

„Extra-Reflexe“ in Elektronenbeugungsdiagrammen von Silicium nach Ionenbeschuß

KARL KLEINHENZ

II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. 24 a, 918—921 [1969]; eingegangen am 10. März 1969)

The electron diffraction diagrams of silicon single crystal foils, thinned by usual etch-technique and bombarded by ions, contained several finenesses, which had been investigated in order to analyse stacking faults and precipitations. Moreover it could be shown, that it is not allowed to replace the Ewald-sphere by an Ewald-plane exploring the fine structure of diffraction diagrams, not even applying fast electrons (100 kV).

1. Einführung

Bei der Identifizierung geringster Strukturunterschiede und Fremdstoffmengen in Kristallen ist die moderne Elektronenmikroskopie ein unentbehrliches Hilfsmittel der Festkörperphysik geworden. Der zu untersuchende Objektbereich wird im ersten Zwischenbild mittels der Selektorbленde festgelegt. Bei Übergang von 3-stufig vergrößerter Abbildung zu 2-stufig vergrößerter Beugung bleibt die Zuordnung zwischen Bild und Beugungsdiagramm erhalten. Durch Ausblenden eines einzelnen Beugungsreflexes mit der Objektivaperturblende läßt sich eine Dunkelfeldabbildung im Lichte dieses Bragg-Reflexes erhalten. Im folgenden soll an Hand von drei Beispielen gezeigt werden, wie auch die Feinstruktur der Reflexdiagramme mit Hilfe dieser Technik analysiert werden kann.

2. Untersuchungen

2.1. Das reziproke Diamantgitter

Die Berechnung des Strukturfaktors des Diamant-Typs ergibt, daß nur solche Reflexe erlaubt sind, bei denen h , k , l ungemischt sind. Ferner muß $h + k + l$ ungerade oder durch 4 teilbar sein. Im reziproken Raum bilden die erlaubten Punkte, für die $h + k + l$ ungerade ist, ein primitives kubisches Gitter. Die übrigen Punkte sitzen in den Zentren dieser Elementarwürfel. Im Unterschied zum reziproken Gitter des kubisch flächenzentrierten Typs sind jedoch nicht alle Würfelmitten besetzt, sondern wegen der Zusatzbedingung, daß $h + k + l$ durch 4 teilbar sein muß, enthält nur jeder zweite Würfel einen Gitterpunkt. Nimmt man nun als Einstrahlrichtung [111] an und betrachtet die Ewald-Kugel wegen der kleinen Wellenlänge der verwendeten 108 kV-Elektronen ($\lambda = 0,035 \text{ \AA}$) in erster Näherung als Ebene, so

enthält das zugehörige Beugungsdiagramm nur Punkte, bei denen $h + k + l$ durch 4 teilbar ist. In der Praxis der Durchstrahlung dünner Siliciumfolien macht man jedoch die Erfahrung, daß wesentlich mehr Reflexpunkte auftreten. Dies hat seine Ursache darin, daß die Punkte des reziproken Gitters in Wirklichkeit keine Punkte sind, sondern endliche Ausdehnung haben, insbesondere in Richtungen senkrecht zur Probenoberfläche bzw. senkrecht zu flächenhaften Störungen im Kristall. Diese „Sta-

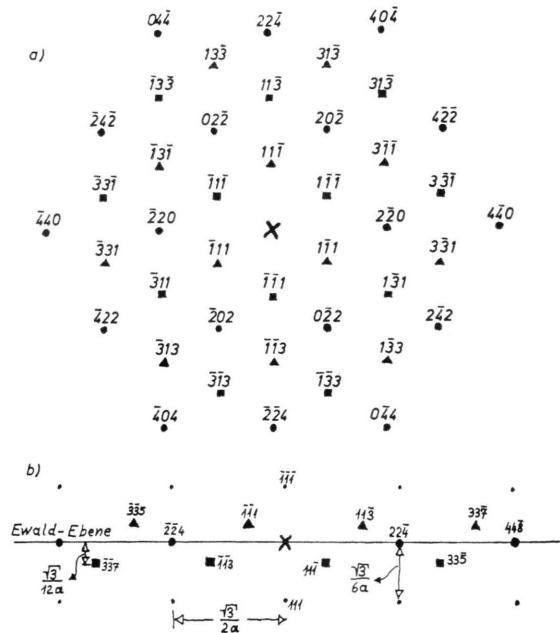


Abb. 1. Das reziproke Diamantgitter. a) Ewald-Ebene bei [111]-Einstrahlrichtung, mit Blickrichtung gegen den einfallsenden Elektronenstrahl; (●) = Gitterpunkte in der Ewald-Ebene, (▲) und (■) = Projektionen der nächstbenachbarten Gitterpunkte oberhalb (bzw. unterhalb) in die Ewald-Ebene.

b) Querschnitt längs der Linie AA' in der Abb. 1 a
(maßstäblich).

¹ F. KIRCHNER, Ann. Phys. 13, 38 [1932].



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 digitized 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.

K. KLEINHENZ, „Extra-Reflexe“ in Elektronenbeugungsdiagrammen von Silicium nach Ionenbeschuß (S. 918).

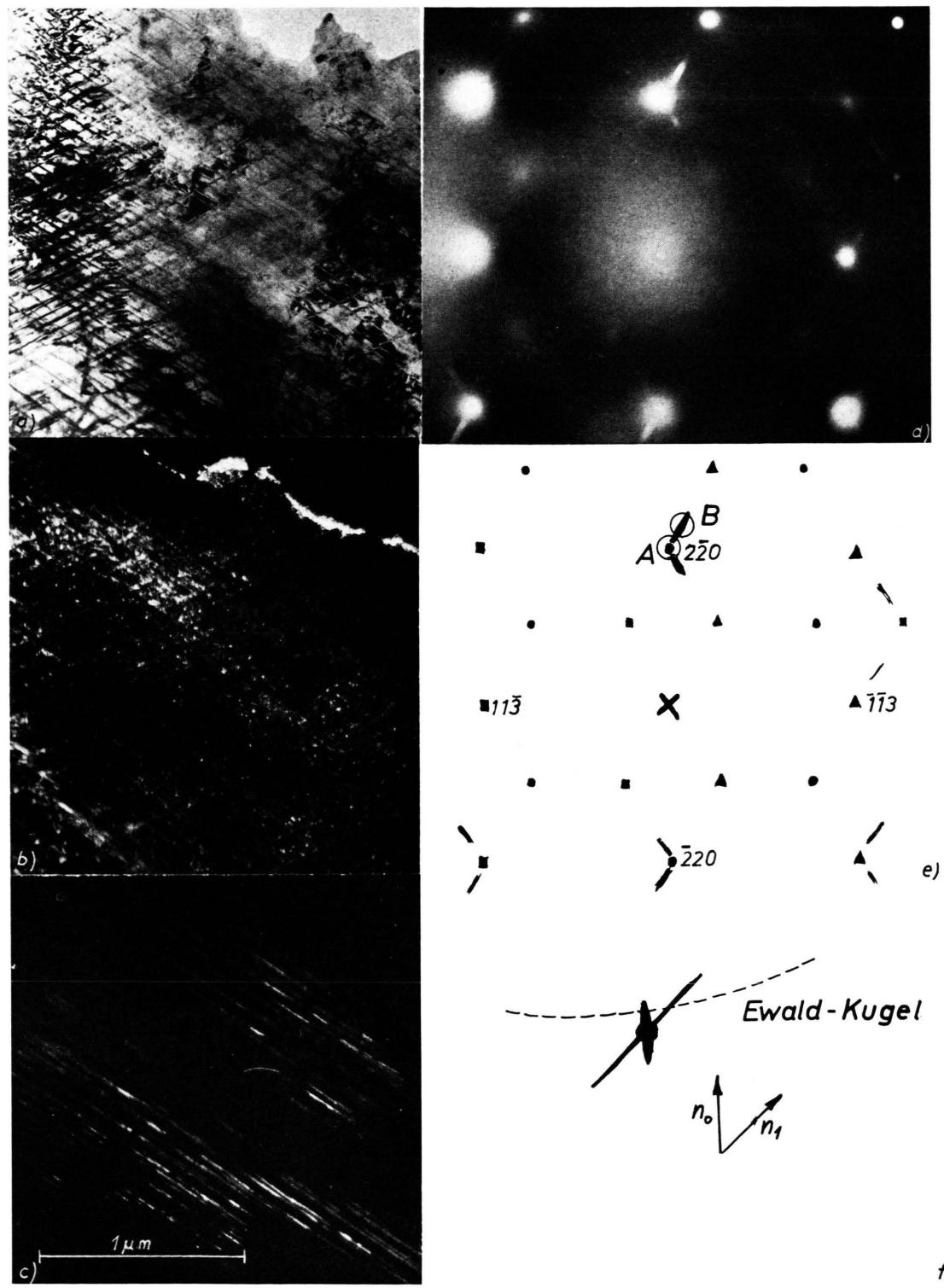


Abb. 2. Analyse von Stapelfehlersystemen in einer mit 2,3 keV-Argon-Ionen beschossenen Siliciumfolie. a) Hellfeld-Abbildung, b) Dunkelfeld-Abbildung im Lichte eines 220-Reflexes, c) Dunkelfeld-Abbildung im Lichte der Reflexverlängerung desselben 220-Reflexes, d); e) Zugehörige Feinbereichs-Beugungsaufnahme (die bei Abb. 2 b und 2 c benutzte Einstellung der Objektivaperturblende ist durch die Kreise A und B markiert), f) Entstehung der Reflexverlängerungen und Zusatzreflexe, n_0 =Foliennormale, n_1 =Normale auf der Stapelfehlerebene.

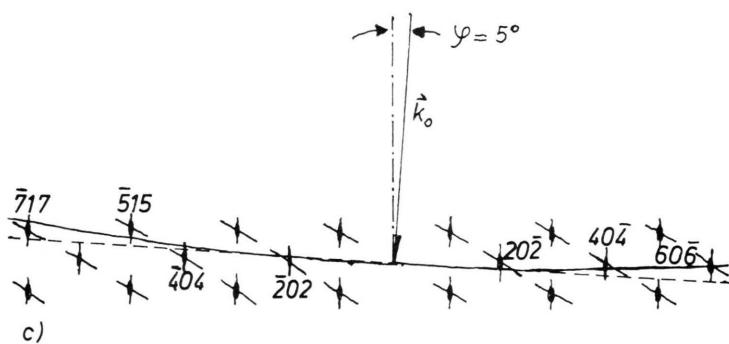
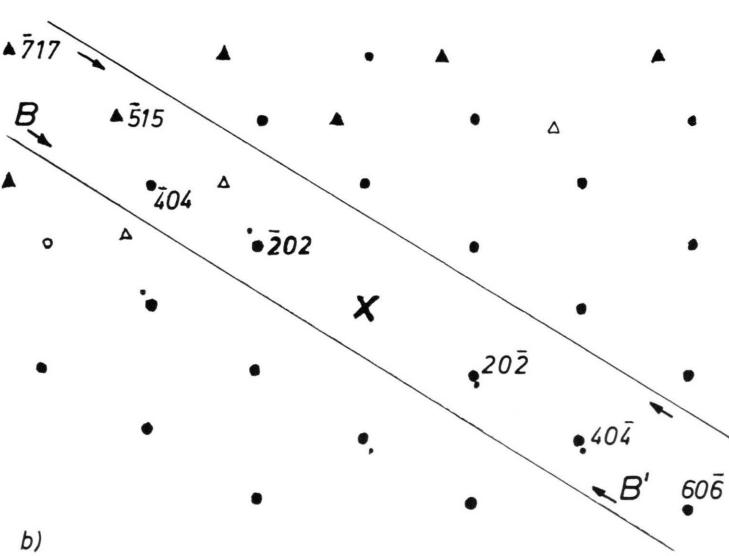
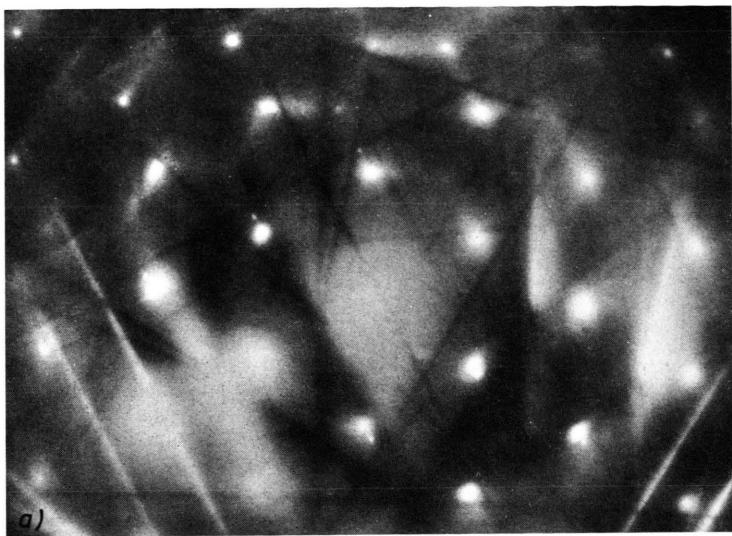


Abb. 3. Die Krümmung der Ewald-Kugel. a) Feinbereichs-Elektronenbeugungsdiagramm (108 kV) einer mit 2,3 keV-Quecksilber-Ionen beschossenen Siliciumfolie. b) Deutung der Punkte der Abb. 3 a. (●, ▲, ■) wie in Abb. 1. c) Maßstabgetreue Ewald-Konstruktion für den Bereich BB' der Abb. 3 b; φ = Abweichung der Einstrahlrichtung von [111]. | = Reflexverlängerungen infolge der geringen Foliendicke, \ = Reflexverlängerungen infolge von Stapelfehlern.

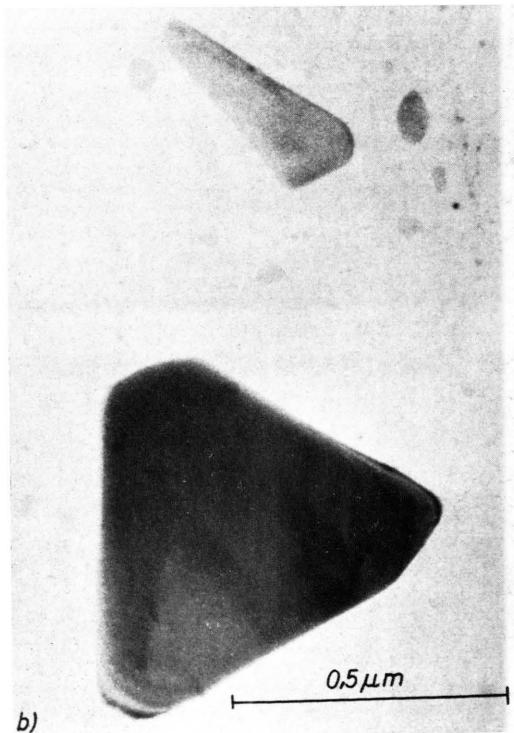
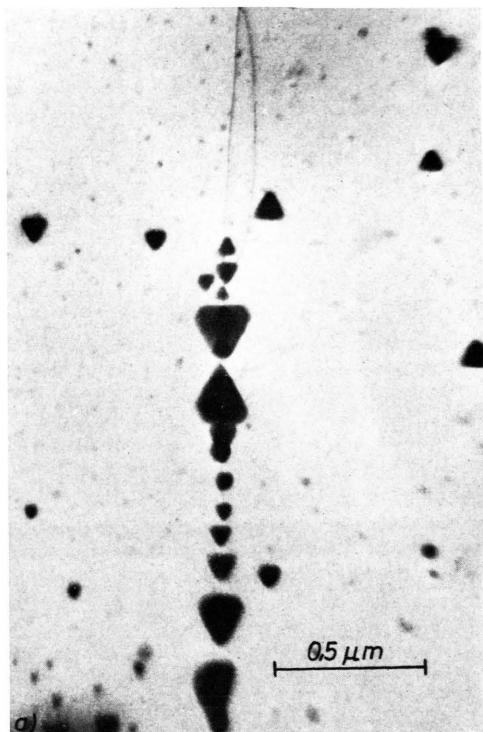


Abb. 4. Oberflächennahe Fremdausscheidungen in dotierten Siliciumfolien nach intensivem Beschuß mit 2 keV-Argonionen. a) NiSi-Kristalle längs einer Versetzungsline, b) Cu-Si-Mischkristalle (vgl. Text!).



a)

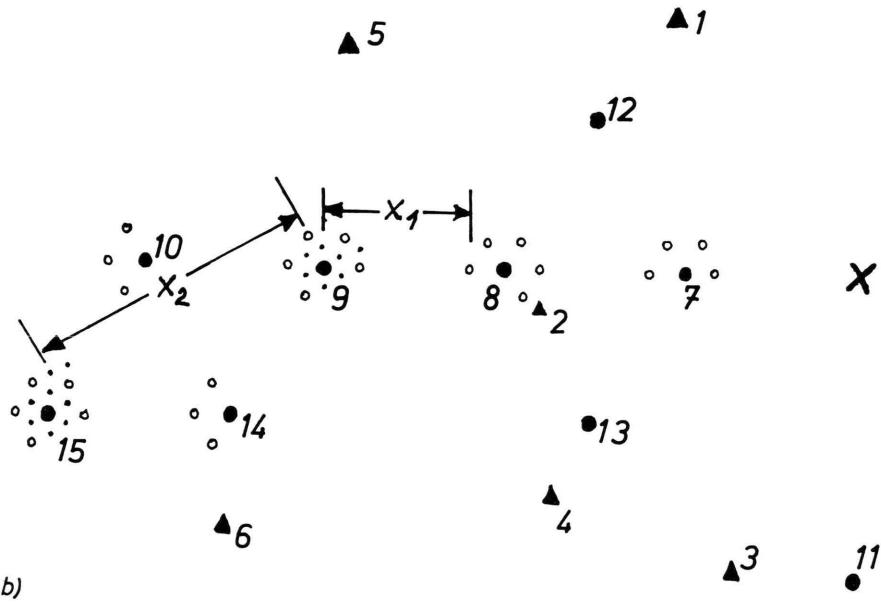


Abb. 5. Feinbereichs-Elektronenbeugungsdiagramm im Bereich des großen Kristallits der Abb. 4 b.
(▲) = Si-Reflexe, (●) = Cu₁₅Si₄-Reflexe, (○) = Cu₅Si-Reflexe ({110}), (.) = Cu₅Si-Reflexe ({220}).

cheln“ wurden schon von KIRCHNER¹ beschrieben und sind seither Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Hinzu kommt noch, daß die Einstrahlrichtung auch bei (111)-Oberflächen meist etwas von [111] abweicht, d. h. die Ewald-Ebene schneidet die betrachtete reziproke Gitterebene schräg. Ferner läßt sich nachweisen, daß selbst für die kurzweligen 108 keV-Elektronen die Verwendung der Ewald-Ebene an Stelle der Ewald-Kugel eine unzulässige Näherung ist, wenn es gilt, die Feinheiten des Beugungsdiagramms zu untersuchen (Abschnitt 2.3). Man kann alle in den Feinbereichs-Beugungsaufnahmen (Einstrahlrichtung ungefähr [111]) auftretenden Reflexe indizieren, wenn man die der Ewald-Ebene nächst benachbarten Punkte in die Betrachtung mit einbezieht. Dies ist in Abb. 1 a geschehen. Man unterscheidet Reflexe in der Ewald-Ebene (●), Reflexe oberhalb derselben (▲) und solche, die unterhalb liegen (■), wobei die Blickrichtung gegen den einfallenden Strahl ist. Die Abb. 1 b, die einen Querschnitt längs der Linie AA' in der Abb. 1 a darstellt, zeigt die genaue Höhenlage der verschiedenen Punkte im reziproken Diamantgitter.

2.2. Stapelfehler in {111}-Flächen

Durch thermische Belastung dünner Siliciumfolien während eines intensiven Ionenbombardements wurden Stapelfehlersysteme erzeugt. Ein Beispiel zeigt Abb. 2 a*. Im Bereich dieser Hellfeldabbildung wurde eine Feinbereichsbeugung vorgenommen (Abb. 2 d). Die Einstrahlrichtung ist etwa [323]. Die Indizierung von Abb. 2 d ist in Abb. 2 e zu sehen. Mit Hilfe einer kleinen Objektivaperturbblende von 10 μm Durchmesser gelang es, die Dunkelfeldaufnahmen Abb. 2 b und 2 c anzufertigen. Bei Abb. 2 b wurde der in Abb. 2 e mit „A“ gekennzeichnete Bereich zur Abbildung verwendet. Man sieht, daß neben den in zwei Richtungen verlaufenden Fehler-systemen auch Interferenzschlieren erscheinen. Blendet man nun den Hauptreflex völlig aus, und macht eine Dunkelfeldaufnahme ausschließlich im Licht der zusätzlichen Reflexverlängerung (Bereich „B“), so ergibt sich Abb. 2 c. Es werden nur noch die Stapelfehler abgebildet, die senkrecht zur Richtung Hauptreflex – Zusatzreflex verlaufen. Extinktionsschlieren sind nicht mehr zu beobachten. Daraus erkennt man, daß die ursprüngliche Kristallmatrix nichts zur In-

tensität der Reflexverlängerung beiträgt, sondern daß diese ausschließlich durch die Fehlstapelungen hervorgerufen werden. Die Intensität der Zusatzreflexe in Abb. 2 d nimmt nicht mit der Entfernung vom jeweiligen Hauptreflex stetig ab, sondern sie wird dort maximal, wo die Reflexverlängerung infolge der Stapelfehler von der Ewald-Kugel geschnitten wird. Im Modellbild (Abb. 2 f) wurde berücksichtigt, daß die Stachellänge senkrecht zur Stapelfehlerebene viel größer ist als senkrecht zur Folienoberfläche, da es sich im letzteren Fall um eine erheblich dickere Schicht handelt. Es sei noch erwähnt, daß die hier gezeigten Extra-Reflexe sogen. „kinematische“ Reflexe sind, die mit rein geometrischen Überlegungen erklärt werden können. Man braucht nicht die von AMELINCKX et al.^{2,3} entwickelte Theorie heranziehen, die für die im allgemeinen vom Hauptreflex überstrahlten Zusatzreflexe im Fall $s \approx 0$ gilt.

2.3. Die Krümmung der Ewald-Kugel

Die in Abschnitt 2.1 schon erwähnte Notwendigkeit, auch bei 108 kV-Elektronen die Krümmung der Ewald-Kugel zu berücksichtigen, wird sofort ersichtlich bei Betrachtung der Abb. 3 a. Bei diesem Beugungsdiagramm handelt es sich um eine etwas von [111] abweichende Einstrahlrichtung. Aus dem Verlauf der Kikuchi-Linien ergibt sich eine Verkipfung von 5° . Auffallend an Abb. 3 a ist die Unsymmetrie. Während auf der einen Seite Reflexe der nächst höheren Ebene stark angeregt werden (▲), tauchen auf der anderen Seite nur solche Reflexe auf, die in der Ewald-Ebene senkrecht zur Einstrahlrichtung liegen (Abb. 3 b). Konstruiert man für den in Abb. 3 b mit BB' bezeichneten Bereich des Beugungsdiagramms einen Seitenriß (Abb. 3 c) mit der von [111] um 5° abweichenden Einstrahlrichtung, so erkennt man deutlich, daß die geschilderte Unsymmetrie des Reflexbildes sich nur dann erklären läßt, wenn man die Ewald-Kugel (—) zugrunde legt. Die Näherung der Ewald-Ebene (—) führt immer zu symmetrischen Beugungsbildern, d. h. wenn auf der einen Seite die nächsthöhere reziproke Gitterebene (▲) geschnitten wird, dann werden auf der anderen Seite die unterhalb liegenden (■) Reflexpunkte angeregt.

Auch die Lage der Zusatzreflexe, die wie bei Abb. 2 d durch Stapelfehler auf {111}-Flächen ent-

* Abb. 2–5 auf Tafel S. 918 a, b, c.

² R. GEVERS, J. VAN LANDUYT u. S. AMELINCKX, Phys. Status Solidi **18**, 343 [1966].

³ J. VAN LANDUYT, R. GEVERS u. S. AMELINCKX, Phys. Status Solidi **18**, 363 [1966].

standen sind, läßt sich mit Hilfe dieser Konstruktion (Abb. 3 c) erklären. Die Zusatzreflexe erscheinen an den Punkten $40\bar{4}$, $20\bar{2}$ und $\bar{2}02$. Der Punkt $60\bar{6}$ liegt laut Abb. 3 c auf der Ewald-Kugel, so daß der mögliche Zusatzreflex mit dem Hauptreflex zusammenfällt und deshalb auf Abb. 3 a nicht in Erscheinung tritt. Bei $\bar{4}04$ reicht offenbar die Stachellänge nicht mehr aus, die Ewald-Kugel zu schneiden.

2.4. Fremdausscheidungen bei dotierten Proben

Durch Zugabe von Metallsalzen wurde Silicium im Vakuum-Temperofen bei hohen Temperaturen (ca. 1300°C) mit Eisen, Nickel oder Kupfer dotiert. Nach Abschrecken der Probe auf Zimmertemperatur liegt die Fremdsubstanz in übersättigter fester Lösung im Siliciumgitter vor. Dünne elektronenmikroskopisch durchstrahlbare Folien solcherart präparierter Kristalle wurden einem intensiven Ionenbombardement ausgesetzt. Dabei wurden die Oberflächen des beschossenen Kristalls so stark erhitzt, daß die zur Bildung einer eutektischen Schmelze notwendige Temperatur ($>800^{\circ}\text{C}$, vgl. ⁴) erreicht wurde, und es bildeten sich oberflächennahe Ausscheidungen. Daß es sich um Fremdausscheidungen in Oberflächennähe handelte, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß dieselben bei kurzem Anätzen der Probe verschwanden und sich bei anschließendem erneutem Ionenbeschuß wieder bilden. Größere Kristallchen konnten sogar lichtmikroskopisch beobachtet werden. Bei Silicium mit Nickelzusatz entstanden NiSi-Kristalle (Abb. 4 a), bei Zugabe von Eisen wurden die Ausscheidungen als FeSi₂ identifiziert. Der Nachweis wurde mit Hilfe der Feinbereichs-Beugungstechnik erbracht. Am Beispiel des Kupfers in Silicium soll nun eine solche Auswertung beschrieben werden, die durch das Auftreten von Satelliten-Reflexen im Beugungsdiagramm besonders komplex ist:

Ähnlich wie bei Nickelzusatz (Abb. 4 a) entstanden auf den Silicium- $\{111\}$ -Flächen Kristallite mit dreizähliger Symmetrie (Abb. 4 b). Das zu Abb. 4 b gehörige Feinbereichs-Beugungsdiagramm zeigt Abb. 5 a. Es enthält verschiedene Arten von Reflexen, solche von der Muttersubstanz Silicium und solche von den Fremdausscheidungen, die durch Dunkelfeldtechnik unterschieden werden konnten. In Abb.

5 b sind die Reflexe von Abb. 5 a herausgezeichnet und numeriert. Entsprechend dieser Numerierung sind die Reflexpunkte in Tab. 1 geordnet (Spalte 1). In die zweite Spalte wurden die mit Hilfe einer TiCl-Eichaufnahme auf die Apparatekonstante $K = 1$ ($K = \text{Beugungslänge mal Wellenlänge der Elektronen}$) normierten Abstände der Reflexe vom Nullpunkt eingetragen (r_{norm}). Diese normierten Radien werden mit den theoretischen Werten (r_{theor}) der vermuteten Reflexe verglichen (Spalte 3).

| Punkt Nr. | r_{norm} | r_{theor} | zu Reflex (hkl) | der Substanz |
|--------------|-------------------|--------------------|------------------------|--|
| 1 | 0,52 (6) | 0,523 | $\bar{2}20$ | Si |
| 2 | 0,52 (4) | 0,523 | $\bar{2}02$ | |
| 3 | 0,52 (5) | 0,523 | $0\bar{2}2$ | |
| 4 | 0,61 (7) | 0,612 | $\bar{1}13$ | |
| 5 | 0,91 (2) | 0,904 | $\bar{4}22$ | |
| 6 | 1,10 (1) | 1,095 | 315 | |
| 7 | 0,29 (0) | 0,292 | $\bar{2}02$ | $\downarrow \text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ |
| 8 | 0,58 (0) | 0,584 | 404 | |
| 9 | 0,86 (7) | 0,876 | $\bar{6}06$ | |
| 10 | 1,15 (8) | 1,168 | 808 | |
| 11 | 0,50 (7) | 0,506 | $\bar{2}42$ | |
| 12 | 0,50 (4) | 0,506 | $\bar{4}22$ | |
| 13 | 0,50 (4) | 0,506 | $\bar{2}\bar{2}4$ | |
| 14 | 1,04 | 1,05 | $\bar{6}\bar{2}8$ | |
| 15 | 1,32 | 1,34 | $\bar{8}\bar{2} 10$ | |

Tab. 1. Normierte und theoretische Abstände der Reflexpunkte vom Nullpunkt.

Die große Genauigkeit, mit der die normierten Meßwerte mit den theoretischen Radien übereinstimmen, beweist die Richtigkeit der Auswertung. Darüber hinaus wurden die Winkel zwischen den indizierten Reflexen nachgemessen und als übereinstimmend gefunden mit den Winkeln zwischen den betreffenden Flächennormalen.

Die Bildung des $\varepsilon\text{-Cu}_{15}\text{Si}_4$ ist nicht überraschend, denn diese Substanz ist bekannt als Hochtemperatur-Modifikation, die auch nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur stabil bleibt⁵. Die Struktur des $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ ist kubisch (annähernd raumzentriert) mit der Gitterkonstante $a = 9,69 \text{ \AA}$ ⁴⁻⁶. Zu einigen $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ -Reflexen existieren Satelliten (\bullet und \circ in Abb. 5 b). Die Art ihrer symmetrischen Anordnung um den Hauptreflex deutet hin auf einen Moiré-Effekt infolge Überlappung zweier Kristallfolien mit verschiedener Gitterkonstante aber gleicher Orientierung⁷. Die Satellitenreflexe entstehen dadurch, daß

⁴ M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., New York 1958.

⁵ W. B. PEARSON, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London 1958.

⁶ K. SCHUBERT, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin 1964.

⁷ L. REIMER, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer-Verlag, Berlin 1967.

die stark angeregten $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ -Reflexe (z. B. $\bar{6}06$, $\bar{8}\bar{2}10$) als Primärstrahlen in einer weiteren Substanz wirken, die laut Tab. 2 als $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$ identifiziert wird. Die in Abb. 5 b mit x_1 und x_2 bezeichneten Radien können den Cu_5Si -Reflexen $\{110\}$ und $\{220\}$ zugeordnet werden.

| | x_{norm} | x_{theor} | zu Reflex (hkl) | der Substanz |
|-------|-------------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| x_1 | 0,23 (1) | 0,228 | 110 | Cu_5Si |
| x_2 | 0,47 (6) | 0,485 | 220 | Cu_5Si |

Tab. 2. Normierte und theoretische Abstände der Satellitenreflexe vom Hauptreflex.

Die Gitterkonstante des kubischen $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$ ist $a = 6,22 \text{ \AA}$.

Für die Richtigkeit des Ergebnisses sprechen gute Argumente:

1. Es handelt sich wieder um Reflexe des Typs $\{110\}$ und $\{220\}$, deren Lage in Abb. 5 auf gleiche Orientierung der $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ - und Cu_5Si -Phase schließen läßt.

2. Beide Phasen sind als beständig bei Zimmertemperatur bekannt⁵ und stehen im Cu-Si-Phasendiagramm unmittelbar nebeneinander.

Es ist also anscheinend auf den $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ -Kristall noch Cu_5Si aufgewachsen, oder die untersuchte Ausscheidung (Abb. 4 b) besteht aus zwei Modifikationen.

Die zunächst erstaunliche Tatsache, daß die sekundären Cu_5Si -Reflexe nie von Si-Reflexen (\blacktriangle) ange-

regt werden, sondern nur durch die $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ -Punkte (\bullet), kann man dadurch erklären, daß die untersuchte Fremdausscheidung (Abb. 4 b) sich auf der vom Elektronenstrahl abgewandten Oberfläche befand.

3. Zusammenfassung

Beschränkt man die übliche Dunkelfeld-Abbildungstechnik nicht nur auf die Bragg-Reflexe, sondern arbeitet mit der Intensität ihrer Verlängerungen, so lassen sich Stapelfehler-Systeme und Reflexverbreiterungen einander zuordnen (Abb. 2). Bei genauer Kenntnis der Einstrahlrichtung (Kikuchi-Linien!) kann man aus der Lage der Zusatzpunkte die Länge der „Stacheln“ abschätzen (Abb. 3 c). Hierbei muß jedoch die Krümmung der Ewald-Kugel berücksichtigt werden. Die in der Elektronenmikroskopie benutzte Vereinfachung, mit der Ewald-Ebene zu rechnen, ist also durchaus nicht immer gerechtfertigt. Bei Auftreten des Moiré-Effekts infolge der Überlagerung verschiedener Substanzen kann die Kristallstruktur mehrerer Phasen gleichzeitig aus der Feinstruktur eines einzigen Elektronenbeugungsdiagramms ermittelt werden (Abb. 5 b).

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danke ich für sein Interesse an den Untersuchungen, der Firma Wacker-Chemie in München für das Probenmaterial und der Stiftung Volkswagenwerk für das Elektronenmikroskop (Siemens Elmiskop IA).