

# Über Probenpräparation, Oberflächenzustand und Kristallbaufehler von einkristallinem $\beta$ -rhomboedrischem Bor

H. BINNENBRUCK, A. HAUSEN, P. RUNOW und H. WERHEIT

II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. 25 a, 1431–1434 [1970]; eingegangen am 19. Juni 1970)

*On Sample Preparation, Surface Conditions and Lattice Defects of Monocrystalline  $\beta$ -Rhombohedral Boron*

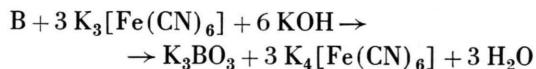
By use of an etching solution of 70% by weight  $H_2O$ , 22%  $K_3[Fe(CN)_6]$  and 8% KOH largely plane sample surfaces can be obtained, the quality of which corresponds to electrolytically polished metal surfaces. A possibly existing crystalline surface layer does not exceed a thickness of 25 Å. The method is suitable for preparing extremely thin samples, which are transparent for visible light and high energy electrons. X-ray investigations and electron micrographs indicate lattice defects of great concentration in the available monocrystals.

Die Oberfläche eines Kristalls bildet bereits wegen des Abbruchs der Gitterperiodizität eine Störung des idealen unendlich ausgedehnten Kristalls. Freie Valenzen an der Oberfläche werden im allgemeinen durch Anlagerung von Fremdatomen abgesättigt und können so ebenfalls zu einer Beeinträchtigung der Volumeneigenschaften führen<sup>1</sup>. Besonders starke Störungen sind von Oberflächenschichten zu erwarten, die durch Läppen, Schleifen oder Polieren sowie die damit verbundene Einbettung von Schleifmittel entstehen können. Die Dicke dieser Schichten kann beträchtlich sein; sie liegt z. B. bei Tellur um mehr als eine Größenordnung über der Schleifkorngröße<sup>2</sup>, und selbst bei Bor verursachen sie trotz einer relativ geringen Eindringtiefe eine bedeutende Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen<sup>3</sup>.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, ein Präparationsverfahren zur Herstellung von Proben einkristallinen  $\beta$ -rhomboedrischen Bors mit reproduzierbaren Oberflächen zu entwickeln, die frei von Störungen durch eine voraufgehende mechanische Bearbeitung sind. Das dazu erforderliche Ätzverfahren soll spiegelnde, d. h. optisch einwandfreie Oberflächen liefern, verbliebene Polierriefen einebnen und

eine isotrope, möglichst hohe Abtragungsgeschwindigkeit ermöglichen.

Von den in der Literatur (vgl. <sup>4–8</sup>) angegebenen Ätzsubstanzen lieferten Mischungen von  $K_3[Fe(CN)_6]$ , KOH und  $H_2O$  die besten Ergebnisse; sie wurden daher den weiteren Untersuchungen zugrunde gelegt, um die optimalen Bedingungen zu bestimmen. Der Ätzvorgang lässt sich durch die Bruttoreaktionsgleichung



beschreiben. Das dreiwertige Eisen im roten Blutlaugensalz wird durch das Bor zum zweiwertigen Eisen im gelben Blutlaugensalz reduziert; dabei geht das Bor als Kaliumborat in Lösung.

## Präparation der Proben

Ausgangsmaterial war monokristallines  $\beta$ -rhomboedrisches Reinstbor (Reinheit vgl. <sup>9, 10</sup>) der Fa. Wacker-Chemie GmbH, München. Aus den Borstäben wurden mit einer Diamant-Trennscheibe Scheiben parallel zur (111)-Fläche geschnitten, die mit Borkarbid („Tetra-Bor“, Elektroschmelzwerk Kempten) verschiedener Körnung parallel geläppt und poliert wurden.

<sup>5</sup> E. KIERZEK-PECO<sup>a,D</sup>, J. KOŁODZIEJCZAK u. J. PRACKA, Phys. Stat. Sol. 27, K 107 [1968].

<sup>6</sup> W. H. DIETZ u. H. A. HERRMANN, Intern. Symp. on Boron, Warschau 1968.

<sup>7</sup> D. GEIST u. H. J. GLÄSER, J. Phys. Chem. Sol. 26, 57 [1964]. — D. GEIST, Boron II, S. 203, Hrsg. G. K. GAULÉ, Plenum Press, New York 1965.

<sup>8</sup> C. J. SPEERSCHNEIDER u. J. A. SARTELL, Boron II, S. 269.

<sup>9</sup> I. HINZ u. H. WIRTH, Boron II, S. 9.

<sup>10</sup> J. JAUMANN u. H. WERHEIT, Phys. Stat. Sol. 33, 587 [1969].



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.

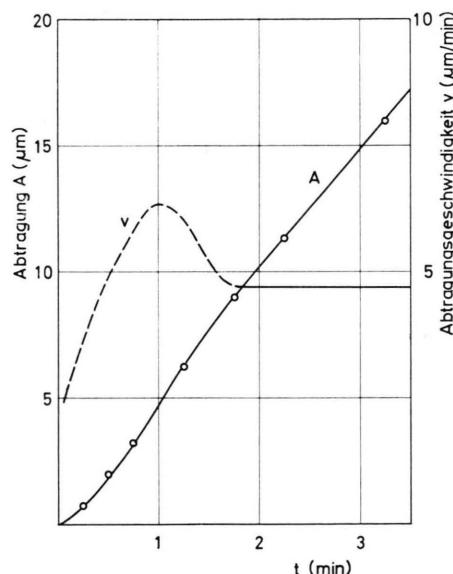
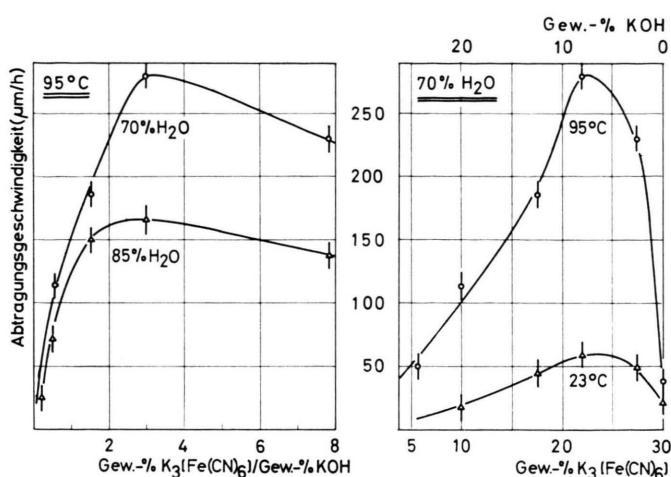


Abb. 2. Abtragung und Abtragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ätzdauer. Die Meßpunkte stellen die Mittelwerte vieler nur geringfügig voneinander abweichender Meßwerte dar. Die gestrichelte Kurve beschreibt qualitativ die Ätzgeschwindigkeit bei kleinen Ätzzeiten.

Während des anschließenden Ätzvorganges wurde das Gefäß mit der Ätzsubstanz ständig bewegt, um sicherzustellen, daß die Probe immer mit frischer Ätzlösung in Berührung kommt. Zum Abschluß des Ätzvorgangs wurde die Ätzsubstanz schnell durch Zugabe von aqua demin. sehr stark verdünnt und die Probe schließlich etwa eine Minute lang mit siedendem aqua demin. behandelt, um eventuell vorhandene Boroxydschichten zu lösen.

Abb. 1 a und b. Abtragungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Temperaturen.

Abbildung 1 a und 1 b zeigt die Abtragungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Temperaturen. Die größte Ätzgeschwindigkeit wurde erzielt, wenn  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und KOH im stöchiometrischen Verhältnis bis zur Löslichkeitsgrenze gelöst wurden. Dies entspricht der gewichtsmäßigen Zusammensetzung

$$\begin{aligned} & 70\% \text{ H}_2\text{O} \\ & 22\% \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \\ & 8\% \text{ KOH.} \end{aligned}$$

Eine Erhöhung der Ätztemperatur von 23 °C auf 95 °C steigert die Ätzgeschwindigkeit um das Fünffache. Optimale Oberflächen ergaben sich bei 95 °C im Bereich maximaler Ätzgeschwindigkeit.

Der zeitliche Verlauf des Ätzvorgangs ist in Abb. 2 wiedergegeben. Nach einer Ätzdauer von etwa zwei Minuten (Abtragung  $\approx 10 \mu\text{m}$ ) hat sich eine konstante Ätzgeschwindigkeit eingestellt. Lichtmikroskopische Beobachtung der Proben während des Ätzvorgangs zeigte, daß zu diesem Zeitpunkt sämtliche vom Poliervorgang verbliebenen Riefen eingeebnet waren, so daß auf eine durch den Läpp- und Polierprozeß bedingte Rauigkeitstiefe von ca. 10  $\mu\text{m}$  geschlossen werden kann (Abb. 3 a und b).

### Gefügekammermethode nach Barth

Gefügestörungen an Kristalloberflächen werden häufig mit der Gefügekammermethode nach BARTH<sup>11</sup> untersucht. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine geringe Eindringtiefe der Röntgen-Strahlen, also eine hohe Ordnungszahl des Materials. Bei Bor ist diese Voraussetzung nicht erfüllt; die  $K_{\alpha}$ -Strahlung des Kupfers klingt, unter Berücksichtigung des schrägen Einfalls, erst in einer Tiefe von 420  $\mu\text{m}$  unter

<sup>11</sup> H. BARTH, Z. Naturforsch. **13a**, 692 [1958]; Z. Elektrochem. **63**, 908 [1969]; Fortschr. Mineralogie **39**, 53 [1960].

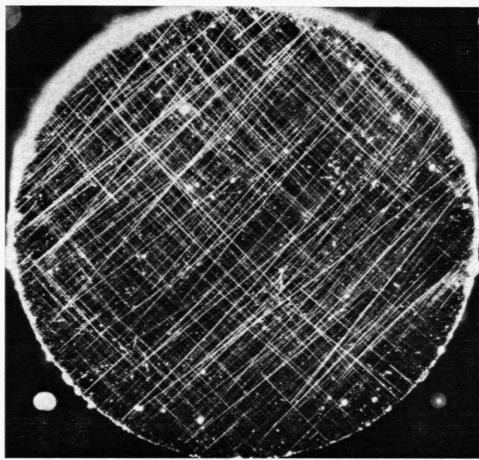


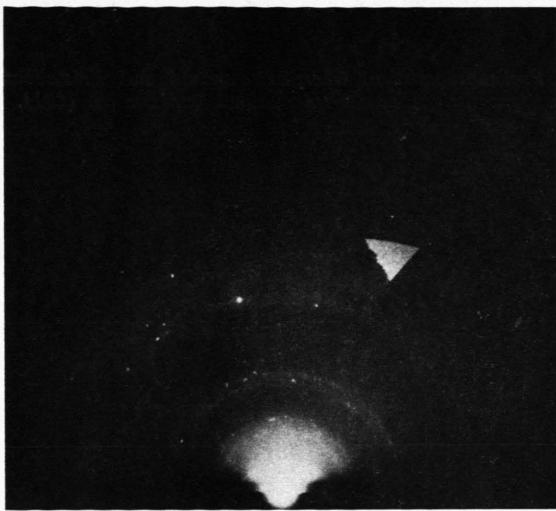
Abb. 3 a. Lichtmikroskopische Dunkelfeld-  
aufnahme einer mechanisch polierten Probe.



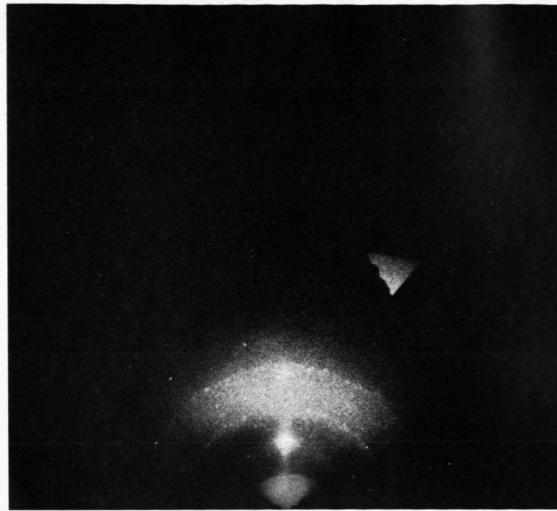
Abb. 3 b. Lichtmikroskopische Dunkelfeld-  
aufnahme einer geätzten Probe.



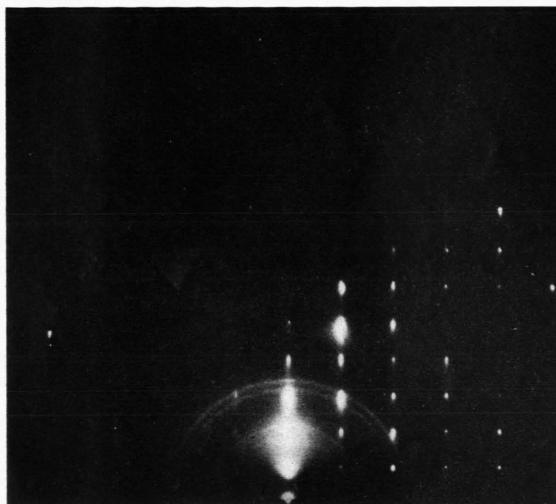
Abb. 4. Charakteristische Gefügekammer-  
aufnahme des einkristallinen  $\beta$ -rhombo-  
edrischen Bors.



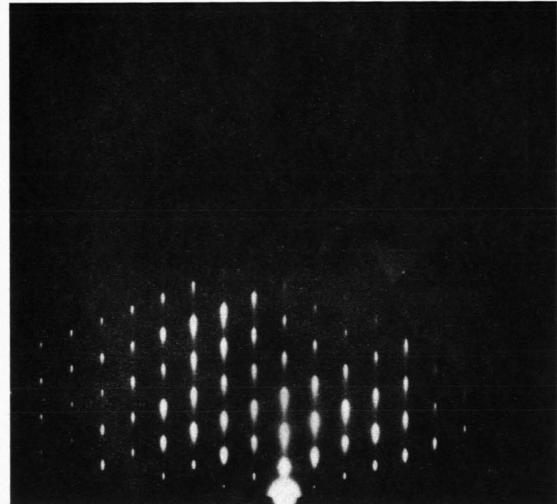
5 a



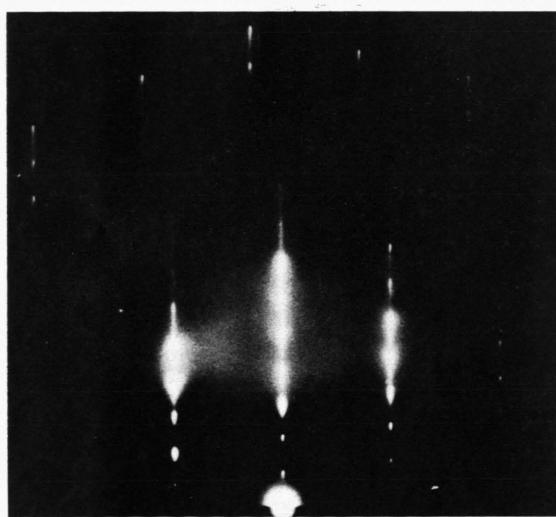
5 b



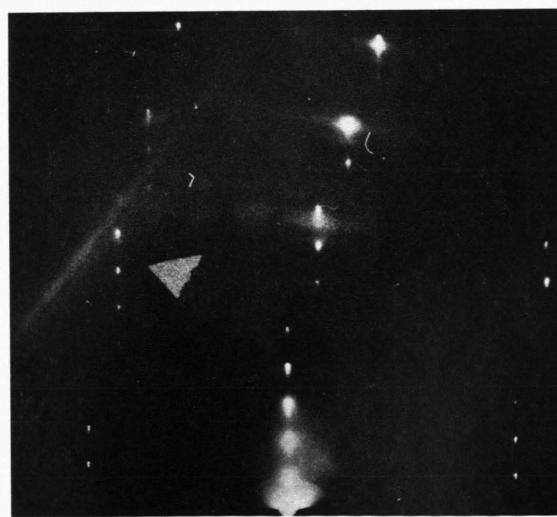
5 c



5 d



5 e

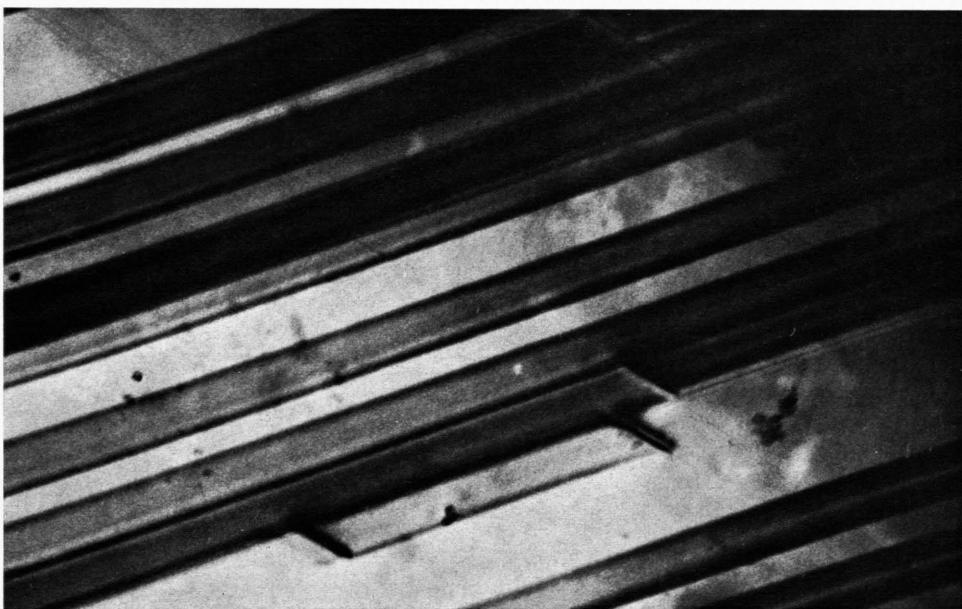


5 f

Abb. 5. Reflexionsbeugung schneller Elektronen (100 keV). a) mit  $B_4C$  geläpppte Probenoberfläche (Schleifkorngroße  $< 11 \mu\text{m}$ ); b) mit  $B_4C$  polierte Probenoberfläche (Schleifkorngroße  $< 2 \mu\text{m}$ ); c) geätzte Probenoberfläche (Ätzdauer 15 sec); d) geätzte Probenoberfläche (Ätzdauer 30 sec); e) geätzte Probenoberfläche (Ätzdauer 2 min); f) geätzte Probenoberfläche (Ätzdauer 5 min). In den Originalen der Abb. 5 b und c sind weitere Beugungsringe mit größeren Radien deutlich erkennbar.



6 a

1  $\mu\text{m}$ 

6 b

1  $\mu\text{m}$ 

Abb. 6. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen von einkristallinem  $\beta$ -rhomboedrischen Bor. a) Flächenhafte Baufehler (Stapelfehler oder Zwillinge) (2,35 cm entsprechen 1  $\mu\text{m}$ ) ; b) flächenhafte Baufehler und Stapelfehler, die von Partialversetzungen abgeschlossen werden (3,85 cm entsprechen 1  $\mu\text{m}$ ).



der Oberfläche auf  $1/e$  ab; man gewinnt also wegen der relativ geringen Zerstörungstiefe bei Bor unabhängig vom Oberflächenzustand nur eine Information über die Volumeneigenschaften des Kristalls.

Abbildung 4 zeigt eine für die untersuchten Bor-Einkristalle charakteristische Gefügekammeraufnahme. Es treten zwei getrennte Bilder auf, weil die Braggsche Reflexionsbedingung für die  $K_\alpha$ - und die  $K_\beta$ -Strahlung der benutzten Kupferröhre bei verschiedenen Glanzwinkeln erfüllt ist. Die Verzerrungen im Bild des rechtwinkeligen Gitters lassen auf erhebliche Verbiegungen der Netzebenen und auf Kleinwinkelkorngrenzen in den Einkristallen schließen. Dies wurde auch durch Laue-Aufnahmen bestätigt, die statt scharfer Punkte verwaschene und z. Tl. aufgespaltene Reflexe zeigten.

### Reflexionsbeugung schneller Elektronen

Im Gegensatz zu der Untersuchung mit Röntgenstrahlen ist die Reflexionsbeugung schneller Elektronen (100 keV) wegen der geringen Eindringtiefe von etwa 100 Å sehr empfindlich für den Oberflächenzustand.

Abbildung 5 a zeigt als Beugungsbild einer geläpppten Probe (Schleifkorngröße < 11  $\mu\text{m}$ ) ein Ringsystem, welches z. Tl. in Punkte aufgelöst ist. Die Zerstörung der Kristallstruktur an der Oberfläche besteht danach in einer starken Verkippung relativ großer Kristallbruchstücke, die durch den Läpp-Prozeß aus dem Gitterverband herausgerissen wurden. Die Dicke der zerstörten Schicht ist größer als die Eindringtiefe der Elektronen.

Das Beugungsbild der polierten Oberfläche (Schleifkorngröße < 2  $\mu\text{m}$ ) ist wesentlich diffuser, da die zerstörte Oberflächenschicht feinkörniger ist (Abb. 5 b).

Nach einer Ätzdauer von 15 Sekunden und anschließendem Kochen in aqua demin. zeigt sich ein Beugungsbild des einkristallinen  $\beta$ -rhomboedrischen Bors (Abb. 5 c). Diesem überlagert ist ein diffuses Ringsystem, welches sich nur mit Hilfe von Netzebenenabständen des  $\text{B}_4\text{C}$  vollständig indizieren läßt. Immerhin reicht die kurze Ätzdauer bereits aus, um die feinkristalline Schuttschicht von Bor und eingelagertem Schleifmittel ( $\text{B}_4\text{C}$ ) soweit abzutragen, daß das Reflexbild eines, wenn auch gestörten, Einkristalls (Fehlen von Kikuchi-Linien) sichtbar wird.

Nach einer Gesamtätzdauer von 30 Sekunden ist das Ringsystem verschwunden (Abb. 5 d), und die Form der Einkristallreflexe läßt auf eine bereits weitgehende Einebnung der Oberfläche schließen. Eine Einebnung der Oberfläche bewirkt eine Beschränkung der Zahl der Streuzentren in nur einer Richtung, nämlich senkrecht zur Oberfläche, so daß gemäß der kinematischen Theorie die Einkristallreflexe senkrecht zur Oberfläche strichförmig verlängert werden<sup>12</sup>. Außerdem wird hier durch den Brechungseffekt, der an rauen Oberflächen praktisch nicht in Erscheinung tritt, die Intensitätsverteilung im Reflex deutlich modifiziert, indem eine unsymmetrische Verschiebung zu kleinen Winkeln hin, d. h. in Richtung auf den Primärstrahl, erfolgt.

Nach einer Gesamtätzdauer von 2 Minuten (Abb. 5 e) ist die Einebnung bereits soweit fortgeschritten, daß ein Beugungsbild wie bei elektrolytisch polierten Metalloberflächen entsteht. Dieses Ergebnis bestätigt die Abschätzung nach Abb. 2.

Das Auftreten von zwar relativ diffusen Kikuchi-Linien nach einer Gesamtätzdauer von 5 Minuten in Abb. 5 f lässt erkennen, daß die zerstörte Oberflächenschicht soweit abgetragen ist, daß die Elektronen in den ungestörten Kristall eindringen können.

Mit Kenntnis des Oberflächenprofils, das als schwach gewellt angenommen werden kann, läßt sich nach RAETHER<sup>12</sup> abschätzen, daß eine kristalline Schicht (mittlere Ordnungszahl 20) von etwa 25 Å Dicke auf der Oberfläche das Interferenzbild des Einkristalls zum Verschwinden bringen würde. Da das Beugungsbild klar sichtbar ist, muß die Dicke einer evtl. vorhandenen *kristallinen* Schicht deutlich unter diesem Wert liegen. Eine evtl. vorhandene *amorphe* Schicht könnte allerdings dicker sein.

Eine weitere Information über die Qualität der Oberflächen liefert die Streuung des Lichtes beim Durchgang durch die Oberfläche. Bei einer Untersuchung nach dem von JAUMANN und WERHEIT<sup>13</sup> angegebenen Verfahren liegen die Streuverluste im nahen ultraroten Spektralbereich unter der Nachweisgrenze.

### Anwendung

Außer zur Herstellung einwandfreier Oberflächen ist das beschriebene Ätzverfahren auch zur Präpara-

<sup>12</sup> H. RAETHER, Handb. d. Phys., Herausg. S. FLÜGGE, **32**, 443 [1957], Springer-Verlag, Berlin.

<sup>13</sup> J. JAUMANN u. H. WERHEIT, Z. Naturforsch. **24 a**, 1131 [1969].

tion sehr dünner Proben besonders geeignet. Eine Probe von 50  $\mu\text{m}$  Dicke, die durch Läppen ohne Schwierigkeit hergestellt werden kann, wurde auf 2,7  $\mu\text{m}$  maximale Dicke geätzt, wobei Länge und Breite nur auf etwa ein Drittel reduziert wurden. Bei Beleuchtung mit weißem Licht waren das Zentrum der Probe rot und die Randbereiche gelb durchscheinend. Bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht waren die Randzonen auch für blaues Licht durchlässig. Das Ätzverfahren liefert also die präparative Voraussetzung für Absorptionsmessungen im Bereich der Eigenabsorption des kristallinen  $\beta$ -rhomboedrischen Bors (Absorptionskante bei 1,56 eV, vgl. z. B. <sup>10, 14</sup>); entsprechende Messungen wurden eingeleitet.

Es ist mit diesem Verfahren auch möglich, größere, im Elektronenmikroskop gleichmäßig durch-

<sup>14</sup> H. WERHEIT, in Festkörperprobleme X, Herausg. O. MAEDLUNG, Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1970.

strahlbare Bereiche zu erhalten. Abbildungen 6 a und 6 b zeigen elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen, die die große Konzentration von Baufehlern in den z. Zt. verfügbaren Einkristallen des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors deutlich machen. Es handelt sich auch hier offenbar um flächenhafte Baufehler, wie sie bereits von KLEINHENZ und RUNOW<sup>15</sup> an polykristallinem Material nachgewiesen wurden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. JAUMANN für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen in seinem Institut, Herrn Dipl.-Phys. J. U. ARNOLD für seine Hilfe bei der Herstellung der Gefügemikroskopieaufnahmen und Herrn cand. chem. H. FILTER für wertvolle Hinweise.  
— Das Elektronenmikroskop wurde von der Stiftung Volkswagenwerk zur Verfügung gestellt.

<sup>15</sup> K. KLEINHENZ u. P. RUNOW, Phys. Stat. Sol. **29**, 627 [1968].

## Light Emission in the VUV by Dissociative Excitation of CO<sub>2</sub> with Low-Energy Electrons

W. SROKA

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Hamburg, Germany

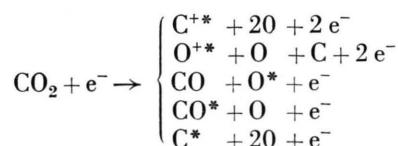
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1434—1441 [1970]; received 10 June 1970)

The CO<sub>2</sub> molecule is dissociated in a single step process by an electron into excited atoms or ions which emit a radiation in the vuv. There are 34 radiation components from C II, O II, C I, O I and CO in the wavelength region from 450 Å to 1450 Å. We have measured the excitation functions and the dependencies of the line intensity on beam current and pressure. The excitation functions of most of the O I multiplets show a pronounced structure at about 20 to 50 eV. Immediately above the first critical potential these levels are populated via partial dissociation of CO<sub>2</sub>. About 2% of the ions (C II and O II) formed by dissociative ionization are excited and emit a radiation in the vuv.

In a series of papers it was shown that simple molecules are dissociated in a single step process by electrons into excited atoms or ions which emit a radiation in the vuv (see for example <sup>1, 2</sup> and the literature mentioned there). The interest in these processes has grown because this kind of excitation takes place in the upper atmosphere <sup>3</sup>. On the other hand the investigation of dissociative excitation and dissociative ionization excitation gives supplementary information to mass spectrometric studies, since it results in the quantum mechanical states of the

ions and atoms formed by the electron molecule collision.

This work is concerned with dissociative excitation processes of CO<sub>2</sub> by low-energy electrons (10 to 480 eV), which can be written as follows:



Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (USA)  
1969, p. 423 (high energies).

<sup>2</sup> W. SROKA, ibidem, p. 434 (low energies).

<sup>3</sup> A. DALGARNO, M. B. McELROY, and A. J. STUART, J. Atmosph. Sci. **26**, 753 [1969].

Reprints request to Dr. W. SROKA, Institut für Angewandte Physik, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstraße 11.

<sup>1</sup> J. F. M. AARTS, F. J. DE HEER, and L. VRIENS, 6th Intern. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions,