

Absolute Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten an Germanium- und Aluminium-Einkristallen mit Elektroneninterferenzen

W. WITT

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **22 a**, 92–95 [1967]; eingegangen am 16. September 1966)

An absolute precision determination of lattice constants by electron diffraction is made with thin monocrystalline films of germanium and aluminium, having a thickness between 1000 and 5000 Å. The films are prepared from the bulk material by mechanical polishing and subsequent chemical polishing or etching. The obtained values for the lattice constant a of both materials are within the accuracy $\Delta a/a = \pm 3 \cdot 10^{-5}$ of measurement in full agreement with the corresponding values obtained by X-ray diffraction (SMARULA and KALNAJS).

Im Anschluß an die vorangehende Mitteilung von KIENDL¹ über Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten an einkristallinen Siliciumschichten werden Ergebnisse mitgeteilt, die bei Messungen an einkristallinen Germanium- und Aluminiumschichten erhalten wurden.

Herstellung der Germaniumpräparate

Als Ausgangsmaterial dienten einkristalline, senkrecht zur [111]- bzw. [100]-Richtung geschnittene Germaniumscheiben von 200 bis 300 μm Dicke.

Das [111]-orientierte Material ist im Tiegel unter Wasserstoff-Atmosphäre gezogen und durch $2,6 \cdot 10^{14}$ Antimonatome/ cm^3 auf eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ dotiert. Die Gesamtverunreinigung durch Fremdstoffe, im wesentlichen durch Wasserstoff, beträgt nach Angabe der Herstellerfirma höchstens 10^{16} Atome/ cm^3 . Dem entspricht ein Reinheitsgrad von besser als 99,999 98%. Die Versetzungsliniendichte beträgt nach Ätzgrubenmessungen des Herstellers 1000 bis 2000 Linien/ cm^2 , die Muschelmulden-dichte etwa 450 Mulden/ cm^2 . Das [100]-orientierte Material ist in derselben Weise hergestellt. Seine spezifische Leitfähigkeit beträgt etwa $3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Angaben über die Versetzungslinien- und Muschelmulden-dichte liegen nicht vor.

Für die Herstellung der dünnen Schichten aus diesem massiven Ausgangsmaterial wurde zunächst das Kugelschliff-Verfahren² angewendet und die Präparate anschließend in einer 0,3-proz. Natriumhypochloritlösung bis auf die endgültige Schichtdicke von 1000 bis 2000 Å abgeätzt. Bei diesem Ätzprozeß nimmt die zunächst nur durch die Tiefe der Polierkratzer bedingte Oberflächenrauigkeit von etwa 100 Å zu, sobald mehr als 2 μm abgetragen werden, da sich dann in steigen-

dem Maße Ätzgruben bilden. Die Schichtdicke der Präparate mußte daher bereits durch das mechanische Polieren soweit wie möglich reduziert werden. Als untere Grenze ergab sich 1 μm . Bei noch geringerer Schichtdicke wird der dünne Bereich des Präparats durch den Poliervorgang so stark belastet, daß sich die Schicht in der Regel verwölbt. Eine Welligkeit des dünnen Bereichs kann im parallelen Auflicht eines Interferenzmikroskops mit außerordentlich hoher Empfindlichkeit bemerkt werden. Für die Gitterkonstantenmessungen wurden nur diejenigen Präparate benutzt, die weder eine Verwölbung noch Ätzgruben zeigten.

Die Abb. 1 * zeigt das Interferenzbild einer Germaniumschicht, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Der durchstrahlte Präparatbereich betrug 30 μm im Durchmesser. Die große Schärfe der KIKUCHI-Linien, die auf eine sehr hohe Perfektion des Gitters hinweist, ist typisch für alle hier untersuchten Germaniumschichten. Bemerkenswert ist ferner das Auftreten hoch indizierter Linien in der unmittelbaren Nähe des Symmetrie-zentrums, wie es auch an Silicium gefunden wurde^{2, 3}.

Zu den Interferenzaufnahmen (Abb. 1 und 2) sei bemerkt, daß die Intensität in den KIKUCHI-Linien bei den hier untersuchten Schichten etwa 10^2 - bis 10^4 -mal geringer ist als die Intensität in den Reflexen, aus denen die BRAGGSchen Winkel bestimmt werden. In den gezeigten Aufnahmen sind die Reflexe daher stark überstrahlt. Umgekehrt zeigen die sehr viel kürzer belichteten Aufnahmen, die für die Gitterkonstantenbestimmung benutzt wurden, außer den sechs bzw. vier angeregten, außerordentlich scharfen Reflexen keinerlei Streuintensität, die die Messung der Reflexabstände verfälschen könnte.

¹ H. KIENDL, Z. Naturforschg. **22 a**, 79 [1967].

² H. KIENDL, Z. Naturforschg. **21 a**, 2093 [1966].

* Abb. 1 u. 2 auf Tafel S. 92 a, b.

³ I. GRAMROW, Z. Phys. **187**, 197 [1965].



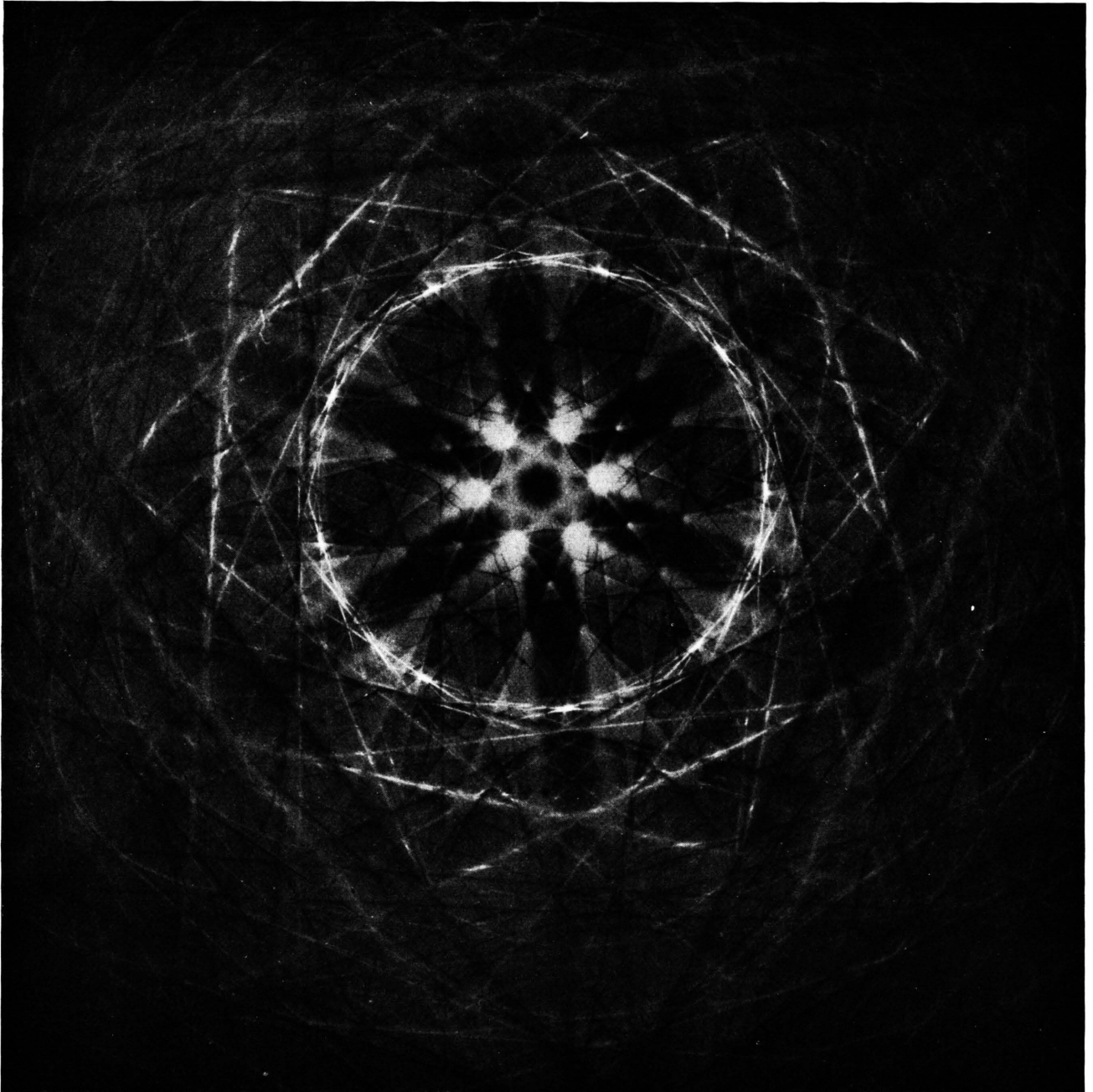


Abb. 1. [111]-orientierte Germaniumschicht.

Abb. 1–2. Elektroneninterferenzaufnahme von einkristallinen Germanium- und Aluminiumschichten. Dicke der Germaniumschicht etwa 2000 Å, Dicke der Aluminiumschicht etwa 4000 Å. Elektronenenergie 50 keV. In den Aufnahmen sind die angeregten sechs bzw. vier LAUE-Interferenzen stark überstrahlt, um an Hand der KIKUCHI-Linien die Qualität der Kristalle zu zeigen. Die Breite der KIKUCHI-Linien beträgt bei der Germaniumschicht minimal $\frac{1}{3}$ Winkel-Minute, bei der Aluminiumschicht eine Winkel-Minute.

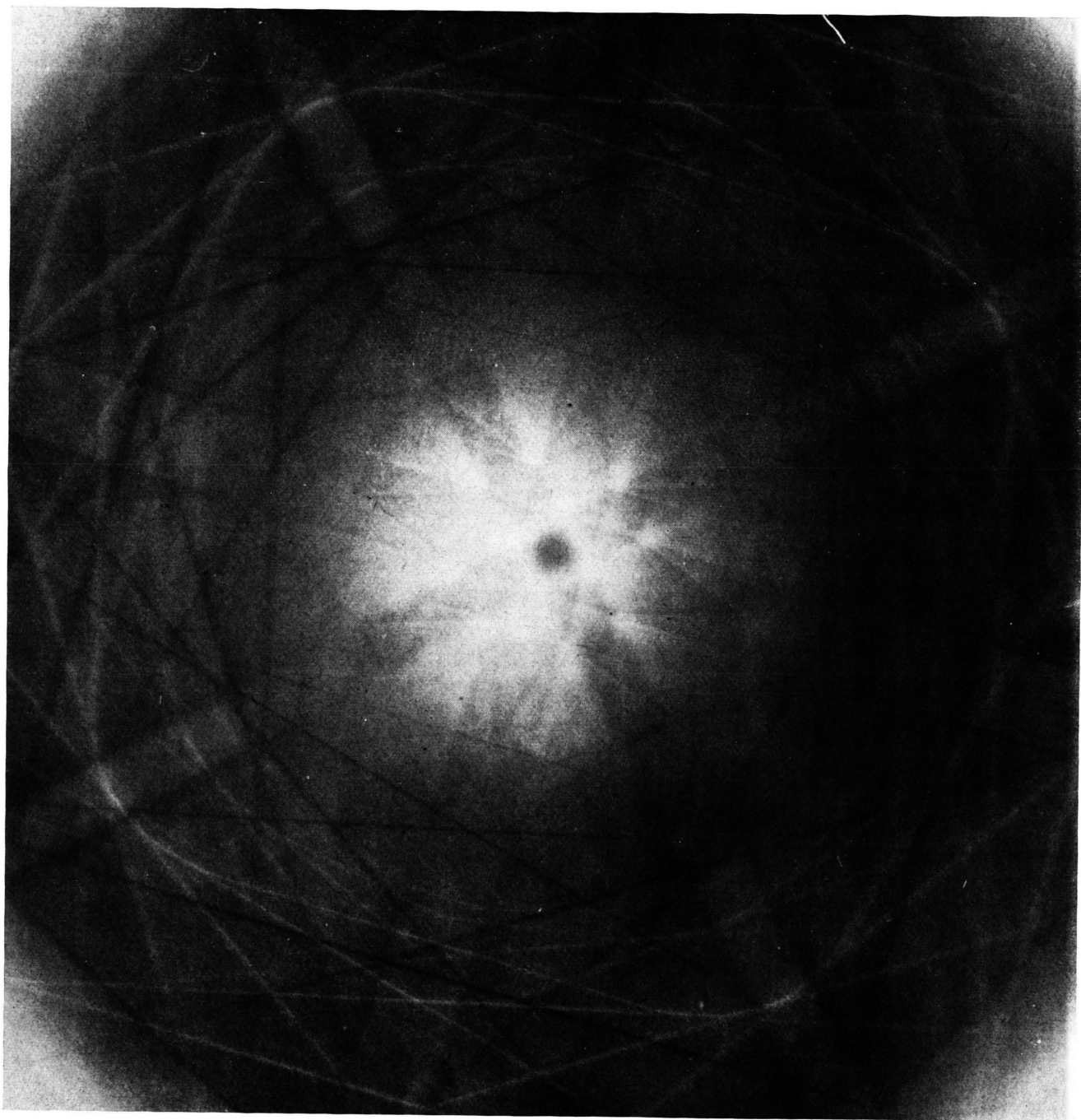


Abb. 2. [100]-orientierte Aluminiumschicht.

Herstellung der Aluminiumpräparate

Als Ausgangsmaterial diente 100 μm dickes feinkristallines Aluminiumblech (Firma Hek, Lübeck) mit einem Reinheitsgrad von besser als 99,999%. Im Gegensatz zur Germaniumpräparation war es hier erforderlich, das Material zu tempern, um einkristalline Bereiche hinreichender Größe zu erhalten.

Bei Aluminium wurde das Kugelschliff-Verfahren bis zu einer minimalen Schichtdicke von etwa 30 μm angewendet. Anschließend wurden die Präparate bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr über drei Stunden bei etwa 600 °C getempert. Der Durchmesser der einkristallinen Präparatbereiche betrug nach dem Tempern im Mittel 250 μm . Die Reduktion der Schichtdicke auf etwa 4000 Å erfolgte zunächst durch elektrolytisches Polieren nach dem Brytal-Verfahren und ab etwa 1–2 μm durch chemisches Ätzen in einer 10-proz. RBS-25-Lösung (Fa. Roth, Karlsruhe) mit einer Abtragsrate von 250 Å/Minute. Eine Verschlechterung der Kristalloberflächen durch den Ätzvorgang wurde nicht beobachtet, sofern, wie im vorliegenden Fall, höchstens 2 μm der Schicht abgetragen wurde.

Abb. 2 zeigt das Interferenzbild eines Aluminiumpräparats, das nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

Durchführung der Messungen

Untersucht wurden insgesamt fünf Präparate, davon drei Germanium- und zwei Aluminiumpräparate in den Orientierungen, wie sie Abb. 3 zeigt.

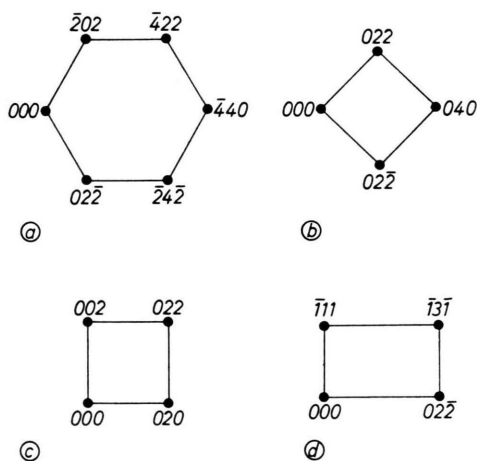


Abb. 3. Schematische Darstellung der Reflexdiagramme.

- Germanium [111]-orientiert.
- Germanium [100]-orientiert.
- Aluminium [100]-orientiert.
- Aluminium [211]-orientiert.

Zur Gitterkonstantenbestimmung aus den Sechstrahlendiagrammen wurde das in ¹ beschriebene Ausgleichsverfahren angewendet, bei dem der Inzidenzwinkel zwischen Primärstrahl und Photoplatte nicht unmittelbar gemessen werden muß, sondern aus der gegenseitigen Lage der Reflexe folgt. Aus den fünf gemessenen Reflexabständen innerhalb eines Interferenzdiagramms ergibt sich also nur ein Wert für die Gitterkonstante. Im Prinzip ist das Ausgleichsverfahren auch noch im Vierstrahlfall anwendbar, es führt hier jedoch wegen der geringen Anzahl von Meßpunkten zu einem vergleichsweise großen Fehler. Aus diesem Grunde wurde im Vierstrahlfall anders vorgegangen. Es zeigte sich nämlich bei der Auswertung der Interferenzdiagramme der [111]-orientierten Silicium- und Germaniumpräparate, daß innerhalb $\pm 7 \cdot 10^{-4}$ rad bei allen Platten reproduzierbar derselbe Wert für den Inzidenzwinkel erhalten wird. Dieser Wert wurde daher auch für die Auswertung der Vierstrahl-Interferenzdiagramme zugrunde gelegt, um die erforderliche Korrektur der Reflexabstände durchzuführen. Die verbliebene Inzidenzwinkelunsicherheit führt sowohl zu einem systematischen wie auch zu einem zufälligen Fehler der Gitterkonstanten a . Bei den ausgewerteten Interferenzdiagrammen betrug der systematische Anteil im Mittel $\Delta a/a = \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$, der zufällige $\Delta a/a = \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$.

Gesamtfehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten

Tab. 1 zeigt eine Gegenüberstellung der Fehler, mit denen die Gitterkonstantenbestimmung bei den verschiedenen orientierten Präparaten behaftet ist. Angegeben ist jeweils der durch die Fehlerquelle verursachte relative Fehler $\Delta a/a$ der Gitterkonstante a . Als systematisch wurden dabei alle diejenigen Fehleranteile bezeichnet, die auch durch Wiederholung der gesamten Messungen nicht reduziert werden können. Die Werte für den zufälligen Fehleranteil gelten für den Fall, daß nur ein einziges Interferenzdiagramm ausgewertet wird. Die angegebenen Gesamtfehler sind durch quadratische Addition der Einzelfehler bestimmt.

Ergebnis

Abb. 4 zeigt das Ergebnis der Gitterkonstantenmessung an Germanium, Abb. 5 das Ergebnis der

Fehlerquelle	Germanium [111]-orientiert		Germanium [100]-orientiert		Aluminium [100]-orientiert		Aluminium [211]-orientiert	
	$\Delta a/a \cdot 10^5$ systemat. Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ zufälliger Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ systemat. Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ zufälliger Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ systemat. Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ zufälliger Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ systemat. Anteil	$\Delta a/a \cdot 10^5$ zufälliger Anteil
Elektronenwellenlänge	$\pm 1,1$	—	$\pm 1,1$	—	$\pm 1,1$	—	$\pm 1,1$	—
Abstand Präparat-Fotoplatte	$\pm 1,2$	$\pm 0,4$	$\pm 1,2$	$\pm 0,4$	$\pm 1,2$	$\pm 0,4$	$\pm 1,2$	$\pm 0,4$
Inzidenzwinkel	—	—	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$	$\pm 0,9$	$\pm 1,3$	$\pm 1,2$
Komparator	$\pm 1,7$	$\pm 1,8$	$\pm 1,7$	$\pm 1,2$	$\pm 1,7$	$\pm 1,2$	$\pm 1,6$	$\pm 1,1$
Abbildungsfehler	$\pm 1,2$	$\pm 3,2$	$\pm 1,1$	$\pm 2,2$	$\pm 1,1$	$\pm 2,3$	$\pm 1,0$	$\pm 2,1$
gesamter systematischer Fehler	$\pm 2,6 \cdot 10^{-5}$		$\pm 2,8 \cdot 10^{-5}$		$\pm 2,8 \cdot 10^{-5}$		$\pm 2,8 \cdot 10^{-5}$	
gesamter zufälliger Fehler	$\pm 3,7 \cdot 10^{-5}$		$\pm 2,7 \cdot 10^{-5}$		$\pm 2,8 \cdot 10^{-5}$		$\pm 2,7 \cdot 10^{-5}$	
Gesamtfehler	$\pm 4,5 \cdot 10^{-5}$		$\pm 3,9 \cdot 10^{-5}$		$\pm 4,0 \cdot 10^{-5}$		$\pm 3,9 \cdot 10^{-5}$	

Tab. 1.

Messungen an Aluminium. Die eingetragenen Meßwerte für die Gitterkonstante a sind durch vollständiges Auswerten jeweils einer Interferenzaufnahme erhalten. Jeder Wert ist daher der Mittelwert aus drei bzw. fünf Gitterkonstantenwerten a_{hkl} , die bei der Auswertung der einzelnen Reflexe (hkl) erhalten werden. Die eingetragenen Fehlerbalken bezeichnen den Gesamtfehler, mit dem die Meßwerte gemäß Tab. 1 behaftet sind. Der Mittelwert über alle Interferenzaufnahmen liefert für die Gitterkonstante von Germanium den Wert

$$a_{\text{Ge}}^{23^\circ\text{C}} = 5,657\,52 \pm 0,000\,17 \text{ \AA}.$$

Für Aluminium ergibt sich

$$a_{\text{Al}}^{23^\circ\text{C}} = 4,049\,50 \pm 0,000\,12 \text{ \AA}.$$

Diese Werte sind in den Abb. 4 und 5 zusammen mit ihren Fehlergrenzen ($\Delta a/a = \pm 3 \cdot 10^{-5}$) als horizontale Linien eingetragen. Zum Vergleich wurden ferner die von SMAKULA und KALNAJS⁴ röntgenographisch bestimmten Werte der Gitterkonstanten, umgerechnet auf 23 °C, eingetragen. Als thermische Ausdehnungskoeffizienten wurden

$\alpha_{\text{Ge}} = 5,92 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ und $\alpha_{\text{Al}} = 23,29 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ benutzt. Die auf 23 °C umgerechneten RÖNTGEN-Gitterkonstanten sind

$$a_{\text{Ge}}^{23^\circ\text{C}} = 5,657\,47 \pm 0,000\,23 \text{ \AA} \quad \text{SMAKULA und KALNAJS}$$

$$a_{\text{Al}}^{23^\circ\text{C}} = 4,049\,41 \pm 0,000\,16 \text{ \AA} \quad \lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 1,540\,51 \text{ \AA}.$$

Wie der Vergleich der Gitterkonstantenwerte zeigt, stimmen die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Gitterkonstanten bei beiden Substanzen innerhalb

der Fehlergrenzen voll mit den entsprechenden RÖNTGEN-Werten überein.

SMAKULA und KALNAJS haben bei ihren Messungen für die Wellenlänge der benutzten $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie den Wert $1,540\,51 \pm 0,000\,06 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt. Die von COHEN und DUMOND⁵ 1965 nach Erscheinen neuer RÖNTGEN-Wellenlängentabellen durchgeführte Analyse aller vorliegenden Präzisionsmessungen führt jedoch auf einen um fast $4 \cdot 10^{-5}$ größeren Wert. Mit dem neuen Wert $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 1537,370 \pm 0,002 \text{ X-Einheiten}$ und dem von COHEN und DUMOND angegebenen Wert $\lambda = 1,002\,080 \pm 0,000\,006$ für den Konversionsfaktor zwischen kX- und Å-Einheit ergibt sich $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 1,540\,568 \pm 0,000\,010 \text{ \AA}$. Legt man diesen Wert zugrunde, so erhält man

$$a_{\text{Ge}}^{23^\circ\text{C}} = 5,657\,68 \pm 0,000\,05 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{Al}}^{23^\circ\text{C}} = 4,049\,56 \pm 0,000\,04 \text{ \AA}$$

SMAKULA und KALNAJS
umgerechnet für
 $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 1,540\,568 \text{ \AA}$.

Die vorliegenden Meßergebnisse stimmen auch mit diesen korrigierten RÖNTGEN-Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Bei früheren Untersuchungen an polykristallinen TiCl_3 -Aufdampfschichten⁶ stimmten die aus verschiedenen Netzebenenscharen (hkl) ermittelten Gitterkonstanten a_{hkl} nicht miteinander überein. Eine geeignete Auswertung zeigt, daß im vorliegenden Fall des Germaniums und Aluminiums die Streuung der Gitterkonstanten a_{hkl} innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegt. Ein Hinweis auf Gitterfehler, wie

⁴ A. SMAKULA u. J. KALNAJS, Phys. Rev. **99**, 1737 [1955].

⁵ E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

⁶ W. WITT, Z. Naturforschg. **19 a**, 1363 [1964].

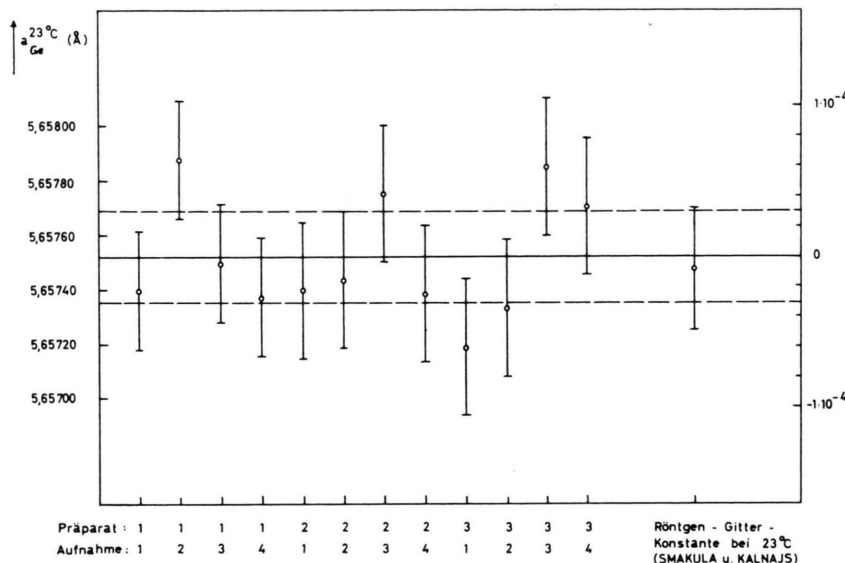


Abb. 4. Ergebnis der Gitterkonstantenmessung an Germanium. Die durchgezeichnete horizontale Linie bezeichnet den aus den Meßpunkten berechneten Mittelwert der Gitterkonstante bei 23 °C (5,657 52 Å), die unterbrochen gezeichneten geben die Fehlergrenzen des Mittelwerts an. Die eingetragene RÖNTGEN-Gitterkonstante (5,657 47 Å) basiert auf dem Wert $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 1,540\,51\text{ Å}$.

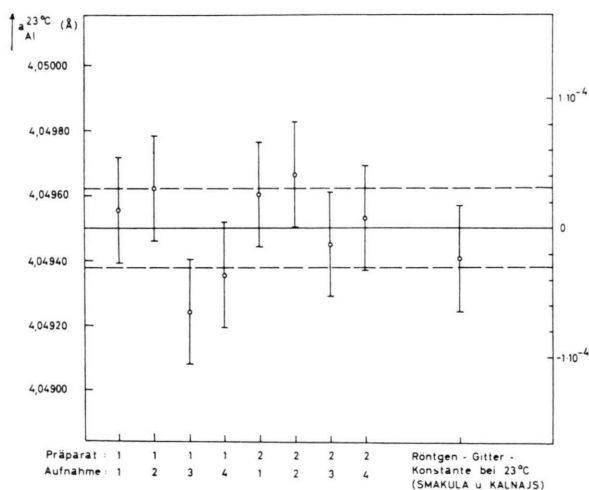


Abb. 5. Ergebnis der Gitterkonstantenmessung an Aluminium. Die durchgezeichnete horizontale Linie bezeichnet den aus den Meßpunkten berechneten Mittelwert der Gitterkonstante bei 23 °C (4,049 50 Å), die unterbrochen gezeichneten geben die Fehlergrenzen des Mittelwerts an. Die eingetragene RÖNTGEN-Gitterkonstante (4,049 41 Å) basiert auf dem Wert $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 1,540\,51\text{ Å}$.

sie bei Aufdampfschichten beobachtet wurden, ist daher nicht gegeben.

Die vorliegenden Messungen haben damit gezeigt, daß es mit den beschriebenen Präparationsverfahren

möglich ist, dünne Germanium- und Aluminiumkristalle herzustellen, deren Gitterkonstante innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit einen genau definierten Wert besitzt. Dieser Wert stimmt bei beiden Substanzen mit dem röntgenographisch gemessenen Wert überein. Nach den beschriebenen Verfahren hergestellte Germanium- und Aluminiumschichten dürfen daher vorbehaltlos als Eichnormal für relative Gitterkonstantenmessungen mit Elektronenstrahlen verwendet werden.

Für Silicium ist von KIENDL dasselbe Resultat erhalten worden¹. Damit liegen für drei Substanzen konsistente Ergebnisse vor⁷. Es darf daher auch umgekehrt gefolgert werden, daß das hier benutzte Meßverfahren mit Elektronenstrahlen keine verborgenen systematischen Fehler enthält, die die Meßergebnisse, verglichen mit den angegebenen Fehlergrenzen, wesentlich verändern könnten.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich für die Stellung des Themas. Ferner danke ich Herrn Dr. H. KIENDL für viele fruchtbare Diskussionen sowie Frl. U. STRAATMANN für die sorgfältige Auswertung zahlreicher Interferenzdiagramme. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch finanzielle Hilfe und Geräte.

⁷ Die in ⁶ gemessenen Werte für die TiCl_3 -Gitterkonstante müssen auf Grund neuerer Werte⁵ für die Naturkonstante $h/\sqrt{e m_0}$ um nahezu $3 \cdot 10^{-5}$ ihrer Werte angehoben werden. Andererseits muß nach der vorstehenden Diskussion auch der entsprechende RÖNTGEN-Wert angehoben werden,

und zwar um $3,7 \cdot 10^{-5}$ (vgl. ¹). Daher ist die in ⁶ gefundene Übereinstimmung der Gitterkonstanten a_{100} , a_{200} und a_{310} mit dem entsprechenden RÖNTGEN-Wert nach wie vor gegeben.