

Ein Verfahren zur Herstellung dünner ebener Einkristallschichten

H. KIENDL

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 21 a, 2093–2096 [1966]; eingegangen am 7. September 1966)

A procedure is described for preparing thin plane single crystal foils from the solid suitable for transmission electron diffraction. The essential point is to thin down the foils by mechanical polishing to thicknesses of about $1\ \mu\text{m}$ before applying chemical or sputtering procedures.

Für Durchstrahlungsexperimente mit Elektronen sind dünne ebene Einkristallschichten erforderlich; diese werden durch Abtragen aus dem massiven Material mit Hilfe chemischer Verfahren oder mittels Kathodenzerstäubung hergestellt, wobei oft die Tatsache erschwerend hinzutritt, daß eine starke Oberflächenaufrauhung einsetzt, sobald mehr als einige μm Material abgetragen werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren angegeben, mit dem es möglich ist, extrem geringe Schichtdicken bei optisch glatten Oberflächen bereits auf mechanischem Wege durch Schleifen und Polieren zu erreichen. Ausgehend von diesen Dünnschliffen können dann mit Hilfe chemischer Verfahren oder mit dem Verfahren der Kathodenzerstäubung für Elektronen durchstrahlbare Schichtdicken von einigen $1000\ \text{\AA}$ erreicht werden, ohne daß sich eine Oberflächenaufrauhung störend bemerkbar macht.

Das Kugelschliffverfahren

Ausgangspunkt für das mechanische Schleifen und Polieren war der Gedanke, die massiven Ausgangskristalle nur lokal, und zwar mit einer rotierenden Kugel, beiderseits anzuschleifen, so daß eine dünne Stelle von der Form einer Konkavlinse entsteht, die ihre mechanische Stabilität durch einen massiven Rahmen erhält. Die auf diese Weise hergestellten dünnen Schichten sind keineswegs eben. Bei Durchstrahlungsexperimenten mit Elektronen genügt jedoch i. allg. ein relativ geringer Strahlquerschnitt, beispielsweise von $30\ \mu\text{m}$ im Durchmesser. Über eine Fläche von so geringer Ausdehnung ist nun im Zentrum des Konkavlinsenprofils die Schichtdickenvariation sehr gering, beispielsweise bei Verwendung einer Schleifkugel von $13\ \text{mm}$ Durchmesser etwa $\pm 170\ \text{\AA}$. In diesem Fall führt das Konkavlinsenprofil bis herab zu Schichtdicken von $1700\ \text{\AA}$ im Zentrum zu einer Schichtdickenvariation von höchstens $\pm 10\%$. Sollte eine noch geringere Schicht-

dickenvariation erforderlich sein, so können größere Schleifkugeln verwendet werden, oder es kann statt des bikonkaven ein plankonkaves Profil geschliffen werden.

Abb. 1 zeigt die Einzelheiten zum Kugelschliffverfahren. Die Schleifkugel 1 dreht sich um die Achse 2 (die durch den Spindelstock 5 festgelegt wird). Das Präparat 3 dreht sich seinerseits um eine zu 2 senkrechte Achse 4 (die mit Hilfe des Kreuzsupports 6 genau auf den Mittelpunkt der Schleifkugel 1 justiert worden ist). Auf diese Weise werden Schleifriefen in einer Vorzugsrichtung vermieden.

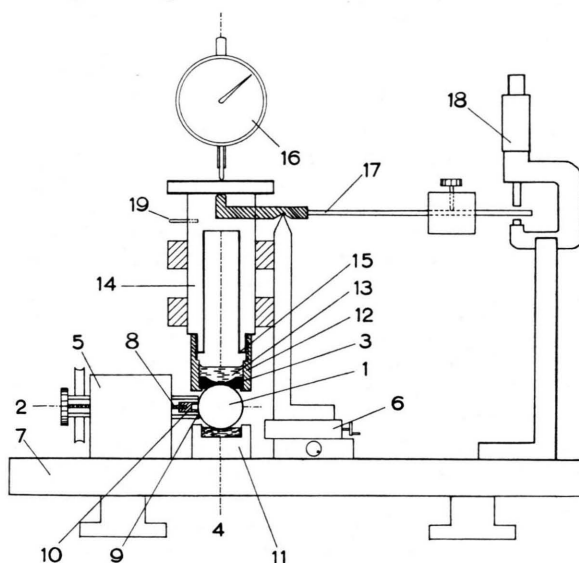


Abb. 1. Einzelheiten zum Kugelschliffverfahren. 1 = Schleifkugel, 2 = Drehachse der Schleifkugel, 3 = Präparat, 4 = Drehachse des Präparates, 5 = Spindelstock, 6 = Kreuzsupport, 7 = Wange (5, 6, 7 sind Teile eines Uhrmacherdrehstuhls), 8–14 = Erläuterung im Text, 15 = Drehkante zur Justierung der Achse 4 auf den Schleifkugelmittelpunkt, 16 = Mikrometerfühler zur Schichtdickenkontrolle und Justierung, 17 = Wagebalken zur Regulierung des Schleifdrucks, 18 = variabler Anschlag zur Vorgabe der Muldentiefe, 19 = Antriebsstift für die Präparatdrehung.

Die Schleifkugel. Als Schleifkugel dienen Kugellagerkugeln der Güteklasse I aus Stahl, die mit einem besonderen Schleifüberzug versehen sind. Als Schleif-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mittel wird Diamantkorn der Korngröße $0,25\ \mu\text{m}$ (Diaplast, öllöslich, Fa. Winter u. Sohn, Hamburg) verwendet, das mit Spindelöl verrührt von einem Napf 11 aufgenommen wird.

Der erforderliche präzise Rundlauf der Schleifkugel wird dadurch erreicht, daß die Kugel mit einer elastischen Gewindestange 8 (durch den Spindelstock 5 hindurch) gegen eine Drehkante 9 gezogen wird, die im Drehstuhl 5, 6, 7 selbst hergestellt worden ist (hierzu ist die Schleifkugel mit einem aufgeklebten Gewindestapfen 10 versehen). Auf diese Weise wird eine Rundlaufgenauigkeit von $\pm 1\ \mu\text{m}$ erreicht).

Als Schleifüberzug hat sich eine einlagige Schicht von Lycopodiumkörnern bewährt, die mit einem dünnflüssigen Epoxid-Harz-Kleber (Uhu Plus, Fa. H. u. M. Fischer, Bühl/Baden, gelöst in Trichloräthylen) auf die Stahlkugel geklebt wird. Wegen der geringen Größenvariation der Lycopodiumkörner wird die Kugelgestalt durch den Überzug nicht verschlechtert. Die mechanischen Eigenschaften des Überzugs sorgen dafür, daß sich einzelne herausragende Spitzen schnell abschleifen, so daß nach kurzer Schleifzeit wiederum ein Rundlauf von $\pm 1\ \mu\text{m}$ erreicht wird, ohne daß der Überzug weiterhin abgeschliffen wird.

Im Anschluß an das Schleifen einer Mulde wird die Präparatoberfläche mit einer Kugel nachpoliert, die mit Samt umklebt ist. Es können noch etliche μm abpoliert werden, ohne daß das Muldenprofil merklich verschlechtert wird.

Einbettung der Präparate. Um geringe Enddicken zu erreichen, ist eine spannungsfreie Einbettungstechnik für die Präparate erforderlich. Als Ausgangspräparate dienen beiderseits planpolierte kreisrunde Einkristallscheiben von 8 mm Durchmesser und einigen hundert μm Dicke. Zur Befestigung eines solchen Ausgangspräparates 3 an dem Drehstab 14 (der für die Präparatdrehung sorgt) wird das Präparat in die Schraubkappe 12 gelegt (damit ist es zugleich zentriert) und mit Natriumthiosulfat hintergossen, das in seinem eigenen Kristallwasser geschmolzen wurde. Bei der Auskristallisation, die durch einen Keim eingeleitet wird, schiebt sich eine Kristallisationsfront durch die Lösung, so daß der Volumenunterschied zwischen der flüssigen und der festen Substanz nicht zu Spannungen führen kann. Das ist der entscheidende Vorteil dieser Einbettungstechnik. Das Herauslösen des Präparates geschieht in Wasser.

Zum Schleifen der zweiten Mulde, wobei die eigentlich dünne Stelle entsteht, wird das Präparat herumgedreht und auf die gleiche Weise hintergossen. Sollen jedoch extrem geringe Schichtdicken erreicht werden, so hat es sich bewährt, die Rückseite des Präparates vor dem Vergießen mit einer $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ dicken elastischen Schicht zu überziehen. Hierzu wird ein Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Zellulose-Ester (Uhu, Fa. H. u. M. Fischer, Bühl) in Aceton auf der Rückseite des Präparates (d. h. in der ersten bereits geschliffenen Mulde) zum Verdunsten gebracht.

Schichtdickenkontrolle

Die Dicke der polierten Ausgangspräparate wird mit einer Mikrometerschraube oder unter einem Höhenmikroskop bis auf $\pm 3\ \mu\text{m}$ genau gemessen. Während des Schleifens zeigt der Mikrometerfühler 16 (der mit der Wange 7 in einer nichtgezeichneten mechanischen Verbindung steht) das Absinken des Drehstabes 14 an, entsprechend dem Eindringen der Schleifkugel in das Präparat. Auf diese Weise kann die verbleibende Schichtdicke im Zentrum des Präparates bis auf eine Unsicherheit von etwa $\pm 6\ \mu\text{m}$ bestimmt werden.

Ist eine Substanz wie Silicium bis zu Schichtdicken von etlichen μm optisch durchlässig, so wird die Schichtdickenkontrolle in diesem Bereich sehr erleichtert. So kann die Schichtdicke von Siliciumpräparaten unterhalb $20\ \mu\text{m}$ allein aus der visuellen Beurteilung der optischen Durchlässigkeit abgeschätzt werden. (Dazu braucht das Präparat nicht aus der Einbettung herausgelöst zu werden, da Natriumthiosulfat lichtdurchlässig ist.) Auf diese Weise wird bei Silicium ohne Schwierigkeit der Schichtdickenbereich von unter $4\ \mu\text{m}$ erreicht, in dem die Dickenmessung dann mit Hilfe der Interferenzmikroskopie in Auflicht möglich ist¹.

Leistungsfähigkeit des Kugelschliffverfahrens

Auf die beschriebene Weise wurden bei Silicium, Germanium und III-V-Verbindungen regelmäßige Schichtdicken von $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ bei optisch einwandfreien Oberflächen erreicht. Im Grenzfall konnte die Schichtdicke bei Silicium auf $4300\ \text{\AA}$ reduziert werden. Diese Schicht ist bereits für Elektronen von $50\ \text{keV}$ durchstrahlbar und zeigte Kikuchi-Linien und Laue-Reflexe. Es kann also durch die mechanische Behandlung nur eine außerordentlich dünne Oberflächenschicht in ihrer Kristallstruktur gestört sein, wie von Elektroneninterferenzuntersuchungen an mechanisch bearbeiteten Oberflächen spröder Stoffe bekannt ist. Für eine ganze Reihe weiterer Substanzen mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften dürfte das Kugelschliffverfahren ebenfalls anwendbar sein.

Weitere Reduktion der Schichtdicke

Zur weiteren Reduktion der Schichtdicke bis in den Bereich von $1000\ \text{\AA}$ können chemische Verfahren und das Verfahren der Kathodenzerstäubung

¹ B. HIETEL u. K. MEYERHOFF, Z. Phys. **165**, 47 [1961].

angewendet werden. Da jetzt nur noch außerordentlich wenig Material abgetragen zu werden braucht, wird die Neigung beider Verfahren zu Oberflächenrauheit unterdrückt, die sich i. allg. störend bemerkbar macht, sobald mehr als einige μm abgetragen werden.

Das Verfahren der Kathodenzerstäubung ist weitgehend universell anwendbar. So konnte es mit Erfolg bei Dünnschliffen von Silicium, Germanium und III – V-Verbindungen eingesetzt werden. Allerdings zeigen die gestäubten Schichten bisher leichte Verbeulungen. Durch nachfolgendes Tempern konnten diese Verbeulungen nahezu völlig beseitigt werden, jedoch erreichen die KIKUCHI-Linien nicht ganz die Schärfe, die bei Schichten beobachtet wird, die nach dem Schleifen weiterhin chemisch abgetragen worden sind (s. u.).

Chemische Verfahren müssen für jede Substanz individuell entwickelt werden. Für Silicium bewährte sich eine heiße 25-proz. RBS-25-Lösung (Fa. Roth, Karlsruhe) mit einer Abtragungsrate von der Größenordnung $1 \mu\text{m}/\text{Stunde}$. Daneben konnte bei Silicium ein aufwendigeres elektrochemisches Verfahren angewendet werden, das sich durch eine außerordentlich geringe Neigung zur Oberflächenrauheit und durch eine hervorragende Kontrollierbarkeit auszeichnet: Das Präparat wird zunächst in Salpetersäure anodisch oxydiert² und das Oxyd wieder in Flußsäure entfernt. Durch ständige Wiederholung kann die Schichtdicke schrittweise jeweils um 500 \AA (oder weniger) reduziert werden. Chemische Verfahren für Germanium und Aluminium siehe³.

Eigenschaften der dünnen Schichten

Abb. 2 zeigt eine Lichtinterferenzaufnahme ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) eines einkristallinen Siliciumpräparates, das zunächst mit dem Kugelschliffverfahren in die Form einer Konkavlinse mit einer dünnen Stelle von $4 \mu\text{m}$ Schichtdicke gebracht wurde, und das weiterhin durch das Oxydationsverfahren bis auf eine Schichtdicke von unter 2700 \AA im Zentrum abgetragen wurde. Von Ring zu Ring steigt die Schichtdicke um 675 \AA . Aus der Rauigkeit der Ringe kann eine Oberflächenrauigkeit von $\pm 100 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Der innerste Ring (er markiert eine Schichtdicke von 2700 \AA) umschließt eine Präparatfläche

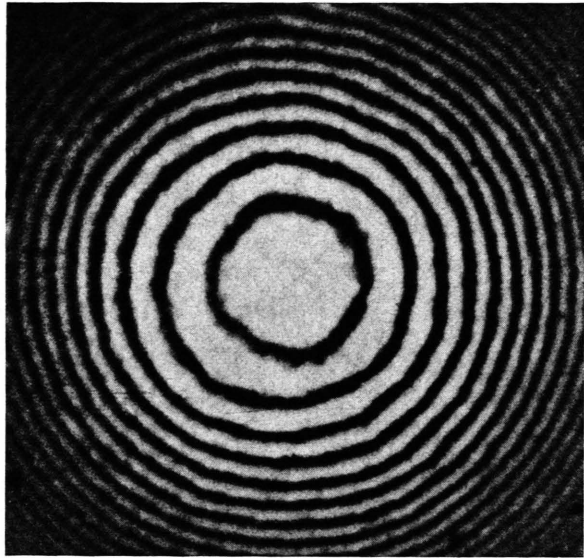


Abb. 2. Lichtinterferenzaufnahme ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) eines einkristallinen Siliciumpräparates, das mit dem Kugelschliffverfahren und anschließend mit dem Oxydationsverfahren aus dem massiven Material präpariert wurde. Die dunklen Ringe (Interferenzen gleicher Dicke) zeigen die Qualität des Konkavlinsenprofils. Von Ring zu Ring wächst die Schichtdicke um 675 \AA . Der innerste Ring markiert eine Schichtdicke von 2700 \AA .

von $30 \mu\text{m}$ Durchmesser mit einer Schichtdickenvariation (auf Grund des Konkavlinsenprofils) von $\pm 170 \text{ \AA}$.

Abb. 3 * zeigt das Interferenzbild eines 4700 \AA dicken Siliciumpräparates (das mit dem Oxydationsverfahren auf diese Schichtdicke gebracht wurde) in Durchstrahlung mit 50 keV -Elektronen. Angeregt ist der Sechsstrahlfall niedrigster Indizierung in der Nähe der 111 -Einstrahlrichtung. (Die Intensität der sechs LAUE-Reflexe im Zentrum des Bildes ist für die Reproduktion *stark* unterdrückt worden.) Auffällig ist die Schärfe der KIKUCHI-Linien.

Abb. 4 zeigt das Zentrum der Abb. 3 vergrößert; sie läßt erkennen, daß die (hochindizierten) KIKUCHI-Linien (siehe⁴) gekrümmt sind und als Enveloppen gedeutet werden können.

Die Winkelbreite der Linien beträgt $1/3$ Bogenminute, bei sehr viel dünneren Präparaten (1100 \AA) wächst sie auf knapp $2/3$ Bogenminuten an. Daraus kann auf eine hohe Gitterperfektion geschlossen werden. Entsprechende Interferenzbilder wurden ausnahmslos von allen Siliciumpräparaten erhalten,

² P. F. SCHMIDT u. W. MICHEL, J. Electrochem. Soc. **104**, 230 [1957].

³ W. WITT, Z. Naturforschg., im Druck.

* Abb. 3 und 4 auf Tafel S. 2096 a, b.

⁴ I. GRAMBOW, Z. Phys. **187**, 197 [1965].

die durch chemisches Ätzen oder durch das Oxydationsverfahren auf ihre endgültige Schichtdicke gebracht wurden. Eine Nachbehandlung durch Tempern ist in keinem Fall erfolgt. Diese Gleichförmigkeit in der Qualität der Schichten ist für ihre Verwendung als Eichnormal für Gitterkonstantenmessungen von Bedeutung⁵.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für das Interesse an dieser Arbeit, ebenso Herrn Dr. W. WITT für Diskussion.

⁵ H. KIENDL u. W. WITT, Phys. Letters **22**, 33 [1966]. — H. KIENDL, Z. Naturforschg., im Druck.

Die Wärmeleitfähigkeit von GaP und AlSb

H. WAGINI

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG in Erlangen

(Z. Naturforschg. **21 a**, 2096—2099 [1966]; eingegangen am 24. September 1966)

Die zwischen 90 °K und 500 °K gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von GaP und AlSb zeigen einen Temperaturverlauf, der auf einen Einfluß der optischen Phononen hindeutet.

Die experimentellen Gitterwärmeleitfähigkeiten von III—V-Halbleitern bei DEBYE-Temperatur werden analysiert und unter einfachen Annahmen gelingt eine Auftrennung in Wärmeleitungsbeiträge von akustischen und optischen Phononen. Der akustische Anteil kommt durch Überlagerung der Wechselwirkung von akustischen mit akustischen und von akustischen mit optischen Phononen zustande.

Die Wärmeleitfähigkeit von GaP und AlSb oberhalb Zimmertemperatur ist bisher nur indirekt aus der Temperaturleitfähigkeit berechnet worden¹ und bei tiefen Temperaturen noch unbekannt. Es wurden daher Messungen an diesen beiden III—V-Verbindungen nach der stationären Absolutmethode² zwischen 90 °K und 500 °K durchgeführt.

Die undotierten Proben ($6 \times 6 \times 30 \text{ mm}^3$) waren polykristallin. Bei Zimmertemperatur wurde für GaP eine elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 0,5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ und für AlSb $\sigma = 20 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ gemessen. Die maximale Verlustkorrektur der Wärmeleitfähigkeit betrug bei den höchsten Temperaturen 17%.

Abb. 1 zeigt die gemessene Wärmeleitfähigkeit (Fehler $< \pm 5\%$) als Funktion der absoluten Temperatur. Die Zimmertemperaturwerte von WEISS³ sind damit in guter Übereinstimmung. Die Kurve von STEIGMEIER u. a.¹ für AlSb paßt sehr gut mit den eigenen Messungen zusammen, wohingegen die Ergebnisse für GaP deutlich differieren. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die von STEIGMEIER u. a.¹ zur Umrechnung der Temperaturleitfähigkeit angenommenen Werte für die spezifische Wärme nicht genau sind.

¹ E. F. STEIGMEIER u. I. KUDMAN, Phys. Rev. **141**, 767 [1966].

² H. WAGINI, Z. Naturforschg. **19 a**, 1541 [1964].

³ H. WEISS, Ann. Phys. Leipzig **4**, 121 [1959].

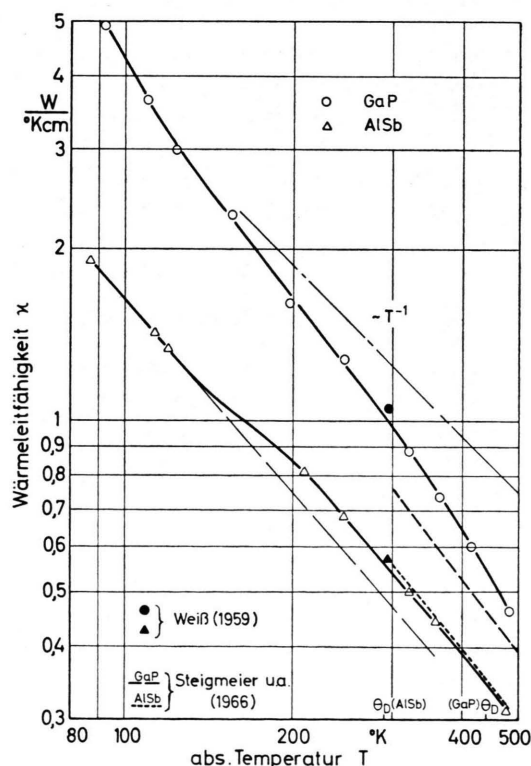


Abb. 1. Gemessene Wärmeleitfähigkeit von GaP und AlSb als Funktion der absoluten Temperatur T .