichungen, wie aus Abb. 8.30 ersichtlich ist. In den beiden Diagrammen sind die Sättigungswerte der Dehnung  $\epsilon$  in Abhängigkeit von der Abscheiderate aufgetragen.

Die c-Gitterdehnung von MoS<sub>x</sub>-Schichten ist Abb. 8.30 a darstellt. Unabhängig davon, welcher Sputterparameter verändert wurde, um die Abscheiderate zu variieren, ändert sich  $\epsilon$  in gleicher Weise in Abhängigkeit von der normierten Atomflächenzahlrate. Wird die Rate erhöht, steigt  $\epsilon$  schnell auf ca. 2,5% an, um bei einer weiteren Erhöhung der Rate konstant zu bleiben. Das gilt für vier unabhängige Serien von Experimenten. In den ersten beiden wurde die Sputterleistung im DC- bzw. im HF-Modus erhöht, um größere Abscheideraten zu erhalten. In den beiden anderen Serien wurde der Sputter-

druck (erneut im DC- bzw. HF-Modus) variiert. Die Tatsache, daß bei allen vier Variationen ein übereinstimmender Verlauf der c-Gitterdehnung beobachtet wurde, beweist, daß tatsächlich die Abscheiderate dafür verantwortlich ist. Neben der Verringerung der Abscheiderate hat die Erhöhung des Sputterdrucks auch ein Absinken der mittleren kinetischen Energie der gesputterten Molybdänatome zur Folge. Weil sich die c-Gitterdehnung aber auch beim Variieren der Sputterleistung den gleichen Verlauf zeigt, kann ein Einfluß der Energie der gesputterten Atome ausgeschlossen werden.

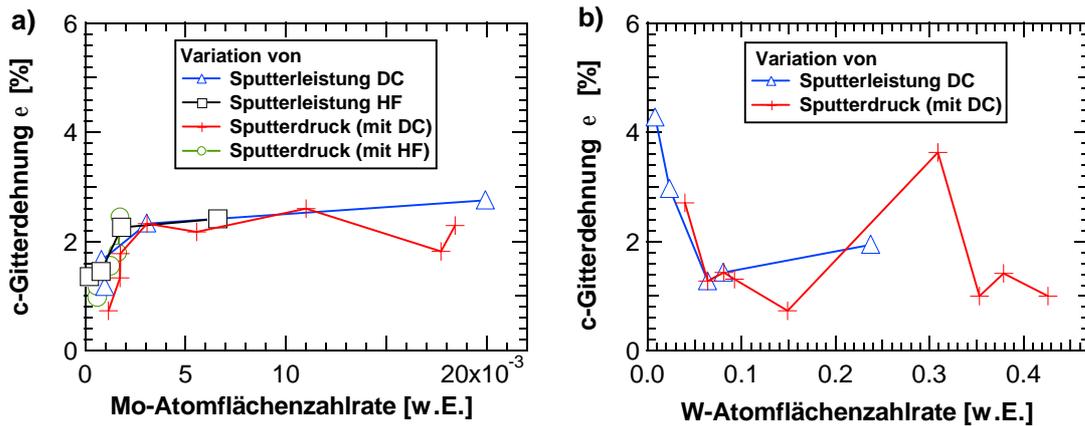


Abb. 8.30: Einfluß der normierten Abscheiderate, die als Atomflächenrate aus der integralen Intensität der Fluoreszenzsignale  $MoL_a$  bzw.  $WL_a$  berechnet wurde, auf die c-Gitterdehnung  $\epsilon$  von reaktiv gesputtertem  $MoS_x$  (a) und  $WS_x$  (b).

Der Verlauf von  $\epsilon$  bei  $WS_x$ -Abscheidungen verhält sich überraschenderweise völlig anders, als bei  $MoS_x$ -Abscheidungen (Abb. 8.30 b). Obwohl weniger Experimente zum Vergleich vorliegen als für  $MoS_x$ , scheint der Verlauf genau umgekehrt zu sein. Kleine Abscheideraten führen zu einer Dehnung des Gitterparameters  $c$  von mehr als 4%, eine Erhöhung der Rate bewirkt dann eine Verringerung von  $\epsilon$  bis zu Werten um 1%. Um diesen Wert schwankt die Dehnung von  $c$  bei weiterer Erhöhung der Abscheiderate. Ein einziges Experiment bei hohen Abscheiderate weist mit  $\epsilon = 3,6\%$  einen deutlich höheren Wert auf. Diesem Experiment kann bisher keine andere Auffälligkeit zugeordnet werden, die diesen hohen Wert erklären könnte. Dennoch scheint es erlaubt zu sein, einen deutlichen Unterschied im Verlauf der Ratenabhängigkeit der c-Gitterdehnung zwischen  $MoS_x$  und  $WS_x$  zu konstatieren. Um letzte Sicherheit in diesem Punkt zu erhalten, müssen weitere Experimente mit reaktiv gesputterten  $WS_x$ -Schichten durchgeführt werden.

Wird der  $H_2S$ -Anteil in der Sputtergaszusammensetzung verringert, wird bei sehr kleinem  $H_2S$ -Gehalt der Übergang vom Sulfid  $MS_x$  zum Metall  $M$  ( $M = Mo, W$ ) erwartet. Da keine metallische Phase in unseren Experimenten identifiziert werden konnte (vgl. 8.2.5.1), wird im folgenden die c-Gitterdehnung in Abhängigkeit vom Gasflußverhältnis  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar})$  untersucht. Abb. 8.31a zeigt diese Abhängigkeit für

MoS<sub>x</sub>-Abscheidungen für HF-Plasmaanregung und für WS<sub>x</sub>-Abscheidungen für DC-Bedingungen. Für beide Schichtgittermaterialien ergeben sich nahezu gleiche Abhängigkeiten. In einem Bereich  $0,2 \leq F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) \leq 0,6$  ist die Gitterdehnung etwa konstant bei 2%. Für  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) < 0,2$  steigt  $\epsilon$  deutlich an, während für  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) < 0,6$  sich ein Abfall von  $\epsilon$  auf unter 2% andeutet. Offensichtlich spielt die Zusammensetzung des Sputtergases eine wichtige Rolle für das Kristallwachstum. Dazu sind weitere Experimente notwendig, vor allem bei sehr kleinem und sehr großem H<sub>2</sub>S-Anteil.

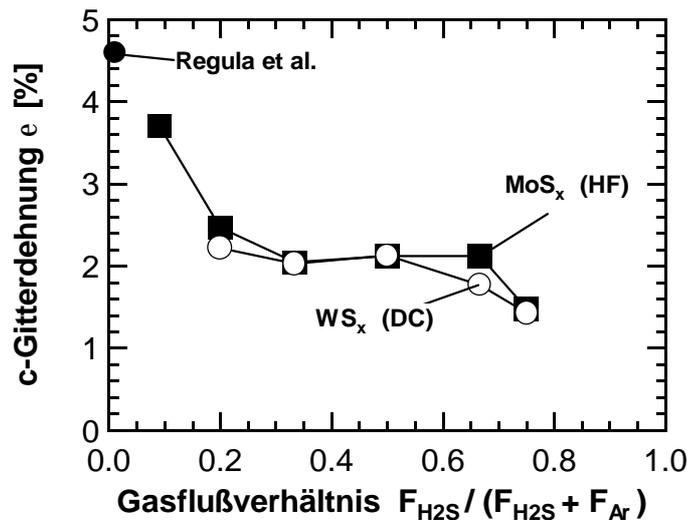


Abb. 8.31: Einfluß des H<sub>2</sub>S-Anteils auf die Gitterparameter  $c$  der hexagonalen Einheitszelle von MoS<sub>x</sub>- (■) bzw. WS<sub>x</sub>-Schichten (○, Regula et al.<sup>[98]</sup>), vom WS<sub>2</sub>-Target gesputtert: ●). Abscheidungsbedingungen: 50 W;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} =$  schwebend; MoS<sub>x</sub>: HF-Anregung, WS<sub>x</sub>: DC-Anregung.

Regula et al.<sup>[98]</sup> beobachteten beim Sputtern vom WS<sub>2</sub>-Target mit 1% H<sub>2</sub>S-Anteil im Sputtergas bei einer Substrattemperatur von 280°C  $\epsilon$ -Werte von 4,6% (bei 0,06 mbar Sputterdruck) und sogar 25% (bei  $p = 0,01$  mbar). Die Autoren vermuten als Ursache der starken Vergrößerung der  $c$ -Achse in den WS<sub>x</sub>-Schichten die Interkalation von Schwefel-, Wolfram- oder Sauerstoffatomen zwischen die S-W-S-Stapel. Es gibt für das Auftreten der Selbstinterkalation von Wolfram in WS<sub>2</sub> sowie den analogen Fall Molybdän / MoS<sub>2</sub> allerdings bisher keine Beweise. Die Selbstinterkalation ist für Schichtgittermaterialien dennoch z.B. für TiS<sub>2</sub> bekannt (vgl. Abschnitt 4.5). Weil Durchbiegungsmessungen an MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten auf abgedünnten Silizium den Nachweis erbrachten, daß mechanische Schichtspannungen **nicht** für die beobachtete Gitterdehnung verantwortlich sind (siehe 8.2.2), erscheint auch dem Autor der vorliegenden Dissertation die Selbstinterkalation von gesputterten Metallatomen die plausibelste Erklärung für die Dehnung der  $c$ -Achse der Kristalle. In der Literatur wird von zum Teil sehr großen Gitteraufweitungen in Richtung der  $c$ -Achse bei der

Interkalation von Fremdatomen in  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  berichtet, so daß es vorstellbar ist, daß dieser Mechanismus auch dazu führen kann, daß sich zusätzliches Molybdän bzw. Wolfram in die van-der-Waals-Zwischenräume einlagert.

#### 8.2.5.4 DISKUSSION DER STÖCHIOMETRIE IM ZUSAMMENHANG MIT DER C-GITTERDEHNUNG

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Stöchiometriebestimmung mittels RBS und ERDA, der Phasenidentifizierung anhand der EDXRD-Spektren sowie das Auftreten der oben abgehandelten c-Gitterdehnung wirft die Frage auf, wie eine plausible zusammenfassende Erklärung dafür gegeben werden kann. Die RBS- und ERDA-Ergebnisse belegen, daß stöchiometrisches  $\text{MS}_2$  nur bei Temperaturen  $< 200^\circ\text{C}$  auftritt, bei allen anderen Experimenten wurden Schwefelgehalte  $x < 2$  erhalten. Andererseits gibt es aus den Beugungsspektren keine Hinweise für das Auftreten von bekannten Phasen wie  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  oder den metallischen Phasen Wolfram bzw. Molybdän. Könnten diese beobachtet werden, würde eine Mischung von  $\text{MS}_2$  und M, bzw.  $\text{M}_2\text{S}_3$  die Unterstöchiometrie erklären. Nur die 2H- $\text{MS}_2$ -Phasen konnten aber röntgenographisch nachgewiesen werden. In der Literatur wird dieses Phänomen zwar häufig beobachtet<sup>[51,241]</sup>, aber meist nicht näher interpretiert.

Eine mögliche Erklärung ist, daß die "fehlenden" Phasen M, bzw.  $\text{M}_2\text{S}_3$  jeweils röntgenamorph sind, weil sie zu kleine Kristallite bilden. Deshalb entwickeln sich keine ausreichenden Beugungsintensitäten, die sich aus dem Rauschen der Spektren abheben können. Eine andere Möglichkeit der Interpretation stellt der Interkalationsmechanismus dar. Beim Sputtern entsteht in diesem Fall eine Verbindung  $\text{MS}_x$ , die die hexagonale Struktur von 2H- $\text{MoS}_2$  besitzt, aber zusätzliche Metallatome M in den van-der-Waals-Zwischenräumen enthält. Dadurch können Stöchiometrien  $\text{MS}_x$  mit  $x < 2$  entstehen. Trifft dieser Mechanismus zu, müßte beim Sputtern mit sinkendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdruck irgendwann ein Punkt erreicht werden, an dem sich aus der Interkalationsphase  $\text{MS}_x$  eine metallische Phase M neben der Sulfidphase bildet. Das ist in der Tat beim Interkalieren von In, Ga, Tl in  $\text{WS}_2$  beobachtet worden<sup>[141]</sup>. Dort entsteht Diese Interpretation könnte zusätzlich die beobachteten Gitterdehnungen in c-Richtung erklären, da der bevorzugte Ort der selbstinterkalierten Metallatome in den van-der-Waals-Lücken liegt. Eine weitere Interpretation, die die Unterstöchiometrie, die Bildung hoher Defektdichten und geringer Ladungsträgerbeweglichkeiten beim Sputtern von  $\text{WS}_x$  von einem  $\text{WS}_2$ -Verbindungstarget in Ar- $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre zusammenfaßt, basiert auf dem Energieeintrag der Sputterspezies in die Schicht<sup>[98]</sup>. Die Metallatome könnten sich an den Korngrenzen anreichern, was die Stöchiometrie erklärt, weil Schwefel bevorzugt zurückgesputtert wird. Die auf die Schicht treffenden Teilchen erzeugen aufgrund ihrer hohen Energien Defekte, die die Ladungsträgerbeweglichkeit stark verringern.

Eine andere Erklärung der Gitterdehnung ist das Auftreten von  $\text{MO}_x\text{S}_{2-x}$ , das Lince et al.<sup>[44]</sup> durch Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an der Absorptionskante (EXAFS) für  $\text{MoS}_x$  beobachtet haben. Sie berichten aber abweichend von unseren Ergebnissen, daß das Konzentrationsverhältnis  $[\text{O}+\text{S}]/\text{Mo}$  ungefähr einen Wert von zwei aufweist und somit  $\text{MO}_x\text{S}_{2-x}$  vorliegt. Da bei  $\text{MoS}_x$ -Schichten mit hohen Sauerstoffkonzentrationen der vorliegenden Arbeit höhere  $[\text{O}+\text{S}]/\text{Mo}$ -Verhältnisse als zwei ermittelt wurden und auch in nahezu sauerstofffreien Schichten c-Gitterdehnungen von einigen Prozent auftraten, wird dieser Interpretation weniger Bedeutung beigemessen.

### 8.2.5.5 SCHWENKKURVEN (ROCKING CURVES)

Der Perfektionsgrades der Ausrichtung der  $c_{\perp}$ -orientierten Kristallite, d.h. das Maß der Parallelität der van-der-Waals-Ebenen zur Substratebene, konnte anhand der Breite von Schwenkkurven bestimmt werden. Von jeweils einer (001)- und einer (100)-texturierte  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Probe wurde eine Schwenkkurve aufgenommen. Bei fest eingestelltem (002)-Beugungswinkel wird die Probe so gekippt, daß sich die Substratnormale in der Beugungsebene um etwa  $7^\circ$  in beide Richtungen aus der Vertikalen bewegt.

Die (001)-texturierten Schichten zeigten deutlich schmalere Schwenkkurven mit Halbwertsbreiten von  $4,3^\circ$  ( $\text{MoS}_x$ ) bzw.  $5,6^\circ$  ( $\text{WS}_x$ ) als die jeweiligen (100)-texturierten Schichten. Das bedeutet, daß bei niedrigem Sputterdruck eine sehr schlechte Orientierung der Kristallite parallel zum Substrat vorhanden ist, wogegen die c-Kristallachsen von Schichten, die bei hohem Sputterdruck hergestellt wurden, deutlich besser parallel zur Substratnormalen ausgerichtet sind. Das könnte dadurch entstehen, daß bei hohem Sputterdruck die Energie der gesputterten Atome deutlich niedriger ist als bei geringem Sputterdruck und deshalb weniger Kristallbaufehler beim Wachstum durch den Teilchenbeschuß gebildet werden.

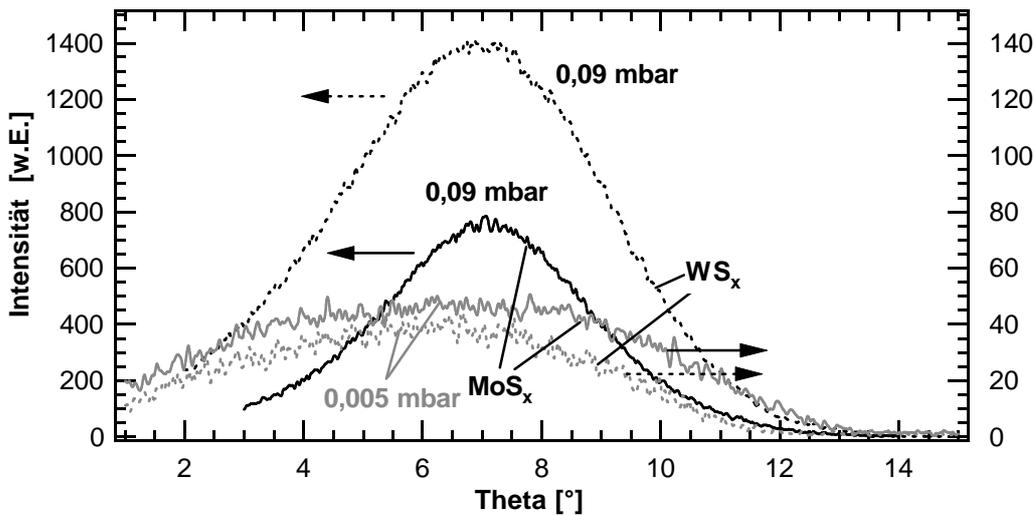


Abb. 8.32: Schwenkkurven des (002)-Reflexes für je eine (001)- und eine (100)-texturierte  $\text{MoS}_x$ - (durchgezogene Linie) und  $\text{WS}_x$ -Schicht (gestrichelt). Die Breiten der Kurven sind in Tabelle 8.2 angegeben. Die Kurven wurden zur besseren Darstellbarkeit geglättet, die Intensität der Kurven der (100)-texturierten Proben ist an der rechten Achse aufgetragen worden. Abscheidebedingungen:  $50 W_{DC}$ ;  $p = 0,005$  (grau) /  $0,09$  mbar (schwarz);  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = \text{schwebend}$ .

Außerdem ist aus den tabellierten Halbwertsbreiten ersichtlich, daß sich bei sonst gleichen Abscheidebedingungen die Perfektion der  $c_{\perp}$ -Kristallitorientierung bei  $\text{MoS}_x$ -Schichten stärker beeinflussen läßt, wenn der Sputterdruck variiert wird, als bei  $\text{WS}_x$ -Schichten. Wird die Abscheiderate erhöht, indem der Druck von  $0,09$  mbar auf  $0,005$  mbar erniedrigt wird, kann bei den Schwenkkurven eine Verbreiterung um  $5,8^\circ$  ( $\text{MoS}_x$ ) bzw.  $1,9^\circ$  ( $\text{WS}_x$ ) beobachtet werden. Solche Abhängigkeiten von der Abscheiderate sind z. B. für aufgedampfte Metallschichten bekannt und werden als Übergang vom epitaktischem zu polykristallinem Wachstum interpretiert<sup>[242]</sup>. Die Halbwertsbreiten der (002)-Schwenkkurven bewegen sich in Größenordnungen, die mit anderen reaktiv gesputterten polykristallinen Schichten vergleichbar sind. Kuppusami et al.<sup>[243]</sup> berichten beispielsweise Halbwertsbreiten von ca.  $4 - 9^\circ$  bei  $\text{ZnO}$ -Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen  $30$  und  $450^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden. Barreau et al.<sup>[75]</sup> veröffentlichten eine Schwenkkurve mit einer Breite von  $0,22^\circ$  von einer  $\text{MoS}_2$ -Schicht, die durch Tempern von einer  $\text{Mo/S/Mo} \dots \text{Mo/S}$ -Multischicht auf einem  $\text{NaCl}$ -Einkristall gewonnen wurde.

Tabelle 8.2: Halbwertsbreite der (002)-Schwenkkurven aus Abb. 8.32.

Schichtmaterial	Sputterdruck [mbar]	Textur	2 $\theta$ -Position (002) [°]	Halbwertsbreite [°]
MoS <sub>x</sub>	0,09	(001)	14,455	4,26
MoS <sub>x</sub>	0,005	(100)	13,849	10,04
WS <sub>x</sub>	0,09	(001)	14,000	5,61
WS <sub>x</sub>	0,005	(100)	13,849	7,51
MoS <sub>2</sub> /NaCl <sup>[75]</sup>	-	-	-	0,22 - einige Grad

## 8.2.6 DICHTEBESTIMMUNG

### 8.2.6.1 DICHTEBESTIMMUNG DURCH RÖNTGENREFLEKTOMETRIE

An einigen MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Proben auf oxidierten Siliziumsubstraten wurde die Röntgenreflexion nahe des Grenzwinkels der Totalreflexion  $\theta_G$  gemessen. Die Meßkurven zeigen Oszillationen (siehe Beispiel in Abb. 8.33), die durch Interferenzen in der Schicht entstehen. Daraus lassen sich durch Anpassen einer theoretischen Kurve, die Schichtdicke, die Dichte und die Schichtrauhigkeit bestimmen. Mit dieser Meßmethode können nur Schichten, die dünner als 100 nm sind, untersucht werden, da sonst die Interferenzen zu dicht liegen, um noch aufgelöst werden zu können. Die Ergebnisse von fünf Schichten sind in Tabelle 8.3 zusammengefaßt und ergaben Dicken  $\leq 50$  nm, Rauigkeiten zwischen 2 nm und 3,3 nm.

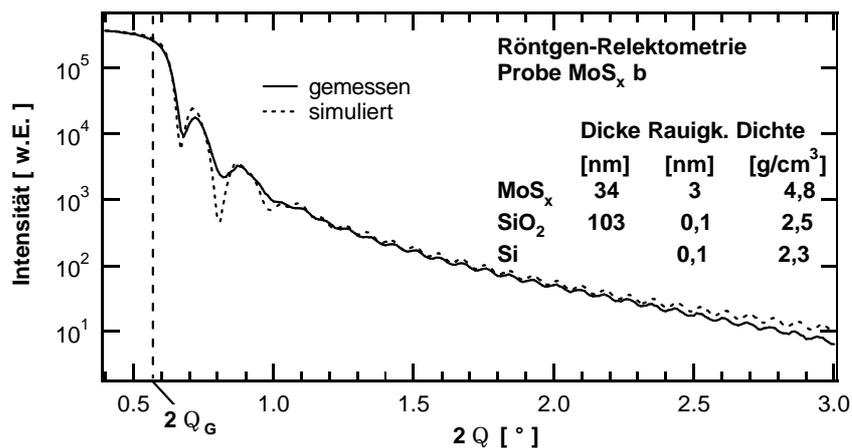


Abb. 8.33: Röntgenreflexionsmessung an einer MoS<sub>x</sub>-Schicht auf oxidiertem Silizium nahe des Grenzwinkels der Totalreflexion  $q_G$ .

Die Dichten der dünnen MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten liegen nahe an den Röntgendichten der beiden stöchiometrischen Verbindungen MoS<sub>2</sub> (5,06 g/cm<sup>3</sup>) und WS<sub>2</sub> (7,73 g/cm<sup>3</sup>).

Aus diesen Ergebnissen könnte vermutet werden, daß es sich bei den gemessenen Schichten ausschließlich um die  $c_{\perp}$ -orientierte Basisschicht handelt. Aus den EDXRD-Spektren, REM- und TEM-Aufnahmen dieser Arbeit ist bekannt, daß diese beim Sputtern von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten immer gebildet wird und solange an Dicke zunimmt, bis der Texturumschlag eintritt.

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Dichtemessungen von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten auf oxidiertem Silizium mittels Röntgenreflektometrie mit Angabe Schichtdicke aus der Profilometermessung, der Stöchiometrie und der Herstellungsbedingungen (alle bei einem Gasflußverhältnis  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$  abgeschieden, "s." bedeutet schwebendes Substratpotential). Die Röntgendichte von  $\text{MoS}_2$  beträgt  $5,06 \text{ g/cm}^3$  und die von  $\text{WS}_2$   $7,73 \text{ g/cm}^3$ .

Probe	ermittelte Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	Dicke [nm]	Rauigkeit [nm]	Dicke DEKTAK [nm]	Stöchiometrie x ERDA	Sputterleistung [W]	Sputterdruck [mbar]	$T_{\text{Sub}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$U_{\text{Sub}}$ [V]
$\text{MoS}_x$ a	5,1	20	2	30	-	50 (HF)	0,09	450	0 (s.)
$\text{MoS}_x$ b	4,8	34	3	50	1,89	50 (DC)	0,04	450	-300
$\text{MoS}_x$ c	4,7	37	2,9	30	1,87	50 (DC)	0,04	450	-18 (s.)
$\text{WS}_x$ a	7,5	49	3,3	70	1,74	50 (DC)	0,04	450	-30 (s.)
$\text{WS}_x$ b	7,6	50	3	100	1,76	50 (DC)	0,04	620	-11 (s.)

### 8.2.6.2 DICHTEBESTIMMUNG DURCH ERDA

Aus ERD-Messungen erhält man die Atomflächendichten  $N$  [Atome/ $\text{cm}^2$ ] der gemessenen Elemente. Diese können nach Gleichung (8.4) zur Bestimmung der Dichte  $\rho$  der Schichten herangezogen werden, wenn die Dicke  $d$  der Schicht bekannt ist. Für diese Untersuchung wurde die DETAK-Dicke (Profilometer) benutzt.

$$\rho = \frac{u N}{d} \sum_k x_k M_k \quad (8.4)$$

$u$  ist die atomare Masseneinheit,  $x_k$  der Molenbruch und  $M_k$  die relative Atommasse des Elementes  $k$  in der Schicht. Die so bestimmten Dichten einer Serie von  $\text{WS}_x$ -Abscheidungen auf oxidiertem Silizium sind in Abb. 8.34 dargestellt. Mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil steigt die Dichte nahezu bis zum Wert des Einkristallmaterials. Gleichzeitig fällt die Abscheiderate in dieser Serie, was auf ein poröses Wachstum nur bei kleinem  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil, d.h. bei hohen Abscheideraten hinweist. Die mittels ERDA bestimmten Dichten liegen teilweise deutlich unter (bei  $\text{WS}_x$  max. 70% weniger) den aus Röntgenreflexionsmessungen bestimmten Dichten anderer  $\text{MS}_x$ -Schichten. Dies wird auf die poröse Morphologie und größere Schichtdicken zurückgeführt, da mittels ERDA nur eine gemittelte Dichte bestimmt werden kann. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit XTEM-Analysen<sup>[50,132]</sup>, die für  $c_{\perp}$ -gewachsene Lamellen eine viel größere Dichte berichten als für  $c_{\parallel}$ -orientierte. REM-Aufnahmen der Schichten mit der höchsten und niedrigsten Dichte sind in Abb. 8.34 zum Vergleich wiedergegeben. Die Dichte von Schichten der Stöchiometrie  $\text{WS}_{1,6}$  bis

WS<sub>1,8</sub>, die Regula et al.<sup>[98]</sup> in Abhängigkeit von der Abscheideraten aus RBS-Messungen erhielten, ist in Abb. 8.34 b unseren Ergebnissen gegenübergestellt. Die Autoren sputterten vom WS<sub>2</sub>-Target mit 1% H<sub>2</sub>S-Anteil im Sputtergas und bei Substrattemperaturen von 280°C und stellten die Abscheiderate über den Sputterdruck (0,01 - 0,06 mbar) ein. Obwohl unsere Schichten bei 450°C reaktiv vom Wolframtarget hergestellt wurden, sind die Ergebnisse vergleichbar. Das belegt, daß die Porosität von Schichtgitterschichten wesentlich von der Abscheiderate abhängig ist. Die Abweichung der mit dieser Methode ermittelten Dichte zum Ergebnis im vorigen Abschnitt (Der in Abb. 8.34 a mit einem Stern (\*) eingezeichnete Wert entspricht der Probe WS<sub>x</sub> A) ergibt sich aus dem großen Fehler der Dickenbestimmung mit dem Profilometer für dünne Schichten.

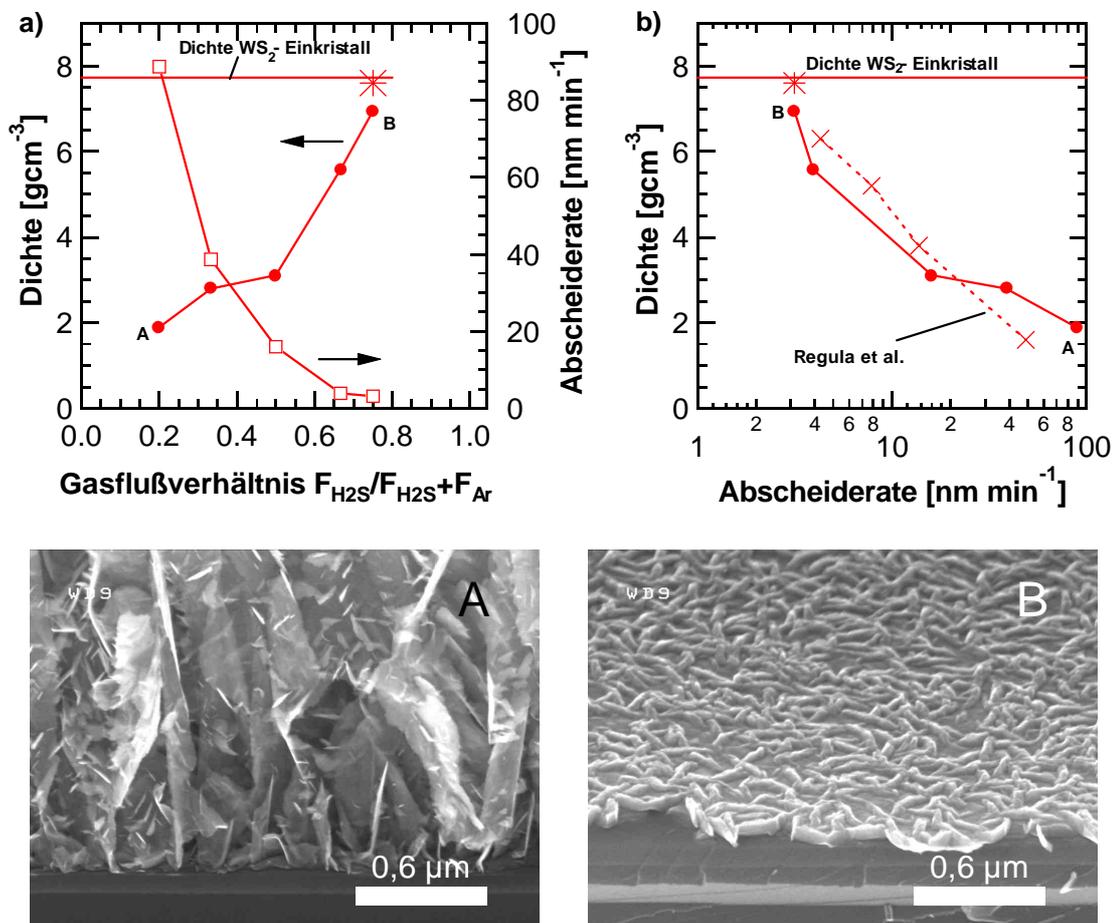


Abb. 8.34: a) Dichte (aus ERD-Messungen) und Abscheiderate (Dickenmessungen mit dem Profilometer) von WS<sub>x</sub>-Schichten in Abhängigkeit vom Gasflußverhältnis  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar})$ . Die Röntgendichte ist als horizontale Linie, der Dichtewert aus der Röntgenreflexionsmessung der Probe bei höchstem H<sub>2</sub>S-Anteil mit (\*) angegeben. b) Dichte (aus ERD-Messungen) von WS<sub>x</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der Abscheiderate. Zum Vergleich sind Literaturdaten aus<sup>[98]</sup> eingetragen und REM-Querschnittsaufnahme der beiden Schichten niedrigster (A) und höchster (B) Dichte dargestellt.

## 8.2.7 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Bereits mit bloßem Auge erkennt man an  $MS_x$ -Schichten ( $M = Mo, W$ ), die bei unterschiedlichen Bedingungen reaktiv gesputtert wurden, daß einige eine matt-schwarze, andere dagegen eine dunkel-spiegelnde Oberfläche besitzen. Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, daß die matten Schichten an der Oberfläche hauptsächlich aus  $c_{||}$ -orientierten Kristalliten bestehen, während die spiegelnden (001) texturiert sind. Abb. 8.35 zeigt, wie sich dieser Unterschied quantitativ in optischen Reflektivitätsmessungen niederschlägt.

Systematische Untersuchungen der Reflektivität wurden an den  $MS_x$ -Schichten in zwei Geometrien durchgeführt. Der gerichtete Anteil der Reflektivität wurde bei einem Einfallswinkel von  $7^\circ$  relativ zur Substratnormalen, die totale Reflektivität mit einer integrierenden Ulbrichtkugel gemessen.

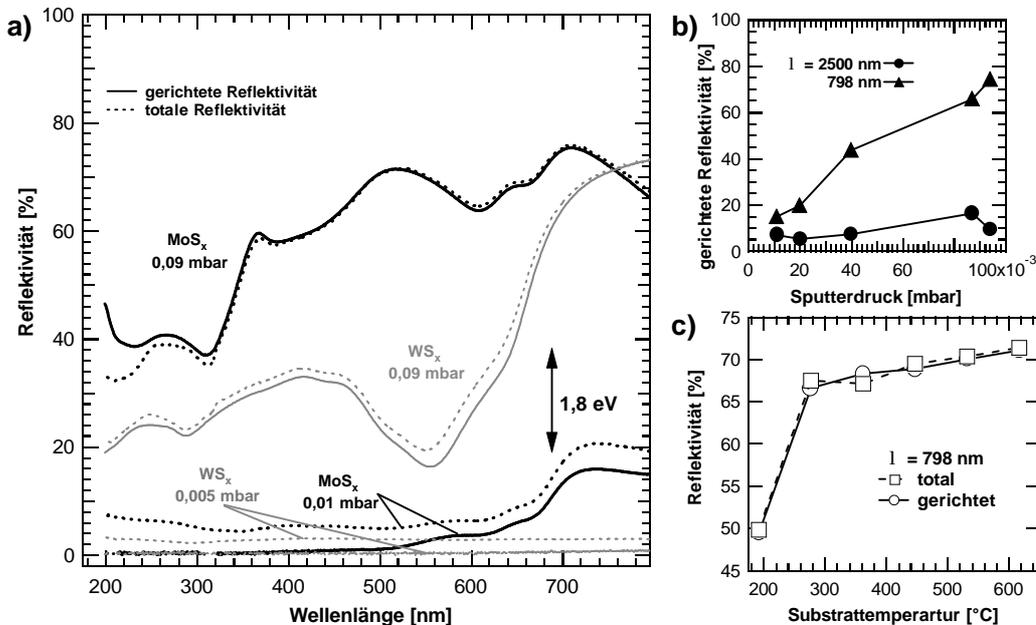


Abb. 8.35: a) Gerichtete (durchgezogen) und totale (gestrichelt) Reflektivitätsmessung an  $MoS_x$ - und  $WS_x$ -Schichten auf oxidiertem Silizium hergestellt bei verschiedenen Sputterdrücken. Die direkte Bandlücke von  $MoS_x$  ( $M = Mo, W$ ) von etwa 1,8 eV ist eingezeichnet. (Abscheidebedingungen:  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $T_{Sub} = 450^\circ C$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend,  $MoS_x$ :  $50 W_{HF}$ ;  $WS_x$ :  $50 W_{DC}$ ). b) Gerichtete Reflektivität von  $MoS_x$  in Abhängigkeit von der Sputterdruck bei  $\lambda = 798$  nm und 2500 nm ( $50 W_{HF}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $T_{Sub} = 450^\circ C$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend). c) Totale und gerichtete Reflektivität von  $WS_x$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei  $\lambda = 798$  nm ( $50 W_{DC}$ ;  $p = 0,04$  mbar,  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend).

Abb. 8.35 a zeigt die optischen Reflexionsspektren von vier Schichten im Wellenlängenbereich von 200 - 800 nm. Zwei davon sind  $MoS_x$ -Schichten (schwarze Linien), die bei zwei unterschiedlichen Abscheidedrücken hergestellt wurden. Außerdem sind die Spektren von zwei  $WS_x$ -Schichten (graue Linien) eingezeichnet, die ebenfalls bei

hohem und niedrigem Sputterdruck abgeschieden wurden. Es ist erkennbar, daß beide bei niedrigen Drücken (hohe Abscheiderate, matt-schwarze Schichten) hergestellte Schichten (MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub>) im Wellenlängenbereich kleiner als 620 nm nahezu vollständig absorbieren (Reflektivität < 10%), wobei die MoS<sub>x</sub>-Schicht bei größeren Wellenlängen bis 800 nm einen Anstieg in der Reflektivität auf etwa 20% zeigt. Die WS<sub>x</sub>-Schicht reflektiert im gesamten Wellenlängenbereich von 200 - 800 nm weniger als 5%. Im Gegensatz dazu weisen die bei geringer Abscheiderate (p = 0,09 mbar, spiegelnde Schichten) gesputterten Schichten mit bis 75% deutlich höhere Reflektivitäten auf. Die MoS<sub>x</sub>-Schicht zeigt eine Absorptionskante bei etwa 340 nm auf, die WS<sub>x</sub>-Schicht eine sehr breite zwischen 560 nm und 740 nm. Letztere liegt sehr gut im erwarteten Bereich der direkten Energielücke von MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) bei etwa 1,8 eV (Markierung im Spektrum).

Weitere Reflektivitätsmessungen erfolgten an Proben aus zwei Abscheidenserien. Die erste Serie bestand aus MoS<sub>x</sub>-Schichten, die unter Variation des Sputterdrucks hergestellt wurden, die zweite aus WS<sub>x</sub>-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Aus den Spektren dieser Schichten konnte jeweils ein Trend in der Reflektivität festgestellt werden, der die Ergebnisse aus der Textur-entwicklung der in situ-EDXRD-Experimente (Kapitel 8.1.6) und der Morphologie-untersuchung mittels REM (Kapitel 8.2.8.1) widerspiegelt. Bei den Wellenlängen  $\lambda = 798$  nm und 2500 nm wurde die Reflektivität aus den Spektren (nicht abgebildet) der MoS<sub>x</sub>-Schichten abgelesen und gegen den Sputterdruck aufgetragen (Abb. 8.35 b). Die beiden Wellenlängen wurden ausgewählt, weil die Reflektivitäten in diesem Bereich keinen Oszillationen unterworfen und so für unterschiedliche Schichten vergleichbar sind. Man sieht, daß mit zunehmendem Sputterdruck, d.h. mit zunehmender (001)-Textur auch die gerichtete Reflektivität der MoS<sub>x</sub>-Schichten steigt. Gleiches gilt für die WS<sub>x</sub>-Schichten aus der Temperaturvariation. Die Reflektivität (gerichtet und total) steigt mit zunehmender Temperatur, mit besserer (001)-Textur.

## 8.2.8 MORPHOLOGIE

Die EDXRD-Untersuchungen während des reaktiven Magnetronsputterns von  $\text{MoS}_x$  und  $\text{WS}_x$  ergaben besonders bei niedrigen Abscheideraten und höheren Temperaturen stark (001)-texturierte Schichten. Die Intensität der Beugungssignale  $c_{\perp}$ -orientierter Kristallite nahm mit zunehmender Abscheidezeit zu und erreichte in der Regel einen Sättigungswert. Die im Abschnitt 8.1 gelieferte Interpretation des Sättigungsverhaltens von (0 0 2l)-Beugungsreflexintensitäten sollte durch morphologische Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) gestützt werden. Die REM-Aufnahmen der abgeschiedenen Schichten zeigen deutlich, daß eine dünne Schicht von einigen 10 nm Dicke auf dem Substrat wächst, die sich strukturell sehr stark von dem darauf folgenden aufrecht stehenden plättchenförmigen bis hin zu tannenbaumartig verzweigten Lamellen unterscheidet. Offensichtlich wachsen die Schichten aus  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  zu Beginn in der  $c_{\perp}$ -Orientierung, d.h. die van-der-Waals-Ebenen liegen parallel zur Substratoberfläche. Nachdem eine bestimmte Dicke erreicht wurde, ändert sich der Wachstumsmodus zum  $c_{\parallel}$ -Wachstum. Kolumnare Strukturen, wie sie für dünne Halbleiterschichten häufig beobachtet<sup>[243,244]</sup> und auch an Schichtgitterschichten berichtet werden<sup>[38,245]</sup>, sind in keiner REM-Aufnahme zu erkennen.

### 8.2.8.1 EINFLUß DER ABSCHIEDERATE AUF SCHICHTMORPHOLOGIE UND TEXTUR

Jeweils eine Serie von REM-Aufnahmen und der entsprechenden EDXRD-Spektren sind für  $\text{MoS}_x$  in Abb. 8.36 bzw.  $\text{WS}_x$  in Abb. 8.37 gezeigt. In den Serien wurde der Sputterdruck, d.h. die Abscheiderate, variiert.

Es ist zu erkennen, daß die aufrecht stehenden Lamellen eine lockere, poröse Struktur aufweisen, im Unterschied zu den wesentlich kompakteren (001)-orientierten Basisschichten. Die gleichzeitige Beobachtung der (002)- und des kombinierten (100)/(101)-Signals ist auf diese poröse Struktur und die relativ große Absorptionslänge (insbesondere im  $\text{MoS}_x$ ) zurückzuführen.

Der (100)- und der (101)-Reflex sind in den EDXRD-Spektren nicht klar zu trennen, da sie energetisch eng benachbart sind. Das gleichzeitige Auftreten beider Kristallitorientierungen, mit einem Überwiegen des (100)-Signals, ist auf die statistisch relativ gleichmäßige Verteilung der Aufrecht stehenden Kristalle zurückzuführen, die in den REM-Bildern deutlich zu erkennen ist.

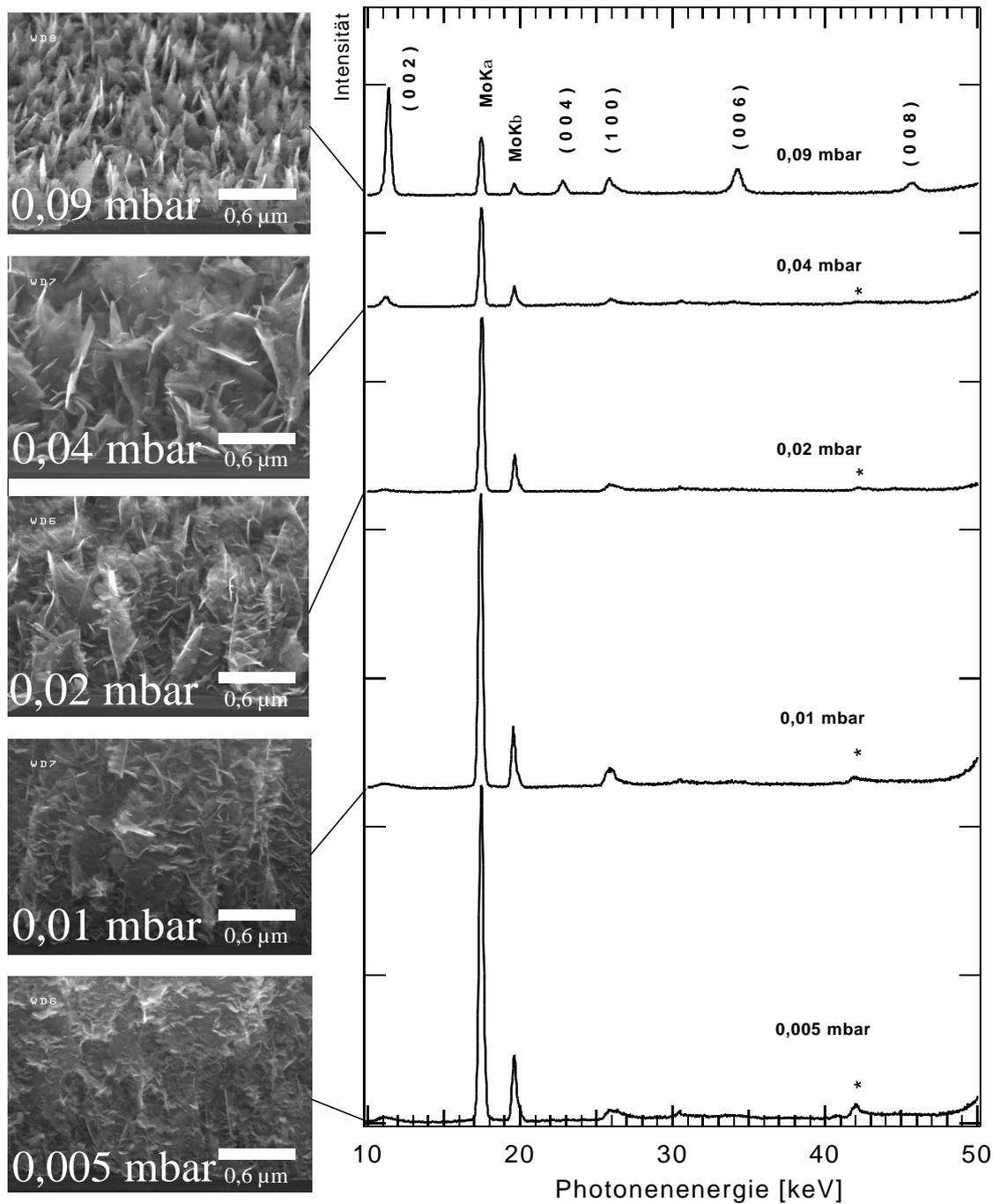


Abb. 8.36: REM-Aufnahmen (Ansicht der um  $30^\circ$  geneigten Bruchkanten) und EDXRD-Spektren von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidiertem Si(100) für unterschiedliche Sputterdrücke. Mit einem Stern (\*) markierte Reflexe sind im Röntgendetektor generierte Signale ("escape peaks") des Si(400) Reflexes. Die integrierte Intensität der Fluoreszenzsignale MoK<sub>a</sub> und MoK<sub>b</sub> ist proportional zur Atomflächendichte des Molybdäns. Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = \text{schwebend}$ .

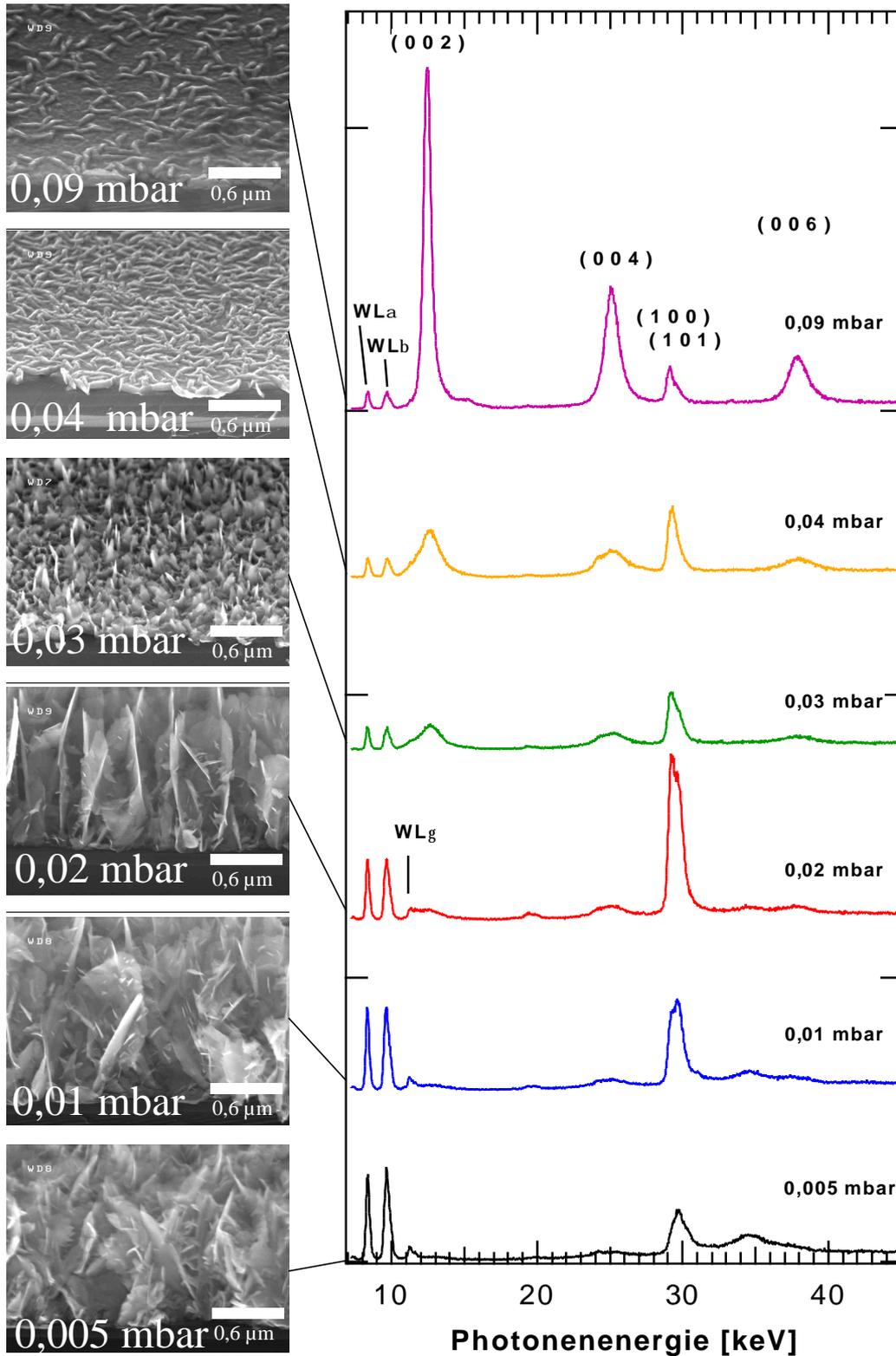


Abb. 8.37: REM-Aufnahmen (Ansicht der um 30° geneigten Bruchkanten) und EDXRD-Spektren von reaktiv gesputterten WS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidiertem Si(100) bei Variation des Sputterdrucks. Die integrierten Intensitäten der Fluoreszenzsignale WL<sub>a</sub>, WL<sub>b</sub> und WL<sub>g</sub> sind proportional zur Atomflächendichte vom Wolfram. Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>; F<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/(F<sub>H<sub>2</sub>S</sub>+F<sub>Ar</sub>) = 0,75; T<sub>Sub</sub> = 450°C; U<sub>Sub</sub> = schwebend.

Sehr ähnliche REM-Aufnahmen, die ebenfalls eine Abhängigkeit des Verzweigungsgrads der Lamellen vom Abscheidedruck zeigen, konnten von Regula et al. gemacht werden, die WS<sub>x</sub>-Schichten mit einem WS<sub>2</sub>-Target und 1% H<sub>2</sub>S-Anteil im Sputtergas bei einer Substrattemperatur von 280°C hergestellt haben<sup>[97,98]</sup>. Allerdings nimmt in dieser Veröffentlichung die Porosität mit steigendem Sputterdruck zu, was die Autoren auf einen erhöhten Ionenbeschuss bei geringen Abscheidedrücken zurückführen. Die Ionen, die auf die wachsende Schicht treffen, verdichten diese, so daß die Porosität mit steigendem Ionenbeschuss sinkt.

Die REM-Bilder von Schichten, die bei niedrigen Drücken abgeschieden wurden (Abb. 8.36 und Abb. 8.37, jeweils unten) zeigen dendritische Strukturen, d.h. stark verästelte Kristallite (griech. δένδρον = Baum). Moser und Lévy<sup>[53]</sup> haben TEM-Aufnahmen dieser Verzweigungen in MoS<sub>2</sub> veröffentlicht und schlagen vor, daß der gleiche Mechanismus, der zum erstmaligen Ausbilden von c<sub>||</sub>-ausgerichteten Kristalliten auf einer c<sub>⊥</sub>-orientierten Basisschicht führt, auch für deren erneute Verzweigung im weiteren Wachstumsverlauf verantwortlich ist. Die senkrecht zum Substrat stehenden Lamellen sind durch vertikale Schwefelatomlagen begrenzt. Ein darauf treffendes neues Molybdänatom dient als reaktives Zentrum für das Wachstum von Lamellen, die wiederum im 90°-Winkel zu den aufrecht stehenden wachsen, aber nicht bevorzugt parallel zum Substrat orientiert sind.

Die Morphologie und die Textur von MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten weisen starke Abhängigkeiten vom Sputterdruck auf. Theoretische Überlegungen und Simulationen zur Texturbildung von polykristallinen Schichten wurden an strukturell einfacheren Materialien wie z.B. Diamant durchgeführt<sup>[125,131]</sup>. Eine Erklärung für den Texturumschlag aufgrund konkurrierender Wachstumsgeschwindigkeiten eines Kristallits in die verschiedenen Richtungen wurde postuliert<sup>[126,133]</sup>. Carter<sup>[128]</sup> entwickelte eine Variante dieses Modells, indem er die Zeitabhängigkeit der Vorzugsorientierung mit Hilfe von Kristalliten beschrieb, die sich wie Huygen'sche Wellen fortbewegen. Er nennt es das "Überleben der Schnellsten"-Modell.

Sehr wahrscheinlich schlägt das Wachstum nach Bildung einer c<sub>⊥</sub>-orientierten Basisschicht in die c<sub>||</sub>-Textur um, weil die Wachstumsgeschwindigkeit parallel zu den van-der-Waals-Ebenen [d.h. in (100)-Richtung] viel höher ist, als senkrecht zu den van-der-Waals-Ebenen [d.h. in (001)-Richtung]<sup>[222]</sup>. Wenn erst einmal Keime (Stapelfehler, Versetzungen) entstanden sind, kann von diesen aus eine Lamelle mit c<sub>||</sub>-Orientierung wachsen, weil diese Richtung die größere Wachstumsgeschwindigkeit aufweist.

Die deutlich höhere Wachstumsgeschwindigkeit in (100)-Richtung ist bei der Kristallzüchtung von Schichtgitterhalbleitern mit dem bloßen Auge zu erkennen. So wachsen MoS<sub>2</sub>- oder WS<sub>2</sub>-Kristalle in Lamellenform mit (001)-van-der-Waals-

Oberflächen mit Breite/Dicken-Verhältnissen von  $\approx 60 - 500$ <sup>[246,247]</sup>. In erster Näherung kann dieses Verhältnis als Wachstumsgeschwindigkeitsverhältnis angesehen werden.

### 8.2.8.2 EINFLUß DER SUBSTRATTEMPERATUR AUF SCHICHTMORPHOLOGIE UND TEXTUR

Die Erhöhung der Substrattemperatur beim reaktiven Sputtern von  $WS_x$ -Schichten führte zu deutlich erkennbaren Unterschieden in den EDXRD-Spektren und der Morphologie in REM-Aufnahmen (Abb. 8.38). Die Schichten werden mit zunehmender Substrattemperatur ärmer an dendritischen Oberflächenstrukturen, die hervorstehenden Kristallite werden weniger und dünner. Bei Erhöhung der Substrattemperatur erfolgt ein deutlicher Übergang der Textur von (100) zu (001), wie aus den EDXRD-Spektren zu erkennen ist. Die Intensität des (002)-Reflexes nimmt kontinuierlich zu, wenn die Substrattemperatur steigt, wogegen die Intensität des kombinierten (100)/(101)-Reflexes bei Temperaturen von 360°C bis 620°C abfällt. Bei einer Substrattemperatur von 190°C ist nur eine sehr geringe Intensität des (100)-Signals erkennbar, was mit dem Auftreten vorwiegend amorphem Wolframsulfids interpretiert werden kann. Allgemein ist zu beinahe sämtlichen REM-Aufnahmen anzumerken, daß für die Dicke der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht wegen der limitierten Auflösung des Mikroskops nur eine Obergrenze von 10 - 20 nm angegeben werden kann. Ausnahmen bilden das obere (450°C) und das untere (620°C) REM-Bild in Abb. 8.38. Im ersten wurde die Dicke zu etwa 50 nm im zweiten zu etwa 100 nm berechnet (Alle REM-Bilder sind Ansichten der um 30° gekippten Probenbruchkante). Die Temperaturabhängigkeit der Textur, Kristallinität und insbesondere der Stapelordnung in den Kristallen ist für  $MS_x$ -Schichten ein bekanntes Phänomen. Regula et al.<sup>[98]</sup> berichten, daß in  $H_2S$ -Ar-Gemischen gesputterte  $WS_x$ -Schichten bei Raumtemperatur schlecht kristallisieren, bei 180°C hauptsächlich stark verzweigte  $c_{\parallel}$ -Kristallite zu beobachten sind, dagegen bei 600°C stark (001)-texturierte Schichten entstehen. Unsere Ergebnisse sind in Übereinstimmung damit, eine bei Raumtemperatur reaktiv gesputterte  $MoS_x$ -Schicht war röntgenamorph und platzte beim anschließenden Tempern (ohne Vakuumbruch) bei 300°C vom Substrat.

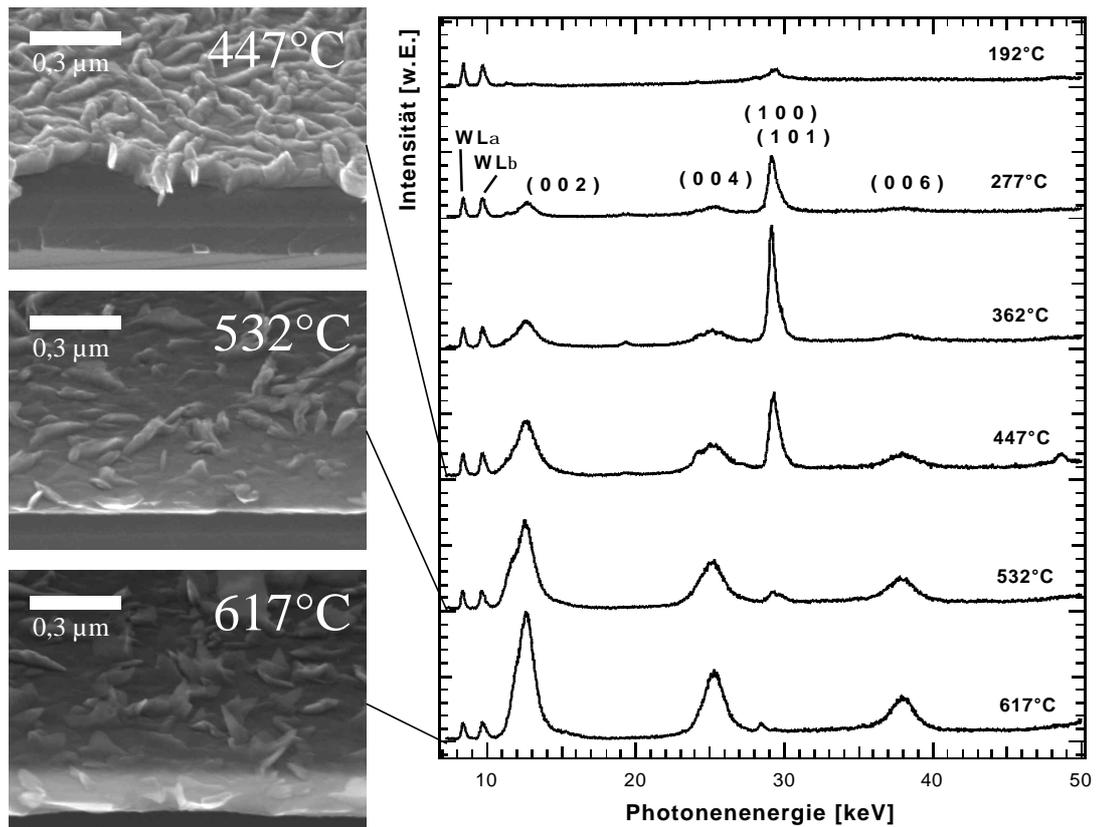


Abb. 8.38: REM-Aufnahmen (Ansicht der um 30° geneigten Bruchkanten) und EDXRD-Spektren von reaktiv gesputterten WS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidiertem Si(100) für unterschiedliche Substrattemperaturen. Mit steigender Temperatur verändert sich die Textur von (100) nach (001). Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $U_{Sub} =$  schwebend.

Für MoS<sub>x</sub>-Schichten wurden keine Experimente zur Variation der Temperatur mit einer vergleichbaren Abscheiderate durchgeführt. Dagegen wurde eine Serie von MoS<sub>x</sub>-Schichten mit Variation der Substrattemperatur bei einer höheren Abscheiderate abgeschieden (Abb. 8.39,  $p = 0,01$  mbar im Vergleich zu einem Sputterdruck von  $p = 0,04$  mbar bei der Temperaturvariation für WS<sub>x</sub>-Schichten). Diese Schichten wiesen alle eine sehr poröse Struktur auf, deren dendritischen Eigenschaften sich bei Erhöhung der Substrattemperatur von 280°C auf 620°C von sehr filigranen Verzweigungen (280°C) zu etwas größeren Kristallitverästelungen veränderten. Die insgesamt höhere Porosität der MoS<sub>x</sub>-Schichten (Abb. 8.39) im Vergleich zu den WS<sub>x</sub>-Schichten (Abb. 8.38) ergibt sich aus der höheren Abscheiderate, durch die die Bildung von Defekten und der (100)-Orientierung der Kristallite beschleunigt wird (vgl. Abschnitt 8.2.8.1). Mit steigender Temperatur ist wie beim WS<sub>x</sub> ein Übergang von der (100)- zur (001)-Textur erkennbar. Wegen der höheren Abscheiderate erfolgt der Übergang zur (001)-Textur bei MoS<sub>x</sub> allerdings erst bei höheren Temperaturen als bei der Temperaturvariation bei den WS<sub>x</sub>-Schichtabscheidungen.

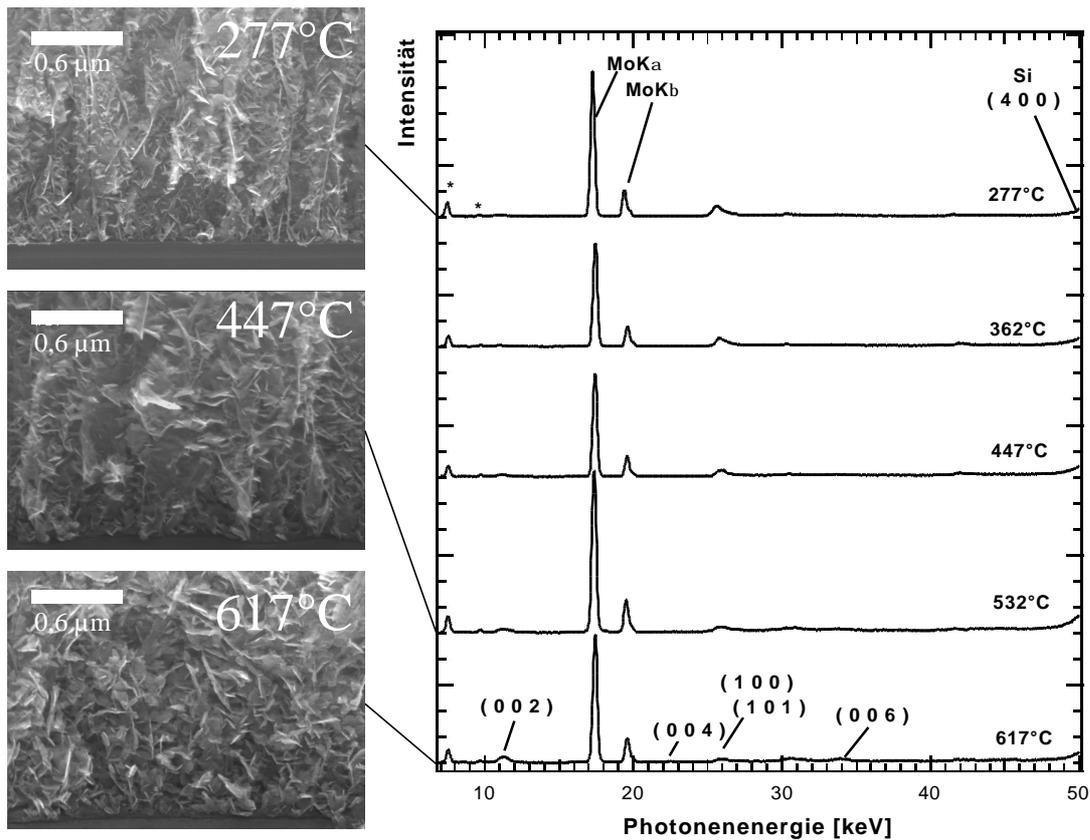


Abb. 8.39: REM-Aufnahmen (Ansicht der um 30° geneigten Bruchkanten) und EDXRD-Spektren von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidiertem Si(100) für unterschiedliche Substrattemperaturen. Mit steigender Temperatur verändert sich die Textur von (100) nach (001). Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $U_{Sub}$  = schwebend.

Die dendritische Morphologie und das  $c_{||}$ -Wachstum wurden in der Literatur durch den Einfluß von Verunreinigungen (z.B. durch Wasser) begründet<sup>[6,94,248]</sup>. Dagegen begründen Moser und Lévy<sup>[132]</sup> den Texturumschlag mit konkurrierenden Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden hauptsächlich vorkommenden Kristallorientierungen (001) und (100). An anderer Stelle<sup>[53]</sup> schlagen sie als Mechanismus für die Bildung von  $c_{||}$ -orientierten Kristalliten bei MoS<sub>2</sub> eine zufällig vorhandene Übereinstimmung der Abstände im MoS<sub>2</sub>-Gitter von Schwefelatomen einerseits (Abstand S-S in Abb. 8.40) und den Molybdänatomen (Abstand Mo-Mo) andererseits vor. Aus Tabelle 2.2 und Abb. 2.2 ist ersichtlich, daß diese Übereinstimmung auch für WS<sub>2</sub> gilt. Die dort mit (2) und (6) bezeichneten Abstände sind nahezu identisch. Fällt beim Wachsen eines  $c_{||}$ -orientierten Kristallits, dessen [100]-Richtung (a-Achse) genau auf die [100]-Richtung des darunterliegenden  $c_{\perp}$ -Kristallits, können sich die Molybdänatome des  $c_{||}$ -Kristallit genau je einem Schwefelatom des  $c_{\perp}$ -Kristallits gegenüberstehen. Entlang dieser Kontaktlinie wird die Bildung einer chemischen Bindung vorgeschlagen. Da dieses geometrische Zusammentreffen

unabhängig von der absoluten Lage der beiden Kristallite gilt, kann beim weiteren Wachstum des  $c_{\parallel}$ -Kristallit an dessen (002)-Fläche nach demselben Mechanismus die erneute Verzweigung wiederum erfolgen, was schließlich zu dem stark porösen Wachstum führt. Wegen der nahezu identischen Gitterparameter ist dieser Mechanismus auch beim WS<sub>x</sub> denkbar, und es wird verständlich, warum beide Materialien stark dendritische Strukturen aufweisen.

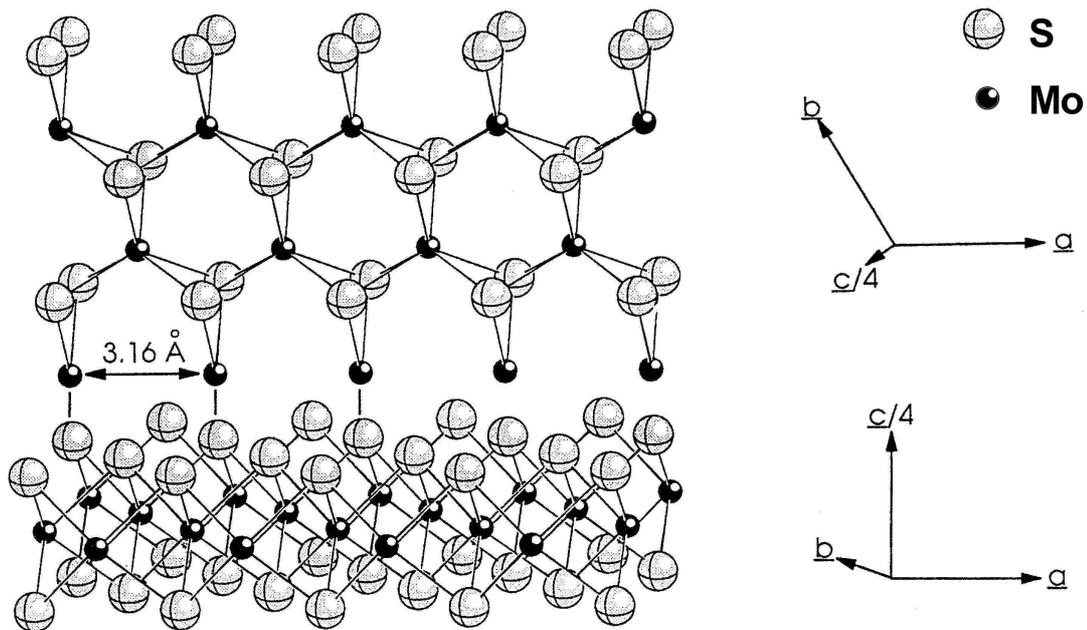


Abb. 8.40: Schematisches Modell der Kristallorientierungen in MoS<sub>2</sub>-Schichten (S = o; Mo = ·) nach dem Verzweigungsmodell von Moser und Lévy<sup>531</sup>. Die [100]-Richtungen der beiden Kristallite (a-Achsen) sind parallel zueinander angeordnet. Es ergibt sich eine zufällige Gitterübereinstimmung an der Kontaktlinie der Kristallite. Da die absolute Lage der beiden Kristallite nicht festgelegt ist, erklärt dieses Modell erstens die Bildung von  $c_{\parallel}$ -Kristalliten auf  $c_{\perp}$ -Kristalliten und zweitens die erneute Verzweigung der  $c_{\parallel}$ -Kristallite.

### 8.2.8.3 EINFLUß VON METALLSCHICHTEN ZWISCHEN SUBSTRAT UND GESPUTTERTEN SCHICHTEN AUF SCHICHTMORPHOLOGIE UND TEXTUR

Die Abhängigkeit der Morphologie und der röntgenographischen Struktur von MoS<sub>x</sub>-Schichten von der Beschaffenheit der Unterlage geht aus den Abb. 8.41- Abb. 8.43 hervor. Die REM-Aufnahmen einer Schicht, deren eine Hälfte eine 10 nm dicke Schicht aus aufgedampftem Molybdän aufwies und gleichzeitig auf der anderen Hälfte direkt auf Quarzglas abgeschieden wurde, weist auf dem Mo eine deutlich höhere Dichte an aufrecht stehenden Lamellen auf. Das Röntgendiffraktogramm der Schichthälfte ohne Mo zeigt eine erhöhte (001) Textur durch die höheren Intensitäten der (002)-, (004)-,

(006)- und (008)-Reflexe. Diese Beobachtung ist bereits an  $\text{MoSe}_x$ -Schichten, die durch Sputtern vom Verbindungstarget hergestellt wurden, beschrieben worden<sup>[249]</sup>.

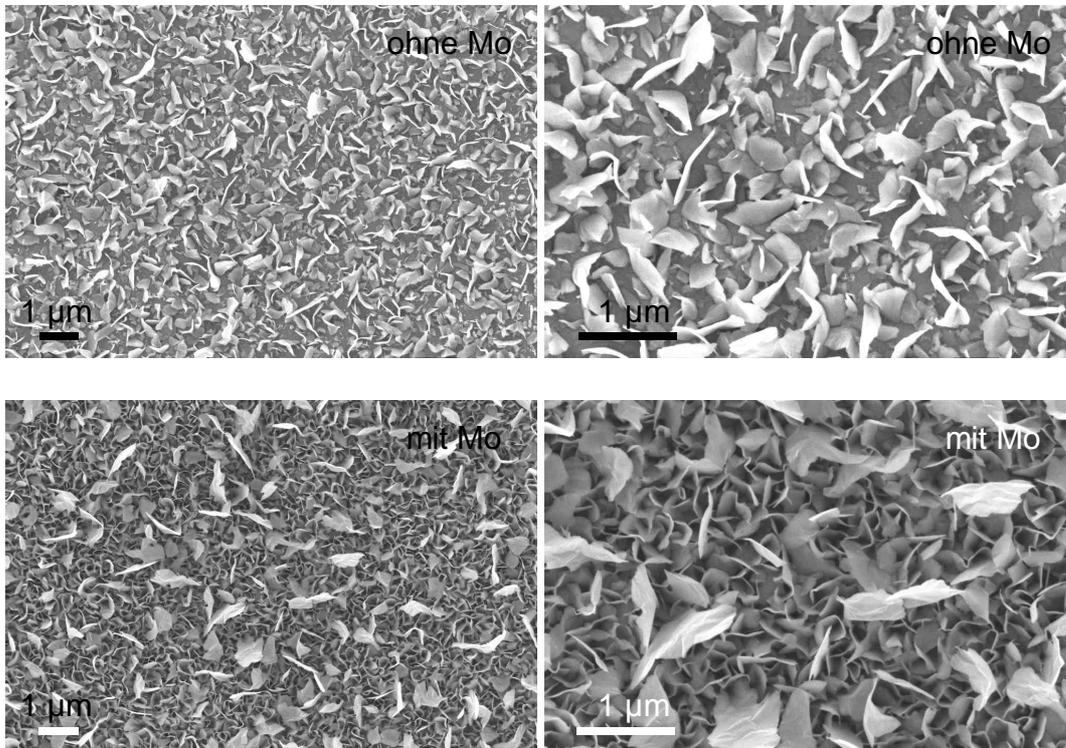


Abb. 8.41: REM-Aufnahmen (Aufsicht) einer  $\text{MoS}_x$ -Schicht auf Quarzglas an einer Stelle ohne (oben) und an einer Stelle mit (unten) 10 nm dicker Molybdän-Unterlage jeweils mit niedriger und hoher Auflösung. Abscheidebedingungen: 50  $W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,09$  mbar;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend.

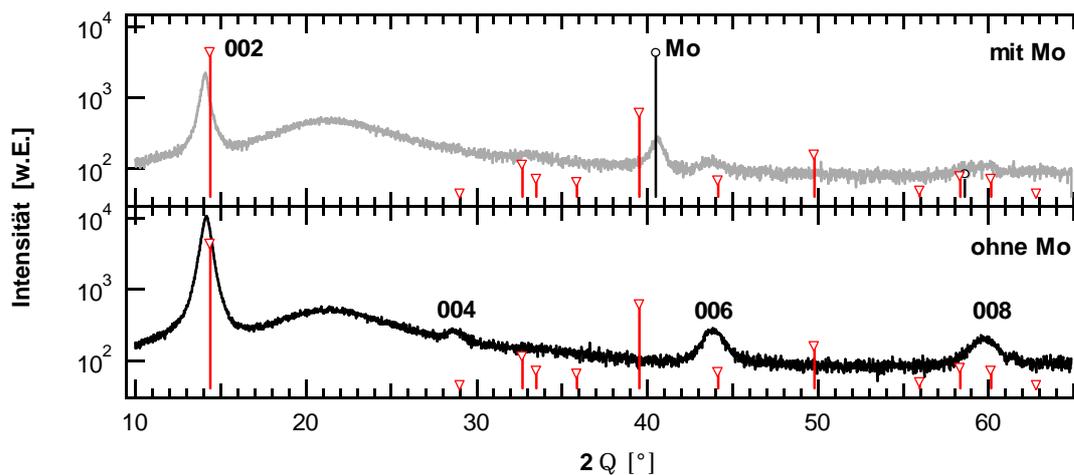


Abb. 8.42: Röntgendiffraktogramme einer  $\text{MoS}_x$ -Schicht auf Quarzglas mit (oben) und ohne (unten) vorher aufgedampfter Mo-Schicht (10 nm). Die senkrechten Balken geben die Reflexe der JCPDS-Dateien für  $2H\text{-MoS}_2$  (37-1492, Dreiecke) und Molybdän (42-1120, Kreise) an. Abscheidebedingungen: 50  $W_{DC}$ ;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,09$  mbar;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend.

Eine Veränderung der Textur von (001) nach (100) durch eine zusätzliche Metallschicht als Unterlage konnte auch bei einem Experiment beobachtet werden, bei dem eine MoS<sub>x</sub>-Schicht direkt auf ein Quarzglassubstrat abgeschieden wurde und eine zweite Schicht auf ein anderes Substrat, auf das zuvor eine 10 nm dicke Platinschicht aufgedampft worden war (Abb. 8.43). Die Intensität der (002)-, (004) und (008)-Reflexe ist bei der Schicht auf Pt (oben) deutlich geringer als bei Benutzung eines Substrates ohne Pt (unten). Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte sein, daß die (kristallinen) Metallschichten ungünstige Oberflächen für die  $c_{\perp}$ -Orientierung darstellen. Auch katalytische Prozesse können eine Rolle spielen, wie Ballif und Regula<sup>[4]</sup> beim Rekristallisieren von amorphen WS<sub>x</sub>-Schichten bei 650°C - 750°C vorgeschlagen haben. Dort haben die Metallschichten allerdings eine gegenteilige Wirkung, sie bevorzugen das Wachstum der (001)-Textur.

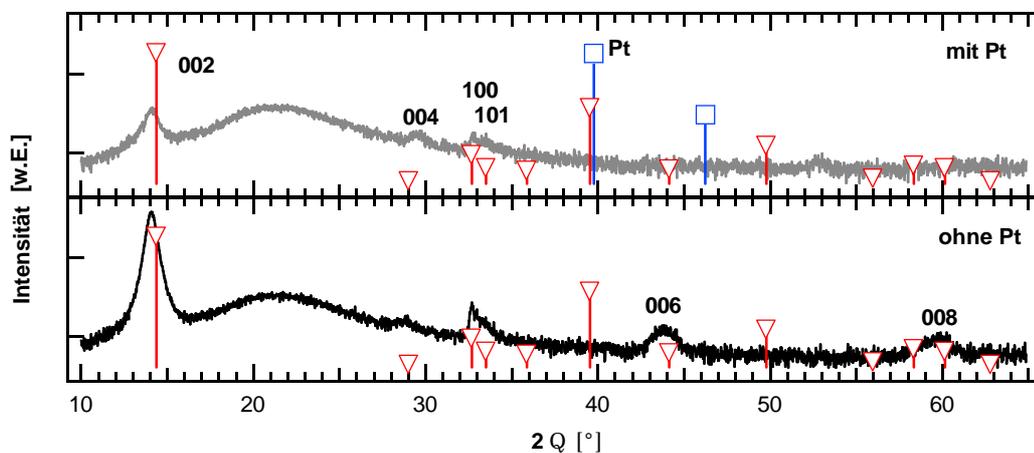


Abb. 8.43: Röntgendiffraktogramme einer MoS<sub>x</sub>-Schicht auf Quarzglas mit (oben) und ohne (unten) vorher aufgedampfter Pt-Schicht (10 nm). Die senkrechten Balken geben die Reflexe der JCPDS-Dateien für 2H-MoS<sub>2</sub> (37-1492, Dreiecke) und Platin (4-802, Quadrate) an. Abscheidebedingungen: 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H_2S} / (F_{H_2S} + F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,005$  mbar;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} =$  schwebend.

## 8.2.9 ZUSAMMENFASSUNG

Beim reaktiven Sputtern von MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten auf oxidierten Silizium- und Quarzglassubstraten konnten aus den Röntgenbeugungsmessungen ausschließlich die van-der-Waals-Phasen MoS<sub>2</sub> bzw. WS<sub>2</sub> identifiziert werden. Eine Unterscheidung der 2H- bzw. 3R-Polytypen war dagegen nicht möglich. In Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen wiesen die Schichten deutliche Unterschiede in der Stöchiometrie, der Vorzugsorientierung der Kristallite (Textur), der Dehnung des Gitterparameters  $c$ , der Dichte und der Morphologie auf. Durch Erhöhung des H<sub>2</sub>S-Anteils im Sputtergasgemisch 1% - 83% können für die MoS<sub>x</sub>-Schichten Schwefelgehalte von  $0,5 \leq x \leq 2,0$  sowie mit 20% - 75% H<sub>2</sub>S für WS<sub>x</sub>-Schichten

Stöchiometriewerte  $1,6 \leq x \leq 2,0$  erhalten werden. Stöchiometrisches  $MS_2$  wurde jedoch nur bei Substrattemperaturen unter  $200^\circ\text{C}$  erhalten. Bei diesen Temperaturen sind beide Materialien nahezu röntgenamorph. Geringe Abscheideraten und hohe Substrattemperaturen bis zu  $700^\circ\text{C}$  ergaben Schichten mit (001)-Textur. Die (001)-orientierte Basisschicht ist in den REM-Aufnahmen als kompakte Schicht zu erkennen, aus Röntgenreflexionsmessungen ergab sich eine Dicke von maximal 50 nm und einer Dichte, die der Röntgendichte entspricht. Bei hohen Abscheideraten und niedrigen Substrattemperaturen wurden ein zum Teil sehr poröses Wachstum und die (100)-Textur beobachtet. Aus ERD-Messungen ergaben sich für diese Schichten Dichten, die teilweise nur 25% der Dichte der Basisschicht betragen. Die Dehnung des c-Gitterparameters gegenüber dem Referenzpulverwert betrug bei  $MoS_x$ -Schichten bis zu 4% und bei  $WS_x$ -Schichten bis zu 4,5%. In Abhängigkeit von der Abscheiderate erhöht sich die c-Gitterdehnung von 0,35% (niedrige Rate) auf etwa 2,5% und steigt auch bei weiterer Erhöhung der Abscheiderate nicht weiter an. Für  $WS_x$  ergibt sich eine umgekehrtes Verhalten. Die Dehnung des Gitters in Richtung der c-Achse beträgt bei geringen Abscheideraten etwa 4% und fällt mit zunehmender Rate auf etwa 1,2 - 1,6% ab. Bei weiterer Erhöhung der Abscheiderate ist wie beim  $MoS_x$  keine Veränderung der c-Gitterdehnung mehr zu beobachten. Die Analyse der c-Gitterdehnung von  $MoS_x$ - und  $WS_x$ -Schichten, bei denen die Abscheiderate durch Variation des Sputterdruck oder der Sputterleistung verändert wurde, ergab, daß tatsächlich die Abscheiderate und nicht die Energie der gesputterten Atome der maßgebliche Parameter ist, der das Wachstum beeinflusst. Aus Durchbiegungsmessungen an Schichten auf abgedünnten Siliziumsubstraten konnten mechanische Schichtspannungen ermittelt werden, die allerdings nicht die großen Werte der c-Gitterdehnung erklären, die aus den EDXRD-Spektren berechnet wurde. Substrate mit Mo- bzw. Pt-Metallschichten führten zur Veränderung der Textur von (001) nach (100).

## 8.3 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)

Im Nanometerbereich oder atomar aufgelöste Bilder können die röntgenographischen Methoden, die über ausgedehnte Probenbereiche ( $\text{mm}^2$ ) integrieren, gut ergänzen und erlauben zusätzliche Aussagen zur Keimbildung, zum Wachstum sowie zu Defektdichten der Schichten. Dafür werden die Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie (HREM) benutzt. An Halbleitermaterialien sind so z.B. zweidimensionale Defekte, wie Korngrenzen oder Phasengrenzen untersucht worden<sup>[250]</sup>. Deshalb wurden auch von den reaktiv gesputterten  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten TEM-Aufnahmen gemacht, mit denen im Folgenden das Wachstum dieser Materialien an Beispielen diskutiert werden soll.

### 8.3.1 TEM AN (001)- UND (100)-TEXTURIERTEN SCHICHTEN

Der schon in der REM-Analyse sichtbare morphologische Unterschied zwischen den (001)- bzw. (100)-texturierten Schichten konnte durch die TEM-Aufnahmen bestätigt werden. In Abb. 8.44 wird je eine Schicht jeden Typs gezeigt. Die Anzahl der  $c_{\parallel}$ -orientierten Kristallite ist im Falle der (100)-texturierter Proben deutlich größer (a,b). Durch die TEM-Präparation wird allerdings der obere Teil der aufrecht stehenden Lamellen teilweise entfernt<sup>[132]</sup>, so daß der Unterschied zwischen beiden Texturen in den TEM-Aufnahmen verringert wird. Beim Aufeinanderkleben zweier Bruchstücke werden die senkrecht stehenden Lamellen zusammengedrückt und erscheinen vermischt mit dem Epoxidkleber als Schleier auf der Schichtoberfläche (Pfeil in a). Diese Tatsache zeigt sich auch der Vergleich mit dem zugehörigen REM-Bild (c).

Die EDXRD-Messungen haben ergeben, daß das Schichtwachstum in zwei Schritten erfolgt. Zuerst das Wachstum  $c_{\perp}$ -orientierter Kristallite und anschließend das überwiegende Wachstum neu entstehender Kristallite in  $c_{\parallel}$ -Richtung. Die Querschnitts-TEM-Aufnahmen (XTEM) zeigen, daß der erste Schritt zu einer nur wenige 10 nm bis maximal 100 nm dicken Schicht von S-M-S-Atomlagenstapel (mit  $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) führt, die parallel zum Substrat angeordnet und durch van-der-Waals-Kräfte untereinander gebunden sind. Aus dieser  $c_{\perp}$ -Schicht wachsen dann an vielen Stellen Kristallite senkrecht zum Substrat heraus, wie in Abb. 8.45 in höherer Auflösung gezeigt. Die XTEM-Aufnahme mit hoher Auflösung läßt deutlich sich abwechselnde helle und dunkle Linien erkennen. Moser und Lévy haben durch die Simulation von TEM-Bildern belegt, daß die hellen Linien den van-der-Waals-Lücken zugeordnet werden können<sup>[53]</sup>. Die dunklen Linien sind entsprechend die S-M-S-Atomlagenstapel, deren (00 $\ell$ )-Ebenen senkrecht zur Papierebene verlaufen (vgl. auch die Detailvergrößerung in der schematischen Abb. 8.53 a). Die Bestimmung des Abstands der dunklen Linien zu etwa 0,6 nm ist ein weiterer Beweis, daß es sich um die (002)-Ebenen von  $\text{MoS}_2$  bzw.  $\text{WS}_2$  handelt.

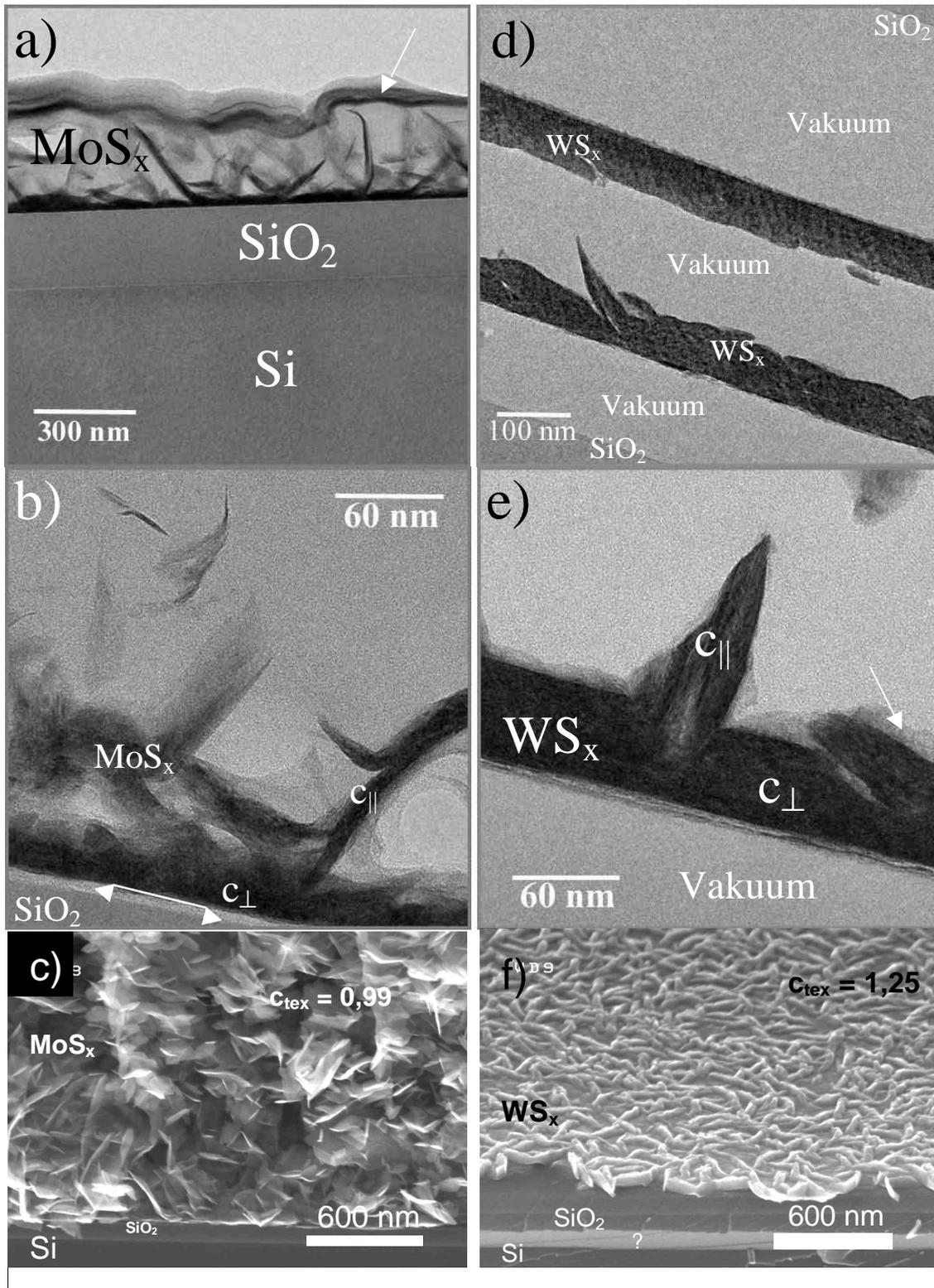


Abb. 8.44: XTEM-Aufnahmen einer (100)-texturierten MoS<sub>x</sub>-Schicht mit  $c_{tex} = 0,99$  (a, b) und einer (001)-texturierten WS<sub>x</sub>-Schicht mit  $c_{tex} = 1,25$  (d, e) bei unterschiedlicher Vergrößerung. Die Pfeile bezeichnen das zur Präparation benötigte Epoxidharz, der Doppelpfeil den Zwischenraum zwischen der abgehobenen MoS<sub>x</sub>-Schicht und dem Substrat. Die WS<sub>x</sub>-Schicht hat sich auf beiden Seiten des Präparates vom Substrat gelöst. e, f) Als Vergleich die entsprechenden REM-Querschnittsaufnahmen (30° geneigte Bruchkanten). Abscheidebedingungen: a, b, c) Probe MoS<sub>x</sub>A:  $t_{ges} = 13$  min; 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{Sub} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} = -10$  V (schwebend); Stöchiometrie MoS<sub>1,92</sub>; d, e, f) Probe WS<sub>x</sub>B:  $t_{ges} = 23$  min; 50 W<sub>DC</sub>;  $F_{H_2S}/(F_{H_2S}+F_{Ar}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{Sub} = 620^\circ\text{C}$ ;  $U_{Sub} = -11$  V (schwebend); Stöchiometrie WS<sub>1,76</sub>.

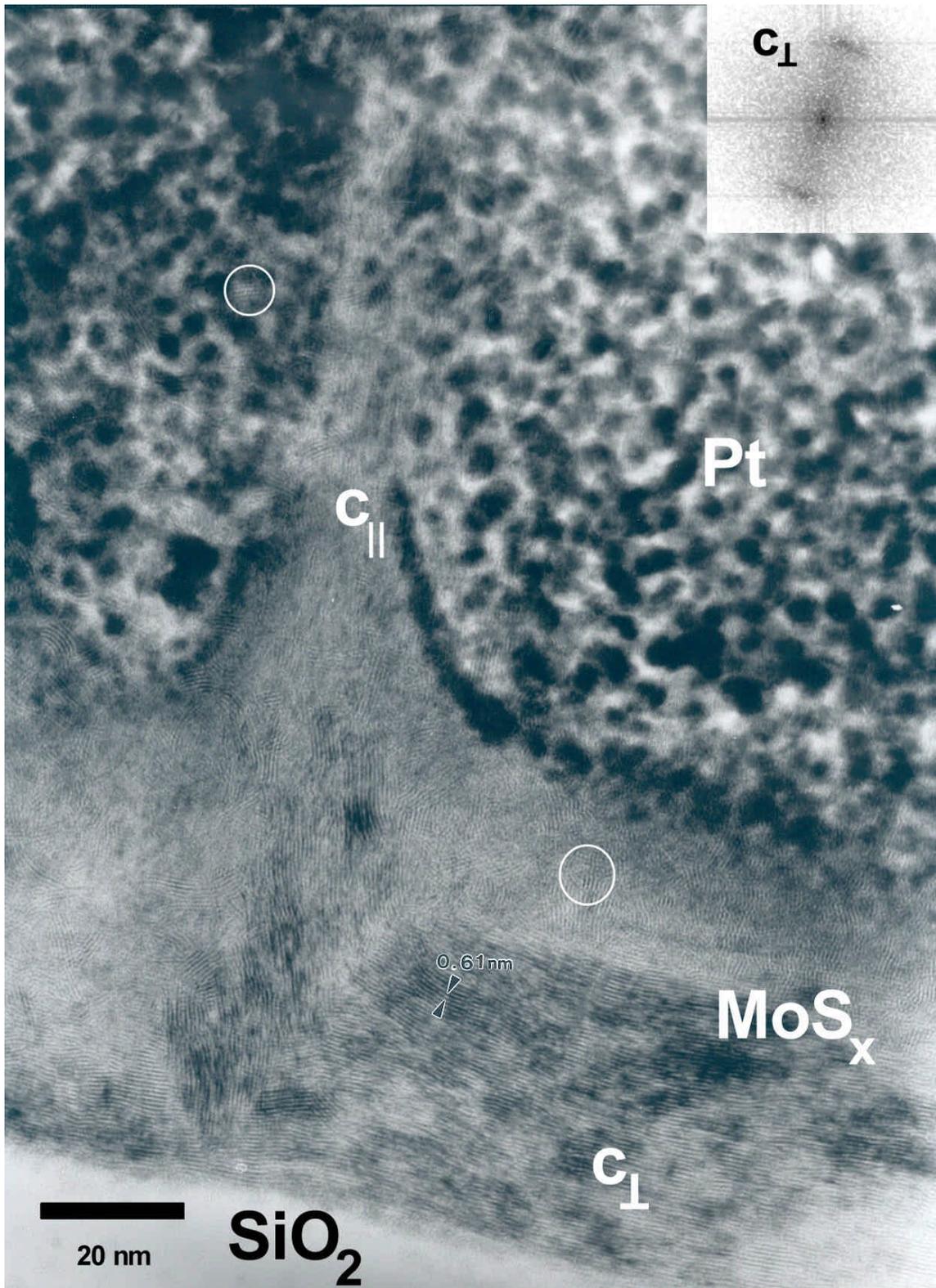


Abb. 8.45: XTEM-Aufnahmen von  $\text{MoS}_x$  auf oxidiertem Silizium an einer Stelle, an der sich ein Kristallit mit  $c_{||}$ -Orientierung gebildet hat. Die dunklen Flecken im oberen Bildteil sind Platinpartikel und entstehen durch die Probenpräparation. Im oberen Teil der  $\text{MoS}_x$ -Schicht aber auch zwischen den Pt-Partikeln ist nanokristallines  $\text{MoS}_x$  zu erkennen (Kreise). Rechts oben: Fourier-Analyse der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht (Probe  $\text{MoS}_x\text{C}$ ; Abscheidebedingungen:  $50W_{\text{DC}}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub.}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub.}} = -24\text{ V}$  (schwebend);  $p = 0,09\text{ mbar}$ ,  $\text{MoS}_{1,67}$ ).

Zu einigen der hier gezeigten XTEM-Bildern wurden von der gesamten Aufnahme oder von Ausschnitten Fourieranalysen gemacht, die zu einer qualitativen Bewertung der Parallelität der Netzebenen herangezogen werden können. Sie sind in den zugehörigen Bildern ebenfalls dargestellt. Die S-M-S-Stapel in den TEM-Bildern ergeben bei der Fouriertransformation (FT) Punktpaare, deren Verbindungslinie senkrecht zur (002)-Richtung der Stapel verläuft. Da in den Primärbildern nur die (002)-Netzebenen zu erkennen sind, wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Fouriertransformation eine Indizierung nur hinzugefügt, wenn auch die Punkte der zweiten Ordnung [(004)] zu erkennen sind. Allerdings ist angegeben, welche Kristallorientierung ( $c_{\perp}$  oder  $c_{\parallel}$ ) den Punkten entsprechen. Der Abstand der Netzebenen wurde an vier Bildern aus den Fouriertransformationen bestimmt (siehe 8.3.3), auf einen Maßstab ( $1/d$ ) in den FT-Bildern wurde jedoch verzichtet. Zu Kreisbögen ausgedehnte FT-Punkte bedeuten, daß die zugehörigen Netzebenen nur schlecht parallel ausgerichtet sind, d.h. eine entsprechende Streuung der Orientierung aufweisen. Ein FT-Bild eines Pulvers würde einen vollständigen Kreis ergeben.

### 8.3.2 DICKE DER $c_{\perp}$ -ORIENTIERTEN BASISCHICHT

Aus den XTEM-Aufnahmen wurde durch einfaches Ausmessen die Dicke der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht bestimmt. Für die drei mit TEM untersuchten  $\text{MoS}_x$ -Schichten ergaben sich Dicken der (001)-orientierten Kristallite von 25 - 40 nm, bei den beiden  $\text{WS}_x$ -Schichten betrug die Ausdehnung der  $c_{\perp}$ -orientierten Kristallite in Richtung der  $c$ -Achse zwischen 25 und 70 nm. Tabelle 8.4 gibt diese Ergebnisse wieder. Sie sind etwas niedriger als die Werte aus der Abschätzung der Dicke der  $\text{WS}_x$ -Basisschichten aus den REM-Aufnahmen (Abb. 8.38). Dort war insbesondere erkennbar, daß die  $c_{\perp}$ -Basisschicht bei Abscheidungen mit höheren Substrattemperaturen ( $620^{\circ}\text{C}$ ) deutlich dicker ist, als bei niedrigeren Substrattemperaturen. Diese übereinstimmende Tendenz aus der REM-Analyse mit den in Tabelle 8.4 aufgelisteten Basisschichtdicken für  $\text{WS}_x$ -Schichten aus der TEM-Auswertung muß allerdings durch Untersuchung weiterer Schichten im TEM abgesichert werden. Allgemein ist festzuhalten, daß die (001)-ausgerichteten Kristallite in  $c$ -Richtung bei reaktiv gesputterten  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten bis zu etwa 70 nm dick sind. Dies stellt gegenüber Veröffentlichungen anderer Autoren eine deutliche Vergrößerung der Basisschichtdicke bei gesputtertem  $\text{MoS}_x$  dar. So sind die  $c_{\perp}$ -orientierten Kristallite unabhängig von der Gesamtschichtdicke von  $\text{MoS}_2$ -Schichten, die vom  $\text{MoS}_2$ -Verbindungstarget bei Substrattemperaturen von  $300^{\circ}\text{C}$  gesputtert wurden, maximal 10 nm dick<sup>[132]</sup>.  $\text{MoS}_2$ -Schichten aus chemischer Gasphasenabscheidung mit  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{H}_2\text{S}$  auf Silizium bei  $600^{\circ}\text{C}$  wiesen dagegen eine 35 nm dicke  $c_{\perp}$ -Schicht<sup>[251]</sup> auf, was etwa im Bereich unserer Ergebnisse liegt.

Tabelle 8.4: Aus TEM-Aufnahmen berechnete Basisschichtdicken und Netzebenenabstände für MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten.

Probenbez. (Abscheide- bed. siehe Tabelle 5.1)	Kristal- lit- orien- tierung	Abbildung	Dicke der (001)-Basis- schicht [nm]	manuelle Bestimmung		Fourier- analyse	
				d <sub>002</sub> [nm]	ε [%]	d <sub>002</sub> [nm]	ε [%]
MoS <sub>x</sub> A	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.51	28				
MoS <sub>x</sub> B	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.48 links	39				
MoS <sub>x</sub> B	c <sub>⊥</sub>	-	24	0,630	2,4	0,669	8,7
MoS <sub>x</sub> B	c <sub>∥</sub>	Abb. 8.46	-	0,637	3,6	0,648	5,2
MoS <sub>x</sub> C	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.45	41				
WS <sub>x</sub> A	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.50 unten	34				
WS <sub>x</sub> A	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.51 unten	33				
WS <sub>x</sub> A	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.54 rechts	30			0,653	5,7
WS <sub>x</sub> A	c <sub>∥</sub>	Abb. 8.54 rechts	-			0,646	4,5
WS <sub>x</sub> B	c <sub>⊥</sub>	-	67 - 69				
WS <sub>x</sub> B	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.44 e	50				
WS <sub>x</sub> B	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.52 a	58				
WS <sub>x</sub> B	c <sub>⊥</sub>	Abb. 8.47	55	0,68	10,0	0,665	8,0

### 8.3.3 ERMITTLUNG DES GITTERPARAMETERS C AUS TEM-AUFNAHMEN

Die Schichtgitterstruktur der untersuchten Schichten ermöglicht es, den c-Gitterparameter direkt aus den TEM-Aufnahmen zu ermitteln. Werden die dunklen Linien anhand eines hochaufgelösten XTEM-Bildes an einer Stelle, an der sie parallel verlaufen, abgezählt und die entsprechende Strecke in c-Richtung durch die Anzahl der Ebenen dividiert, kann der mittlere Netzebenenabstand  $d_{002}$  an dieser Stelle berechnet werden. Der Gitterparameter  $c$  des 2H-Polytypen ist genau  $c = 2 \cdot d_{002}$ . Die Auswertung dieses Verfahrens an den XTEM-Bildern, an denen es möglich war, die Dicke der c<sub>⊥</sub>-orientierten Basisschicht auszumessen und gleichzeitig die Anzahl der parallel zum Substrat ausgerichteten S-M-S-Stapel zu zählen, listet Tabelle 8.4 ebenfalls auf. In den Abb. 8.46 und Abb. 8.47 sind außerdem die dabei benutzten TEM-Aufnahmen dargestellt und die Linie markiert, an der die Netzebenen abgezählt bzw. die Strecke gemessen wurde. Aus den erhaltenen Netzebenenabständen ist auch die Dehnung des c-Gitterparameters  $\epsilon$  berechnet worden. Die Tabelle zeigt außerdem die Netzebenenabstände  $d_{002}$ , die zum Vergleich aus der Fourieranalyse einiger TEM-Bilder bestimmt wurden.

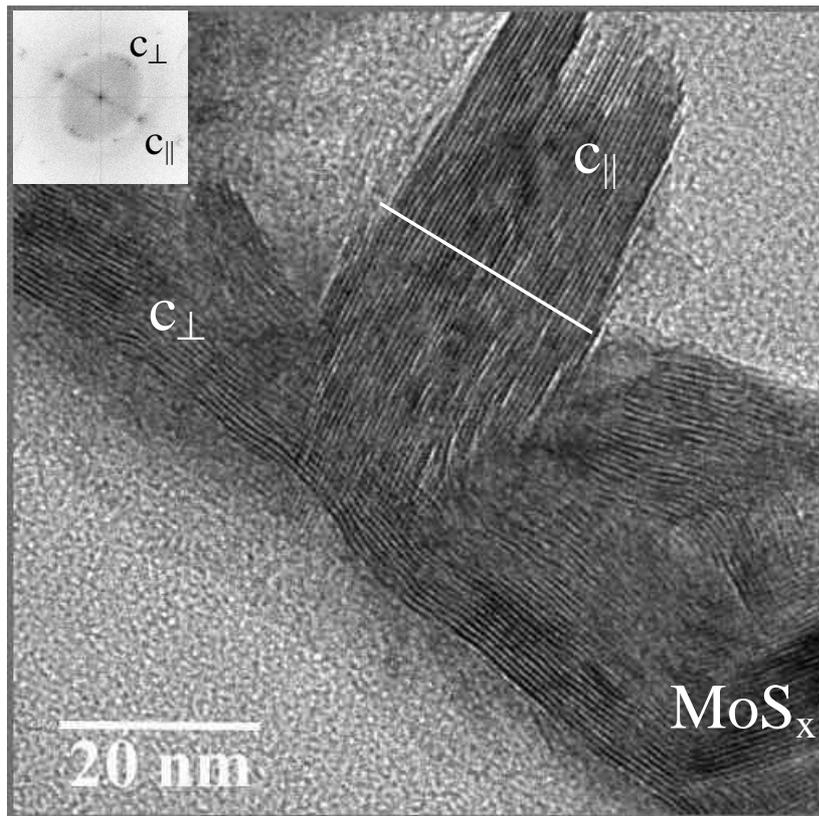


Abb. 8.46: XTEM-Aufnahme einer  $\text{MoS}_x$ -Schicht auf oxidiertem Silizium, an der eingezeichnete Linie wurden die Dicke und der Netzebenenabstand des  $c_{||}$ -orientierten Kristalliten bestimmt (vgl. Tabelle 8.4). Links oben: Fourier-Analyse des gesamten Bildes (Probe  $\text{MoS}_x\text{B}$ ; Abscheidungsbedingungen:  $50W_{DC}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub}} = -18\text{ V}$  (schwebend);  $p = 0,04\text{ mbar}$ ,  $\text{MoS}_{1,87}$ ).

Die Werte von  $d_{002} = 0,63 - 0,67\text{ nm}$  für  $\text{MoS}_x$  und  $d_{002} = 0,65 - 0,68\text{ nm}$  für  $\text{WS}_x$  bestätigen die Analyse der EDXRD-Spektren, nach denen eine Dehnung der  $c$ -Gitterparameters  $\epsilon$  von einigen Prozent gegenüber dem Pulverwert vorliegt. Sie liegen in dem Bereich des Wertes  $d_{002} = 0,65\text{ nm}$ , den Moser et al. veröffentlichten<sup>[132]</sup>. Anzumerken ist, daß die ermittelten Netzebenenabstände  $d_{002} = 0,637\text{ nm}$  ( $\text{MoS}_x$ ) bzw.  $d_{002} = 0,646\text{ nm}$  ( $\text{WS}_x$ ) von  $c_{||}$ -Kristalliten zwar ebenfalls in dem Bereich der beiden Werte für  $c_{\perp}$ -angeordnete Kristallite liegen, aber nicht mit Ergebnissen aus den EDXRD-Spektren verglichen werden können, da aus den Spektren der Gitterparameter  $c$  nur für die  $c_{\perp}$ -Kristallite und nicht für die  $c_{||}$ -Kristallite zugänglich ist.

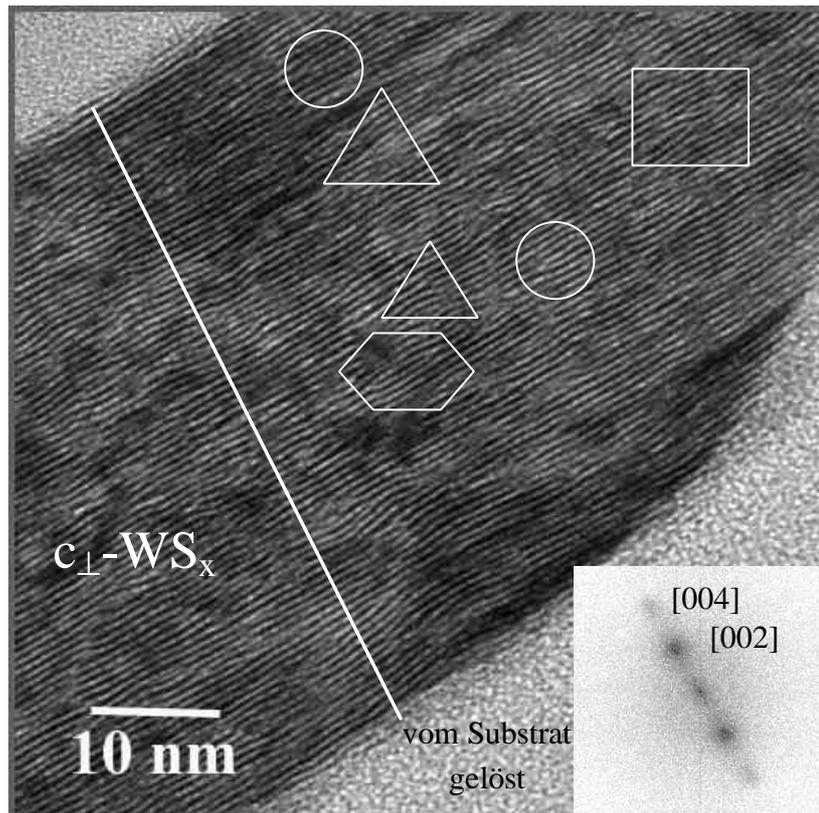


Abb. 8.47: XTEM-Aufnahme einer  $WS_x$ -Schicht auf oxidiertem Silizium. An der eingezeichneten Linie wurde die Dicke und der Netzebenenabstand der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht bestimmt (vgl. Tabelle 8.4). Vier unterschiedliche Kristallbaufehler sind eingezeichnet: Gabelung (Dreiecke); Beginn einer neuen zwischen zwei aufgeweiteten Netzebenen (Kreise); Insel (Sechseck); komplizierter Versatzfehler (Rechteck). Rechts unten: Fourier-Analyse des gesamten Bildes (Probe  $WS_x,B$ ; Abscheidebedingungen wie in Abb. 8.44 d - f).

### 8.3.4 (100)-ORIENTIERTE KRISTALLITE

Weder bei den XTEM-Aufnahmen von  $MoS_x$ -Schichten noch bei den  $WS_x$ -Schichten können  $c_{\parallel}$ -orientierte Kristallite gefunden werden, deren Wachstum direkt auf der Substratoberfläche beginnt. Die "Wurzeln" dieser Kristallite befinden sich immer auf einer mindestens einige Nanometer dünnen, (001)-orientierten Basisschicht (z.B. Abb. 8.45, Abb. 8.48, Abb. 8.51, Abb. 8.50, Abb. 8.52 und Abb. 8.54). Das ist aus der Literatur für  $MoS_x$  ein bekanntes Phänomen<sup>[252]</sup> und eine Hinweis dafür, daß bei der Abscheidung der ersten Monolagen der Schichtgittersulfide die (001)-Anordnung ähnlich der Situation bei  $TiN$ <sup>[147]</sup> die energetisch günstigere Orientierung ist.

Mindestens zwei unterschiedliche Arten der Entstehung von  $c_{\parallel}$ -orientierten Kristalliten sind in den XTEM-Bildern erkennbar. Einige entstehen durch allmähliches Aufrichten ursprünglich parallel zum Substrat augerichteter S-M-S-Lamellen (z.B. in den Abb. 8.49, Abb. 8.51 unten, Abb. 8.48, Abb. 8.50 unten). Sie steigen erst langsam und dann immer steiler aus diesen Basislagen auf. Das Umschlagen kann an einigen Stellen Unregelmäßigkeiten auf der Substratoberfläche zugeordnet werden, an anderen sind Stufenversetzungen zu erkennen, an denen ein S-M-S-Stapel abrupt aufhört und durch

zwei dieser Stapel fortgesetzt wird. Andere  $c_{\parallel}$ -orientierte Kristallite in den XTEM-Aufnahmen wachsen einfach senkrecht auf den ersten parallelen Basislagen (z.B. Abb. 8.46 unten, Abb. 8.51 unten, Abb. 8.50 oben).

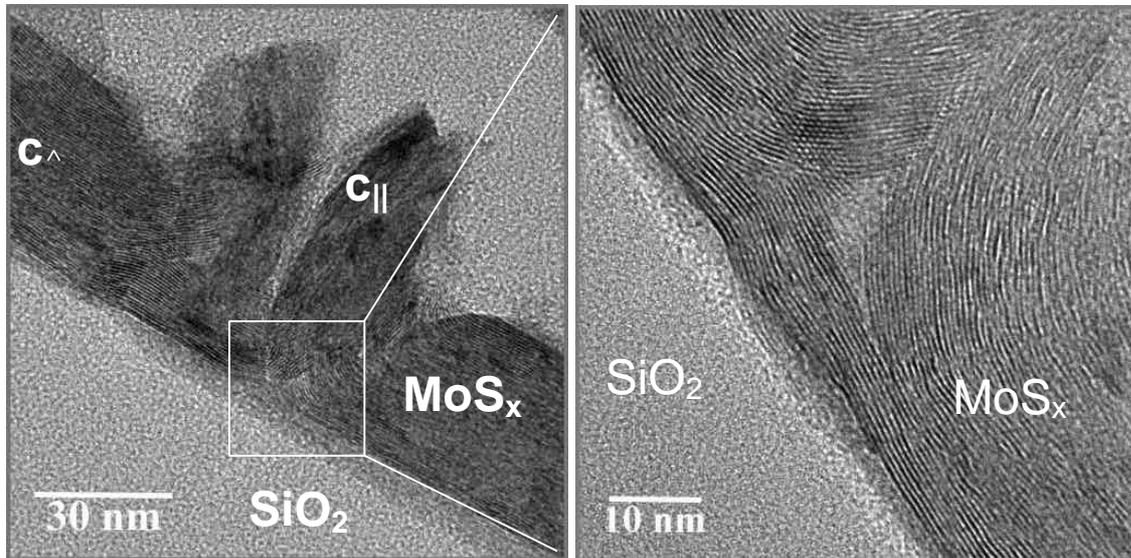


Abb. 8.48: XTEM-Aufnahme einer  $MoS_x$ -Schicht und Detailaufnahme (rechts), die anfänglich parallel zum Substrat angeordnete van-der-Waals-Ebenen zeigt, die sich allmählich aufrichten, um schließlich vollkommen senkrecht zum Substrat ausgerichtet zu sein. (Probe  $MoS_xB$ ; Abscheidebedingungen wie in Abb. 8.46)

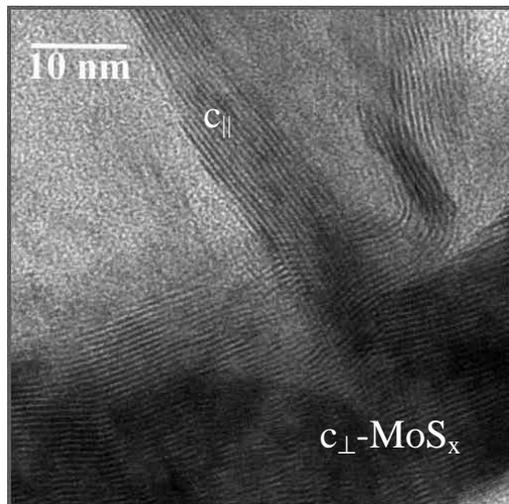


Abb. 8.49: XTEM-Aufnahme einer anderen  $MoS_x$ -Schicht, die anfänglich parallel zum Substrat angeordnete van-der-Waals-Ebenen zeigt, die sich allmählich aufrichten, um schließlich senkrecht zum Substrat ausgerichtet zu sein. (Probe  $MoS_xA$ ; Abscheidebedingungen wie in Abb. 8.44)

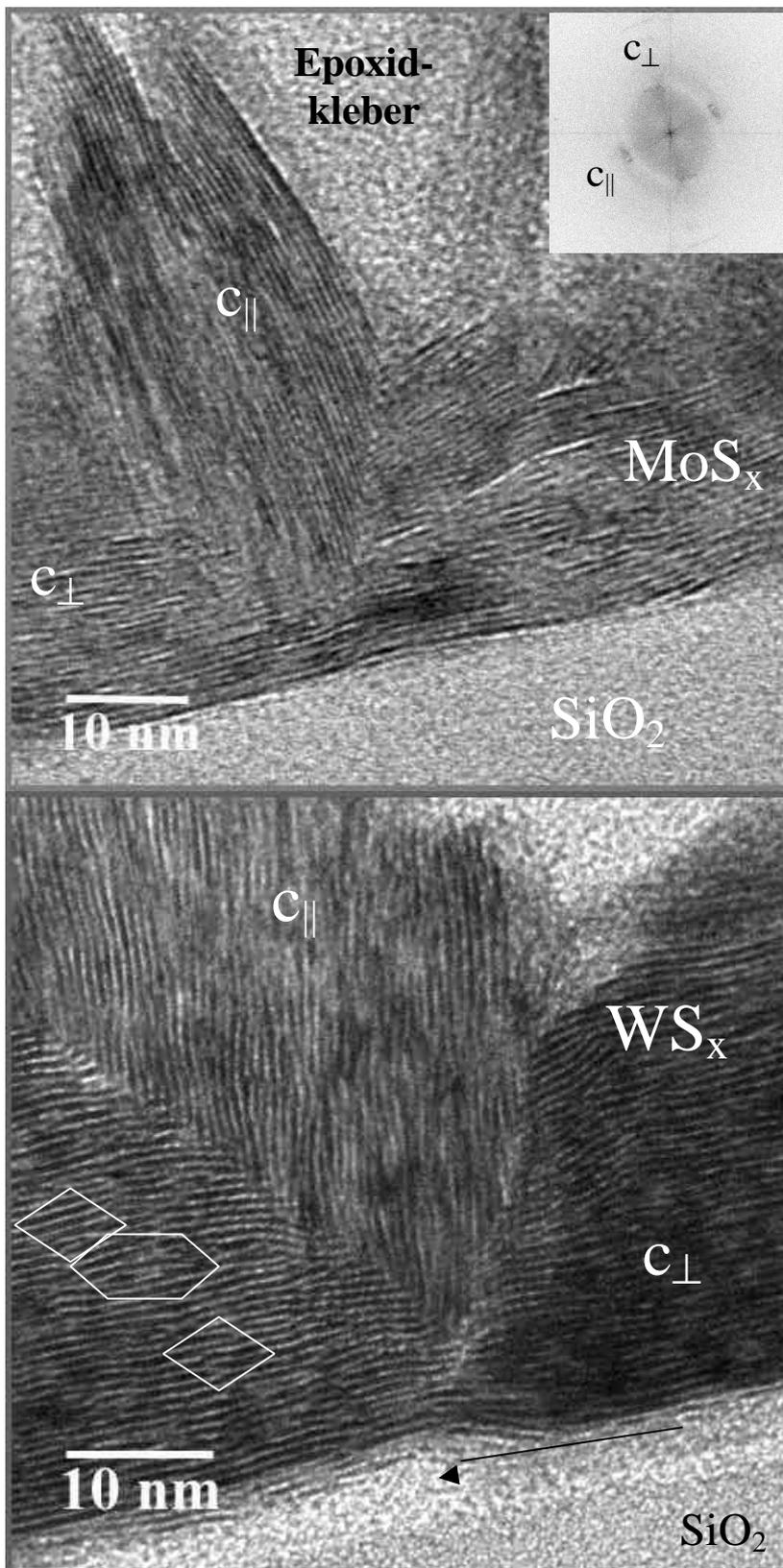


Abb. 8.50: XTEM-Aufnahmen einer  $\text{MoS}_x$ - und einer  $\text{WS}_x$ -Schicht mit unterschiedlichen Kristallbaufehlern: Raute = Versetzung; Sechseck = Insel; Pfeil = Verzerrung der Basisschicht an der Wurzel eines  $c_{\parallel}$ -Kristallits. Oberes Bild, rechts oben: Fourier-Analyse des gesamten Bildes (Proben  $\text{MoS}_x$  B und  $\text{WS}_x$  A; Abscheidebedingungen:  $50W_{DC}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{\text{Sub.}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub.}} =$  schwebend).

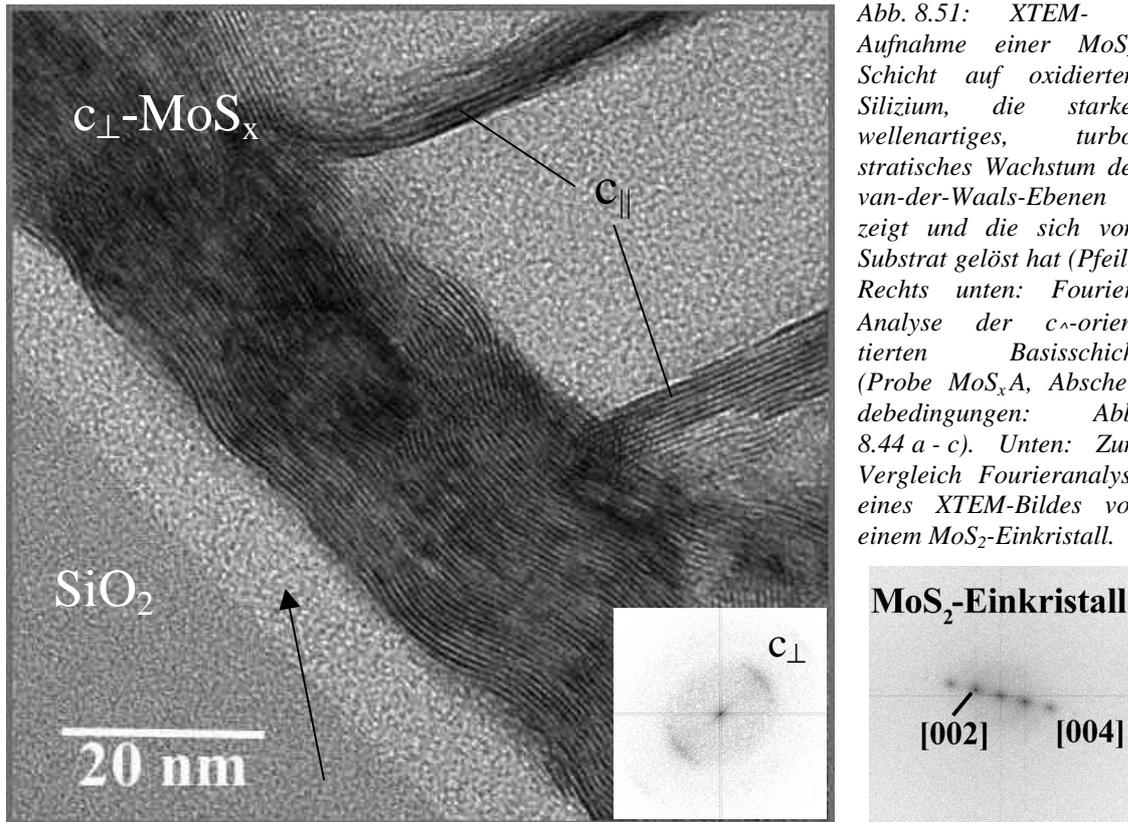


Abb. 8.51: XTEM-Aufnahme einer  $\text{MoS}_x$ -Schicht auf oxidiertem Silizium, die starkes wellenartiges, turbostratisches Wachstum von van-der-Waals-Ebenen zeigt und die sich vom Substrat gelöst hat (Pfeil). Rechts unten: Fourier-Analyse der  $c^\perp$ -orientierten Basisschicht (Probe  $\text{MoS}_x\text{A}$ , Abscheidungsbedingungen: Abb. 8.44 a - c). Unten: Zum Vergleich Fourieranalyse eines XTEM-Bildes von einem  $\text{MoS}_2$ -Einkristall.

In Abb. 8.52 c ist ein Detail einer  $\text{WS}_x$  Schicht zu erkennen, in dem die gebogenen S-W-S-Stapel die Senkrechte nicht vollständig erreichen, sondern nur um  $35^\circ$  von der Substratebene weggebogen ist. Abb. 8.48 und Abb. 8.49 stellen dagegen Beispiele von  $\text{MoS}_x$ -Schichten dar, in denen die van-der-Waals-Ebenen umgebogen werden und dann senkrecht auf dem Substrat stehen. Für  $\text{WS}_2$ -Schichten aus metallorganischer Gasphasenabscheidung ist dieses Verhalten bereits dokumentiert worden<sup>[253]</sup>. Einen ähnlicher Effekt, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen konnte beim Sulphurisieren von  $\text{WO}_3$  zu  $\text{WS}_2$ <sup>[49]</sup> und kürzlich auch an  $\text{MoSe}_2$ -Schichten beobachtet werden<sup>[254]</sup>, die als Zwischenschicht an der Grenzfläche einer metallischen Molybdänschicht und darauf abgeschiedenem  $\text{CuGaSe}_2$  entstehen. Als Abscheidemethode wurde hier chemischer Gasphasentransport verwendet. In diesen beiden Fällen biegt sich ein  $c_{\parallel}$ -Kristallit an der Schichtoberfläche zu einem parallel zur Schichtoberfläche verlaufenden Kristallit. Vom Auftreten solcher gebogenen Verläufe der S-M-S-Stapel in Schichtgitterverbindungen berichten auch Genut et al.<sup>[92]</sup> aus TEM-Aufnahmen von  $\text{WS}_2$ -Schichten, die durch Sulphurisierung von metallischem Wolfram in  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $500 - 1000^\circ\text{C}$  gewonnen wurden.

Die Länge der  $c_{\parallel}$ -orientierten Kristallite kann bis zu ca. 270 nm betragen Schicht (siehe Abb. 8.44 a), was in der von uns untersuchten (001)-texturierten Schicht, der gesamten Schichtdicke entspricht, die nicht durch die TEM-Präparation beeinträchtigt ist. Diese Beobachtung bestätigt Berichte von Moser und Lévy<sup>[132]</sup> von  $c_{\parallel}$ -Kristalliten, die teilweise länger als 250 nm sind. Auch hier entsprach das der gesamte Schichtdicke.

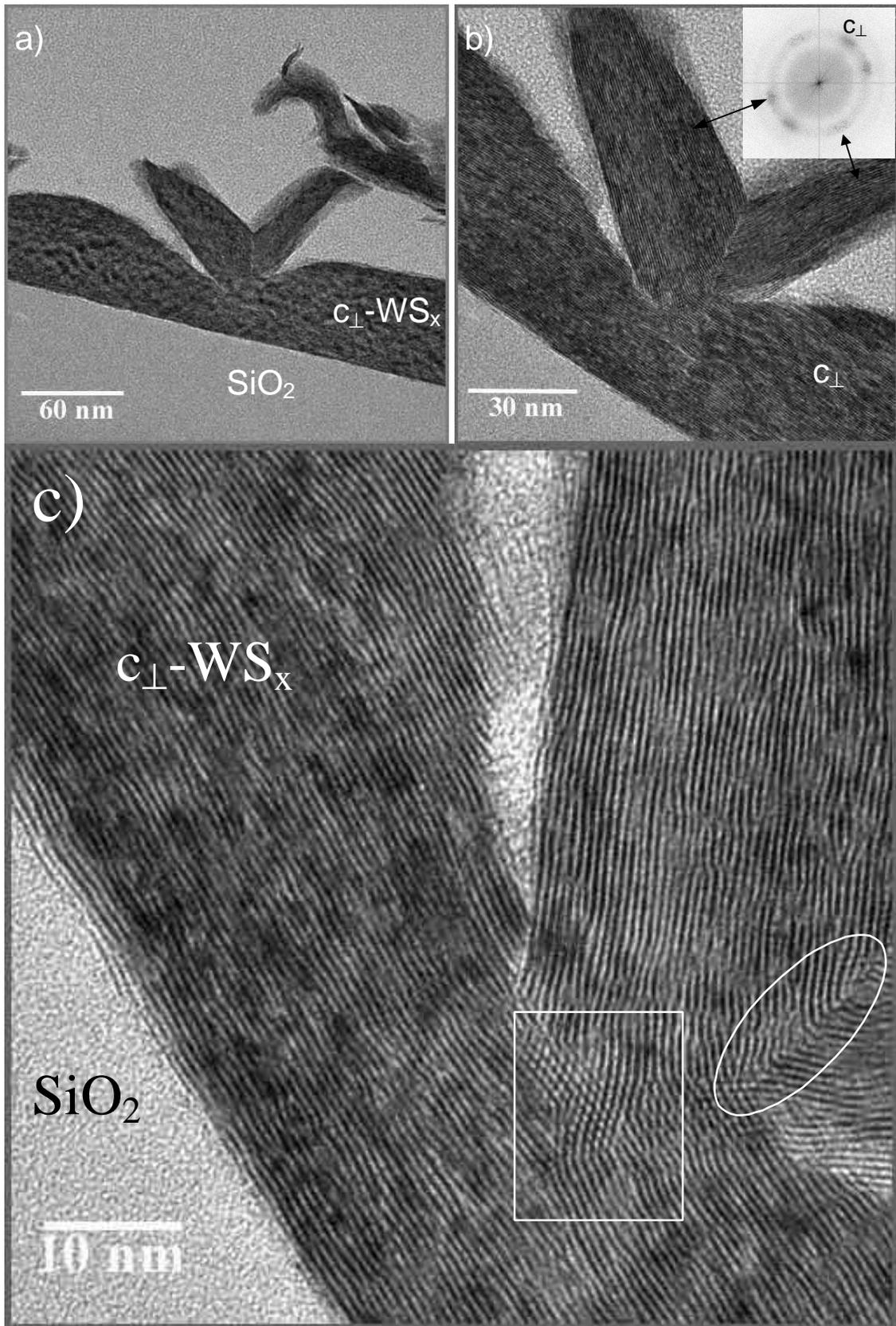


Abb. 8.52: Serie von XTEM-Aufnahmen eines Details einer  $WS_x$ -Schicht mit von a-c zunehmender Vergrößerung. Deutlich erkennbar sind zwei Kristallite mit einer gemeinsamen, nahezu symmetrischen 40°-Kippgrenze (b, rechts oben: Fourier-Analyse des gesamten Bildes). Das Rechteck in c markiert die Stelle, an der die S-M-S-Stapel aus der  $c$ -Orientierung ohne Unterbrechung um 35° vom Substrat weggebogen sind. Die Kippgrenze ist mit einem Oval gekennzeichnet. (Probe  $WS_xB$ ; Abscheidebedingungen wie in Abb. 8.44 d - f)

### 8.3.5 KIPPGRENZE UND NANOKRISTALLITE

Eine der  $WS_x$ -Schichten (Abb. 8.52) zeigt eine besondere Korngrenze, was an zwei Details erläutert werden soll. Erstens ist ihr Ausgangspunkt die Stelle, an der (001)-orientierte Basisatomlagen vom Substrat weggebogen sind. Zweitens stehen die Gitterstrukturen der beiden benachbarten Kristallite in einer einfachen geometrischen Beziehung. Die Korngrenze stellt im vorliegenden Fall eine nahezu symmetrische  $40^\circ$ -Kippgrenze dar. Dies konnte aus der Fourieranalyse (Abb. 8.52 b, oben rechts) ermittelt werden. Verbindet man in diesem FT-Bild die geschätzten Mittelpunkte der Beugungspunktpaare der beiden aus der Basisschicht hervorstehenden Kristallite (Zuordnung mit Doppelpfeilen), kreuzen sich die konstruierten Linien unter einem Winkel von  $80^\circ$ . Eine weitere, parallel zur Kippgrenze in die Fouriertransformation eingezeichnete Linie, bildet mit diesen jeweils einen Winkel von  $50^\circ$  bzw.  $10^\circ$  (da die Korngrenze nicht transformiert wird:  $90^\circ - 40^\circ$  bzw.  $90^\circ - 80^\circ$ ). Das belegt, daß die Korngrenze, die auch als Verzwillingung bezeichnet werden kann, symmetrisch ist.

Eine andere der untersuchten Proben zeigte oberhalb der 40 nm dicken  $c_1$ -orientierten Basisschicht einen nanokristallinen Schichtbereich, dessen Kristallite zufällig ausgerichtet sind (Abb. 8.45 a). Ob dies ein den Abscheidebedingungen zugeordneter Effekt oder ein Artefakt der Präparationsmethode dieser Probe durch  $Ga^+$ -Ionenbeschuß ist, kann derzeit nicht entschieden werden. Ein Hinweis auf die letztere Begründung ist jedoch die Tatsache, daß sich zwischen den Platinpartikeln, die bei dieser Probe aufgetragen wurden, ebenfalls vereinzelte Nanokristallite befinden. Andererseits sind nanokristalline  $MoS_x$ -Schichten, die durch Sputtern vom  $MoS_2$ -Target bei Substrattemperaturen  $< 100^\circ C$  abgeschieden und anschließend bei  $500^\circ C$  getempert wurden, bekannt<sup>[255]</sup>.

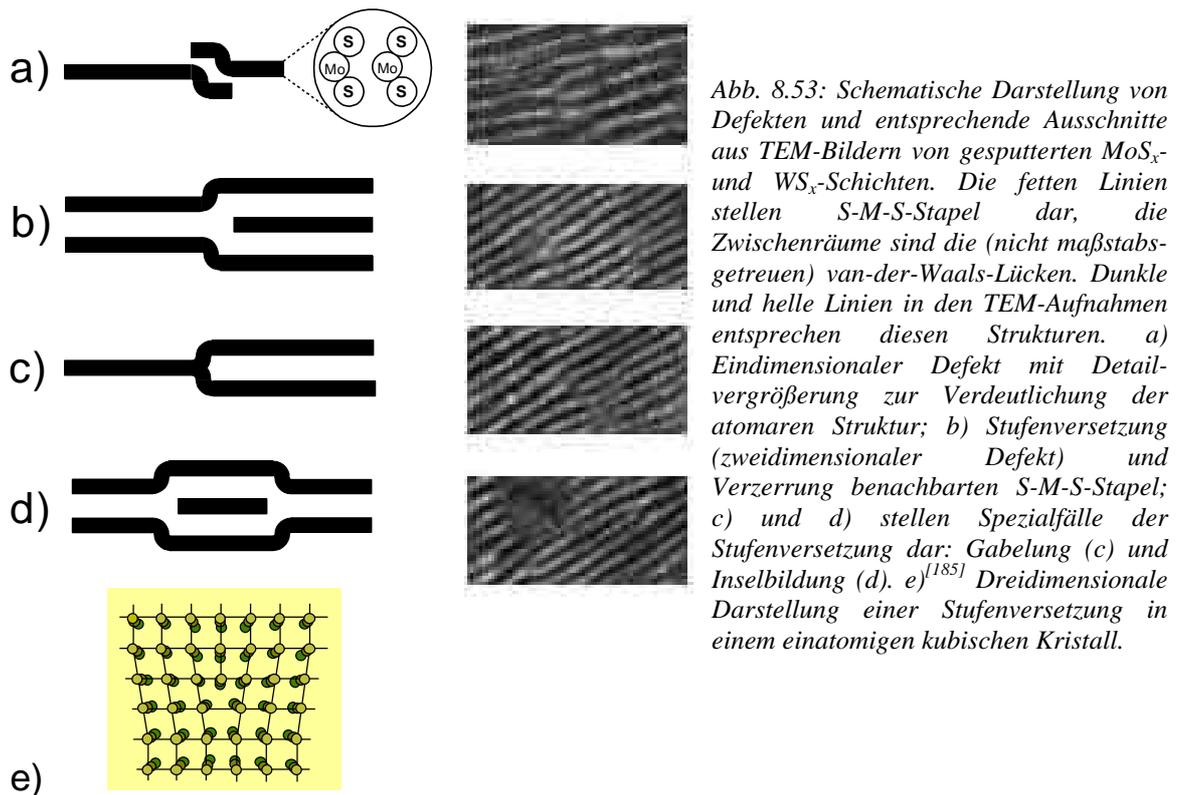
### 8.3.6 KRISTALLBAUFEHLER

Die TEM-Aufnahmen zeigen an vielen Stellen Kristallbaufehler, die der Ausgangspunkt für den Texturumschlag beim Schichtwachstum sein können. Jellinek<sup>[138]</sup> hat bereits 1962 die schwachen van-der-Waals-Bindungen zwischen den benachbarten S-M-S-Stapeln für die Zwillingsbildung und Stapelfehler bei Schichtgitterverbindungen verantwortlich gemacht. Er weist darauf hin, daß die antiparallele Stapelung, die im Fall des 2H-Polytypen vorliegt (vgl. Abb. 2.2 b), einerseits das Auftreten von Schraubenversetzungen unwahrscheinlich macht, andererseits jeder Baufehler, der einen gesamten Stapel betrifft, nur durch Rekristallisation des kompletten Gitters beseitigt werden kann. Während Punktdefekte an der Oberfläche von  $MS_2$  durch Rastertunnelmikroskopie untersucht wurden<sup>[256]</sup>, können an TEM-Aufnahmen insbesondere Versetzungen einfach identifiziert werden. Beobachtet werden im wesentlichen die

folgenden Möglichkeiten, die in Abb. 8.53 schematisch (links) und als Ausschnitt aus einer  $\text{MoS}_x$ - bzw.  $\text{WS}_x$ -XTEM-Aufnahme (rechts) wiedergegeben werden:

- Die zwei Enden eines unterbrochenen Stapels S-M-S überlappen sich geringfügig und werden dabei in entgegengesetzte Richtungen auseinander gebogen. (a)
- Zwischen zwei Stapeln S-M-S beginnt ein dritter Stapel S-M-S. Es kommt an dieser zur Vergrößerung des Netzebenenabstandes der beiden ursprünglichen Stapel. (b, siehe auch e).
- Ein Stapel S-M-S verzweigt sich in einem  $c_\perp$ -orientierten Kristallit gabelförmig und wird in Form von zwei Stapeln S-M-S parallel zur Ursprungsrichtung fortgesetzt. (c)
- Zwischen zwei Stapeln S-M-S beginnt ein dritter inselförmiger Stapel S-M-S, der nur einige Nanometer lang ist. Auch an dieser Stelle vergrößert sich der Netzebenenabstand der beiden Stapel, die die Insel umschließen (d).

In den TEM-Bildern dieses Kapitels sind die identifizierten Baufehler mit unterschiedlichen Symbolen markiert. Rauten kennzeichnen sich überlappende S-M-S-Stapel ein, Kreise sind um Stufenversetzungen mit eingeschobenem S-M-S-Stapel (b, e) gezeichnet. Gabelförmige Stufenversetzungen (c) sind durch Dreiecke eingegrenzt und Inseln (d) durch Sechsecke markiert.



Alle in b, c und d beschriebenen Baufehler sind zweidimensionale Stufenversetzungen. Die zugehörigen Versetzungslinien verlaufen in Abb. 8.53 senkrecht zur Papierebene. Die Bildung einer "Insel" wie in Abb. 8.53 d kann entweder durch zwei parallel zueinander verlaufende oder durch eine kreisförmige Versetzungslinie erfolgen<sup>[257]</sup>. Im letzteren Fall befindet sich die Kreisebene der Versetzungslinie parallel zu den van-der-Waals-Ebenen und senkrecht zur Papierebene; der Kreis umschließt dann vollständig

die eingeschobenen Atomlagen. Eine enge Beziehung besteht auch zwischen Stufenversetzungen und Korngrenzen einerseits sowie Stapelfehlern andererseits<sup>[179]</sup>. In polykristallinen Materialien kann die Grenzfläche zwischen zwei Kristalliten (Körnern) als Versetzungsnetz aufgefaßt werden, wenn der Winkel der Fehlorientierung der Kristallite nicht zu groß ist. Bewegt sich eine Stufenversetzung, wie sie in Abb. 8.53 b dargestellt ist durch einen Kristall bis zu den Rändern, kann die resultierende Stapelfolge durchgängig von der regelmäßigen Folge eines der Polytypen abweichen. In diesem Punkt besteht auch der Zusammenhang der Versetzungsbildung und dem turbostratischem Wachstum. Zufällig Stapelfolgen, d.h. eine turbostratische Anordnung, können als Folge von sich bewegenden Stufenversetzungen betrachtet werden.

Aus invers fouriertransformierten TEM-Bildern konnten Versetzungsdichten von bis zu  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt werden. Dieser Höchstwert wurde aus einer Analyse von Abb. 8.47 ermittelt und entspricht in etwa der Versetzungsdichte in stark deformierten Metallen, wogegen gute Einkristalle nur 100 Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  aufweisen<sup>[257]</sup>. Die Entstehung von Baufehlern ist für Schichtgitterschichten ein bekanntes Phänomen; so bezeichnen Aruchamy und Agarwal<sup>[68]</sup> die hohe Defektdichte ganz allgemein als nachteilige Eigenschaft von gesputtertem  $\text{MoS}_2$ , die die Verwendung dieser Schichten in optoelektronischen Elementen bisher verhindert hat.

Wie aus Abb. 8.53 b-e ersichtlich, gehen die dargestellten Stufenversetzungen immer mit der Aufweitung von Abständen ursprünglich benachbarter Atomlagen einher. Die Verzerrung wirkt sich sogar auf mehrere benachbarte Atomlagen aus und kann bei Schichtgittermaterialien wegen deren schwachen van-der-Waals-Kräfte zwischen den S-M-S-Stapeln ein Grund dafür sein, daß sie sich dabei wellenförmig deformieren, wie z.B. in der TEM-Aufnahme in Abb. 8.51 zu erkennen ist. Die stark verbreiterten Punkte der Fourieranalyse geben diesen Effekt wieder. Solche Wellenstrukturen sind für  $\text{WS}_x$  bereits veröffentlicht worden<sup>[98]</sup>, allerdings ohne die hohe Defektdichte und das daraus resultierende Wellenwachstum der van-der-Waals-Ebenen ausdrücklich zu erwähnen. Es ist auch nicht vollständig auszuschließen, daß das Auftreten wellenförmiger Verzerrungen der Netzebenen zumindest in einigen hier gezeigten TEM-Bildern durch das Ablösen der Schichten vom Substrat hervorgerufen wird. Es kann allerdings ausgeschlossen werden, daß die mechanische Behandlung beim Abdünnen der Schichtpräparate dafür verantwortlich ist, wie an einem  $\text{MoS}_2$ -Einkristall gezeigt werden konnte, der mit den gleichen Prozeduren wie die Schichten präpariert wurde. XTEM-Bilder dieses Einkristalls wiesen, wie erwartet, eine sehr parallele Ausrichtung der S-Mo-S-Stapel auf, was ebenfalls durch eine Fourieranalyse bestätigt werden konnte (Abb. 8.51 ganz rechts unten).

### 8.3.7 HAFTUNG VON $\text{MoS}_x$ - UND $\text{WS}_x$ -SCHICHTEN AUF DEM SUBSTRAT

Bei TEM-Bildern an einer bei  $620^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $\text{WS}_x$ -Schicht wurde beobachtet, wie sich die Schicht vom oxidierten Substrat löst. Auch an anderen Schichten kann dieser Effekt an den TEM-Bildern nachvollzogen werden (Abb. 8.47, Abb. 8.51 und Abb. 8.54). Durch die Abdünnung während der Probenpräparation wirken offensichtlich hinreichend große Kräfte auf die Schichten, so daß es zum Ablösen kommt. Diese Ablösung von  $c_\perp$ -orientierten Schichten ist auch plausibel, da die Haftung in diesen Fällen nur durch die schwachen van-der-Waals-Bindungen zustande kommt. Ähnliche Haftungsprobleme sind von  $\text{CuInS}_2$ -Schichten auf Molybdän bekannt, wobei sich an der Grenzfläche  $\text{MoS}_x$ -Zwischenschichten bilden. Diese im allgemeinen nachteilige Eigenschaft der Schichtgittermaterialien mit (001)-Orientierung in Hinblick auf die Herstellung stabiler Solarzellen kann sich allerdings als vorteilhaft erweisen, wenn Herstellungsmethoden, wie das Abheben von Schichten in Betracht gezogen werden. Funktionale Schichten werden hierbei von einem Substrat abgehoben, um anschließend an anderer Stelle weiterverwendet zu werden, z. B. auf anderen Substraten, wie etwa billigen und flexiblen Kunststoffen, die beim Herstellen der Solarzellenabsorberschichten nicht verwendet werden können, da sie den Abscheidebedingungen nicht standhalten würden. In der Literatur wird diese Methode als "lift-off" (engl. abheben) bezeichnet und ist für photoaktive Siliziumschichten sowie neuerdings auch für Solarzellenabsorber aus  $\text{CuGaSe}_2$ <sup>[258]</sup> beschrieben worden.

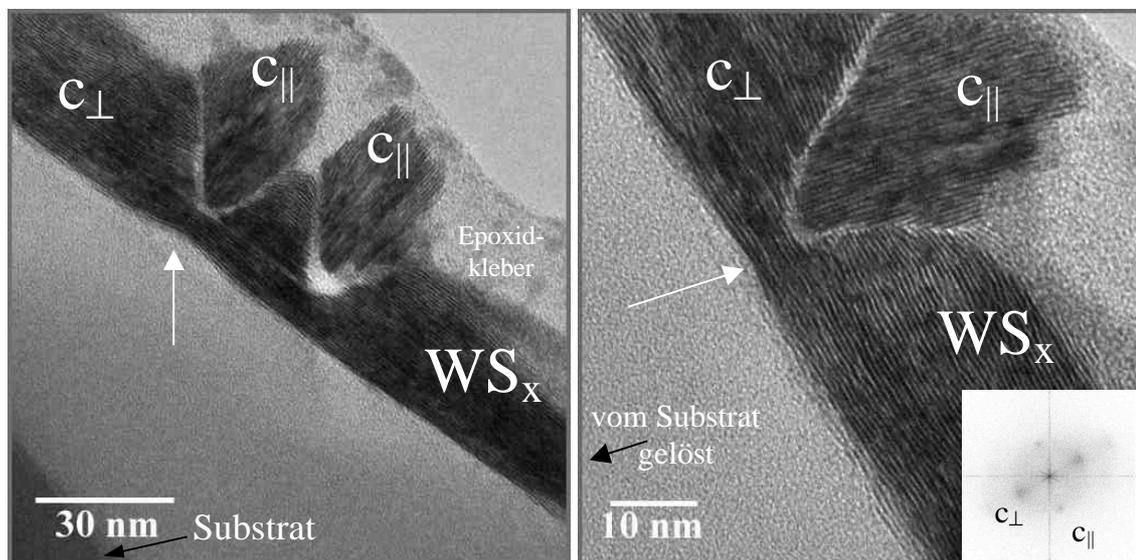


Abb. 8.54: XTEM-Aufnahmen von  $\text{WS}_x$  auf oxidiertem Silizium mit  $c_\parallel$ -orientierten Kristalliten und Verzerrung der  $c_\perp$ -Basisschicht an der Wurzel der  $c_\parallel$ -Kristallite (weiße Pfeile). Die Schicht hat sich vom Substrat gelöst (schwarze Pfeile). Rechtes Bild, rechts unten: Fourier-Analyse des gesamten Bildes (Probe  $\text{WS}_x\text{A}$ ; Abscheidebedingungen:  $50W_{\text{DC}}$ ;  $F_{\text{H}_2\text{S}}/(F_{\text{H}_2\text{S}}+F_{\text{Ar}}) = 0,75$ ;  $p = 0,04$  mbar;  $T_{\text{Sub.}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $U_{\text{Sub.}} = -30$  V; Stöchiometrie  $\text{WS}_{1,74}$ ).

### 8.3.8 ZUSAMMENFASSUNG

An XTEM-Bildern von reaktiv auf oxidiertem Silizium gesputterten MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten konnte gezeigt werden, daß die ersten Atomlagen auf dem Substrat so kristallisieren, daß die c-Achse der Kristallite senkrecht auf der Substratoberfläche steht (c<sub>⊥</sub>-Wachstum). Die Dicke dieser c<sub>⊥</sub>-orientierten Basisschicht betrug zwischen 25 und 70 nm. Aus den TEM-Bildern konnte für MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> der c Gitterparameter aus  $d_{002} = 0,63 - 0,67$  nm bzw.  $d_{002} = 0,65 - 0,68$  nm bestimmt werden. Diese Werte entsprechen Dehnungen des c-Gitterparameters von bis zu 10% und bestätigen die EDXRD-Ergebnisse, aus denen ebenfalls eine Aufweitung der Netzebenenabstände in Richtung der c-Achse ermittelt wurde.

Die Schichten beinhalten zahlreiche Kristallbaufehler in Form von Stufenversetzungen, die teilweise als Ausgangspunkt von c<sub>∥</sub>-wachsenden Kristalliten ausfindig gemacht werden konnten. Die maximale Versetzungsdichte, die an einer WS<sub>x</sub>-Schicht ermittelt wurde, betrug  $3 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Eine nahezu symmetrische 40°-Kippgrenze konnte zwischen zwei Kristalliten identifiziert werden, die aus der (001)-orientierten Basisschicht herausstehen, aber nicht vollkommen senkrecht zur Substratoberfläche wachsen. Eine MoS<sub>x</sub>-Schicht zeigte einen gleichmäßig dicken Bereich auf der 40 nm dicken c<sub>⊥</sub>-Basisschicht, in dem nanokristallines MoS<sub>x</sub> mit zufälliger Orientierung der Kristallite zu erkennen ist.