

H. MÜLLER, U. HEINEVETTER, N. KAISER, C. GLOEDE

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie,
Bereich Strahlungsempfänger Jena

Untersuchung der Volumenstruktur dünner $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten

Die Volumenstruktur von aufgedampften $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten wurde mit Hilfe der Abdrucktechnik im Elektronenmikroskop untersucht. Die Schichten wurden im treibmittelhaltigen und im treibmittelreduzierten Vakuum hergestellt und bei 150 °C getempert. Es deutet sich ein säulenförmiges Kristallwachstum an, was mit der gefundenen Wachstumsstruktur in $\langle 00.1 \rangle$ -Richtung übereinstimmt. Die Kornvergrößerung beim Tempern wird entscheidend durch den Kohlenwasserstoffgehalt der Schicht beeinflusst. Der größte Teil der Kohlenwasserstoffe wird in der oberen Hälfte der Schicht eingebaut. Durch die Bildung einer Oxidschicht geht der Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Volumenstruktur verloren.

The cross-sectional structure of evaporated $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ films has been investigated using electron microscopy and a replica technique. The conditions of film formation were varied by using different hydrocarbon partial pressures. After formation the films were annealed at 150 °C. The cross-sectional structure is supposed to be columnary. This is in good agreement with the $\langle 00.1 \rangle$ texture. Grain coarsening during annealing is mainly influenced by the hydrocarbon concentration of the film. The upper part of the film shares most of the hydrocarbons. The correlation between surface- and cross-sectional structure disappears by formation of an oxid layer.

1. Einleitung

Die elektronenmikroskopische Untersuchung direktdurchstrahlbarer $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten ($x = 0,09$) sowie die Untersuchung von Oberflächenabdrücken deutet auf ein blättchenförmiges Wachstum in der 3. Dimension hin. Im einzelnen wird diese Annahme durch folgende 4 Kriterien gestützt, die in Figur 1a–d dargestellt sind.

Figur 1a zeigt eine direktdurchstrahlte 100 nm-dicke Bi_{1-x}Sb -Schicht. Es sind deutlich die mit ihrer Ebene der größten Ausdehnung flach auf der Unterlage aufliegenden Kristallblättchen zu sehen. Die Schichtbildung scheint dabei so vor sich zu gehen, daß sich zunächst eine einlagige Schicht von Kristalliten ausbildet und ab einer bestimmten Schichtdicke eine zweite Lage zu wachsen beginnt usw. Dieses zum großen Teil bereits zweilagige Stadium ist auf o. g. Abbildung erreicht, so daß eine mittlere Blättchendicke von größenordnungsmäßig 50 nm angenommen werden kann.

In Figur 1b ist der Oberflächenabdruck einer 1 μm -dicken $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schicht dargestellt, bei der durch innere Spannungen ein Teil der Schicht herausgebrochen ist. Das entstandene „Loch“ erlaubt einen Einblick in die 3. Dimension. Deutlich ist eine treppenförmige Struktur zu erkennen. Durch Auszählen der einzelnen Stufen ergibt sich eine mittlere Blättchendicke von 40–50 nm. Die gleiche Größenordnung ergab sich auch bei „Löchern“ in 200 nm-dicken Schichten.

Figur 1c zeigt das Quasiprofil einer 2 μm -dicken Schicht, das durch Umbiegen einer gerissenen Abdruckfolie (durch die thermische Belastung im Elektronenstrahl) ent-

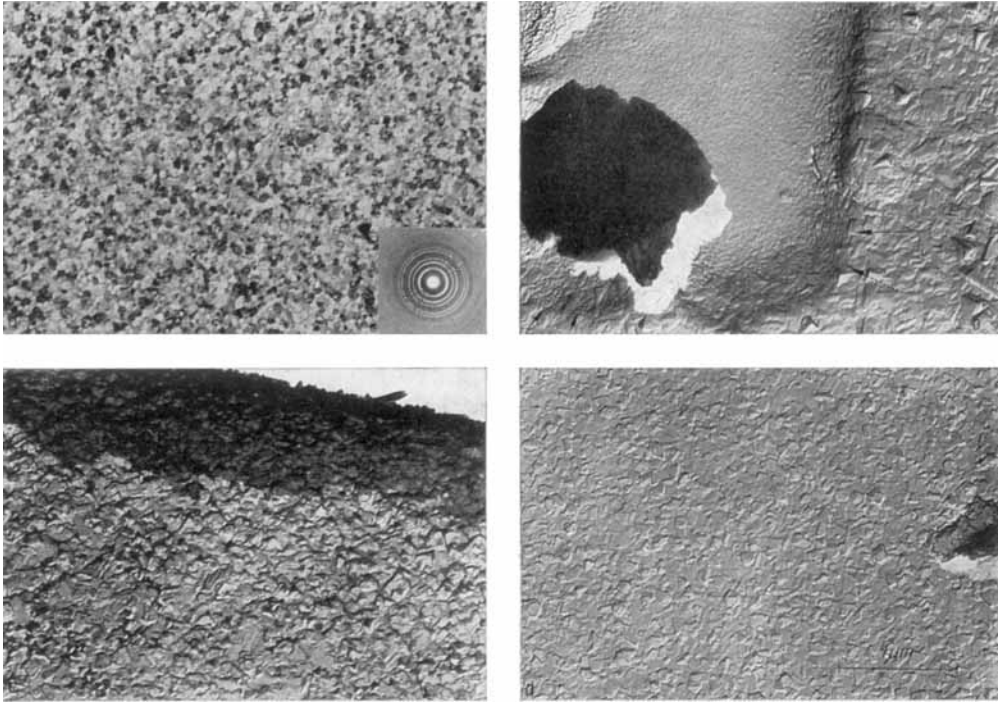


Fig. 1. Hinweise auf ein blättchenförmiges Dickenwachstum bei $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten. a – 100 nm-dicke Schicht auf C-Folie, direktdurchstrahlt; b – C-Pt-Abdruck einer 1 μm -dicken Schicht, herausgebrochener Schichtbereich; c – C-Pt-Abdruck einer 2 μm -dicken Schicht, Quasiprofil (umgebogener Abdruckfilm); d – C-Pt-Abdruck einer 200 nm-dicken Schicht

standen ist. Die Rauhtiefe beträgt im Mittel 40 nm und liegt somit in der gleichen Größenordnung, wie die aus Figur 1a und b bestimmte Blättchendicke.

In Figur 1d ist schließlich der Oberflächenabdruck einer 200 nm-dicken $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schicht dargestellt. Der Beschattungswinkel betrug 45°. Aus der Schattenlänge kann die Höhe der Blättchen bestimmt werden. Es ergibt sich auch hieraus gute Übereinstimmung mit den aus Figur 1a bis c bestimmten Werten.

Das blättchenförmige Wachstum ist ohne einen Prozeß, der zur Bildung von Fremd- bzw. Oxidschichten zwischen den $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Blättchen und somit zu sekundärer Keimbildung führt, schwer zu erklären. Verständlicher wäre ein säulenförmiges Wachstum, wie es z. B. bei Al, Au u. a. (NAMBA, NIEUWENHUIZEN) beobachtet wird und wie es sich auch in Figur 1b (durch Pfeile gekennzeichnet) andeutet.

Um die aus Figur 1 für das Dickenwachstum gezogenen Schlußfolgerungen zu überprüfen, wurden die im folgenden beschriebenen Volumenstrukturuntersuchungen durchgeführt. Insbesondere sollte der Einfluß der Temperung und der Restgaszusammensetzung auf die Struktur in der 3. Dimension untersucht werden. Messungen des elektrischen Widerstandes wurden ergänzend zu den Strukturuntersuchungen durchgeführt.

2. Experimentelle Durchführung

Die Untersuchung der Volumenstruktur dünner Schichten mit Hilfe der Abdrucktechnik ist aus der Literatur bekannt (NAMBA, NIEUWENHUIZEN). Es wurde auf die

Technik von NIEUWENHUIZEN und HAANSTRA zurückgegriffen. Danach wird die Schicht mit der Ecke einer Rasierklinge geritzt. Das Verfahren wurde erweitert, indem man den „Ritz“ mit einem Kollodiumstreifen erzeugt. Wird dieser nach dem Aushärten abgezogen, so wird die darunter befindliche Schicht mit abgerissen, und es entstehen scharfe „Bruchkanten“. Von diesen „Bruchkanten“ wurden durch eine C-Pt-Simultanbeschattung (45° zur Schichtoberfläche und 45° zur Säulenkante) Abdruckfilme hergestellt. Das Ablösen derselben erfolgte in stark verdünnter HF (2%). Danach wurden die Filme in verdünnte HNO_3 (etwa 40%) übertragen und schließlich in aqua bidest gewaschen. Es erwies sich als notwendig, den C-Pt-Film vor dem Ablösen durch einen dünnen Kollodiumfilm (aus 0,1%iger Lösung in Amylacetat) zu verstärken.

Die Schichten wurden durch Widerstandsverdampfen in einer HBA-B30 bzw. HBA-B30-EGZ100 auf Glassubstraten hergestellt. An letztgenannter Anlage wurde die 500-Liter-Öldiffusionspumpe durch eine Ionengetterpumpe (und mehrere Sorptionsfallen) ersetzt, so daß sie sich durch ein stark treibmittelreduziertes Vakuum auszeichnet (SoA). Die Schichtdicke betrug etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ und wurde durch Widerstandsmessungen bestimmt. Es konnte, wie sich aus interferometrischen Messungen¹⁾ und Messungen mit dem Taststiftgerät²⁾ ergab, eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden. Die mittleren Aufdampfraten betrugen 10 AE/s . Die Strukturuntersuchungen wurden mit einer Elektronenoptischen Anlage EF durchgeführt. Ein Teil der Proben wurde sofort nach der Herstellung für die elektronenmikroskopische Untersuchung präpariert, ein Teil bei 150°C bis zu 21 Tagen in Glasampullen getempert, die nach dem Evakuieren auf 10^{-5} Torr bis zu einem Restgasdruck von 10^{-2} Torr mit Neon gefüllt wurden.

Ergänzend zu den Strukturuntersuchungen wurde der Schichtwiderstand in einer Wheatstonschen Brückenschaltung bestimmt.

3. Ergebnisse

3.1. Volumenstruktur von $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten

Betrachtet man die Figuren 2a und 3a, so deutet sich ein säulenförmiges Wachstum in der 3. Dimension an. Man erkennt eine Vielzahl von Kristalliten, die sich vom Substrat bis an die Schichtoberfläche erstrecken und nur durch wenige oder gar keine Gleitstufen strukturiert sind. Häufig treten sogar vollkommen glatte durchgehende Kristallite auf.

Durch Vergleich von 5 nm- und $2\text{ }\mu\text{m}$ -dicken Schichten wurde eine schichtdickenabhängige Kristallitvolumenvergrößerung um den Faktor $5 \cdot 10^3$ bestimmt. Bei genauem Betrachten ist eine V-Form der Säulen zu erkennen, die mit den Ergebnissen von KOOY und NIEUWENHUIZEN übereinstimmt.

3.2. Einfluß des Restgases auf ungetemperte $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten

Vergleicht man die Säulenstruktur der im treibmittelreduzierten Vakuum (vgl. Abschn. 2) hergestellten $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten (Fig. 2a), so erkennt man deutliche Unterschiede sowohl in der Form der horizontalen wie auch der vertikalen Korngrenzen. Diese sind bei den im treibmittelhaltigen Vakuum hergestellten Schichten von deutlich geringerer Regelmäßigkeit.

¹⁾ Epival-Interphako, CZ Jena, DDR.

²⁾ Taly Step, Rank Taylor Hobson, Hilger u. Watts, England.

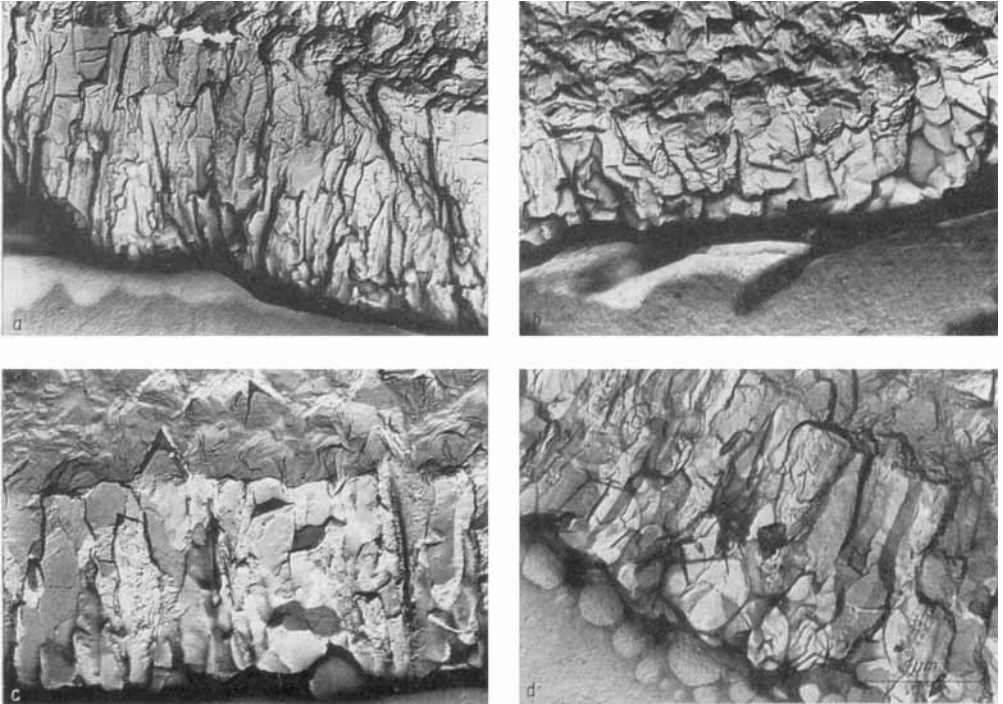


Fig. 2. Volumenstruktur 2 μm -dicker $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten, hergestellt im kommerziellen Vakuum (HBA-B30), C-Pt-Direktabdruck (45°). a – frische Schicht; b – 5 Tage getempert; c – 8 Tage getempert; d – 21 Tage getempert; (a – d aus gleicher Bedampfungscharge)

3.3. Einfluß der Temperung auf $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten

a) treibmittelreduziertes Vakuum

Die Figur 3b bis d zeigen die Schichten nach 5-, 8- bzw. 21-tägiger Temperung bei 150°C . Während des Temperns findet durch Rekristallisation ein Übergang vom gut ausgebildeten stengelichen zum isometrischen Habitus statt.

Die Kristallite vergrößern ihr Volumen um das 10 bis 50-fache. Die bei der ungetemperten Schicht vorhandenen Gleitstufen sind Ausgangspunkt von Korneinschnürungen. Beachtenswert ist, daß mit zunehmender Temperzeit die Oberflächenstruktur keine eindeutigen Schlüsse auf die Volumenstruktur zuläßt.

b) Treibmittelhaltiges Vakuum

In der Oberflächenstruktur sind ebenso wie bei den im treibmittelreduzierten Vakuum hergestellten Schichten keine wesentlichen Veränderungen festzustellen (Fig. 2a–d). Die Volumenstrukturveränderung ist jedoch vergleichsweise geringer. Nach 8-tägiger Temperung ändert sich die Korngröße nicht mehr wesentlich. Die Kristallite sind um den Faktor 5–10 vergrößert. Der Übergang zum isometrischen Habitus ist nur angedeutet. Eine Zuordnung von Volumen- und Oberflächenstruktur ist noch möglich.

3.4. Widerstandsmessungen

Ergänzend zu den Strukturuntersuchungen wurde der elektrische Widerstand der $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten vor und nach der Temperung gemessen. Bei den im treibmittel-

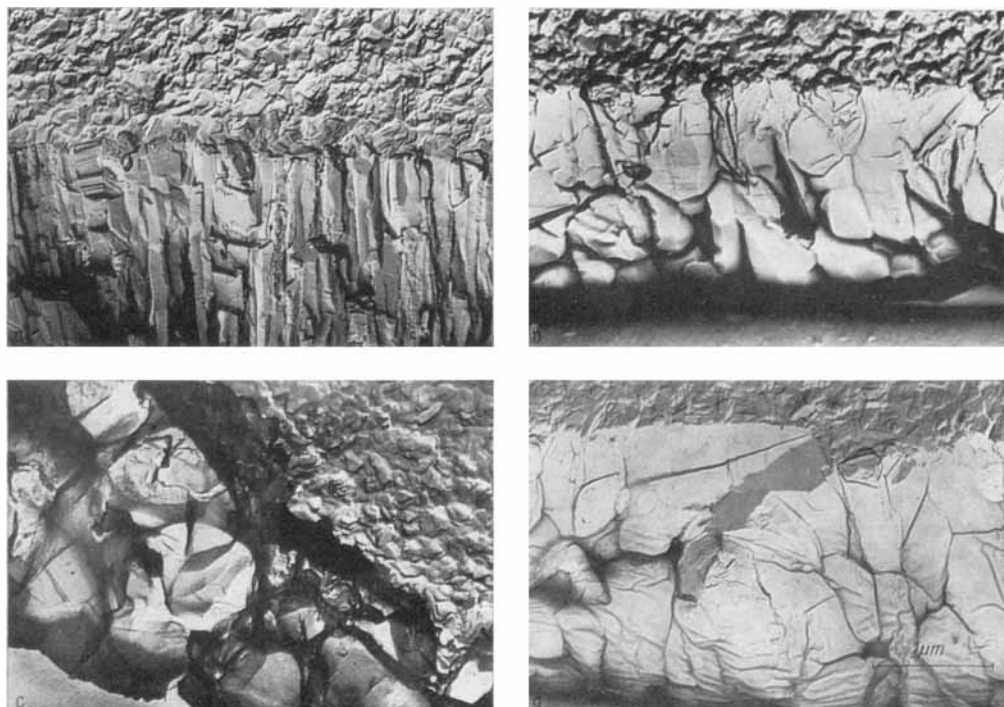


Fig. 3. Volumenstruktur 3 μm -dicker $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten, hergestellt im treibmittelreduzierten Vakuum (HBA-B30-EGZ 100), C-Pt-Direktabdruck (45°). a – frische Schicht; b – 5 Tage getempert; c – 8 Tage getempert; d – 21 Tage getempert; (a – d aus gleicher Bedampfungscharge)

reduzierten Vakuum hergestellten Schichten betrug der Widerstandsabfall während der 21-tägigen Temperung 70%, bei den im konventionellen Vakuum hergestellten Schichten 35%.

Unabhängig von der Restgaszusammensetzung war die Widerstandsänderung nach der 21-tägigen Temperung kleiner als 0,25%.

4. Diskussion der Ergebnisse

Nach DRIFT existiert für das Prinzip der Säulenbildung folgende Vorstellung: Das gerichtete Wachstum einer Vielzahl anfangs verschieden orientierter Kristallite kann nur vor sich gehen, wenn eine bestimmte Selektion auftritt. Für die aus dem Vakuum aufgedampften Schichten stellt die vertikale Wachstumsrate der Kristallite die bestimmende Eigenschaft dar. Je größer diese Rate ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit für ein weiteres Wachstum des Kristalliten. Folglich liegen im Endstadium nur bestimmte Orientierungen vor, während alle anderen allmählich auswachsen. Bi besitzt eine hohe Oberflächendiffusion, d. h. die Atome, die auf das Substrat treffen, werden neu verteilt. Es wachsen nur die thermodynamisch günstigsten Kristallflächen. Diese Fläche ist im hexagonalen System mit $c/a > 1$ die dichtgepackteste (00.1)-Ebene.

Durch Elektronenbeugung wurde nachgewiesen, daß 2 nm-dicke $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten aus regellos orientierten Kristalliten bestehen. Ab einer Schichtdicke von etwa 10 nm tritt deutlich eine $\langle 00.1 \rangle$ -Textur auf. Beugungsaufnahmen in Reflexion bei $2 \mu\text{m}$ -

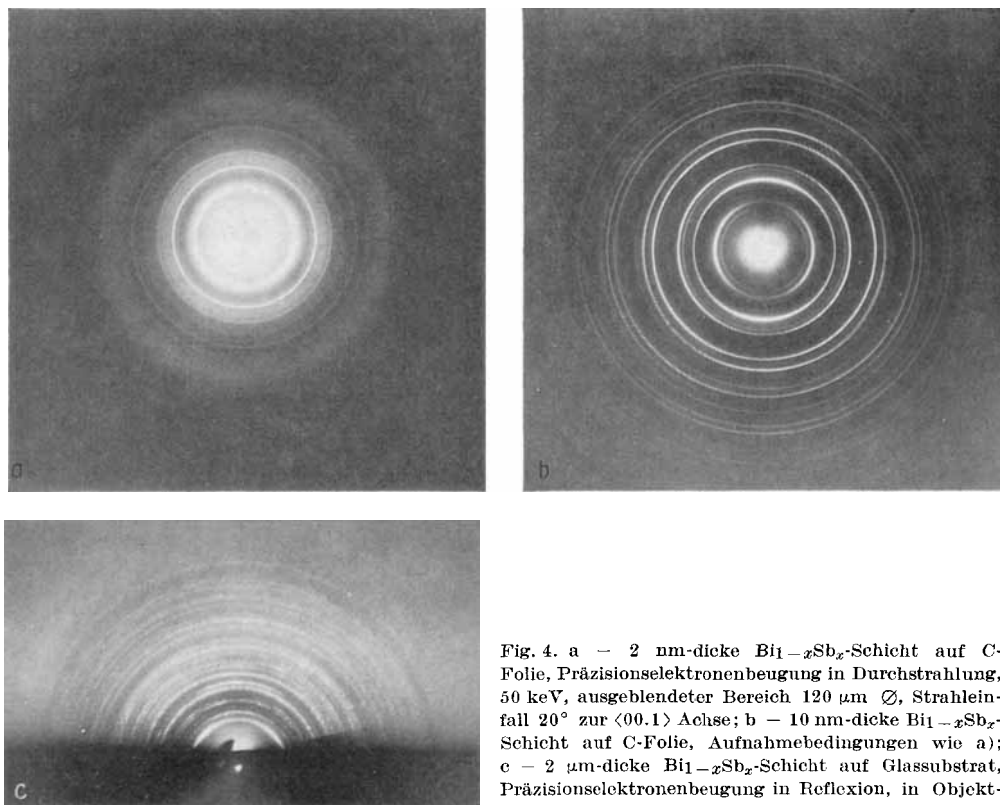


Fig. 4. a — 2 nm-dicke $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schicht auf C-Folie, Präzisionselektronenbeugung in Durchstrahlung, 50 keV, ausgeblendeter Bereich 120 μm \varnothing , Strahleinfall 20° zur $\langle 00.1 \rangle$ Achse; b — 10 nm-dicke $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schicht auf C-Folie, Aufnahmebedingungen wie a); c — 2 μm -dicke $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schicht auf Glassubstrat, Präzisionselektronenbeugung in Reflexion, in Objektebene fokussiert, 50 KeV

dieken Schichten bestätigten diese Vorzugsrichtung (Fig. 4). Folglich kann man die $\langle 00.1 \rangle$ -Wachstumstextur auf den beschriebenen Selektionsprozeß zurückführen und findet Übereinstimmung zwischen Abbildung und Beugung bzw. zwischen Säulenwachstum und Textur.

Bei den im treibmittelreduzierten Vakuum hergestellten Schichten ist während der Temperung eine stärkere Veränderung der Volumenstruktur zu beobachten, als bei den Schichten, die im kommerziellen Vakuum hergestellt wurden.

Die relativ großen Kohlenwasserstoff-Moleküle können nicht beliebig in das Gitter diffundieren. Sie lagern sich folglich bevorzugt an den Korngrenzen an. Diese werden dadurch stabiler, so daß der Einfluß der Temperung nicht so gravierend wie bei Schichten mit geringerem Kohlenwasserstoffgehalt ist. Das unterschiedliche Kornwachstum als Funktion des Kohlenwasserstoffgehaltes des Restgases wird durch die in Abschn. 3.4. beschriebenen Widerstandsmessungen bestätigt, da nach dem Size-Effekt der Schichtwiderstand mit zunehmender Korngröße abnimmt (FUCHS, SONDEHEIMER, MAYADAS).

Besondere Beachtung verdient die Zuordnungsfähigkeit zwischen Oberflächen- und Volumenstruktur. Sie ist nach dem Tempern kohlenwasserstoffarmer Schichten nicht mehr möglich. Dies wird auf die Entstehung einer Passivierungsschicht zurückgeführt, die die ursprüngliche Struktur der Oberfläche fixiert.

Frische 4 nm-dicke Schichten ergaben ein deutliches Beugungsdiagramm (Fig. 5a), während nach mehrmonatiger Lagerung derselben bei Raumtemperatur an Luft keine Beugungsreflexe mehr gefunden wurden (Fig. 5b). Diese Ergebnisse zeigen, daß es

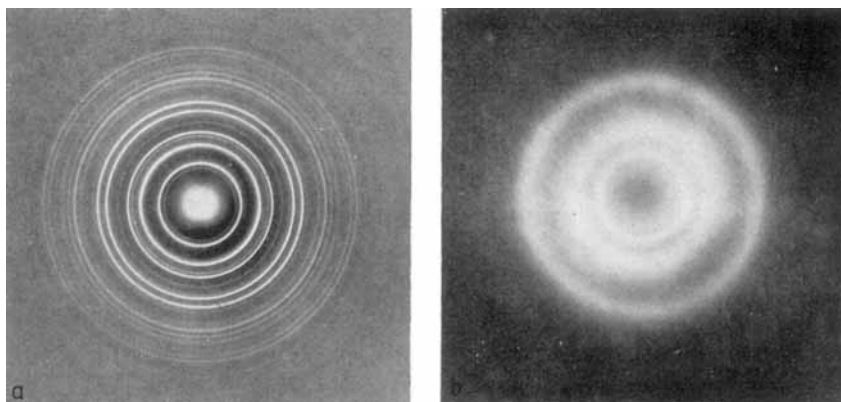


Fig. 5. 4 nm-dicke $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Schichten auf C-Folie, Präzisionselektronenbeugung in Durchstrahlung, 50 keV, ausgeblendeter Bereich $120\text{ }\mu\text{m}$ \varnothing , Strahleinfall in $\langle 00.1 \rangle$ -Richtung. a – frische Schicht; b – nach 18-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur an Luft

durch die Bildung einer amorphen Passivierungsschicht nicht in jedem Falle möglich ist, aus der Oberflächenstruktur auf die Struktur im inneren der Schicht zu schließen.

Der besonders in Figur 1b vorgetäuschte blättchenförmige Schichtaufbau läßt sich nach o. g. Strukturuntersuchungen wie folgt erklären: Die während des Schichtwachstums auftretenden Spannungen führen zum stellenweisen Herausbrechen der Schicht. Dabei bilden sich eine Vielzahl von Gleitstufen, die einen tafeligen Habitus vortäuschen. Diese Gleitstufen sind u. a. in Figur 2a und 3a innerhalb der Säulen deutlich sichtbar. Da während der Präparation eines Schichtquerrisses nicht so starke Kräfte wie beim Schichtwachstum auftreten, wird das säulenförmige Dickenwachstum hier jedoch unverfälscht wiedergegeben.

Vergleicht man die Figuren 2a und 3a, so ist zu erkennen, daß die Struktur bei Schichten, die im kommerziellen Vakuum hergestellt wurden, in der unteren Schichthälfte der Struktur der kohlenwasserstoffarmen Schichten gleicht. In Figur 2d ist deutlich, daß die Kornvergrößerung in Substratnähe stärker als im restlichen Teil der Schicht ist. Daraus darf geschlossen werden, daß am Anfang des Schichtwachstums weniger Kohlenwasserstoffe in die Schicht eingebaut werden, als im oberen Schichtteil, was auf eine vermehrte Kohlenwasserstoffabgabe von Teilen der Aufdampfanlage zurückzuführen ist, die sich mit zunehmender Aufdampfzeit erwärmen.

Wir danken Frau Dr. I. Rechenberg, Bereich Kristallographie der Humboldt-Universität Berlin, für wertvolle Hinweise und Anregungen während dieser Arbeit. Für die Anfertigung der Figur 1a am JEM 1000 sind wir Herrn Dr. G. Kästner des IfE, Halle zu Dank verpflichtet.

Literatur

- DRIFT, van der, A.: Phil. Res. Rep. **22**, 267 (1967)
 FUCHS, K.: Proc. Camb. Phil. Soc. **34**, 100 (1938)
 KOOY, C., NIEUWENHUIZEN, J. M.: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Göttingen 1966, S. 181
 MAYADAS, A. F., SHATZKES, M.: Physical Rev. **B1**, 1382 (1970)
 NAMBA, Y., MORI, T.: Oyo Buturi **38**, 1047 (1969)
 NAMBA, Y.: Oyo Buturi **40**, 639 (1971)

- NAMBA, Y.: Thin solid films **9**, 459 (1972)
NAMBA, Y., MORI, T.: J. Vac. Soc. Jpn. **16**, (1973)
NAMBA, Y., MORI, T.: J. appl. Physics **46**, 1159 (1975)
NIEUWENHUIZEN, J. M., HAANSTRA, K.: Phil. Tech. Rev. **27**, 87 (1966)
SOA, E. A., VÖLKLEIN, F.: Exp. Techn. Phys. (im Druck)
SONDHEIMER, E. H.: Adv. Physics **1**, 1 (1952)

(Eingegangen am 9. Dezember 1976)

Anschrift der Verfasser:

Dipl.-Phys. H. MÜLLER, Dipl.-Phys. N. KAISER,
Dipl.-Ing. C. GLOEDE, Dipl.-Krist. U. HEINEVETTER
Akademie der Wissenschaften der DDR
Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie, Bereich Strahlungsempfänger
DDR-69 Jena
Humboldtstraße 11