Energien besitzen, daß sie durch elastische Stöße Gitteratome auf Zwischengitterplätze verlagern; es entsteht ein Leerstellen - Zwischengitteratom-Paar, ein sogenannter Frenkeldefekt. Derselbe Elektronenstrahl, der die Defekte erzeugt, wird zur Abbildung der entstehenden Agglomerate benützt, so daß in-situ Experimente möglich sind. Durch geeignete Wahl der verfügbaren Parameter - es sind dies in erster Linie Probentemperatur, Elektronenenergie, Strahlstromdichte und Einstrahlrichtung - sowie durch geeignete Führung des Experimentes, lassen sich vielfältige Aussagen über die Eigenschaften von atomaren Fehlstellen, über Diffusionsmechanismen, über Wechselwirkung mit anderen Gitterbaufehlern wie z.B. Versetzungen und über Agglomerationsprozesse gewinnen (siehe die Übersichtsartikel von Wilkens und Urban 1974, Norris 1973 und Urban 1975).

3 EXPERIMENTELLE METHODEN UND ERGEBNISSE DER SWIRL UNTERSUCHUNG

3.1 Einführung

Zur Untersuchung von Swirl-Defekten wurden in der Vergangenheit außer der Elektronenmikroskopie mehrere Methoden verwendet. Die beiden wichtigsten sind:

1. Röntgentopographische Untersuchungen nach Dekoration der Defekte mit Cu oder Li. Ausführliche Untersuchungen dieser Art wurden von de Kock (1973), de Kock, Roksnoer und Boonen (1974a, 1974b) und in geringerem Umfang von Chikawa, Asaeda und Fujimoto (1970) durchgeführt.

2. Untersuchungen der Ätzstruktur nach einer Vorzugsätzung. Untersuchungen dieser Art wurden vor allem von Bernewitz und Mayer (1973), Grienauer, Kolbesen und Mayer (1974) und de Kock (1973) durchgeführt.

Die wichtigsten mit diesen Methoden gewonnenen Ergebnisse sind:

1. Es gibt zwei Arten von Swirl-Defekten, die im röntgentopo-

graphischen Bild und im Ätzbild sich deutlich in der Größe unterscheiden. In Anlehnung an de Kock (1973) und Föll und Kolbesen (1975) werden die Größeren A-Swirls, die Kleineren B-Swirls genannt. Die Bezeichnung "Swirl" ist als Sammelname für beide Defektarten aufzufassen.

2. Die räumliche Verteilung der Swirls ist inhomogen. Swirls sind längs der Kristallachse in Schichten angeordnet (mittlerer Abstand $\approx$ 200 µm); in einer Schicht sind die Defekte in spiraligen Streifen verteilt (vergl. Bild 3.1). Aus dieser charakteristischen Anordnung erklärt sich auch der Name "Swirl" (zu deutsch etwa "Wirbel", "Strudel").

Bild 3.1

"Swirl"-Muster von Ätzgruben auf einer Siliziumscheibe

3. Bei höheren Ziehgeschwindigkeiten v (und damit höheren Abkühlgeschwindigkeiten) des Kristalls verschwinden die Swirl-Defekte und zwar A-Swirls ab $v \geqslant 4$mm/min, B-Swirls ab $v \geqslant 4{,}5$mm/min.

4. A- und B-Swirls unterscheiden sich hinsichtlich ihres Dekorationsverhaltens; während A-Swirls sowohl mit Cu als auch mit Li dekoriert werden können, sprechen B-Swirls auf Cu an, nicht jedoch auf Li.

5. Swirl-Defekte zeigen ein spezifisches Ätzverhalten. Am Ort eines Swirls entwickelt sich zunächst ein Ätzhügel, dann bildet sich von der Spitze des Hügels ausgehend ein Ätzgrübchen, das im weiteren Verlauf der Ätzung wächst und den Defekt herausätzt.

Aus Untersuchungen mit Hilfe von Messungen des spezifischen Widerstandes schloß Vieweg-Gutberlet (1974), daß Sauerstoff in irgend einer Form in den Swirl-Defekten enthalten ist.

Trotz ausgedehnter Untersuchungen mit Hilfe dieser Methoden war es nicht möglich, Informationen über die mikroskopische Natur der Swirls zu gewinnen. Bis in die jüngste Zeit war die allgemeine Ansicht die, daß Swirls Agglomerate von Leerstellen und eventuell Sauerstoff seien (Plaskett 1965, Bernewitz und Mayer 1973, deKock 1973, Grienauer et al. 1974). Diese durch keine experimentellen Befunde gestützte Annahme wurde in Analogie zu den Metallen gemacht, von denen bekannt ist, daß im thermischen Gleichgewicht die Leerstelle dominiert.

Eine tiefere Einsicht in die Natur der Swirls war erst möglich, als elektronenmikroskopische Methoden herangezogen wurden. Eine erste Untersuchung wurde von Ravi und Varker (1973) angestellt; sie fanden in swirl-reichen Gebieten eines Kristalls SiO_2-Ausscheidungen. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht repräsentativ, da der untersuchte Kristall wahrscheinlich sehr hohe Konzentrationen an Sauerstoff hatte (siehe Föll und Kolbesen 1975).

Die einer systematischen Untersuchung im Wege stehenden Schwierigkeiten (siehe Kap.3.2.2) wurden erst durch die Kombination von HVEM mit einer speziellen Präparationsmethode überwunden (Bernewitz, Kolbesen, Mayer und Schuh 1974, Grienauer et al. 1974). Es zeigte sich, daß Swirls mehr oder weniger komplizierte Anhäufungen von Versetzungsringen sind. Im Gegensatz zur vorherrschenden Meinung ergab sich, daß diese Versetzungsringe vom Zwischengitteratomtyp sind (Föll, Kolbesen und Frank 1975, Petroff und de Kock 1975, Föll und Kolbesen 1975).

In der vorliegenden Arbeit wird die Entstehung und das Wachstum von Swirl-Defekten unter Berücksichtigung des Einflußes der Ziehgeschwindigkeit und der Rolle der Verunreinigungen diskutiert und ein Modell für Keimbildung und Wachstum der Swirls vorgeschlagen. Die Analyse des Typs der Versetzungsringe wird detailliert unter Verwendung einer eigens dazu entwickelten Kontrastanalysenmethode durchgeführt.

3.2 Experimentelle Einzelheiten

3.2.1 Spezifikation der Proben

Die versetzungsfreien Silizium-Einkristalle wurden in der Abteilung Silizium - Entwicklung, Siemens AG, mit Hilfe des Zonen-Zieh-Verfahrens ("floating-zone technique") in Argon Atmosphäre oder im Vacuum gezogen. Es handelte sich dabei um Kristalle mit den folgenden typischen Daten: ϕ=33mm, Länge $\approx$ 40cm, {111}-orientiert, Wachstumsgeschwindigkeit in der Regel 3mm/min, spezifischer Raumtemperaturwiderstand (n-oder p-Typ) 50 Ωcm. Der Gehalt an verschiedenen Verunreinigungsstoffen ist in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt wurde mit Hilfe der Infrarot Spektroskopie[1] bestimmt, andere Verunreinigungen wurden mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse nachgewiesen[2].

[1] Für die Durchführung der Infrarot-Messungen danke ich Herrn Dr. Kolbesen.

[2] Die Neutronenaktivierungsanalyse wurde freundlicherweise von Herrn Haas und Frau Furtner, Siemens AG RT21 (jetzt KWU) Erlangen, durchgeführt.

Tabelle I
Verunreinigungsgehalte der Kristalle (in Atomen / cm^3)

Kristall	gezogen in	Sauerstoff	Kohlenstoff	Au	Cu	andere Elemente
AZ 1	Argon	10^{15}	10^{16}	$5 \cdot 10^{8}$	$5 \cdot 10^{11}$	10^{13}
AZ 2	Argon	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{16}$	-	-	-
AZ 3[1)]	Argon	$6 \cdot 10^{15}$	$1{,}2 \cdot 10^{17}$	-	-	-
VZ 1	Vakuum	$5 \cdot 10^{13}$[2)]	$2 \cdot 10^{15}$	10^{8}	$3 \cdot 10^{11}$	10^{13}

1) Dieser Kristall wurde mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit gezogen.

2) Diese Nachweisgrenze für Sauerstoff wurde von H.Neubrand, AEG-Telefunken, Frankfurt FRG mit einer speziellen ESR-Methode erzielt (Neubrand 1973).

3.2.2 Anforderungen an die Proben für die Elektronenmikroskopie

Die Möglichkeit, Swirl-Defekte im Elktronenmikroskop zu untersuchen, wurde erst durch eine zu diesem Zweck entwickelte, sehr aufwendige Präparationsmethode geschaffen (Kolbesen, Mayer und Schuh 1975). Frühere Bemühungen, Swirls in konventionell präparierten Proben zu untersuchen, schlugen fehl (de Kock 1973, Kolbesen 1974, private Mitteilung), da die Swirl-Dichte so gering ist, daß in diesen Proben in der Regel kein Swirl-Defekt enthalten ist. Da diese Präparationsmethode die Voraussetzung für diese Arbeit schuf, wird sie im folgenden ausführlich dargestellt.[3)]

Damit in den Durchstrahlungsproben mit hinreichender Wahrscheinlichkeit Swirl-Defekte enthalten sind, müssen sie folgenden für eine systematische Untersuchung unabdingbaren Bedingungen genügen:

3) Für die Durchführung der Präparation danke ich dem Team der Siemens AG, Abt. BG E 1, insbesondere Frau Mylonas und Herrn Schuh.

Bedingung 1: Die Probe muß aus einer definierten Stelle des Einkristalls entnommen werden können.

Bedingung 2: Die Probe muß eine außerordentlich große durchstrahlbare Fläche haben ($> 4 \cdot 10^4 \mu m^2$).

Bedingung 3: Die Probendicke d muß über die ganze durchstrahlbare Fläche hinweg möglichst konstant sein und je nach Untersuchungszweck Werte zwischen d = 1,5 µm und d = 4 µm haben.

Diese Bedingungen erklären sich aus folgenden Eigenschaften der Swirl-Defekte:

zu Bedingung 1: Die inhomogene räumliche Verteilung der Swirls erfordert die Entnahme der kleinen Proben (ø = 1,8mm) für die Elektronenmikroskopie aus Bereichen des Kristalls, in denen überhaupt Swirls vorhanden sind, in der Regel also aus Swirl-Bändern.

zu Bedingung 2: Die Dichte von Swirl-Defekten liegt selbst in den Swirl-Bändern bei bestenfalls 5 Defekten/$10000 \mu m^2$, bezogen auf eine 2µm dicke Folie; sie ist meistens jedoch geringer. Da außerdem nicht jeder Defekt im Mikroskop gefunden wird, muß das Präparat die geforderte durchstrahlbare Fläche haben.

zu Bedingung 3: Aus den in Kap.3.1 aufgeführten röntgenographischen und ätztechnischen Untersuchungen konnte auf eine Defektgröße im µm-Bereich geschlossen werden, Es war daher zu erwarten, daß in zu dünnen Folien die Defekte teilweise weggeätzt sind, oder durch Vorzugsätzung sogar ganz beseitigt wurden - ein Effekt, der mehrfach beobachtet wurde (deKock 1973, Bernewitz et al. 1974). Im Laufe dieser Untersuchung hat sich als Minimaldicke der Wert von d = 1,5 µm ergeben. Die obere Grenze von d = 4 µm ist lediglich durch die maximale Beschleunigungsspannung des verwendeten Elektronenmikroskopes gegeben (hier 650kV).

Die Anforderungen an das Präparationsverfahren werden weiterhin dadurch verschärft, daß Bedingung 2 zusammen mit Bedingung 3 im Widerspruch steht zu Bedingung 1. Letztere allein ließe sich leicht dadurch erfüllen, daß aus einer mehreren 100 µm dicken Si - Scheibe von der gewünschten Stelle zunächst ein

Probenrohling entnommen wird, z.B. mit Hilfe einer Ultraschallsäge. Es gibt jedoch keine Methode, mit welcher dieser Rohling, der ja schon einen kleinen Durchmesser haben muß, in solcher Weise dünnpoliert werden könnte, daß die Bedingungen 2 und 3 erfüllt sind.

Aus dem bisher Aufgeführten ergeben sich zwei Konsequenzen:

1. Aus Bedingung 3 läßt sich die notwendige Beschleunigungsspannung des zu verwendenden Elektronenmikroskopes abschätzen. Nach Thomas und Lacaze (1971) gilt bis zu Spannungen von 1 MeV für Silizium

$$d_{max} = 10\ \mu m/MeV \cdot U,$$

wobei d_{max} = maximal durchstrahlbare Dicke in µm und U = Beschleunigungsspannung in MeV ist. Diese Formel gibt die bei großem Aufwand zu erreichenden Maximaldicken an, Bei vertretbarem experimentellem Aufwand reduziert sich d_{max} um 20 - 30 %. Für die in Bedingung 3 geforderten Dicken ist also ein Hochspannungselektronenmikroskop erforderlich ($U > 200$ keV); in der vorliegenden Arbeit wurde ein Hitachi HU 650 Gerät mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 650 kV benutzt.

2. Da die Probe in der Regel aus einem Swirl-Band entnommen wird, muß die Lage der Swirl-Bänder bekannt sein. Die Bestimmung dieser Lage muß dabei so erfolgen, daß die Defekte durch die Nachweismethode nicht beeinflußt werden.

Die aufgezählten Bedingungen, denen die Präparationsmethode Rechnung tragen sollte, müssen als Optimalforderungen angesehen werden. Eine nur teilweise Erfüllung wird eine Untersuchung nicht gänzlich verhindern, aber sehr erschweren und speziell systematische Untersuchungen praktisch unmöglich machen. Steht kein HVEM zur Verfügung - dies bedeutet Nichteinhaltung von Bedingung 3 - so ist ein Erfolg völlig ausgeschlossen falls auch Bedingung 1 und 2 nur teilweise erfüllt sind (siehe de Kock 1973) oder aber bei Erfüllung dieser Bedingungen sehr dürftig (siehe Bernewitz et al. 1974). In der zuletzt zitierten Arbeit wurden in etwa 100 untersuchten Proben ganze zwei Defekte gefunden (Kolbesen, private Mit-

teilung). Etwas bessere Ergebnisse erhielten Petroff und de Kock (1975), die bei Benutzung eines 200 kV-Mikroskopes die drei Bedingungen fast erfüllen konnten.

3.2.3 Präparationsmethode

Eine Präparationstechnik, die obige Bedingungen erfüllt, wurde von Kolbesen et al. (1974) im Hinblick auf die vorliegende Untersuchung entwickelt. Die Probenherstellung erfolgt in fünf Stufen, die im folgenden beschrieben sind.

1. Herstellung des Ausgangsmaterials
   Das Präparationsverfahren beginnt mit runden Silizium - Scheiben, deren Dicke einige 100 µm und deren Durchmesser einige cm betragen sollte. Die Oberflächen müssen gut poliert und planparallel sein, mit Dickenschwankungen < 2 µm Die Herstellung solcher Scheiben ist mit Hilfe von Diamantsägen und chemisch-mechanischer Polierverfahren leicht möglich.

2. Identifizierung von Swirl-Defekten
   Hierzu wird der von Bernewitz und Mayer (1973) entdeckte Effekt benützt, daß bei Anwendung einer (leicht modifizierten) "Sirtl-Ätzung" (Sirtl und Adler 1961) am Ort von Swirl - Defekten zunächst Ätzhügel und erst bei weiterer Ätzung Ätzgruben entstehen. Die Ätzhügel sind lichtmikroskopisch sichtbar und enthalten - im Gegensatz zu den Ätzgruben - den Defekt noch unverändert.

3. Großflächige Dünnätzung
   In diesem entscheidendem Schritt wird die ganze Scheibe (abgesehen von einem wenige mm breiten Rand) von der Rückseite her - also von der den Swirl-Hügeln entgegengesetzten Seite - gleichmäßig auf 2 - 5 µm Dicke abgedünnt. Dazu wird die in Fig. 3.1 schematisch skizzierte Apparatur verwendet. Sowohl die Siliziumscheibe als auch das Ätz-

mittel werden in Rotation versetzt. Entscheidend für ein Gelingen der Dünnung ist, daß beide Rotationsgeschwindigkeiten richtig gewählt sind. Der Dünnungsprozeß wird gestoppt, sobald die Scheibe im Durchlicht rot bis gelb transparent wird. Für Einzelheiten siehe Kolbesen et al. (1974).

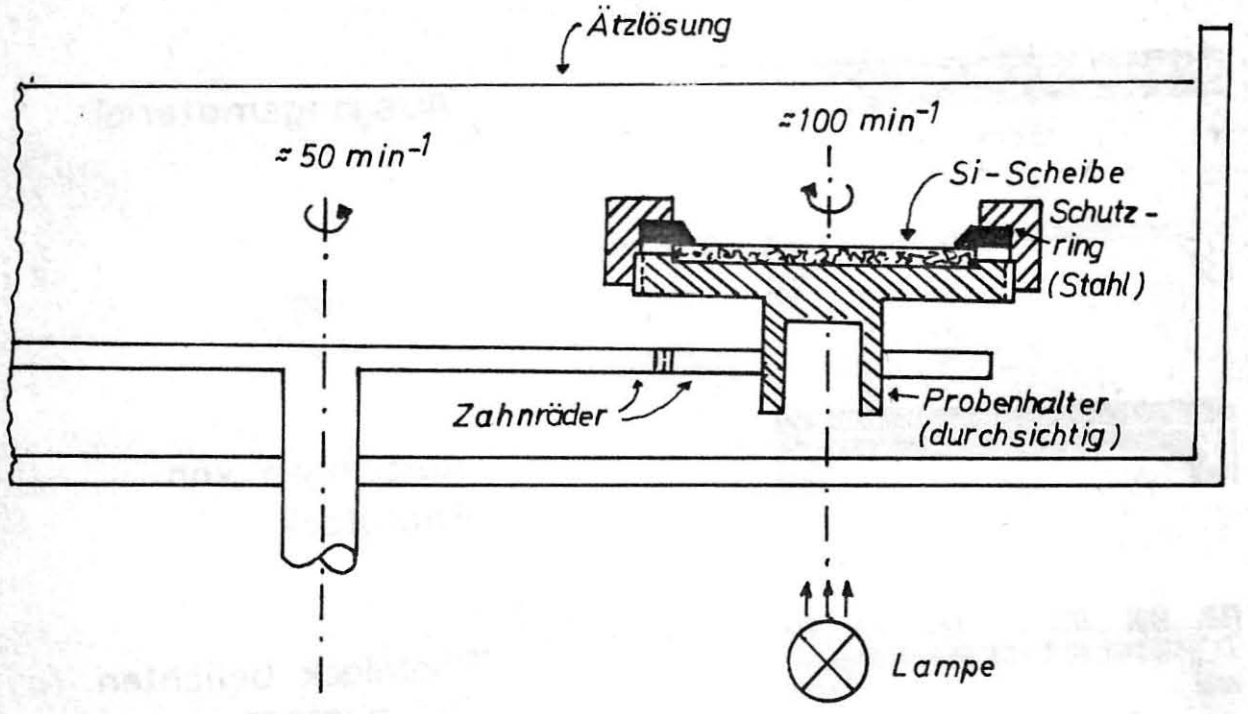


Fig.3.1 Apparatur zur großflächigen Dünnung von Silizium

4. Probenselektion

Kleine Proben für die Elektronenmikroskopie werden mit photochemischen Verfahren aus der großen Scheibe herausgetrennt. Zu diesem Zwecke wird die dünngeätzte Scheibe von beiden Seiten mit Photolack bedeckt. Mit Hilfe einer geeignet plazierten Maske werden nur die ausgewählten Bereiche belichtet, so daß nach erfolgter Entwicklungshärtung und Ablösen der unbelichteten Lackschichten nur die gewünschten Bereiche von einer stabilen Lackschicht bedeckt sind. Eine anschließende Trennätzung und Ablösung

der Lackschicht hinterläßt Scheibchen mit der Dicke der Ausgangsscheibe und mit durch die Belichtungsmaske vorgegebener Größe und Geometrie (i.a. runde Scheibchen mit ø = 1,8 mm). Die Photolackschicht auf der Rückseite der Scheibe verleiht ihr die notwendige mechanische Stabilität.

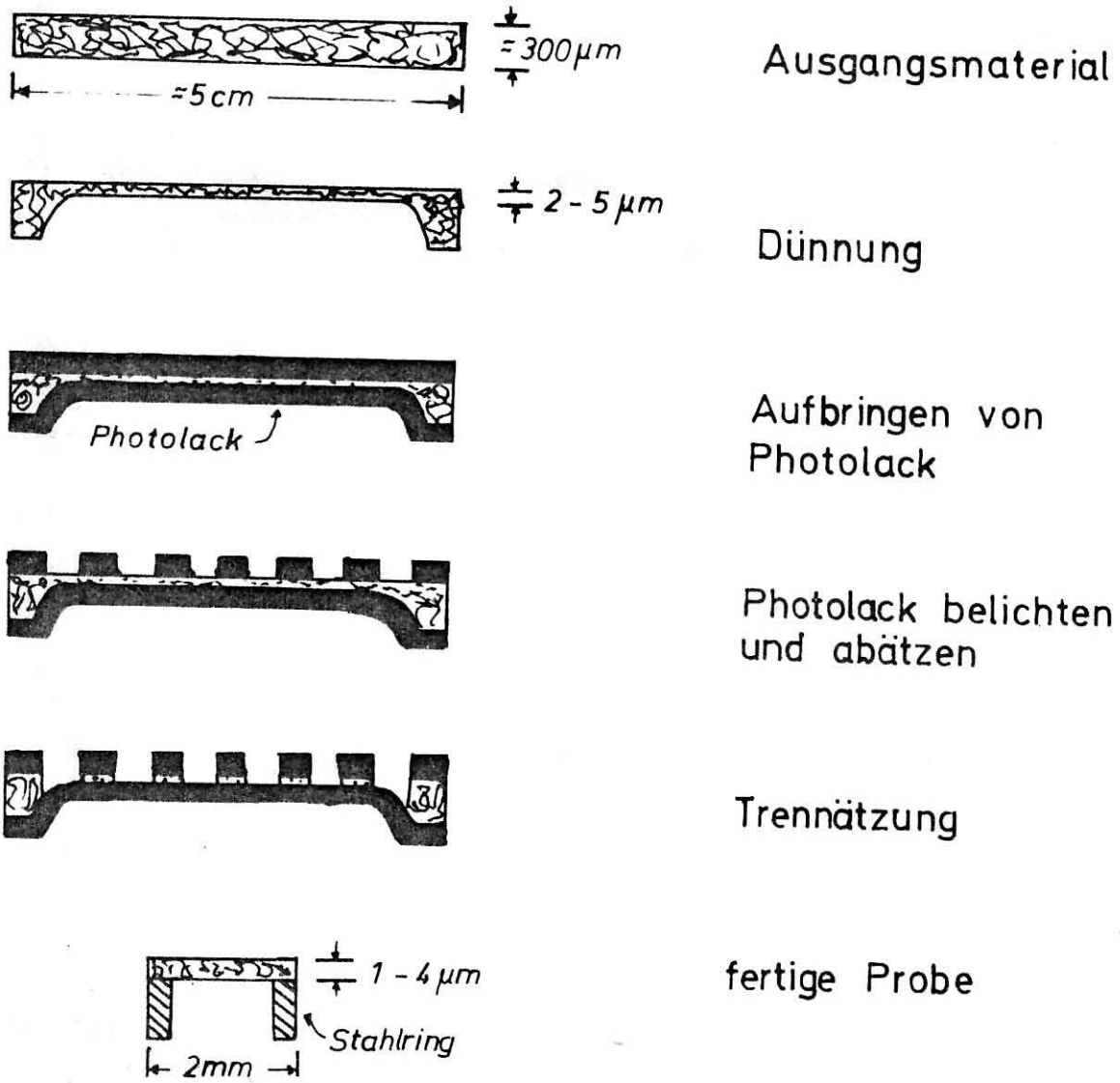


Fig. 3.2 Stadien der Präparation

5. Montage und Enddünnung
   Die dünnen Scheibchen sind nach Ablösen des Photolackes mechanisch extrem empfindlich und außerordentlich schwer zu handhaben. Sie werden deshalb auf kleine Stahlringe mit passenden Durchmessern geklebt. Sollte das Präparat noch zu dick sein, läßt es sich durch kurzes Eintauchen in die Ätzlösung noch weiter abdünnen.

Die einzelnen Stadien des Präparationsverfahrens sind in Fig. 3.2 dargestellt. Mit dieser Methode wurden sämtliche Swirl-Präparate und die Mehrzahl der Präparate zur Untersuchung der Strahlenschädigung hergestellt.

3.2.4 Elektronenmikroskopie

Ein wesentlicher Punkt ist das Auffinden der Defekte. Dies wird durch die zugehörigen Swirl-Hügel erleichtert. Die Hügel sind im Mikroskop als verwaschene dunkle Flecken erkennbar, jedoch sehr oft von sehr ähnlichen und weitaus häufigeren Kontaminationsflecken nur sehr schwer zu unterscheiden. Besonders in dicken Proben, bei denen der Kontrast der Hügel schwach ist und außerdem die geringe Helligkeit des Bildschirmbildes die Identifizierung erschwert, wurden Defekte manchmal erst nach längerer Suche entdeckt.

Bei Spannungen von 650 kV sind ab Probendicken von $d > 1$ µm die Intensitäten der Beugungsreflexe so gering, daß keine "weak-beam" Abbildung mehr möglich ist. Bei Proben mit $d > 4$ µm sind selbst Primärstrahl und abgebeugter Strahl so verwaschen, daß kein definierter Anregungsfehler mehr eingestellt werden kann - hier liegt die Grenze der mit vertretbarem Aufwand durchstrahlbaren Dicke. Dies wird illustriert durch Bild 3.2, das einen dynamischen Zweistrahlfall und eine symmetrische Anregung ($+\underline{g}$ und $-\underline{g}$ gleichstark angeregt) zeigt. Beide Bilder zeigen praktisch keinen Unterschied; auf das Vorliegen der angegebenen Beugungsfälle wurde durch Beobachtung des Kontrastes von Versetzungen geschlossen.

5. Montage und Enddünnung
   Die dünnen Scheibchen sind nach Ablösen des Photolackes mechanisch extrem empfindlich und außerordentlich schwer zu handhaben. Sie werden deshalb auf kleine Stahlringe mit passenden Durchmessern geklebt. Sollte das Präparat noch zu dick sein, läßt es sich durch kurzes Eintauchen in die Ätzlösung noch weiter abdünnen.

Die einzelnen Stadien des Präparationsverfahrens sind in Fig. 3.2 dargestellt. Mit dieser Methode wurden sämtliche Swirl-Präparate und die Mehrzahl der Präparate zur Untersuchung der Strahlenschädigung hergestellt.

3.2.4 Elektronenmikroskopie

Ein wesentlicher Punkt ist das Auffinden der Defekte. Dies wird durch die zugehörigen Swirl-Hügel erleichtert. Die Hügel sind im Mikroskop als verwaschene dunkle Flecken erkennbar, jedoch sehr oft von sehr ähnlichen und weitaus häufigeren Kontaminationsflecken nur sehr schwer zu unterscheiden. Besonders in dicken Proben, bei denen der Kontrast der Hügel schwach ist und außerdem die geringe Helligkeit des Bildschirmbildes die Identifizierung erschwert, wurden Defekte manchmal erst nach längerer Suche entdeckt.

Bei Spannungen von 650 kV sind ab Probendicken von $d > 1$ µm die Intensitäten der Beugungsreflexe so gering, daß keine "weak-beam" Abbildung mehr möglich ist. Bei Proben mit $d > 4$ µm sind selbst Primärstrahl und abgebeugter Strahl so verwaschen, daß kein definierter Anregungsfehler mehr eingestellt werden kann - hier liegt die Grenze der mit vertretbarem Aufwand durchstrahlbaren Dicke. Dies wird illustriert durch Bild 3.2, das einen dynamischen Zweistrahlfall und eine symmetrische Anregung ($+\underline{g}$ und $-\underline{g}$ gleichstark angeregt) zeigt. Beide Bilder zeigen praktisch keinen Unterschied; auf das Vorliegen der angegebenen Beugungsfälle wurde durch Beobachtung des Kontrastes von Versetzungen geschlossen.

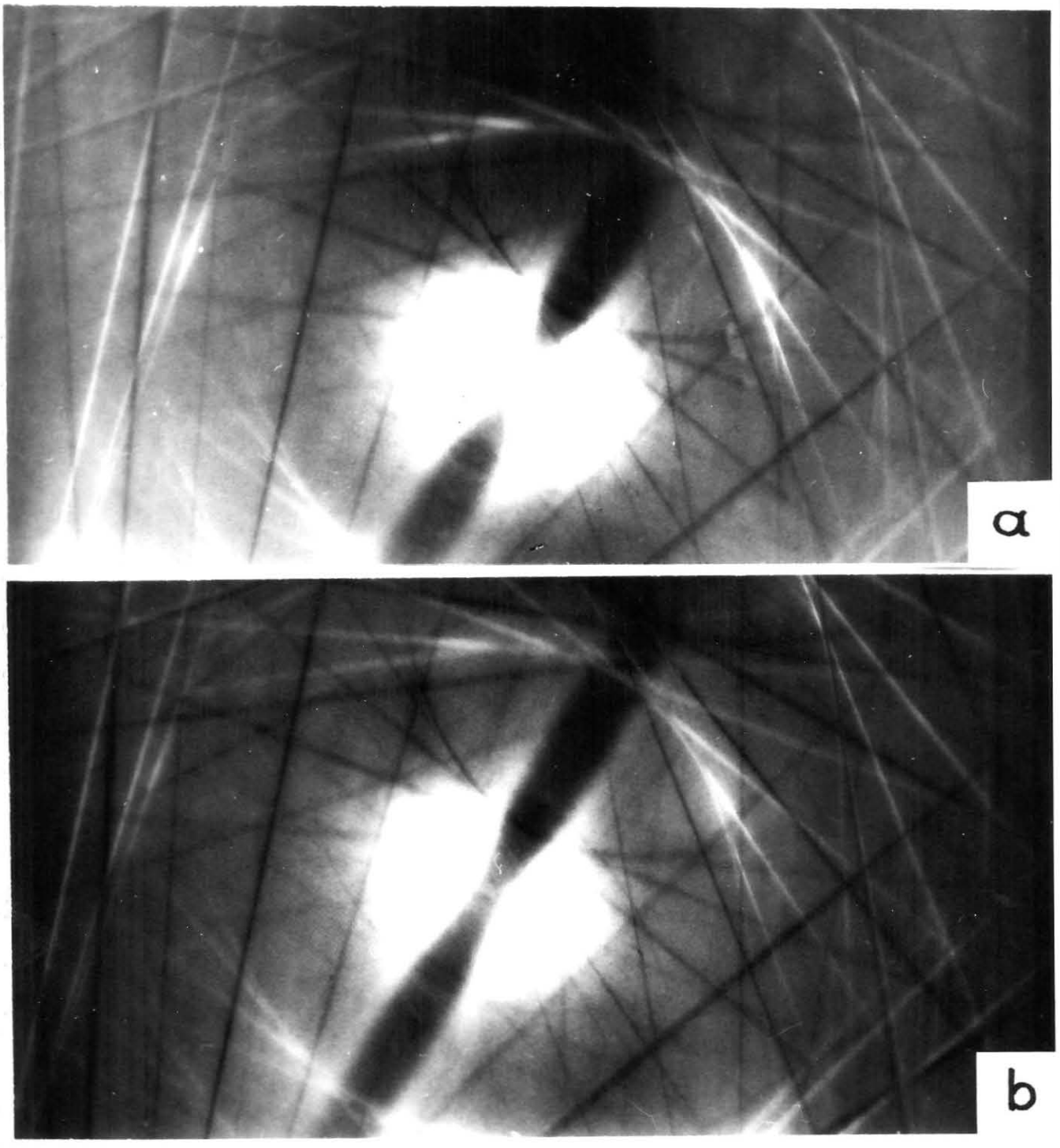


Bild 3.2

Beugungsbild eier ca. 4µm dicken Siliziumfolie
a: dynamischer Zweistrahlfall
b: symmetrischer Dreistrahlfall

Die Auflösung in derart dicken Proben ist, bedingt durch inelastische Streuung und Instabilitäten des Mikroskopes während der erforderlichen langen Belichtungszeiten, wesentlich schlechter als in dünnen Präparaten und liegt in der Größenordnung 50 Å.

Um die Belichtungszeiten in erträglichen Grenzen zu halten, wurden die normalerweise verwendeten Filme (Agfa, Scientia 23 D 56 AH) meistens in "Dokumol" (Tetenal) entwickelt (Empfindlichkeitssteigerung gegenüber Normalentwicklung in Microphen um einen Faktor 2 - 2,5). In extremen Fällen wurden hochempfindliche Röntgenfilme (Agfa, Curix RP1) benutzt (Empfindlichkeitssteigerung um einen Faktor 10). In hochempfindlichen Filmen nimmt allerdings das Auflösungsvermögen ab, bedingt durch die schlechtere Statistik des Elektronenrauschens (Farnell und Flint 1972).

3.3 Experimentelle Ergebnisse

3.3.1 Einteilung der gefundenen Defektarten

In einer Probe die aus einem Swirl-Band entnommen wurde, konnten zwischen 20 und 50 Swirl-Hügel gefunden werden. Meistens wurden unter den Hügeln Versetzungsringe oder mehrere, miteinander verknüpfte Versetzungsringe (im folgenden "Swirl-Ringe" genannt) gefunden (Bild 3.3 - 3.7). Die überwiegende Mehrzahl der Swirl-Ringe läßt sich in eine der folgenden Kategorien einordnen:

1. Einzelne Versetzungsringe
   Einige typisch Beispiele zeigt Bild 3.3. Einzelne Versetzungsringe wurden fast ausschließlich in den Kristallen AZ 2 und AZ 3 gefunden. Ihr mittlerer Durchmesser ist $\approx 0{,}5$ µm; oft sind die Ringe lang und schmal.
2. Mehrfach-Versetzungsringe
   Bild 3.4 zeigt einige Beispiele. Mehrfach-Versetzungsringe sind definiert als eine Anordnung von einigen Einzelversetzungsringen, die miteinander reagiert haben können, bei denen aber jeder individuelle Ring sich eindeutig erkennen läßt. Sie wurden in geringer Anzahl vor allem in den Kristallen AZ 1 und AZ 3 gefunden. Die Burgersvektoren der individuellen Ringe sind in der Regel verschieden;

dies zeigt an, daß die einzelnen Versetzungsringe unabhängig voneinander entstanden sind.

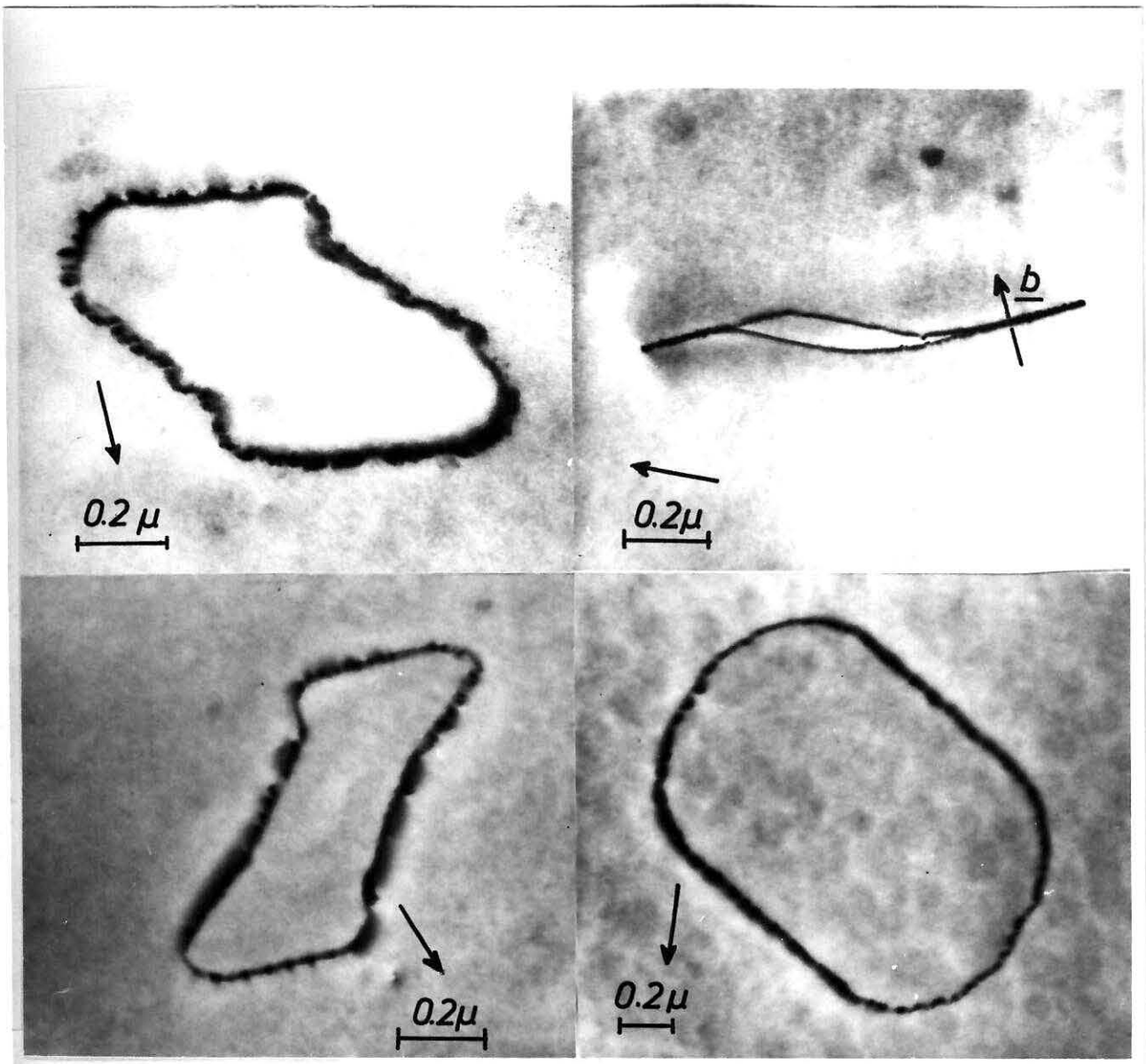


Bild 3.3

Einige Beispiele von einzelnen Versetzungsringen
In diesem und in allen folgenden Bildern ist der Beugungs=vektor vom Typ {220} und die Foliennormale nahe {111}, falls nicht anders vermerkt.

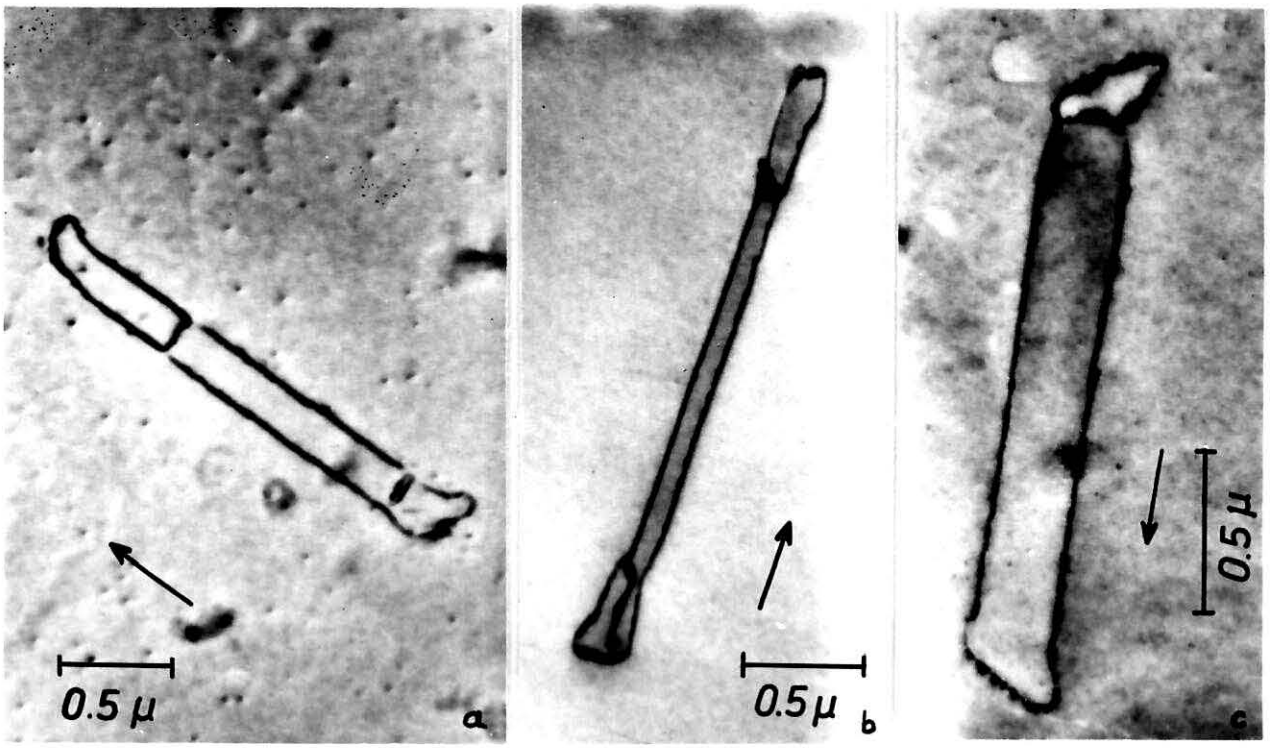


Bild 3.4

Einige Beispiele von Mehrfach-Versetzungsringen
In (c) ist die Foliennormale nahe {110}.

3. Komplizierte Anordnungen

Einige Beispiele zeigt Bild 3.5. Diese Spezies kommt in allen untersuchten Kristallen vor, dominiert in Kristall AZ 1 und ist die einzige Defektkategorie, die in VZ 1 zu finden war. Komplizierte Anordnungen bestehen aus vielen ineinander verknäuelten Ringen, individuelle Versetzungsringe sind in der Regel nicht mehr erkennbar.

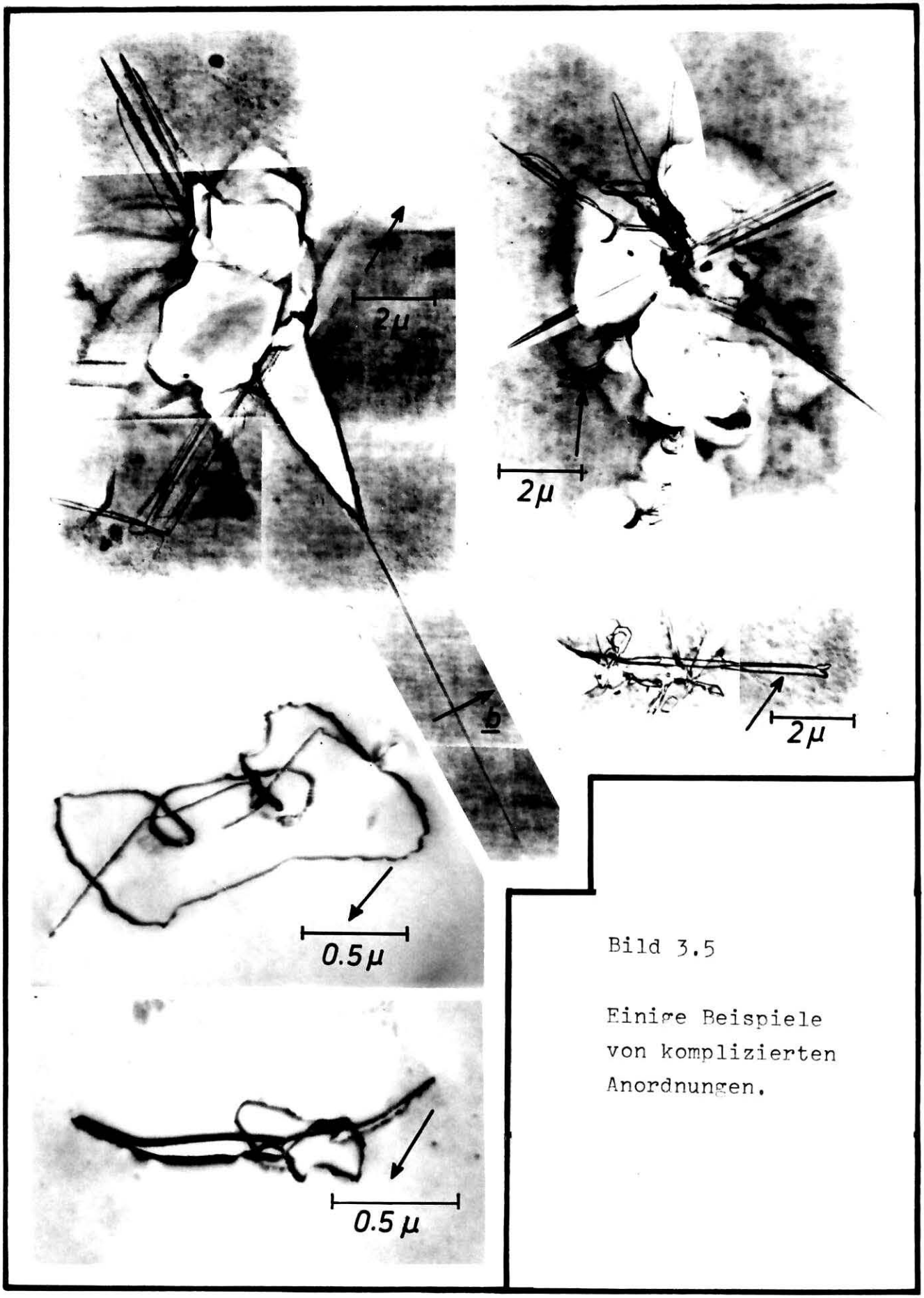


Bild 3.5

Einige Beispiele von komplizierten Anordnungen.

4. Versetzungsringe mit Stapelfehler

Mit Ausnahme eines Exemplars wurde diese Sorte nur in Kristall AZ 3 gefunden. Typisch sind einzelne Ringe mit sechseckiger Form und einzelne Ringe mit Stapelfehler, die im Verbund mit Ringen mit vollständigem Burgersvektor Defekte der Kategorie 2. und 3. bilden (Bild 3.6).

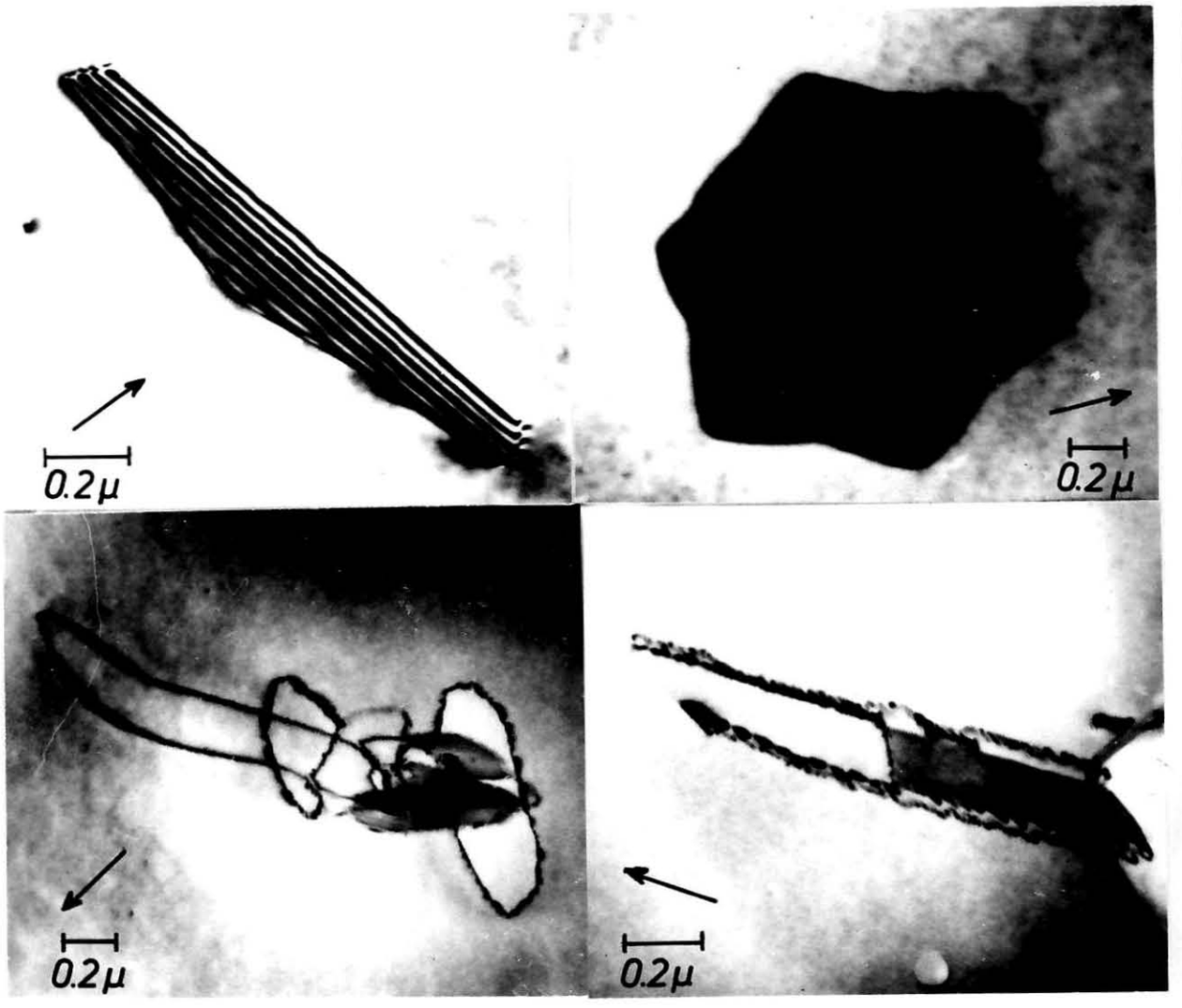


Bild 3.6

Einige Beispiele von Versetzungsringen mit Stapelfehlern

Gelegentlich wurden Swirl-Ringe gefunden, die nicht in eine dieser Kategorien passen. Meistens handelte sich es um Defekte, die sehr langgezogen sind und oft mit Ausscheidungen dekoriert sind.

3.3.2 Charakteristische Eigenschaften von Swirl-Ringen

Nahezu alle der gefundenen Swirl-Ringe zeigten eine oder mehrere der folgenden charakteristischen Eigenschaften:

1. Die Burgersvektoren der Versetzungsringe waren vom Typ $a/2\langle 110\rangle$, oder vom Typ $a/3\langle 111\rangle$ falls der Ring einen Stapelfehler einschloß.
2. Swirl-Ringe aller Kategorien waren sehr häufig entlang einer $\langle 110\rangle$-Richtung ausgezogen.
3. Gelegentlich auftretende sehr lange und enge Versetzungsdipole (vergl. Bild 3.5) waren immer von reinem Stufenversetzungscharakter und lagen parallel einer $\langle 110\rangle$-Richtung.
4. Die Enden von ausgezogenen Ringen lagen, verglichen mit dem Hauptteil des Ringes, oft auf solchen Ebenen, daß sie reinen Stufenversetzungscharakter haben. Dies wurde durch Stereo-Aufnahmen und Großwinkelkippexperimente ermittelt. In Bild 3.3 läßt es sich an einem senkrecht in der Folie stehenden Ring besonders gut erkennen.
5. Swirl-Ringe zeigen generell ein Kontrastverhalten, das auf eine Dekoration der Versetzungslinie schließen läßt. (Das Wort "Dekoration" bezieht sich dabei nicht unbedingt auf Ausscheidungen). Bei Swirl-Ringen in Kristall VZ 1 konnte diese Dekoration gelegentlich elektronenmikroskopisch aufgelöst werden und entpuppte sich als eine Reihe kleiner Versetzungsringe, die entlang der Versetzungslinie aufgereiht sind. Meistens zeigte sich diese Dekoration jedoch nur am Vorliegen eines ungewöhnlich breiten und ausgefransten Kontrastes (vergl. Bild 3.3), oder an einem Saum kleiner schwarzer Punkte längs der Versetzungslinie. Ein Beispiel von kleinen Versetzungsringen, schwarzen Punkten längs der Versetzung und ausgefranstem Versetzungskontrast zeigt Bild 3.7.

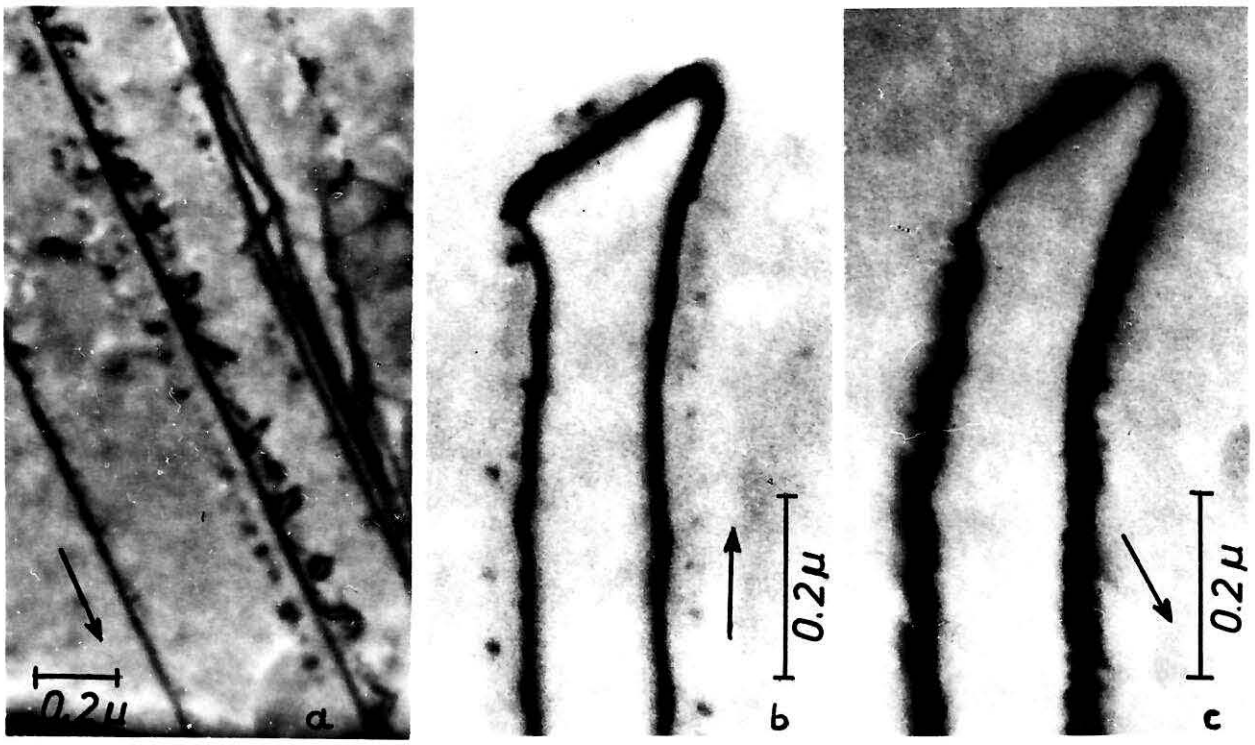


Bild 3.7

Beispiele von dekorierten Swirl-Ringen
(a) kleine Ringe wie sie in Kristall VZ 1 gefunden wurden.
(b) und (c) zeigen schwarze Punkte bzw. ausgefransten Versetzungskontrast in Abhängigkeit von den Beugungsbedingungen. In (c) ist der Beugungsvektor vom {111} Typ.

3.3.3 Einfluß der Ziehgeschwindigkeit auf die Swirl-Ringe

Um den Einfluß der Ziehgeschwindigkeit und damit der Abkühlgeschwindigkeit auf die Swirl-Ringe zu untersuchen, wurde ein Kristall gezogen, bei dem die Ziehgeschwindigkeit v von v = 2 mm/min in Stufen von Δv = 0,5 mm/min auf v = 5 mm/min erhöht wurde. Die Verteilung der Swirl-Defekte wurde ätztechnisch ermittelt. Im Lichtmikroskop lassen sich A- und B-Swirls leicht durch ihre verschiedene Größe unterscheiden (Bild 3.8). A-Swirls zeigen relativ große Ätzhügel, während B-Swirls nur in Form kleiner Ätzgrübchen zu erkennen sind

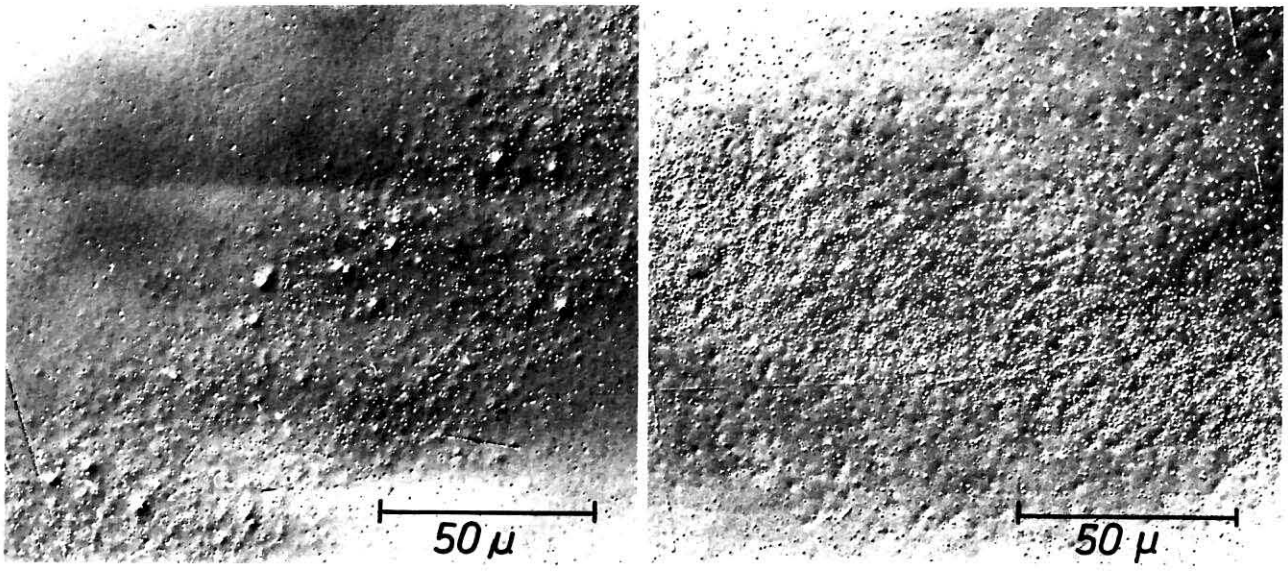


Bild 3.8

Ätzmuster von Swirl-Defekten
(a) zeigt ein Swirl-Band das A - und B-Swirls enthält. A-Swirls erscheinen als große Ätzhügel, B-Swirls als flache Ätzgruben. (b) zeigt ein Swirl-Band nahe der Kristalloberfläche, nur mehr B-Swirls sind vorhanden.

Mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit vergrößert sich der Abstand zwischen den A-Swirls und dem Rand der Scheibe von ≈ 1 mm (v = 2 mm/min) auf ≈ 6 mm (v = 3,5 mm/min). Ab Ziehgeschwindigkeiten von v = 4 mm/min verschwinden die A-Swirls völlig, während B-Swirls bis zu Ziehgeschwindigkeiten von 4,5 mm/min noch vorhanden sind.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung ergab keine signifikanten Unterschiede der Swirl-Ringe in den Proben mit verschiedener Ziehgeschwindigkeit. Die mittlere Größe nimmt mit abnehmendem v von ≈ 0,5 µm bei v = 3,5 mm/min auf ≈ 1 µm bei v = 2 mm/min zu. Einzelne Versetzungsringe dominieren, jedoch wurden auch Swirl-Ringe der Kategorie 2 und 3 und speziell Ringe mit Stapelfehlern gefunden.

Aus den dichten B-Swirl Bändern der Proben mit höheren Ziehgeschwindigkeiten wurden einige Präparate entnommen, um Untersuchungen an B-Swirls anzustellen. Trotz intensiver Suche wurden jedoch keine Defekte gefunden. Die Ätzgrübchen der schon ausgeätzten B-Swirls waren leicht zu finden, es war also sichergestellt, daß B-Swirls vorhanden waren.

3.4 Analyse des Typs der Versetzungsringe

3.4.1 Kurze Beschreibung der Analysenmethode

Die Methode beruht auf dem Verfahren des "inside - outside" Kontrastwechsels bei geeigneter Änderung der Abbildungsbedingungen. Hier wird eine speziell im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Variante der Methode verwendet, die den Vorzug äußerster Einfachheit hat (Föll und Wilkens 1975), siehe Anhang. Die Analyse besteht aus den folgenden Schritten:

1. Bestimme den Normalenvektor $\underline{n}$ der Ringebene
2. Bestimme die Achse des Burgersvektors $\underline{b}$ durch konventionelle Kontrastexperimente (d.h. unter Verwendung der sog. $\underline{g}\cdot\underline{b} = 0$-Regel)
3. Bestimme die Richtung von $\underline{b}$ durch Verwendung der sog. $\underline{g}\cdot\underline{b}\cdot s$ - Regel (s = Anregungsfehler).

   $\underline{g}\cdot\underline{b}\cdot s > 0$ "inside" Kontrast
   $\underline{g}\cdot\underline{b}\cdot s < 0$ "outside" Kontrast.
4. Bestimme aus 1. - 3. das Vorzeichen des Produktes $\underline{n}\cdot\underline{b}$, der Ringtyp folgt dann aus der Beziehung

   $\underline{n}\cdot\underline{b} > 0$ Leerstellentyp
   $\underline{n}\cdot\underline{b} < 0$ Zwischengitteratomtyp

3.4.2 Analyse von einzelnen Versetzungsringen

Es wurden sowohl einzelne Versetzungsringe als auch Ringe in Mehrfach-Versetzungsringen analysiert. Die Ringebenennormale wurde durch Stereoaufnahmen und/oder durch

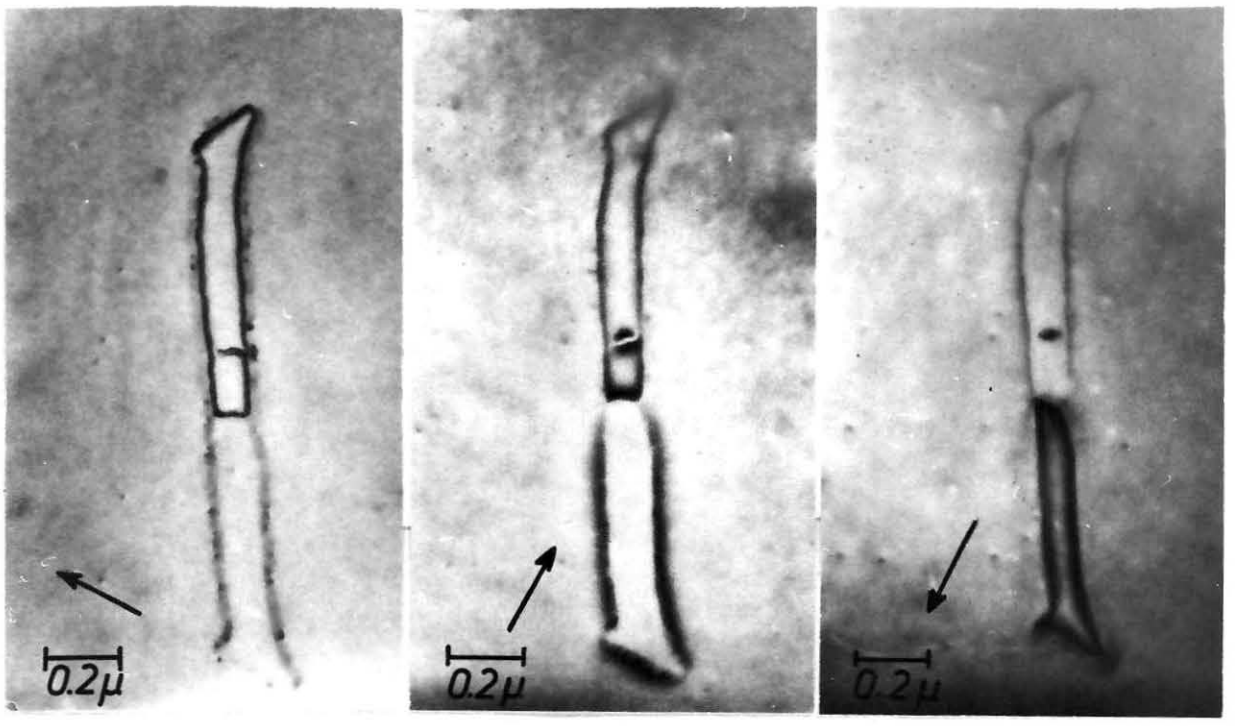
Großwinkel-Kippexperimente ermittelt - vorausgesetzt, dem Ring konnte eine Ringebene hinreichend eindeutig zugeordnet werden (manche Ringe waren so stark "gefaltet" und "verdrillt", daß dies nicht möglich war). Eine Analyse wurde nur durchgeführt, wenn die verbleibende Unsicherheit in der Bestimmung von $\underline{n}$ keinen Einfluß auf das Ergebnis haben konnte.

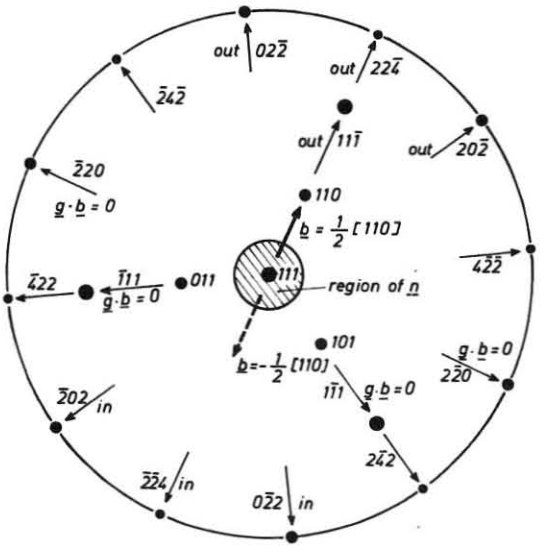
Die Achse des Burgersvektors konnte durch konventionelle Kontrastexperimente bestimmt werden, lediglich der wegen der Dekoration immer vorhandene Restkontrast mußte berücksichtigt werden (dies bedeutet, daß auch bei $\underline{g}\cdot\underline{b} = 0$ der Kontrast nicht vollständig verschwand).

Zur Bestimmung der Richtung des Burgersvektors wurde ein Aufnahmepaar mit verschiedenem Vorzeichen des Beugungsvektors $\underline{g}$ angefertigt, ein sog. $+\underline{g}/-\underline{g}$ paar. Aus der Kontrastart (inside oder outside) einer Aufnahme mit bekanntem Vorzeichen von $\underline{g}$ und s kann dann mit Hilfe der $\underline{g}\cdot\underline{b}\cdot s$ - Regel die Richtung von $\underline{b}$ ermittelt werden. Der Wechsel des Kontrastes von inside nach outside ist am ausgeprägtesten für hochindizierte Beugungsvektoren (z.B. $\underline{g} = \{422\}$). Zur Auswertung der durch die Kontrastexperimente gewonnenen Daten empfiehlt sich die Benützung eines festen Schemas unter Verwendung einer Polfigur. Bild 3.9 zeigt ein Beispiel eines analysierten Ringes. In jedem Fall ergab sich das Vorzeichen von $\underline{n}\cdot\underline{b}$ zu kleiner 0; die Versetzungsringe sind also vom Zwischengitteratomtyp. Dieses Ergebnis wurde ohne Ausnahme bei etwa zwanzig analysierten Ringen gewonnen.

3.4.3 Analyse der kleinen Versetzungsringe

Die im vorhergehenden Kapitel angewandte Verfahrensvorschrift muß hier modifiziert werden, da es nicht möglich war die Achse der Burgersvektoren der kleinen Versetzungsringe zu bestimmen. Der Grund ist, daß zur Abbildung nur diejenigen Beugungsvektoren verwendet werden können, bei denen die durch die kleinen Ringe dekorierte Versetzung Kontrastauslöschung zeigt. Bei allen anderen Beugungsvektoren überdeckt ihr Kontrast den der kleinen Versetzungsringe. Eine Analyse kann trotzdem durchgeführt werden, indem man für alle Kombinationen von $\underline{n}$ und $\underline{b}$ bei bekanntem $\underline{n}$ und mehreren Möglichkeiten





(Aus Föll und Kolbesen (1975))

Bild 3.9

Beispiel einer Analyse. (a) Bestimmung des Burgers=vektors des unteren Ringes ($\underline{g}\cdot\underline{b} = 0$). (b) und (c) In=side ($\underline{g}\cdot\underline{b} > 0$) bzw. Outside Kontrast mit einem {422} Beugungsvektor. (d) (111) Polfigur zur Illustration der Ringkonfiguration. Nur $\underline{b} = -a/2[110]$ erfüllt die $\underline{g}\cdot\underline{b}\cdot s$ - Regel, d.h. $\underline{n}\cdot\underline{b} < 0$, der Ring ist vom Zwischen gitteratomtyp.

für $\underline{b}$ eine Analyse durchführt. Ergibt sich mit allen möglichen Burgersvektoren derselbe Ringtyp, so ist die Analyse eindeutig.

Die Achsen der Ebenennormalen der kleinen Ringe wurden durch Ausmessen des Verhältnisses zwischen großer und kleiner Hauptachse des elliptischen Ringbildes, zusammen mit einem Großwinkelkippexperiment, abgeschätzt (Kelly und Blake 1974). Sie lag in jedem Fall nahe eines $\{111\}$- Pols. Dieses Ergebnis war erwartet, da Versetzungsringe in dieser Größe gewöhnlich auf einer der dichtest gepackten Ebenen - also einer der $\{111\}$ Ebenen - entstehen und ihren Normalenvektor durch Reorientierungsprozesse auch nach Elimination des Stapelfehlers nicht allzusehr ändern.

Ist die der Ringebenen nächstgelegene $\{111\}$ Ebene gefunden, müssen für jeden Versetzungsring vier verschiedene Burgersvektoren zugelassen werden. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden. Wir betrachten einen auf der $(11\bar{1})$-Ebene entstandenen Ring (siehe Bild 3.10). Unmittelbar nach der Entstehung hat der Ring den Burgersvektor $a/3[11\bar{1}]$, umschließt also einen Stapelfehler. Während des Wachstums kann der Ring diesen Burgersvektor beibehalten oder durch einen Scherprozeß den Stapelfehler beseitigen und einen der nächstgelegenen Burgersvektoren vom Typ $a/2[110]$ annehmen. Wir haben also die folgenden vier Möglichkeiten für die Achsen der Burgersvektoren des Ringes:

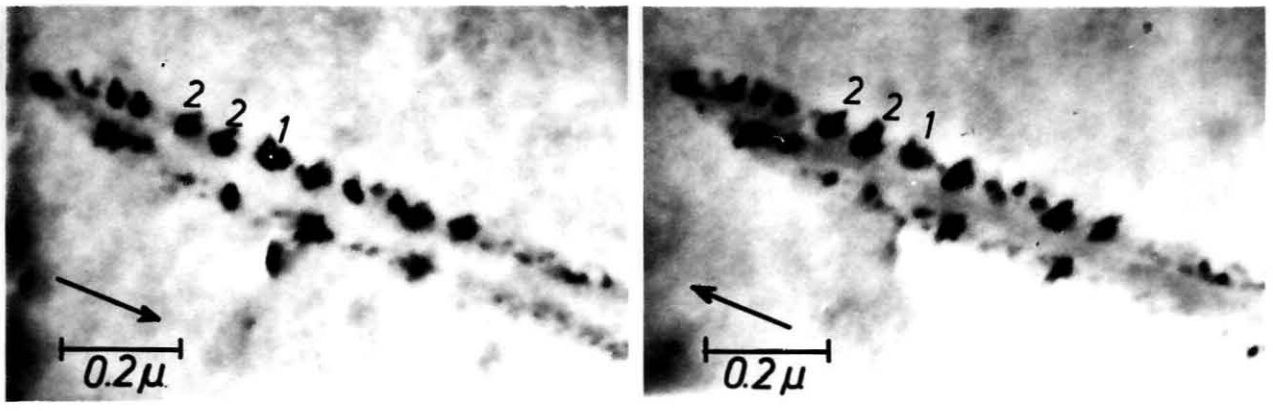
$$\underline{b}_{imperf.} = \pm\, a/3[11\bar{1}]$$

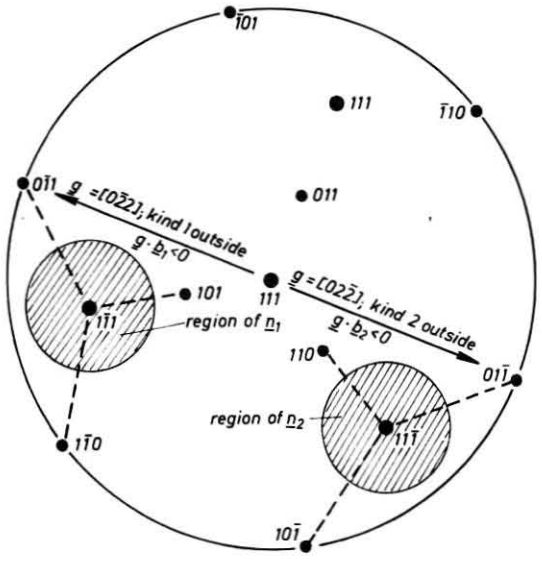
$$\underline{b}_{perf.} = \pm\, a/2 \begin{cases} [110] \\ [10\bar{1}] \\ [01\bar{1}] \end{cases}.^{1)}$$

Bild 3.10 zeigt ein $+\underline{g}/-\underline{g}$ Aufnahmepaar der kleinen Ringe. Die Normalenvektoren und die möglichen Burgersvektoren sind in das Polfigurschema eingetragen. Man erkennt, daß unter Berücksichtigung des beobachteten inside - outside Kontrastes für

[1] Durch das $\pm$ Zeichen wird angedeutet, daß über die Richtungen der Burgersvektoren noch nicht verfügt ist.

alle Burgersvektoren immer $\underline{n}\cdot\underline{b}<0$ gilt, die Versetzungsringe sind also vom Zwischengitteratomtyp.





(Aus Föll und Kolbesen (1975))

Bild 3.10

Beispiele von analysierten kleinen Ringen
Ringe auf zwei verschiedenen Ebenen sind sichtbar, bezeichnet mit "1" ("kind 1") und "2" ("kind 2"). (a) und (b) Inside - Outside-Kontrast= experiment. (c) (111) Polfigur mit den möglichen Ringkonfigurationen. Alle möglichen Kombinationen von $\underline{n}$ und $\underline{b}$ sind mit gestrichelten Linien markiert. Die $\underline{g}\cdot\underline{b}\cdot s$ - Bedingungen sind für alle möglichen Kombinationen nur für Versetzungsringe vom Zwischen= gitteratomtyp erfüllt.

3.4.4 Analyse von Versetzungsringen mit Stapelfehler

Falls der Stapelfehler nicht an der Oberfläche endet, wird dieselbe Methode angewandt wie bei Versetzungsringen mit vollständigem Burgersvektor. Da bei einem Stapelfehler die Ebenen immer vom Typ {111} sind, und der Burgersvektor senkrecht auf der Ebenensteht, ist die Analyse besonders einfach.

Falls der Stapelfehler an der Probenoberfläche endet, kann der Typ aus einer einzigen Dunkelfeldaufnahme bestimmt werden. Nach Gevers, Art und Amelinckx (1963) gilt folgende Regel: Der in der Mitte des Stapelfehlers befestigt gedachte Beugungsvektor zeigt immer zum hellen Streifen, falls der Stapelfehler vom Zwischengitteratomtyp ist, und zum dunklen Streifen im umgekehrten Falle. Bild 3.6 zeigt ein Beispiel (der Ring oben links; abgebildet mit dynamischen Zweistrahlbedingungen im Dunkelfeld), der Stapelfehler ist vom Zwischengitteratomtyp. Diese, von der inside - outside Kontrastanalyse vollständig unabhängige Typbestimmung bestätigt das bisherige Ergebnis.

4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE AUS DEN SWIRL UNTERSUCHUNGEN

4.1 Folgerungen aus der Natur der Swirl-Ringe

Alle analysierten Ringe waren vom Zwischengitteratomtyp; d.h. der Ring besteht aus einer eingeschobenen Netzebene von Zwischengitteratomen. Außer Siliziumatomen (d.h. Eigen-Zwischengitteratomen) können dies im Prinzip auch Verunreinigungsatome (z.B. C,O,P,...) sein - man spräche in diesem Fall also besser von einer Ausscheidung. Solche Ausscheidungen würden einen Kontrast liefern, der sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: 1. dem Kontrast der "Versetzung" durch die die Ausscheidung begrenzt wird,und 2. einem Flächenkontrast aufgrund der bei einer Ausscheidung zu erwartenden Verzerrungen des Gitters senkrecht zur Ringebene. Der erste Beitrag wird sich nur wenig vom Kontrast einer echten Versetzung unterscheiden, während der zweite Beitrag einen Kontrast ähnlich einem Stapelfehler liefern würde