

# Elektronenmikroskopische Untersuchung von Defekten in ionenbestrahltem Silicium

KARL KLEINHENZ

II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **24 a**, 912–917 [1969]; eingegangen am 10. März 1969)

Starting from bulk single crystals, thin silicon foils had been prepared for transmission electron microscopy and afterwards bombarded by ions. The dependence of the growth of defect clusters on nature of ions, ion energy, duration of bombardment, and foil temperature has been investigated. A model of the formation of the defects could be obtained analysing them by means of selected area diffraction and dark-field technique.

## 1. Einführung

Wenn man Kristalle mit Ionen, Neutronen oder sehr schnellen Elektronen beschießt, werden in ihnen Defekte erzeugt. Schon seit langem gibt es Untersuchungen und Theorien hierüber. Es ist jedoch schwierig, genaue Informationen über den Entstehungsmechanismus dieser Kristallbaufehler zu erhalten. Einzelne Zwischengitteratome und Leerstellen z. B. entziehen sich der direkten Beobachtung und können nur durch ihren Einfluß auf bestimmte physikalische Eigenschaften erkannt werden. Eine solche Eigenschaft ist die elektrische Leitfähigkeit, die abnimmt mit wachsender Unordnung im Kristallgitter. Diese Änderung des Widerstandes hat jedoch einen integrierenden Charakter, d. h. es addieren sich eventuell Abweichungen infolge verschiedener Effekte. Aus diesem Grund kann man über Dichte und Art der Punktstörungen nur sehr beschränkte pauschale Aussagen machen. Handelt es sich jedoch um die Zusammenlagerung mehrerer Einzeldefekte, so können diese im Elektronenmikroskop erkannt werden; denn die Deformation des Kristallgitters in der Umgebung solcher Agglomerate gibt Anlaß zu charakteristischen Kontrasteffekten im elektronenmikroskopischen Bild.

Die ersten elektronenmikroskopischen Transmissionsuntersuchungen an strahlengeschädigten Festkörpern wurden von SILCOX und HIRSCH<sup>1</sup> durchgeführt. Diese Autoren fanden in reaktorbestrahltem Kupfer prismatische Versetzungsringe von 100 bis 300 Å Durchmesser. Es handelte sich um sekundäre

Gebilde, die durch Zusammenlagerung kleinerer Defekte entstanden waren. So entdeckten MAKIN, WHAPHAM und MINTER<sup>2, 3</sup> bzw. BARNES und MAZEY<sup>4</sup> in reaktorbestrahltem Kupfer Defekte, die kleiner als 25 Å waren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Entstehung größerer Defektagglomerate direkt zu beobachten und ihre Natur zu untersuchen.

## 2. Präparation

Schon seit längerer Zeit benutzen wir die „Ionenätzung“ als Präparationsmittel zur Herstellung dünner Folien von Halbleiter-Kristallen für die elektronenmikroskopische Durchstrahlung<sup>5, 6</sup>. Es standen zwei Kathodenzerstäubungsanlagen zur Verfügung, die einen Ionenbeschuß mit sehr hoher Stromdichte gestatteten. In der ersten Apparatur wurden Argon- oder Stickstoffionen im Kathodenfall einer Glimmentladung auf die Probe hin beschleunigt mit Energien von 0,5 keV bis 3,5 keV und die gewünschten Defekte auf diese Weise erzeugt. Mit einer so einfachen Anordnung war es nicht möglich, Ionenenergie und Stromstärke unabhängig voneinander zu variieren. Die Stromdichte, die sich als die entscheidende Größe herausstellte, konnte jedoch derart geregelt werden, daß man die Entladung in einer Anordnung nach dem Prinzip des Penning-Vakuummeters erzeugte, wobei der Abstand der beiden Permanentmagnete von der Probe veränderlich war. Bei der zweiten Apparatur handelte es sich um eine Quecksilber-Niederdruckentladung mit Steuergitter im Plasma nach WEHNER<sup>7, 8</sup>. Um die Probe auch in einer Argon-Atmosphäre untersuchen zu können, wurde der Quecksilber-Dampfdruck gesenkt durch Kühlung des Entladungsrohrs auf –18 °C bei geregelter Zufuhr von Reinst-Argon.

<sup>1</sup> J. SILCOX u. P. B. HIRSCH, Phil. Mag. **4**, 1356 [1959].

<sup>2</sup> M. J. MAKIN, A. D. WHAPHAM u. F. J. MINTER, Phil. Mag. **6**, 465 [1961].

<sup>3</sup> M. J. MAKIN, A. D. WHAPHAM u. F. J. MINTER, Phil. Mag. **7**, 285 [1962].

<sup>4</sup> R. S. BARNES u. D. J. MAZEY, Phil. Mag. **5**, 1247 [1960].

<sup>5</sup> W. RIESSLER u. K. KLEINHENZ, Z. Angew. Phys. **14**, 86 [1962].

<sup>6</sup> K. KLEINHENZ u. P. RUNOW, Phys. Status Solidi **29**, 627 [1968].

<sup>7</sup> G. K. WEHNER u. G. MEDICUS, J. Appl. Phys. **25**, 698 [1954].

<sup>8</sup> G. K. WEHNER, Phys. Rev. **102**, 690 [1956].



Vor dem Ionenbombardement wurden die Proben chemisch in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 6 : 1$  dünngäztzt, bis elektronenmikroskopisch durchstrahlbare Bereiche entstanden. Durch das Ätzen wurden alle Schäden, die eventuell durch das vorherige Schleifen und Polieren entstanden waren, entfernt. Zur Kontrolle wurde bei jeder neuen Serie vor dem Ionenbeschuß eine Blindprobe aus dem nur geätzten Material herauspräpariert und elektronenmikroskopisch auf ihre Fehlerfreiheit hin untersucht.

### 3. Beobachtungen

#### 3.1. Einfluß der Versuchsparameter

##### 3.1.1. Ionenart

Die verwendeten Ionenarten waren Argon, Stickstoff und Quecksilber. Ihre Wechselwirkung mit den Siliciumproben beim Auftreffen ist verschieden groß. Aus den Massenverhältnissen  $\text{Ar} : \text{Si}$  bzw.  $\text{N} : \text{Si}$  und  $\text{Hg} : \text{Si}$  ergibt sich folgende maximale (zentraler Stoß!) Energieübertragung:

$$\begin{aligned} \text{Argonbeschuß:} \quad E_{\max} &= 0,97 E_0, \\ \text{Stickstoffbeschuß:} \quad E_{\max} &= 0,89 E_0, \\ \text{Quecksilberbeschuß:} \quad E_{\max} &= 0,43 E_0. \end{aligned}$$

Dabei ist  $E_0$  die Energie des auftreffenden Ions.

Da die zur Erzeugung dynamischer Crowdionen notwendige Energie nach SEEGER<sup>9</sup> in der Größenordnung von 1 keV liegt, wird für Quecksilber bei den verwendeten Beschleunigungsspannungen (0,5 bis 3,5 keV) die übertragene Energie  $E \leq E_{\max}$  häufiger nicht zur Bildung von Crowdionen ausreichen als bei Argonbeschuß; oder aber die gebildeten Crowdionen haben eine geringere Eindringtiefe.

Neben diesen quantitativen Unterschieden ergaben sich bei den Untersuchungen keine Hinweise dafür, daß Abweichungen prinzipieller Art existieren, wenn man statt Quecksilber Argon oder Stickstoff verwendet. Am Rande sei allerdings auf eine Erscheinung hingewiesen, die ausschließlich bei Argonbeschuß gelegentlich auftrat (Abb. 1\*). Man erkennt in der Abbildung kreisrunde Aufhellungen, bei denen es sich wahrscheinlich um Argoneinschlüsse handelt, die im Silicium innere Hohlräume gebildet haben und an denen Versetzungen verankert sind, die sich infolge starker örtlicher Verspannungen gebildet haben. Solche Hohlräume wurden von uns schon früher in Germanium beobachtet<sup>5</sup>, das ebenfalls mit

Argon beschossen worden war. BREBEC u. a.<sup>10</sup> konnten beim Beschuß von Silber mit Edelgasionen ebenso wie Einschlüsse von Krypton und Helium nachweisen.

##### 3.1.2. Ionenenergie

Die unterschiedliche Ionenenergie hat, abgesehen von den oben erwähnten Einschlüssen, keine merkliche Auswirkung auf die Art der entstehenden Defekte im Bereich von 0,5 – 3,5 keV Beschleunigungsspannung. Gewisse Unterschiede, die sich bisweilen zeigten, waren nicht reproduzierbar und hatten ihre Ursache offensichtlich in den meist etwas höheren lokalen Temperaturen bei Beschuß mit hohen Energien.

##### 3.1.3. Beschußdauer

Um die zeitliche Entstehung der Defekte zu studieren, wurde Silicium wie üblich elektronenmikroskopisch durchstrahlbar dünngäztzt. Der anschließende Ionenbeschuß wurde mit wachsenden Zeitintervallen unterbrochen, um aus der Folie jeweils ein Präparat herauszuholen und elektronenmikroskopisch zu untersuchen. So konnte an einer einzigen Probe der gesamte zeitliche Verlauf der Strahlenschädigung sichtbar gemacht werden.

Alle durchgeführten Versuche ergaben, daß nach relativ kurzer Zeit eine Art Sättigung in der Defektentstehung eintritt. Dies sei demonstriert am Entstehen von Versetzungssystemen bei Beschuß mit Argon (2 keV). Schon nach 2 sec (Abb. 2 a) sind Baufehler mit punktförmigem Kontrast zu erkennen, die bei einer Beschußzeit von  $t = 5$  sec bereits zu größeren zusammenhängenden Gebilden angewachsen sind (Abb. 2 b). Auf Abb. 2 c ( $t = 20$  sec) zeigen sich bevorzugte Orientierungen der Störungen. Der endgültige Zustand, der sich auch nach sehr langem Ionenbombardement nicht mehr ändert, ist auf Abb. 2 d zu sehen.

Die bei Quecksilberbeschuß entstehenden Defektsysteme haben ein ähnliches Aussehen, entstehen jedoch langsamer (Zeitfaktor 20 – 30), was nach oben Gesagtem wegen des ungünstigeren Massenverhältnisses zu erwarten war.

Die schnelle Sättigung der Probe bezüglich der Defektdichte deutet darauf hin, daß es sich um eine oberflächennahe Erscheinung handelt. Diese Ver-

<sup>9</sup> A. SEEGER, Proc. 2nd Geneva Conference 1958, paper 998.

\* Abb. 1 bis 11 auf Tafel S. 914 a – d, S. 916 a, b.

<sup>10</sup> R. BREBEC, V. LEVY, I. LETEURTRE u. Y. ADDA, in: Le Bombardement Ionique, Paris 1962, S. 155.

mutung wurde im Verlauf der Untersuchungen bestätigt (vgl. Abschnitt 3.2.1). In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß trotz stärksten Beschusses die Schärfe der Kikuchi-Linien unverändert blieb, d. h. der Kristallbau der verwendeten Silicium-Einkristallfolien blieb – abgesehen von einer oberflächennahen Schicht – im wesentlichen ungestört (Abb. 3).

### 3.1.4. Probentemperatur

Die Probentemperatur während des Ionenbeschusses hängt ab von der Stromdichte. Sie ist der entscheidende Faktor bei der Zusammenlagerung von kleinen Defekten zu größeren Agglomeraten. Da uns die direkte Beobachtung der Defektentstehung während des Ionenbeschusses mangels einer geeigneten Apparatur bislang leider nicht möglich war, wurden die Vorgänge während der Beobachtung im Elektronenmikroskop simuliert. Durch Variation der Intensität des Elektronenstrahls konnten beliebige Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Siliciums erreicht werden.

Durch intensives Tempern eines eng begrenzten Probenbereichs (Fokussierung des Elektronenstrahls!) wurde Abb. 4 erhalten. Der Übergang zwischen ungetempelter Zone und getempertem Bereich ist deutlich zu erkennen. Ursprünglich kleine Fehstellenagglomerate haben sich zu gitterartigen Versetzungssystemen zusammengelagert und bilden stellenweise eine netzartige Struktur.

Erfolgt das Erhitzen der Probe im Elektronenmikroskop extrem schnell, so kann es zu einem schlagartigen Verschwinden der Defekte kommen (Abb. 5). Daher muß man äußerst vorsichtig operieren, wenn man den zeitlichen Verlauf der Ausheilung von Bestrahlungsdefekten beobachten will, ohne daß es zu einer solchen „Spontanausheilung“ kommt. Einen Ausschnitt aus einer Temperserie zeigt Abb. 6 a – d. Man erkennt die Bewegung von Versetzungen (V) bei fortschreitendem Tempern und bemerkt, daß ihre Gesamtzahl abnimmt. Beides konnte bei Versetzungen im Innern von Siliciumfolien nach plastischer Verformung nie festgestellt werden. Das Ausheilen deutet darauf hin, daß es sich erwartungs-

gemäß um oberflächennahe Störungen handelt, die durch Bestimmung des Burgers-Vektors als  $90^\circ$ -Versetzungen mit {111}-Gleitebene<sup>11</sup> identifiziert werden konnten. Neben diesen sind in {211}-Richtungen erstreckenden Versetzungen enthält Abb. 6 noch Defekte längs {110}, die Stapelfehlerstreifung zeigen (S). Diese Störungen sind zwar unbeweglich, heilen jedoch nach und nach ebenfalls aus.

In besonderen Fällen, wenn die Probenoberfläche fast exakt {111} ist, bilden sich beim Tempern strahlengeschädigter Folien regelmäßige Versetzungsnetzwerke aus (Abb. 7). Durch diesen Erholungsvorgang, die sogen. „Polygonisierung“, kann eine Anhäufung von Kristallgitterstörungen ihre Gesamtenergie merklich verringern<sup>12, 13</sup>.

Die im Abschnitt 3.1.1 erwähnte geringere Eindringtiefe der Crowdionen bei Quecksilberbeschuß gegenüber Argon- oder Stickstoffbombardement machte sich deutlich in einem leichteren Ausheilen der Defekte bemerkbar.

## 3.2. Analyse der Defekte

### 3.2.1. Versetzungsschleifen („loops“)

Betrachtet man Abb. 2 a, so läßt sich ohne weiteres entscheiden, ob es sich bei den punktförmig erscheinenden Störungen um Gitterdefekte mit kugelförmigem Verzerrungsfeld handelt oder um prismaatische Versetzungsringe („loops“) in bevorzugten Kristallflächen. Die strichförmige Struktur, wie sie schon nach einer Beschußzeit von 5 sec zu erkennen ist (Abb. 2 b), legt die Vermutung nahe, daß es sich auch bei den „Punkten“ schon um nicht auflösbare kleine loops handelt, was jedoch noch zu zeigen ist:

Nachdem PASHLEY und PRESLAND 1961<sup>14</sup> bei Metallen nach Ionenbeschuß kleine Defekte („black dots“) entdeckt hatten, berechneten PHILIPPS und LIVINGSTON<sup>15</sup> sowie ASHBY und BROWN<sup>16</sup> deren elektronenmikroskopischen Kontrast. Für kugelsymmetrische Gitterverzerrungen ergab sich ein Schwarz-Weiß-Kontrast mit einem anormal weitreichenden dunklen Ausläufer nach der einen und einem ebenso solchen hellen Saum nach der anderen Seite. Die Grenzlinie zwischen hell und dunkel („line of no

<sup>11</sup> J. HORNSTRA, J. Phys. Chem. Solids **5**, 129 [1958].

<sup>12</sup> E. KRÖNER, in: Moderne Probleme der Metallphysik I, 1965, S. 18.

<sup>13</sup> S. MADER, in: Moderne Probleme der Metallphysik I, 1965, S. 204.

<sup>14</sup> D. W. PASHLEY u. A. E. B. PRESLAND, Phil. Mag. **6**, 1003 [1961].

<sup>15</sup> V. A. PHILIPPS u. J. D. LIVINGSTON, Phil. Mag. **7**, 969 [1962].

<sup>16</sup> M. F. ASHBY u. L. M. BROWN, Phil. Mag. **8**, 1083, 1649 [1963].

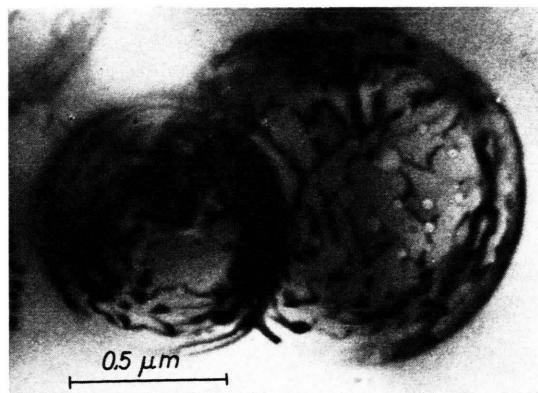


Abb. 1. Innere Hohlräume in Silicium nach Ionenbeschuß  
(Ionenart: Argon; Ionenenergie: 1,0 keV).

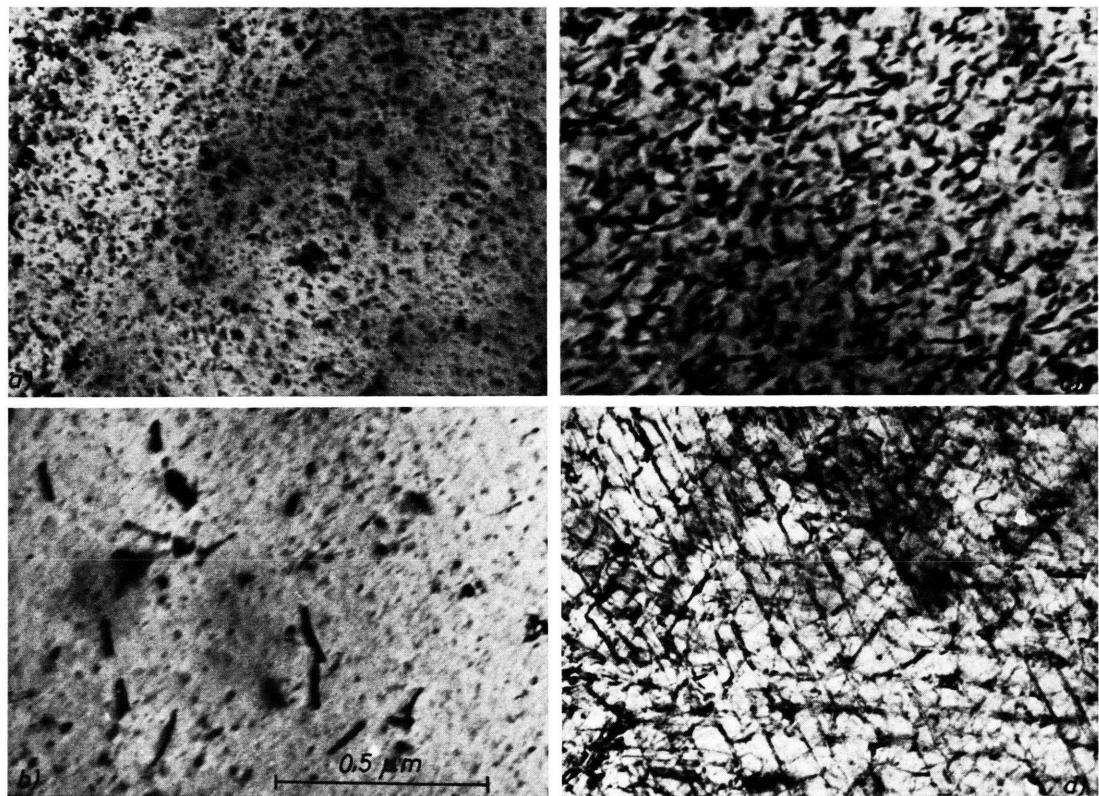


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Entstehung von Bestrahlungsdefekten (Ar; 2,0 keV).  
a)  $t=2$  sec, b)  $t=5$  sec, c)  $t=20$  sec, d)  $t=2$  min.

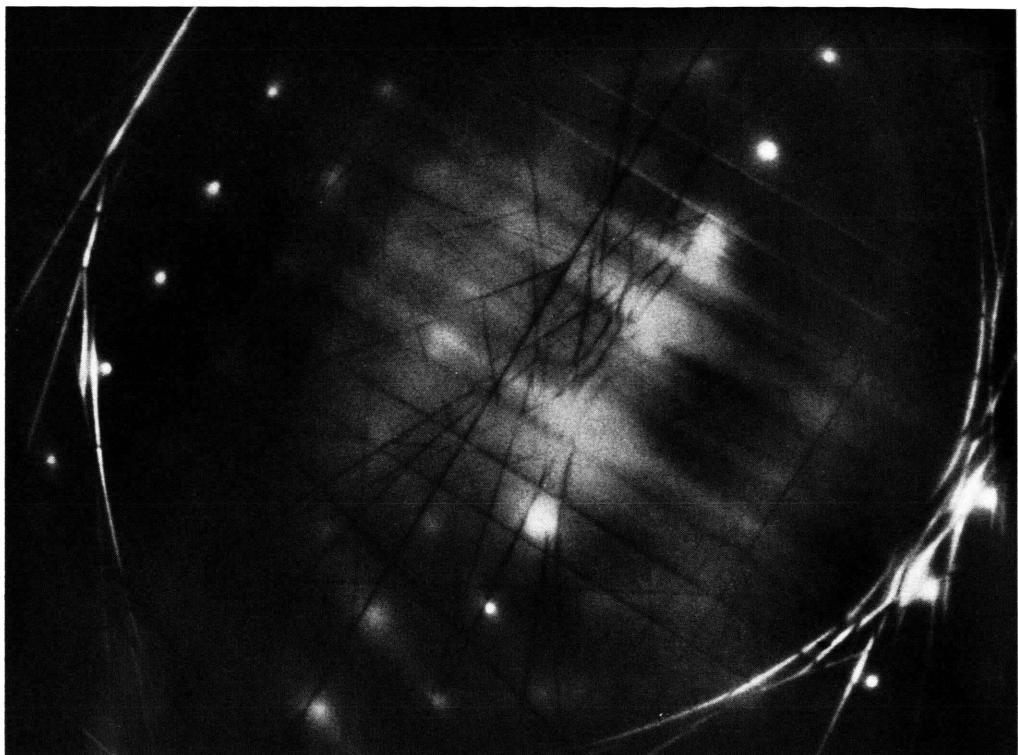


Abb. 3. Kikuchi-Diagramm mit scharfen Linien als Indikator guter Einkristallfolien auch nach dem Ionenbeschuß (Ar; 1,0 keV).

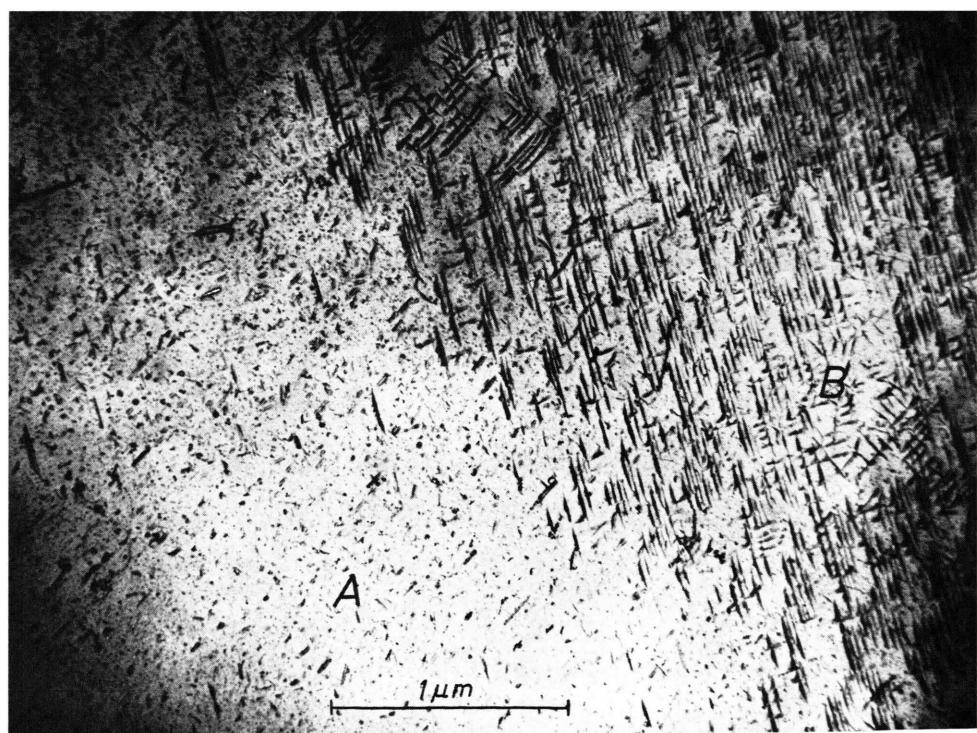


Abb. 4. Zusammenlagerung kleiner Bestrahlungsdefekte (Bereich A) zu größeren Agglomeraten (Bereich B) längs bevorzugter Kristallrichtungen infolge starker Erhitzung im Elektronenstrahl (Hg; 2,3 keV).

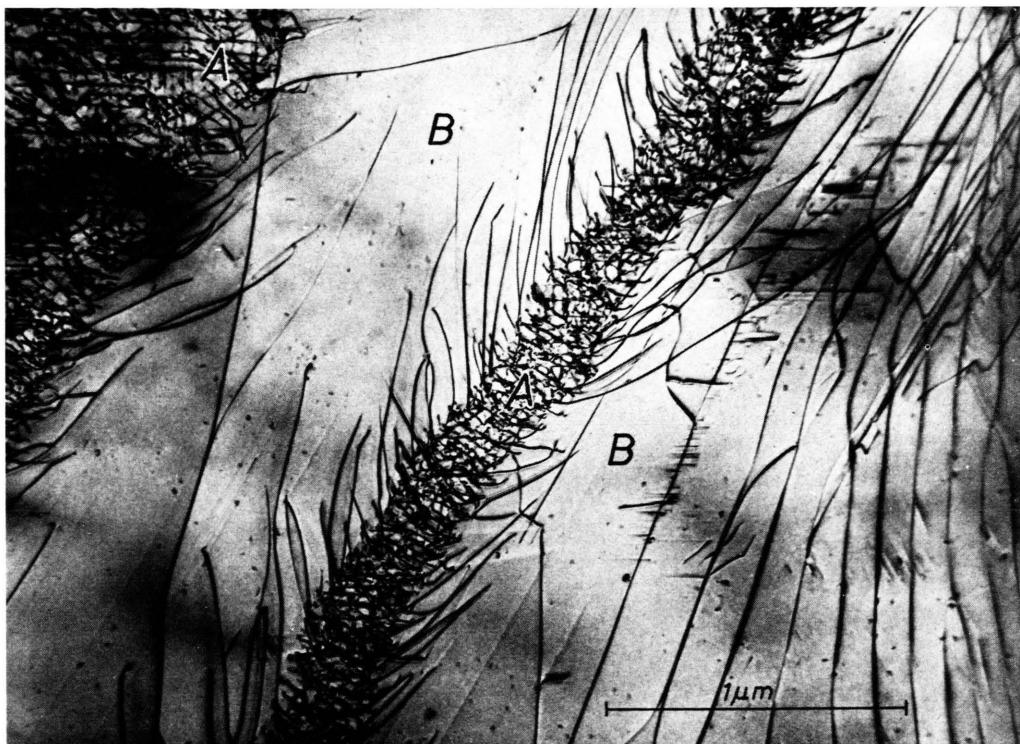


Abb. 5. „Spontanausheilung“ von Bestrahlungsdefekten (Bereich A) bei extrem starker thermischer Belastung im Elektronenstrahl (Bereich B) (Ar; 2,5 keV).

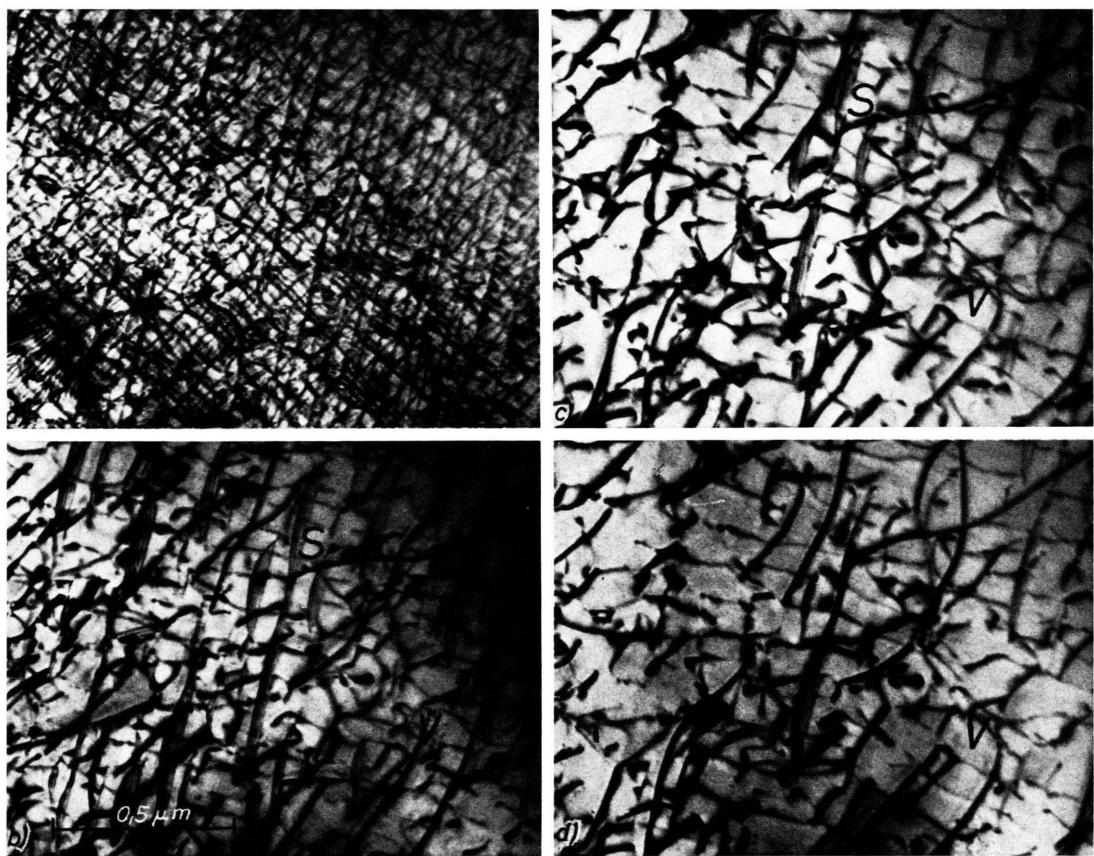


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf [6 a], ..., 6 d] der Bewegung und des Ausheilens von Kristallgitterstörungen (V = Versetzungen; S = Stapelfehler) beim Temperi im Elektronenstrahl (gleiche Objektstelle!) (Ar; 2,0 keV).



Abb. 7. „Polygonisierung“ von Versetzungsknäueln durch intensive Elektronenbestrahlung (Ar; 2,3 keV).

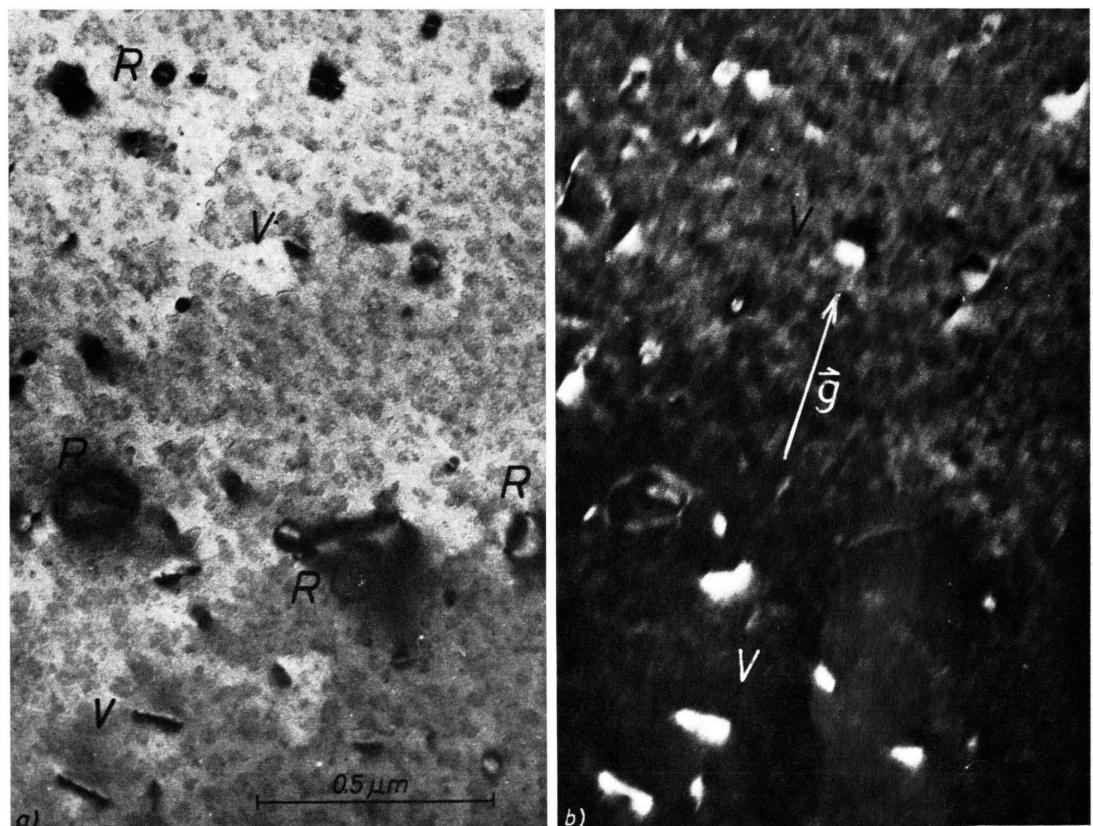


Abb. 8. Analyse des Typs prismatischer Versetzungsringe (V) mit Hilfe ihres abnormal weitreichenden Schwarz-Weiß-Kontrasts im Dunkelfeldbild bei dynamischen Abbildungsbedingungen, d. h. Anregungsfehler  $s \approx 0$ . Einige Versetzungsringe (R) sind infolge ihrer günstigen Schräglage sofort als solche zu erkennen (Hg; 2,6 keV). a) Hellfeld ( $s \neq 0$ , kinematisch), b) Dunkelfeld ( $s \approx 0$ , dynamisch).

contrast“) verläuft senkrecht zum Beugungsvektor  $\mathbf{g}$ . Voraussetzung für diesen Effekt ist, daß die Abbildung im dynamischen Zweistrahlfall geschieht. Ashby und Brown nahmen an, daß bei Dunkelfeldabbildung die Richtung des Schwarz-Weiß-Kontrasts eindeutig bestimmt sei. Diese sogen. Ashby-Brown-Regel besagt, daß bei Dilatation der Kristallmatrix (Leerstellentyp) im photographischen Positiv der weiße Saum in Richtung des Beugungsvektors  $\mathbf{g}$  liegt, während sich bei einem Kompressionszentrum (Zwischengittertyp) der schwarze Ausläufer in Richtung des Vektors  $\mathbf{g}$  erstreckt. RÜHLE, WILKENS und ESSMANN<sup>17</sup> fanden jedoch, daß die Ashby-Brown-Regel in dieser allgemeinen Form nicht zutrifft. Es ist vielmehr so, daß die Kontraste sich umkehren können, je nachdem wie die Fehlstelle in der Probe liegt. Man kann sich<sup>17</sup> die Probe von den beiden Oberflächen ausgehend in parallele Schichten eingeteilt denken, in den die Ashby-Brown-Regel wechselweise erfüllt ist bzw. umgekehrt wird. Die Dicke einer solchen Schicht ist jeweils ca. 0,35  $t_e$  ( $t_e$  = Extinktionslänge). Die Richtigkeit dieser Behauptung wurde an neutronen- und ionenbestrahltem Kupfer nachgewiesen<sup>18-23</sup>. Handelt es sich um nicht-sphärische Fehlstellenagglomerate, z. B. um Versetzungsringe, dann erzeugen diese ein anisotropes Verzerrungsfeld. Dies äußert sich darin, daß die Richtung des Schwarz-Weiß-Kontrasts – unabhängig von der Richtung des Beugungsvektors  $\mathbf{g}$  – immer parallel zum Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  des Versetzungsringes liegt bzw. zur Projektion von  $\mathbf{b}$  auf die Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl (Photoplatte). Gegenüber den Verhältnissen bei sphärischen Gitterstörungen gilt die Ashby-Brown-Regel nun in einer etwas abgewandelten Form: Man hat statt des Beugungsvektors  $\mathbf{g}$  die Projektion desselben in die Richtung des Schwarz-Weiß-Kontrasts zu nehmen. Man wird also nach Möglichkeit dafür sorgen, daß der Beugungsvektor etwa parallel zur Ausdehnung des Schwarz-Weiß-Kontrasts liegt, damit sich das skalare Produkt  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  deutlich von Null unterscheidet.

Die nach oben Gesagtem notwendige Bestimmung des Abstandes der Defekte von der Oberfläche konnte, da kein Stereometer zur Verfügung stand, nach folgender Methode nur indirekt abgeschätzt

werden: Die Dicke der durchstrahlbaren Probenbereiche nahm zum Rand hin stetig ab. Bei dynamischer Abbildung führte dies zum Auftreten von Linien gleicher Dicke („Keilinterferenzen“). Im Hellfeld erscheinen dann dunkle Streifen dort, wo die Probendicke ein ungeradzahliges Vielfaches der halben effektiven Extinktionslänge beträgt. Die effektive Extinktionslänge ist gegeben durch

$$t_e' = t_e / \sqrt{1 + (s t_e)^2}.$$

Sie ist nur für den exakten Bragg-Fall ( $s = 0$ ) identisch mit der wahren Extinktionslänge  $t_e$ . Da sich der Anregungsfehler  $s$  aus Kikuchi-Diagrammen ermitteln läßt, kann man  $t_e'$  bei bekanntem  $t_e$  (z. B.  $t_e = 757 \text{ \AA}$  für 222-Reflexe bei Silicium) ermitteln. Beschränkt man sich nun bei der Auswertung auf Probenbereiche, deren Dicke unterhalb  $0,6 t_e$  ist, so gilt stets die Ashby-Brown-Regel. Es zeigte sich zudem, daß in allen untersuchten Proben die Defektdichte zum Rand hin bis zu Dicken von weniger als  $t_e'/4$  konstant war, d. h. alle Defekte lagen in einer dünnen Oberflächenschicht von weniger als  $200 \text{ \AA}$  Ausdehnung. Dies entspricht großenordnungsmäßig den Werten, die DIEPERS<sup>23</sup> an Kupfer mit Hilfe der stereometrischen Methode ermittelt hat. Man sollte diese Übereinstimmung allerdings nicht überbewerten, da es sich hier sowohl um ein anderes Material als auch um größere Defekte handelt, die erst durch Zusammenlagerung von kleineren Störungen entstanden sind. Man kann nicht ausschließen, daß auch in größeren Tiefen kleinere Gitterdefekte erzeugt wurden, deren Untersuchung nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

Die sorgfältige Auswertung zahlreicher Proben ergab in allen Fällen, daß es sich ausschließlich um Zwischengitterschleifen handelte mit einem Mindestdurchmesser von ca.  $300 \text{ \AA}$ . Auch scheinbar punktförmig sphärische Anordnungen zeigten – soweit auflösbar – den für prismatische loops typischen anisotropen Verzerrungskontrast im Dunkelfeld (Abb. 8 b). In dem zu Abb. 8 b gehörigen Hellfeldbild (Abb. 8 a) liegen einige Defekte in so günstiger Orientierung, daß sie direkt als loops zu erkennen sind (R). Bei Argonbeschluß ergeben sich ebensolche Versetzungsringe (Abb. 9 a). Die Analyse von Versetzungsschleifen wurde zuerst von GROVES und

<sup>17</sup> M. RÜHLE, M. WILKENS u. U. ESSMANN, Phys. Status Solidi **11**, 819 [1965].

<sup>18</sup> M. RÜHLE u. M. WILKENS, Phys. Status Solidi **16**, K 105 [1966].

<sup>19</sup> M. RÜHLE u. M. WILKENS, Phil. Mag. **15**, 1075 [1967].

<sup>20</sup> M. RÜHLE, Phys. Status Solidi **19**, 263 [1967].

<sup>21</sup> M. RÜHLE, Phys. Status Solidi **19**, 279 [1967].

<sup>22</sup> H. DIEPERS, Phys. Status Solidi **24**, 235 [1967].

<sup>23</sup> H. DIEPERS, Phys. Status Solidi **24**, 623 [1967].

KELLY<sup>24, 25</sup> durchgeführt, deren Methode später von EDMONDSON und WILLIAMSON<sup>26</sup> verallgemeinert wurde. Dieses auf dem Kontrastverhalten von Versetzungen beim Durchgang durch die exakte Bragg-Lage beruhende Verfahren setzt die genaue Kenntnis der Schräglage der Schleife voraus, die durch Verkippen der Probe um große Winkel (ca. 35°) ermittelt wurde. Auch nach dieser Methode konnten nur Zwischengitter-Versetzungsringe (Frank-Typ mit  $\mathbf{b} = \langle 111 \rangle$ ) gefunden werden. Bei schwacher Intensität des Ionenbeschusses, d. h. bei geringer Erwärmung der Probe, erstreckten sich die Kanten der loops häufig längs der kristallographisch bevorzugten  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (Abb. 9 b). Es ist offensichtlich so, daß bei niedriger Temperatur eine geringere Keimbildungswahrscheinlichkeit für Zwischengitteragglomerate besteht und andererseits einmal eingefangene Fehlstellen nicht mehr so schnell abdiffundieren können. Die Größenzunahme der Gebilde kann man als ein „inneres Kristallwachstum“ ansehen. Bei Kupfer fand DIEPERS<sup>23</sup> ähnliche Zusammenhänge, allerdings für wesentlich kleinere Defekte.

### 3.2.2. Versetzungen und Stapelfehler

Bei Proben, die mit hoher Stromdichte beschossen wurden, d. h. die stark erwärmt wurden, bildeten sich zusammenhängende Defektsysteme. Die Analyse solcher Defekte mit Hilfe der Dunkelfeldtechnik führte zu folgenden Ergebnissen:

Stufenversetzungen in  $\langle 211 \rangle$ -Richtungen mit  $\{111\}$ -Gleitebene (z. B. Abb. 6) traten mit großer Häufigkeit auf, ebenso wie 30°-Versetzungen in  $\langle 211 \rangle$  mit  $\{111\}$  als Gleitebene. Als Beispiel für die letzteren sei Abb. 10 a gezeigt. Es fällt auf, daß die Linien in etwa äquidistant verlaufen, was anscheinend einem Zustand minimaler Energie entspricht hinsichtlich der Wechselwirkung der einzelnen Versetzungen untereinander.

Der Burgers-Vektor der bei Abb. 10 b in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufenden Linien steht senkrecht auf diesen Richtungen, d. h. es kommt nach<sup>11</sup> nur eine 90°-Versetzung mit  $\{100\}$ -Gleitebene in Frage. Wahrscheinlicher ist, daß es sich hier nicht um einfache Versetzungen handelt, sondern um Stapelfehler auf  $\{111\}$ -Ebenen. Zwar ließ sich im Fall der Abb. 10 b auch bei starkem Verkippen der Probe

keine Stapelfehlerstreifung sichtbar machen, jedoch spricht der exakt geradlinige Verlauf für die Richtigkeit der Vermutung. Die Fehlstapelungen erstrecken sich also anscheinend von den Probenoberflächen her nur sehr wenig ins Innere der Probe. In anderen Fällen läßt sich bei entsprechender Neigung gegen den einfallenden Strahl Stapelfehlerstreifung erkennen. Als Beispiel (Abb. 11) wurde eine Objektstelle gewählt, an der die Fehlerdichte relativ gering ist, so daß die Streifen gut zu sehen sind. Besonders in Abb. 11 b, bei der die Probe gegenüber Abb. 11 a um ca. 20° verkippt wurde, sind die Stapelfehler als solche einwandfrei zu erkennen.

Die bei der bereits oben erwähnten „Polygonisierung“ sich bildenden sechseckigen Netzwerke (Abb. 7) bestehen aus Versetzungen mit Stufencharakter. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, wenn man an die äußerlich ähnlichen „twist-boundaries“ denkt, die bei der Torsion von Silicium- bzw. Germanium-Einkristallen entstehen (z. B. <sup>6</sup>). Man muß jedoch bedenken, daß es sich hier nicht um eine Art Verdrehgrenze in der von Ionen zerstörten Oberfläche handelt, sondern daß die vorliegende pseudohexagonale Struktur der Versetzungen eine energetisch günstige Anordnung für die Zusammenlagerung von Bestrahlungsdefekten darstellt. In Analogie hierzu sei hingewiesen auf eine Arbeit von BECK und STICKLER<sup>27</sup>, die durch Diffusion von Phosphor in Silicium ebensolche oberflächennahen sechseckigen Versetzungsanordnungen erhielten. Wie dort der verschiedene Raumbedarf der Silicium- und Phosphoratome, so hat hier der zusätzliche Platzbedarf der durch Crowdionen erzeugten Zwischengitteratome eine derartige Konfiguration entstehen lassen.

## 4. Zusammenfassung

Das Verhalten von Defekten infolge Ionenbeschusses bei Silicium kann in drei Phasen eingeteilt werden:

1. Erzeugung von Primärdefekten und deren Zusammenlagerung zu Agglomeraten während des Ionenbeschusses (Abb. 4 ungetemperter Bereich sowie Abb. 9).
2. Entstehung ausgeprägter Defektkonfigurationen infolge starker Erwärmung der Probe

<sup>24</sup> G. W. GROVES u. A. KELLY, Phil. Mag. **6**, 1527 [1961].

<sup>25</sup> G. W. GROVES u. A. KELLY, Phil. Mag. **7**, 892 [1962].

<sup>26</sup> B. EDMONDSON u. G. K. WILLIAMSON, Phil. Mag. **9**, 277 [1964].

<sup>27</sup> C. G. BECK u. R. STICKLER, Pittsburgh Diffraction Conf. 1965.

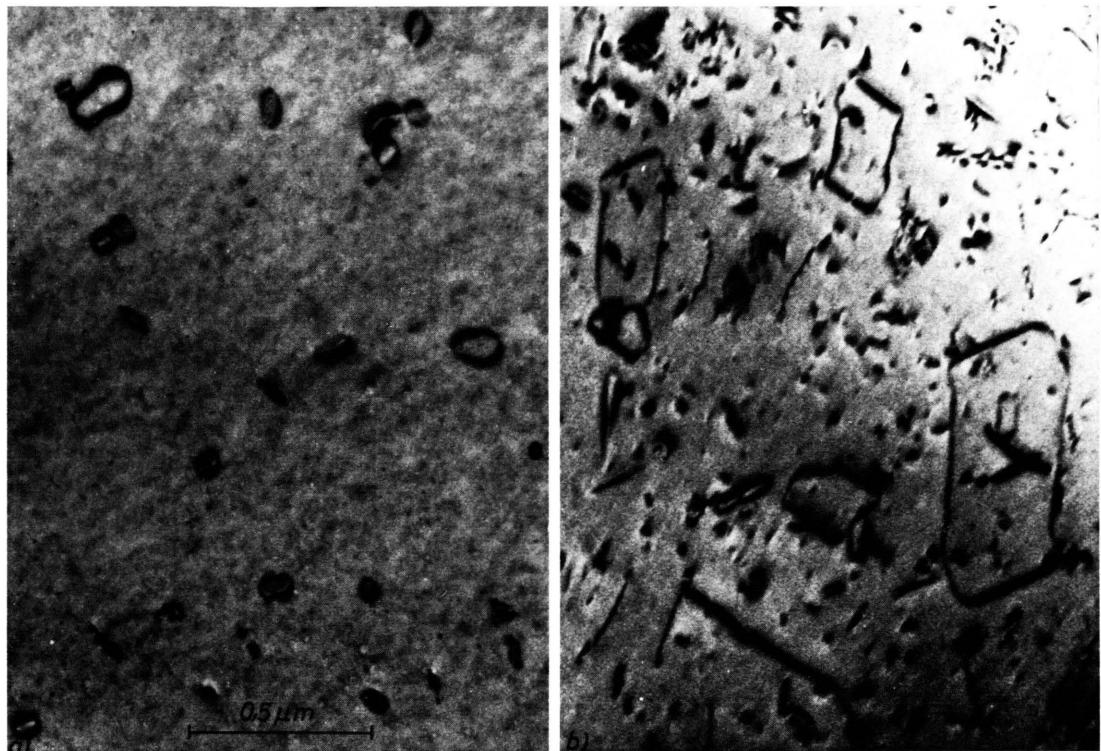


Abb. 9. Versetzungsschleifen. a) (Ar; 2,3 keV), b) (Hg; 1,5 keV).

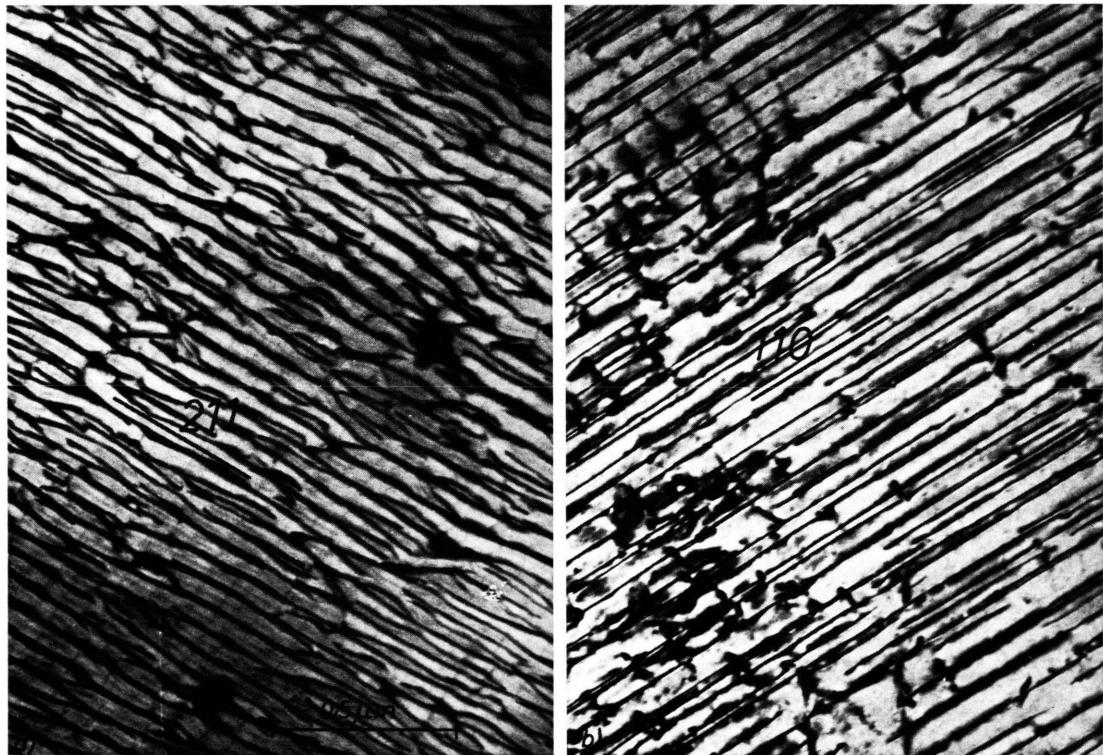


Abb. 10. Defektsysteme, die nach intensivem Ionenbeschuß mit hoher Stromdichte entstanden sind. a)  $30^\circ$ -Versetzung in  $\langle 211 \rangle$ -Richtungen (Ar; 2,0 keV), b) Stapelfehler auf  $\{111\}$ -Ebenen (Hg; 2,3 keV).

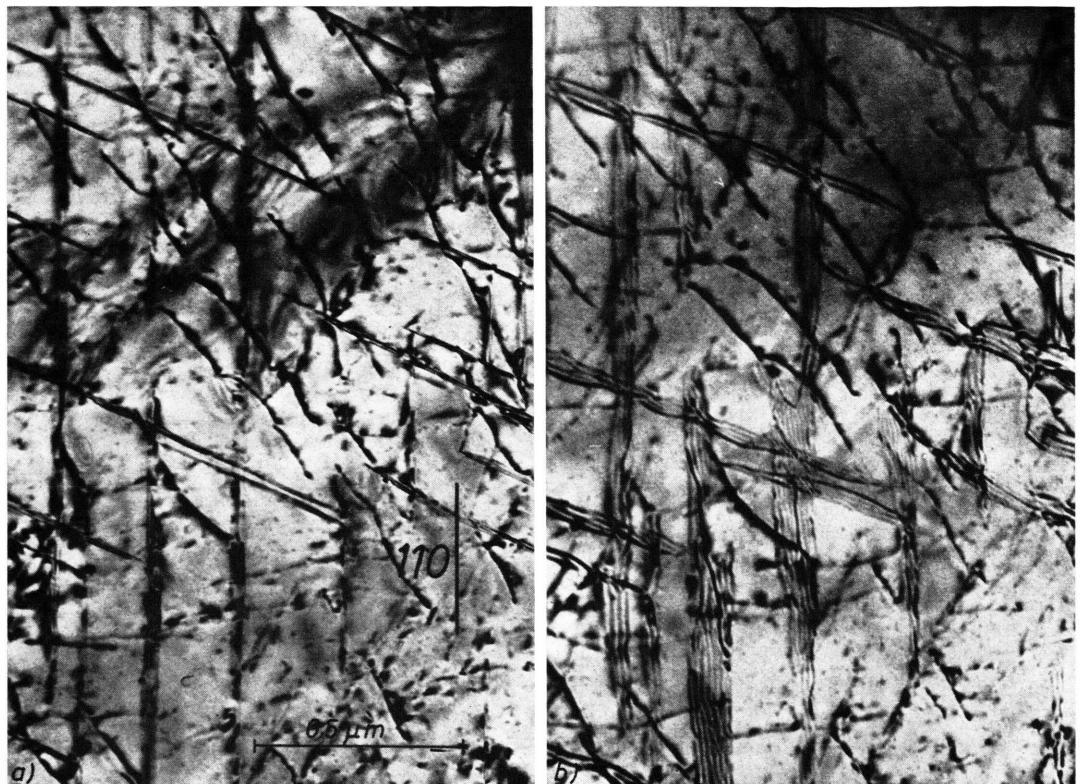


Abb. 11. Stapelfehler und Versetzungen. Nachdem die Probe aus der ursprünglichen Lage (a) um ca.  $20^\circ$  verkippt wurde, sind die Stapelfehler an ihrer Streifung besser zu erkennen (b) (Ar; 2,3 keV).

- a) während des Ionenbeschusses (Abb. 10),
- b) bei der Beobachtung im Mikroskop mit intensivem Elektronenstrahl (Abb. 4 getemperter Bereich).

3. Ausheilen der Defekte während der Beobachtung durch extreme Erhitzung im Elektronenstrahl bis fast an den Schmelzpunkt des Siliciums (Abb. 5 und Abb. 6).

Die Energie der auf die Probe geschossenen Ionen spielte bei der vorliegenden Untersuchung (0,5 bis 3,5 keV) keine Rolle, abgesehen von kleineren Unterschieden quantitativer Natur (Eindringtiefe!) bei Verwendung verschiedener Ionenarten. Der entscheidende Versuchspараметer war die Temperatur.

Die Analyse der Defekte mit Hilfe der Feinbereichsbeugungs- und Dunkelfeldtechnik im Elektronenmikroskop ergab, daß sich im Fall nicht zu starker Erwärmung der Probe beim Ionenbombardement die Primärdefekte zu Versetzungsringen zusammenlagern. Alle untersuchten „loops“ waren vom Zwischengittertyp. Daraus und wegen des Anwachssens zu teilweise riesigen Exemplaren kann man schließen, daß im wesentlichen nur Zwischengitteratome vorhanden waren, denn sonst hätten sich die Agglomerate nicht ständig vergrößert, sondern teilweise auch wieder aufgehoben. Dieses Ergebnis wurde beim Beschuß von Kupfer mit Argonionen der gleichen Energie auch von RÜHLE<sup>21</sup> erhalten.

Aus dem bisher Gesagten läßt sich folgende Modellvorstellung entwickeln:

Die auf die Probe auftreffenden Ionen erzeugen in nächster Nähe der Oberfläche Primärdefekte in Form der Seegerschen Verlagerungszonen<sup>9</sup>. Die dabei gebildeten Crowdionen dringen ca. 100 – 200 Å tief in die Siliciumfolie ein. In diesem Gebiet kommt es also zu einer Anreicherung von Zwischengitteratomen, während kaum Leerstellen vorhanden sind.

Die in der äußersten Probenschicht erzeugten Leerstellen gelangen durch Diffusion zur Probenoberfläche. Im gleichen Sinne wirkt der ständige Abbau der Oberflächenschicht durch die auftreffenden Ionen (Kathodenzerstäubung), so daß im wesentlichen nur Zwischengitteratome in der Probe vorliegen. Dies äußert sich im völligen Fehlen von Leerstellenagglomeraten. Die Defekte befinden sich in einer relativ dünnen Oberflächenschicht. Während des weiteren Ionenbeschusses wandert diese oberflächennahe defekthaltige Schicht entsprechend dem Materialabtrag weiter ins Kristallinnere ohne jedoch ihre eigene Ausdehnung zu vergrößern (Sättigungseffekt, Abschnitt 3.1.3).

Die durch starke Erwärmung der Probe beim Ionenbombardement erzeugten Störungen (Abb. 10) sind für den Mechanismus der Entstehung von Bestrahlungsschäden weniger spezifisch. Die thermische Belastung der dünnen Folien führt zu erheblichen Verspannungen, durch die eine hohe Versetzungsichte hervorgerufen werden kann. In diesem Zusammenhang sei eine Arbeit von PASCHOFF und HEYDENREICH erwähnt<sup>28</sup>. Diese Autoren fanden in dünnen Germaniumfolien ebensolche – infolge von Kompressionsspannungen während der Kristallisation erzeugten – Systeme von 30°-Versetzungen, wie sie in Abb. 10 a zu sehen sind.

Auch die zunächst überraschende Tatsache, daß sich die Stapelfehler – im Gegensatz zu den Bestrahlungsdefekten (Abschnitt 3.2.1) – quer durch die Probe erstreckten (Abb. 11 b), findet ihre Erklärung in einer Verspannung der gesamten Kristallfolie bei intensivem Ionenbeschuß.

Herrn Prof. Dr. J. JAUMANN gilt mein Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse, der Firma Wacker-Chemie München für die Überlassung der Reinst-Silicium-Einkristalle, sowie der Stiftung Volkswagenwerk für das dem Institut zur Verfügung gestellte Elektronenmikroskop (Siemens Elmiskop IA).

<sup>28</sup> N. PASCHOFF u. J. HEYDENREICH, Phys. Status Solidi **22**, 93 [1967].