

Intensitätsunterschiede der Röntgen-Reflexe an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Oberflächen von InP

Von H. PFISTER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 16 a, 427–429 [1961]; eingegangen am 2. Dezember 1960)

Indiumphosphid hat Zinkblendestruktur. Da längs der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen polare Achsen verlaufen, sind bei der Reflexion an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Oberflächen die Reflexintensitäten im allgemeinen verschieden groß. Die Intensitätsverhältnisse der 111 - und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ -Reflexe und der 333 - und $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ -Reflexe wurden für $\text{CrK}\alpha$ -, $\text{FeK}\alpha$ -, $\text{CuK}\alpha$ - und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen und mit den theoretischen Werten verglichen.

Indiumphosphid kristallisiert im Zinkblendegitter (B_3 -Typ) und gehört zur Raumgruppe T_d^2 . Diese Kristallklasse hat kein Symmetriezentrum, vielmehr polare Achsen in den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. Nach dem FRIEDELschen Satz macht sich das Fehlen eines Symmetriezentrums auf die RÖNTGEN-Interferenzen nicht bemerkbar. Deshalb sollten auch in polaren Kristallen Richtung und Gegenrichtung gleichwertig sein. Dies gilt aber nur solange die Atomformamplituden reell sind. Der FRIEDELsche Satz gilt nicht mehr, wenn die Wellenlänge der RÖNTGEN-Strahlung in der Nähe einer Absorptionskante der Kristallatome liegt. So haben COSTER, KNOL und PRINS¹ und GEIB und LARK-HOROWITZ² festgestellt, daß in der Nähe der K-Kante des Zinks die Intensitäten der 111 - und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ -Reflexe (bzw. der 333 - und $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ -Reflexe) von Zinkblende verschieden groß sind. WHITE und ROTH³ haben im Zusammenhang mit Ätzuntersuchungen an $\{111\}$ -Flächen von GaAs die unterschiedlichen Intensitäten der 333 - und $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ -Reflexe gemessen und auf diese Weise gezeigt, daß sich die Versetzungsgruben an der mit einer Ga-Atomlage abschließenden (111) -Oberfläche ausbilden. Entsprechende Untersuchungen sind von WAREKOIS und METZGER⁴ an InAs durchgeführt worden.

Im folgenden wird über Messungen der Intensitäten der $\text{CrK}\alpha$ -, $\text{FeK}\alpha$ -, $\text{CuK}\alpha$ - und $\text{MoK}\alpha$ -Reflexe an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Oberflächen von InP berichtet. Die relativen Intensitäten der 111 und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ -Reflexe bzw. der 333 - und $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ -Reflexe werden mit den Werten der Strukturfaktoren verglichen. Durch solche Intensitätsmessungen ist es auch möglich, bei den gegenüberliegenden $\{111\}$ -Oberflächen von InP,

die sich bezüglich des Ätzens ganz verschieden verhalten, zu entscheiden, welche von den beiden Oberflächen mit einer Indium-Atomlage und welche mit einer Phosphor-Atomlage nach außen abschließt.

Die Strukturfaktoren der Reflexe an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen von InP

Die $\{111\}$ -Netzebenen von InP sind jeweils aus einer Indium-Atomlage und einer Phosphor-Atomlage zusammengesetzt, deren Abstand ein Viertel des Netzebenenabstandes beträgt (Abb. 1). Da zwischen diesen beiden Atomlagen eine sehr starke Bindung besteht – jedes Atom betätigt 3 Valenzen zur Nachbarnschicht –, kann man diese Doppelschichten als Baueinheiten auffassen. Durch diesen Aufbau in Doppelschichten ergibt sich eine unterschiedliche Beschaffenheit der beiden gegenüberliegenden $\{111\}$ -Oberflächen. An der einen Oberfläche liegt die Indium-Atomlage der Doppelschicht nach außen, an der gegenüberliegenden Oberfläche dagegen die Phosphor-Atomlage. Legen wir die Atompositionen der In- bzw. der P-Atome so fest, daß der Ursprung des In-Teilgitters die Koordinaten $(0, 0, 0)$ und der Ursprung des P-Teilgitters die Koordinaten $(1/4, 1/4, 1/4)$ hat, so ist die mit einer In-Schicht abschließende Oberfläche eine (111) -Fläche, die mit einer P-Schicht abschließende Oberfläche eine $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Fläche (Abb. 1).

Bezeichnen wir wie Atomformamplitude von Indium mit f_{In} und die Atomformamplitude von Phosphor mit f_{P} , so ist die Strukturamplitude für die

¹ D. COSTER, K. S. KNOL u. I. A. PRINS, Z. Phys. **63**, 345 [1930].

² I. G. GEIB u. K. LARK-HOROWITZ, Phys. Rev. **42**, 908 [1932].

³ I. G. WHITE u. W. C. ROTH, J. Appl. Phys. **30**, 946 [1959].

⁴ E. P. WAREKOIS u. P. H. METZGER, J. Appl. Phys. **30**, 960 [1959].



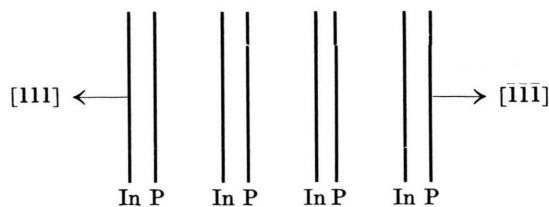


Abb. 1. Anordnung der In- und P-Atomschichten längs einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung und Angabe der $[111]$ - bzw. $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung für die Atomlagen: In (0, 0, 0), P (1/4, 1/4, 1/4).

Reflexe mit ungemischten Indizes gegeben durch

$$F_{hkl} = 4(f_{\text{In}} + f_{\text{P}} e^{2\pi i(h/4 + k/4 + l/4)}) \quad (1)$$

Daraus folgt für den 111 - bzw. $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ -Reflex

$$F_{111} = 4(f_{\text{In}} - i f_{\text{P}}) \quad (2a)$$

$$F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 4(f_{\text{In}} + i f_{\text{P}}) \quad (2b)$$

Für den Reflex 2. Ordnung ist $F_{222} = F_{\bar{2}\bar{2}\bar{2}}$, hier sind Richtung und Gegenrichtung gleichwertig, während für den Reflex 3. Ordnung die Phasenverhältnisse umgekehrt sind, so daß F_{333} durch die Beziehung (2b) und $F_{\bar{3}\bar{3}\bar{3}}$ durch die Beziehung (2a) gegeben ist.

Bei Berücksichtigung der Dispersion kommt zu der üblichen frequenzunabhängigen Atomformamplitude f_0 noch ein reeller und ein imaginärer Dispersionsbeitrag dazu, so daß sich die gesamte Atomformamplitude darstellen läßt durch

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f'' \quad (3)$$

Dies eingesetzt in (2) ergibt für den Betrag der Strukturaktoren

$$|F_{111}|^2 = |F_{333}|^2 = 16[(f_0 + \Delta f')_{\text{In}} + \Delta f'_{\text{P}}]^2 + (\Delta f''_{\text{In}} - (f_0 + \Delta f')_{\text{P}})^2]$$

$$|F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}|^2 = |F_{\bar{3}\bar{3}\bar{3}}|^2 = 16[(f_0 + \Delta f')_{\text{In}} - \Delta f'_{\text{P}}]^2 + (\Delta f''_{\text{In}} + (f_0 + \Delta f')_{\text{P}})^2]$$

In Tab. 1 sind die nach diesen Beziehungen berechneten Verhältnisse der Strukturaktoren für CrK α , CuK α und MoK α -Strahlung wiedergegeben. Die Dispersionskorrekturen $\Delta f'$ und $\Delta f''$ sind für Phosphor nach der HÖNLSchen Formel⁵ berechnet worden. Da die HÖNLSche Formel nur die K-Absorption berücksichtigt, läßt sich diese für das Indium-Atom – bei dem die hier benutzten Strahlungen keine K-Absorption erfahren und die L-Absorption für den Dispersionseffekt entscheidend ist – nicht an-

wenden. Für die Dispersionskorrekturen von Indium konnten aber die von DAUBEN und TEMPLETON⁶ mit Berücksichtigung der L-Absorption berechneten Werte benutzt werden, die für CrK α , CuK α und MoK α -Strahlung tabelliert vorliegen.

λ	$\frac{ F_{111} ^2}{ F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} ^2}$	$\frac{ F_{333} ^2}{ F_{\bar{3}\bar{3}\bar{3}} ^2}$
CrK α	0,828	—
CuK α	0,907	1,162
MoK α	0,967	1,053

Tab. 1. Verhältnisse der Strukturaktoren von Reflexen an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen von InP.

Die Werte der Tab. 1 zeigen, daß bereits bei denjenigen RÖNTGEN-Wellenlängen, mit denen normalerweise gearbeitet wird, ein deutlicher Intensitätsunterschied zwischen dem 111 - und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ -Reflex (bzw. zwischen dem 333 - und $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ -Reflex) zu erwarten ist.

Die Intensitätsmessung der Röntgen-Reflexe an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen von InP

Zur Messung der Reflex-Intensitäten an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen wurde ein Zählrohr-Interferenzgoniometer mit einer speziellen Kristallhalterung benutzt. Der Kristall kann mit Hilfe eines Feintriebes sehr genau in die Reflexionsstellung einjustiert werden; außerdem kann er um seine Flächennormale gedreht und dadurch unter verschiedenen Azimutwinkeln bestrahlt werden.

Die nach $\{111\}$ orientierten Einkristallscheiben wurden auf beiden Seiten poliert. Durch Messung der Intensität der $\bar{2}22$ - und 222 -Reflexe wurde jeweils sichergestellt, daß das Reflexionsvermögen der gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen nicht etwa durch verschiedene Oberflächenbeschaffenheiten beeinflusst wird. In Tab. 2 sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse für CrK α , FeK α , CuK α und MoK α -Strahlung angegeben. Sie stimmen recht gut mit den berechneten Werten überein. Für die FeK α -Strahlung ist ein Vergleich nicht möglich, da bei dieser Strahlung die Dispersionskorrekturen von Indium mit Berücksichtigung der L-Absorption nicht vorliegen.

Um zu sehen, ob dieses Intensitätsverhältnis von der Kristallperfektion abhängt, sind die bei den polierten Kristallen gestörten Oberflächenschichten

⁵ R. W. JAMES, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, G. Bell and Sons Ltd., London 1950, S. 608.

⁶ C. H. DAUBEN u. D. H. TEMPLETON, Acta Cryst. 8, 841 [1955].



(111)-Fläche

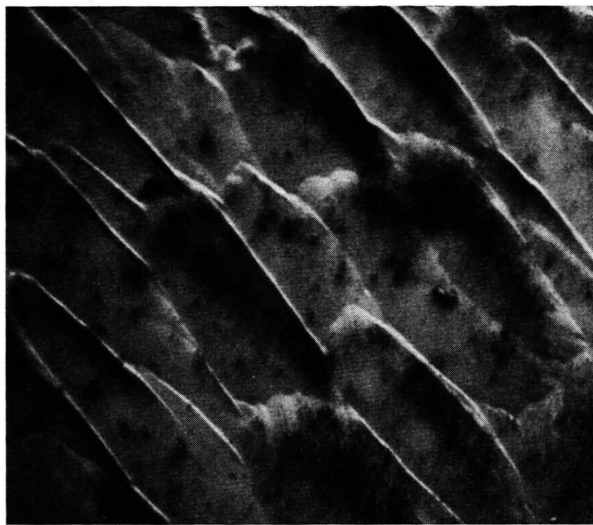
 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Fläche

Abb. 2. Ätzbilder von gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen eines InP-Kristalls. 300-fache Vergrößerung. Ätzmittel: $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ im Verhältnis 1 : 1.)

λ	$\frac{I_{111}}{I_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}$	$\frac{I_{222}}{I_{\bar{2}\bar{2}\bar{2}}}$	$\frac{I_{333}}{I_{\bar{3}\bar{3}\bar{3}}}$
CrK α	0,847 (0,828)	1,001	—
FeK α	0,862	1,002	1,215
CuK α	0,896 (0,907)	1,002	1,162 (1,162)
MoK α	0,946 (0,967)	1,000	1,050 (1,053)

Tab. 2. Intensitätsverhältnisse der Reflexe an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Flächen von InP. Die berechneten Werte der Tab. 1 sind in Klammern mit angegeben.

durch Ätzen abgetragen worden. Messungen an derart geätzten Kristallen ergaben, daß auch hier — ganz entsprechend wie bei den polierten Kristallen — die Reflexintensitäten an gegenüberliegenden $\{111\}$ -Oberflächen sich wie die Quadrate der Strukturamplituden zueinander verhalten.

Die verschiedene Anordnung der In-P-Doppelschichten bei einer (111)- und einer $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Oberfläche macht sich beim Ätzen sehr ausgeprägt bemerkbar. Abb. 2 zeigt Ätzbilder von zwei gegen-

überliegenden $\{111\}$ -Flächen einer InP-Scheibe. Als Ätzlösung wurde eine Mischung von HCl und HNO_3 im Verhältnis 1 : 1 benutzt⁷. Der Ätzangriff an den beiden parallelen Oberflächen ist ganz verschieden. Während sich auf der einen Seite Ätzgruben ausbilden, wird die gegenüberliegende Seite glatt abgetragen. Auf Grund der Intensitätsmessungen ist diejenige Oberfläche, auf der sich Ätzgruben ausbilden, eine (111)-Fläche, d. h. sie schließt mit einer Indium-Atomlage nach außen ab, während die glatt abgetragene Oberfläche mit einer Phosphor-Atomlage abschließt. Dies ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen an $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen^{3, 4, 8}, wo die Ausbildung von Versetzungsgruben immer an denjenigen $\{111\}$ -Oberflächen beobachtet wurde, bei denen eine A^{III} -Atomlage außen liegt.

Herrn Dr. O. G. FOLBERTH bin ich für die Überlassung der InP-Kristalle zu Dank verpflichtet. Herrn H. JABLONSKI danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Intensitätsmessungen.

⁷ TH. RENNER, unveröffentlicht.

⁸ H. C. GATOS u. M. C. LAVINE, J. Electrochem. Soc. **107**, 427 [1960].