

Untersuchungen zur Diffusion von Eigenpunktdefekten in Silizium und Galliumarsenid

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn René F. Scholz

geb. am: 05.05.1969 in: Ueckermünde

Gutachter:

1. Prof. Dr. U. Gösele
2. Priv.-Doz. Dr. habil. R. Krause-Rehberg
3. Prof. Dr. H. Mehrer

Halle (Saale), 11.10.1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Diffusion in Halbleitern	7
2.1	Diffusionsgleichung der Kontinuumstheorie	7
2.2	Atomistisches Modell der Diffusionsvorgänge	9
2.3	Diffusionsmechanismen in Halbleitern	10
2.4	Herleitung des Differentialgleichungssystems	12
2.5	Diffusion in Silizium und Galliumarsenid	16
2.5.1	Diffusion in Silizium	16
2.5.2	Diffusion in Galliumarsenid	20
3	Experimente	26
3.1	Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Diffusionsprofilen	26
3.2	Sekundärionen-Massenspektrometrie	28
3.3	Probenzüchtung mittels Molekularstrahlepitaxie	31
3.4	Diffusionsexperimente	32
3.5	Ofen-Eichung und Fehleranalyse	34
4	Kohlenstoffdiffusion in Silizium	39
4.1	Eigenschaften von Kohlenstoff in Silizium	39
4.2	Simulation der Kohlenstoffausdiffusion in Silizium	43
4.3	Experimentelle Daten aus der Literatur	46
4.4	Untersuchung der Diffusion von C- δ -Schichten	53
5	Arsen-Selbstdiffusion in Galliumarsenid	60
5.1	Phosphor-Eindiffusion bei hohem Phosphordruck	61
5.2	Phosphor-Eindiffusion ohne Phasenumwandlung	64
5.3	Antimon-Eindiffusion in Galliumarsenid	70
5.4	Vergleich der Ein- und Interdiffusion mit der Arsen-Selbstdiffusion	70
6	Schwefel-Eindiffusion in Galliumarsenid	75
6.1	Analyse der Parameter der Schwefel-Eindiffusion	75
6.2	Experimente zur Schwefel-Eindiffusion	80

7	Modell der Arsen-Selbstdiffusion in Galliumarsenid	86
8	Zusammenfassung	89
A	SIMS-Daten und Simulationen der MBE-gezüchteten Si-Proben	92
B	P-Eindiffusionsprofile in GaAs	95
C	Sb-Eindiffusionsprofile in GaAs	98
D	S-Eindiffusionsprofile in GaAs	100
	Literaturverzeichnis	101

Physikalische Symbole und Abkürzungen

c_0	: Konzentration der besetzten Substrat-Gitterplätze (Anzahl/Volumen)
CVD	: Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
CV	: Kapazitäts-Spannungs-Messung (capacitance voltage)
ECV	: Elektrochemische Kapazitäts-Spannungs-Messung (electrochemical capacitance voltage)
EDX	: Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)
EPR	: Paramagnetische Elektronenspinresonanz Spektroskopie (electron paramagnetic resonance)
HBT	: Heterojunction Bipolar Transistors
HRXRD	: Hochauflösende Röntgenbeugung (high resolution X-ray diffraction)
I	: Eigenzwischengitteratom in Si
I_{As}	: As-Eigenzwischengitteratom in GaAs
I_{Ga}	: Ga-Eigenzwischengitteratom in GaAs
IR	: Infrarot-Spektroskopie
KL	: Katodolumineszenz
MBE	: Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxie)
MOCVD	: metal organic chemical vapor deposition
OED	: Oxidationsbeschleunigte Diffusion (oxidation enhanced diffusion)
PL	: Photolumineszenz
SIMS	: Sekundärionen-Massenspektrometrie
RHEED	: reflection high-energy electron diffraction
REM	: Raster-Elektronen-Mikroskop
TED	: Beschleunigte Diffusion durch Ionenimplantation (transient enhanced diffusion)
TEM	: Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	: Ultrahochvakuum
V	: Leerstelle in Si
V_{As}	: As-Leerstelle in GaAs
V_{Ga}	: Ga-Leerstelle in GaAs

Kapitel 1

Einleitung

In der Halbleiterindustrie hat sich die Zeitspanne von der Entwicklungsphase bis zum fertigen Produkt auf zum Teil weniger als zwei Jahre verkürzt. Dies führt dazu, daß langwierige Test- und Versuchsreihen soweit wie möglich vermieden werden müssen. Mit Hilfe von Prozeß- und Devicesimulatoren [Sup94, Pro95] können Prozessschritte und Eigenschaften neuer Bauelemente simuliert und optimale Parameter bestimmt werden. Diese technologisch orientierten Programme liefern oft nur innerhalb eines beschränkten Parameter-Feldes zuverlässige Aussagen. Der Grund hierfür liegt in der phänomenologischen Beschreibung vieler physikalischer Prozesse.

Es ist Aufgabe der Grundlagenforschung, physikalische Prozesse zu verstehen und Modelle zu entwickeln, die einen möglichst weiten Parameterraum beschreiben. In der vorliegenden Arbeit geht es darum, Diffusionsphänomene in den technologisch wichtigsten Halbleitern Silizium (Si) und Galliumarsenid (GaAs) zu untersuchen. In Kapitel 2 werden hierzu einige Ausführungen zur Kontinuumstheorie der Diffusion und die Einführung atomistischer Modelle mittels Reaktionskinetik zwischen Punktdefekten gemacht. Es wird ein mathematischer Formalismus dargestellt, der unter bestimmten Bedingungen sowohl die Diffusionsphänomene in Si wie in GaAs beschreiben kann. Abschließend werden die Konsequenzen des Unterschiedes, daß Si ein Elementhalbleiter und GaAs ein Verbindungshalbleiter ist, erläutert.

Einige experimentelle Methoden, die zur Untersuchung der Diffusion in Halbleitern verwendet werden, werden in Kapitel 3 vorgestellt. Da die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) die wichtigste experimentelle Methode für die vorliegende Arbeit ist, werden Möglichkeiten und Fehlerquellen dieser Methode detaillierter erläutert. Die Si-Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die mittels Molekularstrahl Epitaxie hergestellt wurden. In Kapitel 3.3 wird diese Züchtungsmethode erläutert. Anschließend wird auf die experimentelle Vorgehensweise in dieser Arbeit eingegangen.

Das in der Halbleitertechnologie am weitesten verbreitete Material ist Silizium; über 90% der Halbleiterbauelemente basieren auf Silizium. Obwohl die 50 jährige Geschichte des Transistors [Bar48] mit Germanium begann, dominiert Silizium seit ca. 40 Jahren die integrierten Schaltungen. Die Ursache hierfür liegt in der idealen Materialkombination von Halbleiter und Isolator ; Silizium und sein natürliches Oxid SiO_2 . Die rasante Ent-

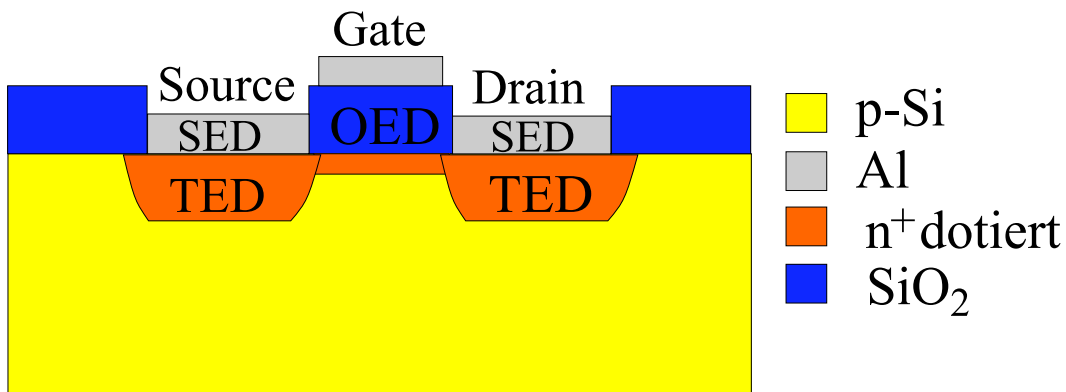


Abbildung 1.1: Skizze eines Querschnitts eines Feldeffekttransistors mit typischen Nichtgleichgewichtsdiffusionsvorgängen (Beschriftungen), die während der Prozessierung stattfinden. TED - Transient Enhanced Diffusion (Beschleunigte Diffusion durch Ionenimplantation), OED - Oxidation Enhanced Diffusion (Oxidationsbeschleunigte Diffusion), SED - Silicidation Enhanced Diffusion (Beschleunigte Diffusion durch Silizidbildung)

wicklung der Silizium-Technologie kann man am besten an Zahlen der Speicherschaltkreisentwicklung (DRAM - Dynamical Random Access Memories) veranschaulichen. War die Kapazität pro Chip 1989 noch auf 4 Megabyte (MB) beschränkt, sind zur Zeit 256 MB erhältlich und bis 2012 werden nach Prognosen [Prg96] 256 GB erhältlich sein. Lagen 1989 die Strukturbreiten bei ca. $0,8 \mu\text{m}$ so werden derzeit $0,25 \mu\text{m}$ eingesetzt. Im Jahr 2012 will man Strukturbreiten von $0,05 \mu\text{m}$ erreichen. Sehr wichtig sind scharfe Übergänge zwischen den Strukturen Source, Drain, Gate, Metallkontakte und Leiterbahnen (siehe Abb.1.1), die starken Einfluß auf das Schaltverhalten von Transistoren haben. Bei der zur Zeit in Entwicklung befindlichen "70 nm Technologie", wird man in der Lage sein müssen, pn-Übergänge unter 10 nm zu erzeugen. Für diese kleinen Strukturen erhöht sich der Einfluß der Diffusionsprozesse enorm, so daß seit Jahren bekannte Prozesse neu untersucht werden müssen, da die Genauigkeit früherer Näherungen nicht mehr ausreicht.

Am Beispiel eines typischen Metall-Oxid-Feld-Effekt-Transistors (MOSFET) sind in Abb. 1.1 Diffusionsprobleme schematisch veranschaulicht. Ein technologisch unerwünschter Prozeß ist die sogenannte "Transient Enhanced Diffusion" (TED). Durch Ionenimplantation mit Bor lassen sich pn-Übergänge im nm-Bereich herstellen. Nach der Ionenimplantation ist ein weiterer Temperschritt notwendig, der zum Ausheilen implantationsinduzierter Defekte dient und es dem Bor ermöglicht, sich auf Gitterplätze einzubauen, um elektrisch aktiv zu werden. Hierbei kommt es zu einer erhöhten Bor-Diffusion, da durch die Ionenimplantation Si-Eigenzwischengitteratome erzeugt wurden, welche die Bor-Diffusion beschleunigen. In Abb. 1.2 ist dieser Effekt dargestellt. In diesem Experiment wurden Bor- δ -Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gezüchtet [Sto97]. Der Effekt der Ionenimplantation wird mit Si-Implantation untersucht. Die Si-Implantationsfront ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. In Abb. 1.2a sieht man sehr deutlich den Unterschied der Bor-Diffusion mit und ohne Si-Implantation. Deut-

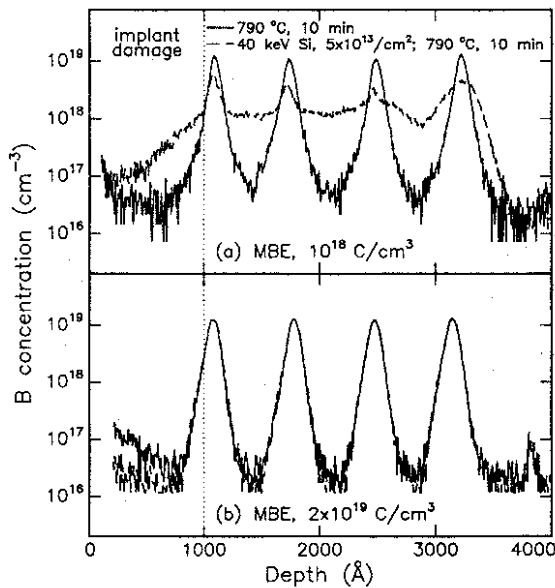


Abbildung 1.2: SIMS-Profilen von MBE-gewachsenen Bor δ -Schichten in Silizium [Sto97] a) mit und ohne Si Ionenimplantation bei niedrigen Kohlenstoffgehalt; b) mit Ionenimplantation und hohem Kohlenstoffgehalt. Getempert wurde jeweils 10 min bei 790 °C. Die Si-Implantationsdosis betrug $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bei 40 keV.

..... Si-Implantationsfront

lich sichtbar ist die Tiefenabhängigkeit der Diffusionsbeschleunigung, die mit größerem Abstand zur Implantationsfront abnimmt. Interessant ist das Verhalten, wenn man bei der MBE-Züchtung eine höhere Kohlenstoffkonzentration einbringt. Wie in Abb. 1.2b zu sehen, wird die Bor-Diffusion trotz ebenfalls durchgeführter Si-Ionenimplantation in diesem Fall stark unterdrückt.

Die Untersuchung und physikalische Beschreibung der Kohlenstoffdiffusion und die Wechselwirkung mit anderen Punktdefekten stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Es wird gezeigt, daß die Kohlenstoffdiffusion die Konzentrationen der Eigenpunktdefekte stark beeinflussen kann. Der Schlüssel zu diesem Verhalten liegt in der Möglichkeit, daß Kohlenstoff mehrere Größenordnungen über seiner maximalen Löslichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht auf Gitterplätzen in Silizium eingebracht werden kann. Dieser metastabile Zustand bleibt über einen weiten Temperaturbereich erhalten, das heißt, Kohlenstoff neigt nicht zur Komplex- bzw. Ausscheidungsbildung. Im Kapitel 4 wird dargestellt, daß bei der Kohlenstoff-Ausdiffusion eine Untersättigung von Eigenzwischengitteratomen erzeugt wird, die den Einfluß von Kohlenstoff auf die Diffusion von Dotierstoffen erklären kann. Mittels Vergleich von Simulationen und experimentellen Daten wird dieses Modell überprüft, wobei veranschaulicht wird, daß die Kohlenstoff-Ausdiffusion sensitiv auf Eigenschaften der Si-Leerstellen ist. Es wird gezeigt, daß man mit den dargestellten Experimenten auch Aussagen über den Diffusionskoeffizienten bzw. die Gleichgewichtskonzentration von Si-Leerstellen erhalten kann.

Galliumarsenid - ein Verbindungshalbleiter - stellt nach Silizium das zweitverbreitetste Substratmaterial in der Halbleitertechnologie dar. Trotz der komplizierteren Züchtungsbedingungen und den höheren Produktionskosten besitzt GaAs entscheidende Vorteile gegenüber Si: Zum einen hat GaAs im Gegensatz zu Si einen direkten Bandübergang, was für optoelektronische Anwendungen eine wichtige Voraussetzung ist. Zum anderen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit in GaAs deutlich höher, wodurch Hochfrequenzanwendun-

gen (Mobiltelekommunikation, Detektoren) gegeben sind. Werden Diffusionsprozesse in GaAs betrachtet, so muß berücksichtigt werden, daß in diesem Kristall zwei Untergitter vorliegen. Für viele Diffusionsvorgänge kann die Wechselwirkung zwischen den beiden Untergittern vernachlässigt werden [Tan91]. Da die wichtigsten Dotierstoffe wie Si, Zn und Be auf dem Gallium-Untergitter gelöst sind, wurde in der Vergangenheit die Diffusion zumeist auf diesem Untergitter untersucht. Zum Studium der Ga-Selbstdiffusion wurden vorwiegend Galliumarsenid/Aluminiumarsenid-Übergitterstrukturen *GaAs/AlAs* verwendet [Dep88]. Der Vorteil liegt in der geringen Gitterfehlpassung (0,02 %) zwischen GaAs und AlAs, wodurch diese Hetero-Strukturen nahezu spannungsfrei hergestellt werden können. Außerdem sind die Diffusionskonstanten von Al und Ga in GaAs sehr ähnlich. Durch unabhängige Untersuchungen an Übergitterstrukturen mit stabilen Ga-Isotopen wurden die Ergebnisse bestätigt [Tan92, Hal96].

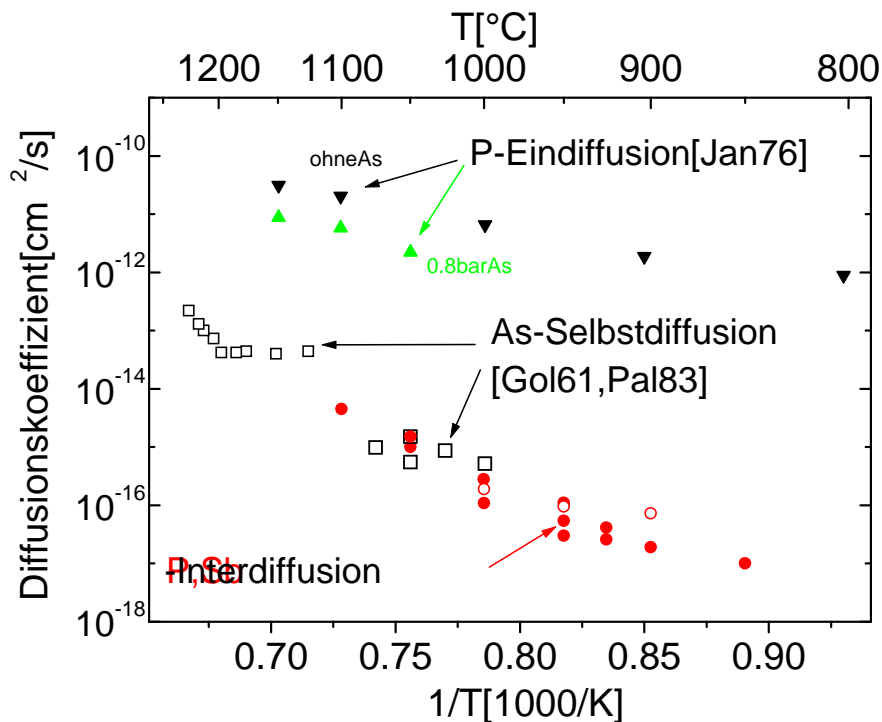


Abbildung 1.3: Vergleich der Diffusionskoeffizienten der P-Interdiffusionsdaten (geschlossene Kreise) und Sb-Interdiffusionsdaten (offene Kreise) mit As-Selbstdiffusionsdaten aus Tracermessungen mit radioaktiven Arsenisotopen [Gol61, Pal83] und P-Eindiffusionsdaten [Jan76]

Auch in GaAs gewinnt Kohlenstoff zunehmend an Interesse, hier jedoch als Dotierstoff vom Akzeptortyp. Besonders in epitaktisch gewachsenen Bauelementstrukturen hat Kohlenstoff den p-Dotierstoff Beryllium für viele Anwendungen ersetzt. Kohlenstoff kann bis in Konzentrationsbereichen über $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ elektrisch aktiv eingebaut werden und besitzt zudem noch einen kleineren Diffusionskoeffizienten als Beryllium. Um die Diffusionseigenschaften von Kohlenstoff beschreiben und modellieren zu können, muß man Kenntnis über den Diffusionsmechanismus der As-Selbstdiffusion in GaAs haben. Da nur

sehr wenig Daten zur As-Selbstdiffusion aus der Literatur bekannt sind, wurde in unserer Arbeitsgruppe versucht, den Ansatz der $GaAs/AlAs$ -Untersuchungen auf das Arsen-Untergitter zu übertragen. Die Idee war, die Interdiffusion von $GaAs/GaAs_{1-x}P_x$ und $GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x$ Hetero-Strukturen zum Studium der Arsen-Selbstdiffusion zu verwenden. In den Doktorarbeiten von U. Egger [Egg95] und M. Schultz [Schu97] sowie in [Egg97, Schu98] sind diese Untersuchungen dargestellt. In Abb. 1.3 sind die Diffusionskoeffizienten der genannten Interdiffusionsexperimente mit Literaturdaten verglichen. Wie zu sehen ist, stimmen die Phosphor- und Antimon-Interdiffusionskoeffizienten sehr gut mit den As-Selbstdiffusionskoeffizienten überein. Hieraus folgt, daß Phosphor und Antimon gute Tracereigenschaften für Arsen haben. Nicht zu erklären ist bisher die starke Diskrepanz von mehreren Größenordnungen zwischen den P-Interdiffusionsdaten und den P-Eindiffusionsdaten, die in der Literatur zu finden ist. Hinzu kommt, daß die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom As-Dampfdruck (Kapitel 2.5.2) der beiden Datensätze entgegengesetzt ist. In Kapitel 5 werden neue Daten zur P- und Sb-Eindiffusion präsentiert, die zeigen, daß unter den in der Literatur [Jan76] gewählten Bedingungen eine Phasenumwandlung zu polykristallinem $GaAs_{1-x}P_x$ stattfindet, wodurch sich die hohen gemessenen Eindringtiefen erklären lassen. Es wird gezeigt, daß neue Eindiffusionsdaten sehr gut mit den Interdiffusionsdaten übereinstimmen und damit P und Sb tatsächlich "Tracer" zur Untersuchung der As-Selbstdiffusion sind. Als weiteres wichtiges Resultat wird dargelegt, daß die As-Selbstdiffusion über das Arsenzwischengitter abläuft.

Die As-Selbstdiffusion und die P- und Sb-Diffusion in GaAs laufen im Gleichgewicht der Eigenpunktdefekte ab, so daß man nur effektive Diffusionskoeffizienten (siehe Kapitel 2.2) bestimmen kann. Selbst die As-Dampfdruckabhängigkeit liefert im Fall der P- und Sb-Diffusion in GaAs keine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Diffusionsmechanismus. Diffusionsvorgänge im Nichtgleichgewicht der Eigenpunktdefekte führen zwar zu komplizierteren Diffusionsprofilen, liefern aber auch mehr Information.

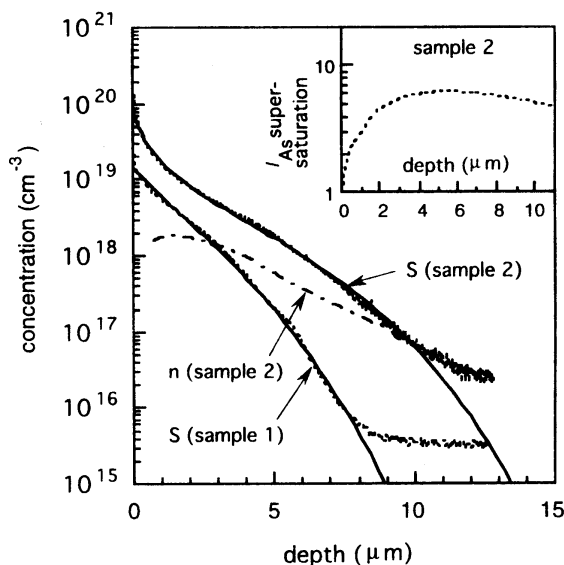


Abbildung 1.4: SIMS-Schwefelprofile von Uematsu et al. [Uem95] nach Temperung für eine Stunde bei 1100 °C. Dargestellt sind SIMS-Messungen (Punkte), Ladungsträgerkonzentration mit ECV-Profilier gemessen (Strich-Punkt Linie) und theoretische Simulationen (durchgezogene Linien). Im kleinen Teilbild ist die Übersättigung der As-Eigenzwischengitteratome (I_{As}) für die Simulation der Probe 2 dargestellt.

Uematsu et al. [Uem95] zeigten, daß die Eindiffusion von Schwefel, welcher auch auf dem Arsenuntergitter gelöst ist, über den sogenannten Kick-Out-Mechanismus (Kapitel 2) erfolgt. In Abb. 1.4 sind zwei SIMS-Schwefelprofile dargestellt. Mittels dieser Profile konnte der effektive Diffusionskoeffizient der As-Eigenzwischengitteratome über den Kick-Out-Mechanismus bestimmt werden. Es ist gut erkennbar, daß man mit der S-Konzentration, die man an der Oberfläche einstellt, auch die Profilform variieren kann. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und im Vorfeld durchgeführter Simulationen wurden neue S-Eindiffusionsexperimente durchgeführt. Neben der Analyse mit SIMS wurde auch die Bildung ausgedehnter Defekte mit TEM untersucht. In Kapitel 6 ist dargestellt, daß mit einer gleichzeitigen Simulation des SIMS-Profiles und des quantitativ bestimmten Defektprofils der Diffusionskoeffizienten und die Gleichgewichtskonzentration der As-Eigenzwischengitteratome bestimmt werden kann.

Im Kapitel 7 sind zusammenfassend alle Diffusionskoeffizienten, die für das As-Untergitter bestimmt wurden, gegenübergestellt. Es wird eine Modell für die As-Selbstdiffusion postuliert, daß alle in dieser Arbeit gewonnenen Daten beschreiben kann.

Kapitel 8 stellt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dar.

Kapitel 2

Diffusion in Halbleitern

Unter der Diffusion in einem Festkörper versteht man den mit den statistische Bewegungen einer Stoffkomponente verbundenen Stofftransport. Die Diffusion wird durch atomare Wechselwirkungen verursacht und ist als irreversibler Prozeß mit einer Zunahme der Entropie des Systems verbunden. Der einzelne Diffusionsschritt eines Teilchens (Zeitpunkt, Richtung) ist im allgemeinen zufällig. Erst wenn man eine Vielzahl von Teilchen und die einzelnen Diffusionsschritte in der Summe betrachtet, erhält man einen makroskopischen Teilchenfluß, den man phänomenologisch in der Kontinuumstheorie für Festkörper beschreiben kann.

2.1 Diffusionsgleichung der Kontinuumstheorie

Im Idealfall der nahezu idealen Verdünnung der diffundierenden Atome gilt das erste Fick'sche Gesetz für den Diffusionsfluß \vec{j} :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = - \left(\bar{D} \vec{\nabla} c(\vec{r}, t) \right). \quad (2.1)$$

\bar{D} stellt den Diffusionskoeffizienten dar, der im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe ist. Für kubische Kristalle, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, verhält sich der Diffusionskoeffizient im Kristall isotrop und ist somit ein Skalar D . Die Konzentration $c(\vec{r}, t)$ der diffundierenden Spezies ist sowohl orts- als auch zeitabhängig, $j = j(\vec{r}, t)$. Durch Anwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

und der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient isotrop sowie orts- und konzentrationsunabhängig ist, kommt man zum zweiten Fick'schen Gesetz in Gl. 2.3, das die Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentration beschreibt.

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 c(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

Da alle Diffusionsuntersuchungen in dieser Arbeit auf ein eindimensionales Problem reduziert werden können, wird im weiteren nur noch der eindimensionale Fall betrachtet. In folgender Gleichung ist das zweite Fick'schen Gesetz in eindimensionaler Form angegeben:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = D \vec{\nabla}^2 c(x,t). \quad (2.4)$$

In einem Kristall gibt es noch weitere Kräfte, die einen Diffusionsfluß (Drift) hervorrufen können, wie z.B. mechanische Spannungskräfte und externe sowie interne elektrische und magnetische Felder. Wichtig für die vorliegende Arbeit ist das Verhalten von geladenen Teilchen in einem internen elektrischen Feld F , das sich aus einem Potential φ wie in Gl. 2.5 ergibt.

$$F(x) = -\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \quad (2.5)$$

Das Potential erhält man aus der Elektronendichte $n(x)$, die für einen Halbleiter nach Gl. 2.6 bestimmt werden kann.

$$n(x) = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_F - q\varphi(x)}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Abkürzungen in Gl. 2.6:

- N_L : effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes
- E_L : Energie der Leitungsbandkante
- E_F : Energie des Fermi-Niveaus
- k : Boltzmannkonstante
- T : Temperatur in Kelvin
- q : Ladung des Teilchens

Durch Differenzieren und Logarithmieren erhält man das elektrische Feld $F(x)$:

$$F(x) = -\frac{kT}{e} \frac{1}{n(x)} \frac{\partial n(x)}{\partial x}. \quad (2.7)$$

Der durch dieses elektrische Feld erzeugte Teilchenfluß ist

$$j_{F(x)} = \mu c F(x). \quad (2.8)$$

Mit der Einstein-Beziehung für die Beweglichkeit μ

$$\mu = ze \frac{D}{kT}, \quad (2.9)$$

- e : Elementarladung
- z : Ladungszahl

ergibt sich eine Diffusionsgleichung in der Form:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - zcD \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{n(x)} \frac{\partial n(x)}{\partial x}. \quad (2.10)$$

Gl. 2.10 berücksichtigt ein internes elektrisches Feld, das z.B. durch pn-Übergänge oder Gradienten in der Dotierung von Halbleitern auftritt. Der zweite Term auf der rechten Seite wird allgemein als Drift-Term bezeichnet. Statt der Elektronendichte läßt sich auch die Löcherdichte $p(x)$ verwenden, wobei gilt $p n = n_i^2$. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration (n_i) ist stark temperaturabhängig.

2.2 Atomistisches Modell der Diffusionsvorgänge

An Diffusionsvorgängen substitutionell gelöster Atome sind Eigenfehlstellen (Eigenpunktdefekte) beteiligt, so daß in diesem Fall von indirekten Diffusionsmechanismen gesprochen wird. Die in dieser Arbeit betrachteten Fehlstellen sind:

Eigenzwischengitteratom	- Interstitial	I
Leerstelle	- Vacancy	V
Fremdzwischengitteratom	- impurity interstitial	i
Fremdatom auf Gitterplatz	- Substitutional	S

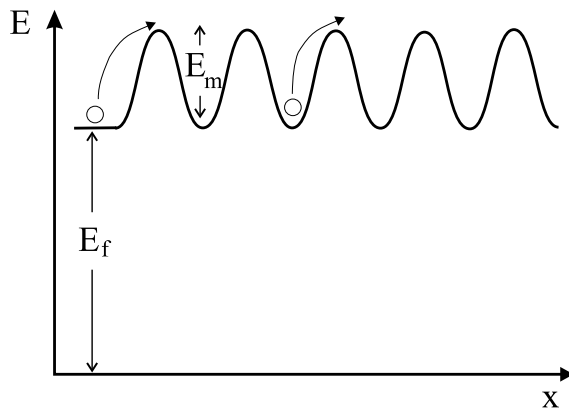


Abbildung 2.1:

Schema der Bildungs- und Wanderungsenergie (E_f , E_m) eines Eigenzwischengitteratoms I im periodischen Potential eines Kristalls.

Ein einzelner atomistischer Diffusionssprung ist damit die Verlagerung eines Punktdefektes auf einen benachbarten Gitter- oder auch Zwischengitterplatz. Dazu muß eine Energiebarriere überwunden werden. In Abb. 2.1 ist als Beispiel die Bildung und Wanderung eines Eigenzwischengitteratoms skizziert. Die Diffusionskonstante der Fehlstelle ist temperaturabhängig und läßt sich in Form einer Arrhenius-Gleichung darstellen:

$$D_I = D_{I0} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right). \quad (2.11)$$

In Gl. 2.11 steht E_m für die Wanderungsenergie (energy of migration), D_{I0} ist eine Konstante, in die die Sprungfrequenz ν und die Gitterschwingungsfrequenz eingehen. In Abb. 2.1 ist weiterhin veranschaulicht, daß auch die Bildung des entsprechenden Punktdefektes von Bedeutung ist. Über die Bildungsenergie E_f (energy of formation) ist die Gleichgewichtskonzentration der beteiligten Punktdefekte bestimmt, die sich ebenfalls aus einer Arrhenius-Gleichung ergibt:

$$c_I^{eq} = c_{I0} \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right). \quad (2.12)$$

Der konstante Faktor c_{I0} enthält die Konzentration der möglichen Defektplätze. Die Bildungsenergie von Eigenzwischengitteratomen im Kristall spielt z. B. beim Klettern von Versetzungen eine Rolle. Bei der sogenannten Frenkelpaarbildung wird ein Eigenzwischengitteratom und eine Leerstelle gebildet. In diesem Fall benötigt man die Summe der Bildungsenergien der beiden Defekte. Ebenso wird bei der Rekombination einer Leerstelle und eines Eigenzwischengitteratoms die Summe der beiden Bildungsenergien frei. Das Produkt der Diffusionskonstante und der Gleichgewichtskonzentration ist die Transportkapazität eines Diffusionsprozesses. Betrachtet man die Selbstdiffusion in einem Kristall (z.B. über Eigenzwischengitteratome), so ist die eigentliche Meß- bzw. Transportgröße der sogenannte Selbstdiffusionskoeffizient D_I^{SD} . Dieser ergibt sich aus dem Produkt $D_I c_I^{eq}$, welches auf die Konzentration der verfügbaren Gitterplätze (c_0) normiert wird. In der Arrhenius-Gleichung

$$D_I^{SD} = \frac{D_I c_I^{eq}}{c_0} = D_0 \exp\left(-\frac{E_m + E_f}{kT}\right) \quad (2.13)$$

wird der Term $E_m + E_f$ häufig auch als Aktivierungsenergie E_A^{SD} des Selbstdiffusionsprozesses bezeichnet. Es ist wichtig, die drei hier vorgestellten Größen (D_I , c_I^{eq} und D_I^{SD}) genau zu unterscheiden, da für verschiedene Experimente oft unterschiedliche Diffusionsparameter bestimmt werden. In vielen Diffusionsexperimenten werden oft der Selbstdiffusionskoeffizienten (D^{SD}) bestimmt, mit denen man nur die gesamte Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses ermitteln kann. Diese Aktivierungsenergie E_A^{SD} ist dann keine einfache atomistische Größe mehr wie die Bildungs- oder Wanderungsenergie.

2.3 Diffusionsmechanismen in Halbleitern

Wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, laufen die Diffusionsvorgänge substitutionell gelöster Atome unter Wechselwirkung mit Eigenfehlstellen ab. In Abb. 2.3 sind alle in Halbleitern gefundenen Diffusionsmechanismen dargestellt. Im Zwischengitter gelöste Fremdatome (z. B. Cu in Si) diffundieren ohne Beteiligung von Eigenfehlstellen direkt im Zwischengitter. Dieser Zwischengittermechanismus ist der einzige direkte Mechanismus, der in Halbleitern auftritt. Für weitere direkte Mechanismen, wie z. B. der Austausch von zwei

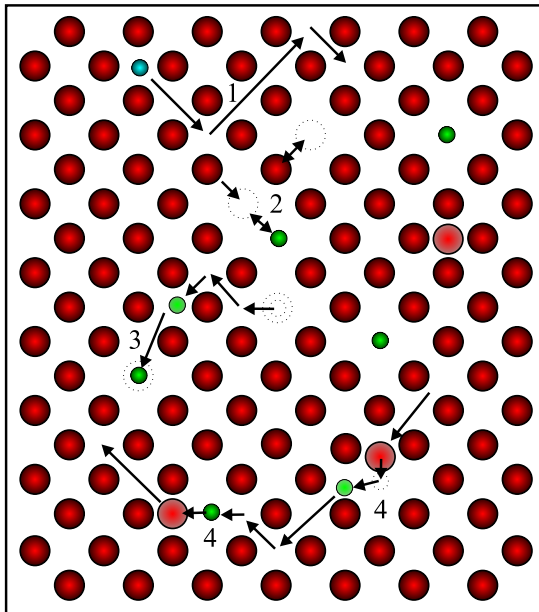
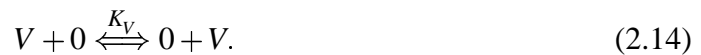


Abbildung 2.2: Atomistische Diffusionsmodelle in einem Halbleiterkristall

- 1 direkter Zwischengittermechanismus
- 2 Leerstellenmechanismus
- 3 Frank-Turnbull-Mechanismus
- 4 Kick-Out-Mechanismus

Nachbaratomen auf Gitterplätzen, gibt es keine experimentellen und theoretischen Hinweise. Der Leerstellenmechanismus ist der älteste bekannte Mechanismus in Halbleitern und beschreibt z. B. die Selbstdiffusion in Germanium [Fra84]



Die Reaktion in Gl. 2.14 beschreibt den Leerstellenmechanismus, mit K_V als Reaktionskonstante und "0" als ein mit einem Substratatom besetzter Gitterplatz.

Bei den Diffusionsmechanismen 3 und 4 in Abb. 2.3 findet die eigentliche Diffusion auf dem Zwischengitter statt. Dazu geht das diffundierende Atom ins Zwischengitter über, diffundiert eine gewisse Zeit und geht dann auf einen Gitterplatz zurück. Diese Diffusionsmechanismen werden auch interstitiell-substitutionelle Diffusionsmechanismen genannt. Findet die Wechselwirkung von Gitter und Zwischengitter über Leerstellen statt, spricht man vom Frank-Turnbull-Mechanismus [Fra56]



Der Frank-Turnbull-Mechanismus wird durch die Reaktion in Gl. 2.15 beschrieben, wobei "Z" für einen freien Zwischengitterplatz und K_{FT} für die Reaktionskonstante steht. Wenn das diffundierende Atom mit einem besetzten Gitterplatz wechselwirkt, spricht man vom Kick-Out-Mechanismus [Gös81]



Hierbei wird das Gitteratom ins Zwischengitter "gekickt" wobei ein Eigenzwischengitteratom entsteht. Eine Spezialform des Kick-Out-Mechanismus ist der sogenannte Interstitialcy- oder Zwischengittermechanismus, bei dem das Zwischengitteratom nicht über das Zwischengitter weiterdiffundiert, sondern sofort wieder mit einem Gitteratom wechselwirkt.

2.4 Herleitung des Differentialgleichungssystems

Im folgenden soll exemplarisch ein Differentialgleichungssystem hergeleitet werden, das die Diffusion über folgende Kick-Out-Reaktion beschreibt:



K_{KO}^+ und K_{KO}^- entsprechen den jeweiligen Reaktionskonstanten der Hin- und Rückreaktion. Die Zwischengitterfremdatome i^+ und die substitutionellen Fremdatome S^+ sollen in diesem Beispiel einfach positiv geladen sein. In Silizium und GaAs müssen oft mehrere Reaktionswege und Ladungszustände der beteiligten Reaktionspartner berücksichtigt werden. Allgemeine Herleitungen kann man in der Literatur [Bra93, Schu97] finden. In dieser Arbeit wird bewußt ein einfaches Beispiel gewählt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die Schwefeleindiffusion in GaAs, die in Kapitel 6 untersucht wird, kann mit Gl. 2.17 beschrieben werden. Für alle vier Reaktionspartner aus Gl. 2.17 muß eine Differentialgleichung entwickelt werden, die den zeitlichen und lokalen Transport des jeweiligen Punktdefekts charakterisiert. Die vier Gleichungen ergeben ein gekoppeltes partielles Differentialgleichungssystem, das den gesamten Diffusionsprozeß beschreibt. Zu den Diffusions- und Drift-Termen in Gl. 2.10 kommt durch die Berücksichtigung der Reaktion in Gl. 2.17 noch ein Reaktionsterm hinzu.

Zuerst soll die Differentialgleichung für die Fremdzwischengitteratome i^+ in Gl. 2.17 hergeleitet werden. Der Diffusionsterm für die positiv geladenen Zwischengitterfremdatome lautet:

$$\frac{\partial c_{i^+}}{\partial t}_{Diff} = D_{i^+} \frac{\partial^2 c_{i^+}}{\partial x^2}. \quad (2.18)$$

Für den Drift-Term sollen nur interne elektrische Felder berücksichtigt werden (siehe Gl. 2.10), wie sie an pn-Übergängen oder lokalen Änderungen in der Dotierung (Ladungsträgerkonzentration $n = n(x)$) auftreten. In einer homogen dotierten Probe entfällt demnach der Drift-Term entsprechend $\frac{\partial n(x)}{\partial x} = 0$. Bei der Eindiffusion eines Donators in undotiertes Material wird das Material während der Diffusion n-dotiert. Durch die Diffusionsfront entsteht ein Gradient in der Ladungsträgerkonzentration und damit ein internes elektrisches Feld. Aus diesem elektrischen Feld ergibt sich ein Drift-Term analog dem in Gl. 2.10. Für die i^+ ergibt sich:

$$\frac{\partial c_{i^+}}{\partial t}_{Drift} = -c_{i^+} D_{i^+} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (2.19)$$

wobei sich n aus der Bedingung der lokalen Ladungsneutralität ($np = n_i^2$) ergibt:

$$n(x) = \frac{1}{2} \left(c_{S^+}(x) + \sqrt{c_{S^+}(x)^2 + 4n_i^2} \right). \quad (2.20)$$

Weiterhin muß noch die Reaktionskinetik berücksichtigt werden, die aus folgenden Ansatz resultiert:

$$\frac{\partial c_{i^+}}{\partial t}_{\text{Reak}} = -K_{KO}^+ c_0 c_{i^+} + K_{KO}^- c_I c_{S^+}. \quad (2.21)$$

Unter der Annahme, daß sich die Reaktion zumindestens lokal im dynamischen Gleichgewicht befindet, gilt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_I^{\text{eq}} c_{S^+}^{\text{eq}}}{c_0^{\text{eq}} c_{i^+}^{\text{eq}}} = \frac{K_{KO}^+}{K_{KO}^-}. \quad (2.22)$$

In Gl. 2.21 kann mit Gl. 2.22 eine Reaktionskonstante ersetzt werden. Die Beiträge der Gln. 2.18, 2.19 und 2.21 können in einer Gleichung zusammengefaßt werden. Es ergibt sich eine resultierende Differentialgleichung, welche die Diffusion der i^+ beschreibt:

$$\frac{\partial c_{i^+}}{\partial t} = D_{i^+} \frac{\partial^2 c_{i^+}}{\partial x^2} - c_{i^+} D_{i^+} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} - K_{KO}^- \frac{c_I^{\text{eq}} c_{S^+}^{\text{eq}}}{c_0^{\text{eq}} c_{i^+}^{\text{eq}}} c_0 c_{i^+} + K_{KO}^- c_{S^+} c_I. \quad (2.23)$$

Durch das Massenwirkungsgesetz werden die Gleichgewichtskonzentrationen c^{eq} der diffundierenden Defekte in die Gl. 2.23 eingebracht. Die Gleichgewichtskonzentration der Eigenpunktdefekte wird durch die in Kapitel 2.2 besprochene Bildungsenergie bestimmt. Für Fremdatome wird die Gleichgewichtskonzentration durch die jeweiligen Randbedingung (z. B. die Konzentration an der Oberfläche) vorgegeben. Da hier auch geladene Defekte betrachtet werden, muß auch der sogenannte Fermi-Niveaueffekt berücksichtigt werden, der bei Tan et al. [Tan91] detailliert hergeleitet ist. Die Gleichgewichtskonzentrationen der geladenen Punktdefekte sind demnach von der Ladungsträgerkonzentration ($n = n(x)$ bzw. $p = p(x)$) abhängig

$$c_{D_z}^{\text{eq}}(n) = c_{D_z}^{\text{eq}}(n_i) \left(\frac{n}{n_i} \right)^{-z} \quad \text{bzw.} \quad c_{D_z}^{\text{eq}}(p) = c_{D_z}^{\text{eq}}(n_i) \left(\frac{p}{n_i} \right)^z, \quad (2.24)$$

wobei die Symbole folgende Bedeutung haben:

- $c_{D_z}^{\text{eq}}(n)$: Gleichgewichtskonzentration eines Defekts D für Dotierung $n = n(x)$
- z : Ladungszustand des Defekts D mit Vorzeichen
- n_i : intrinsische Ladungsträgerkonzentration $n_i = n_i(T)$
- $c_{D_z}^{\text{eq}}(n_i)$: Gleichgewichtskonzentration eines Defekts D für $n = n_i$.

Für die anderen drei Reaktionspartner ($0, S^+, I$) in Gl. 2.14 ergeben sich Differentialgleichungen analog zu Gl. 2.23. Das resultierende gekoppelte Differentialgleichungssystem kann nur in Spezialfällen analytisch gelöst werden. Im allgemeinen werden zur Lösung dieser Probleme numerische Simulationsprogramme verwendet. Die Simulationen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Programmpaket ZOMBIE Version 1.1 von Jüngling et al. [Jng85] durchgeführt. Für die numerische Rechnung ist es nicht sinnvoll die Differentialgleichungen in der Form von Gl. 2.23 im Simulationsprogramm zu verwenden, da

die Dimensionen zu groß sind. Eine praktikable Form ergibt sich, indem die Konzentrationen mit ihren Gleichgewichtskonzentrationen normiert werden. Mit $\tilde{c}_j = \frac{c_j}{c_j^{eq}}$ für einen beliebiges Teilchen j kann Gl. 2.23 zu folgender Gleichung umgeformt werden:

$$\frac{\partial \tilde{c}_{i^+}}{\partial t} = D_{i^+} \frac{\partial^2 \tilde{c}_{i^+}}{\partial x^2} - \tilde{c}_{i^+} D_{i^+} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} - K_{KO}^- \frac{c_I^{eq} c_{S^+}^{eq}}{c_{i^+}^{eq}} (\tilde{c}_{i^+} - \tilde{c}_I \tilde{c}_{S^+}). \quad (2.25)$$

Wie bereits erwähnt, muß die Gl. 2.25, die für die Zwischengitterfremdatome gilt, auch für die anderen drei Reaktionspartner ($0, S^+, I$) in Gl. 2.17 entwickelt werden. Der Drift-Term (analog Gl. 2.19) muß dabei nur für die geladenen Komponenten berücksichtigt werden. Für die weiteren Komponenten lassen sich folgende Näherungen einführen. Die normierte Größe $\tilde{c}_0 = \frac{c_0}{c_0^{eq}}$ wird als näherungsweise konstant für Ort und Zeit angenommen, wodurch die Gleichung für c_0 entfällt. Da bei den hier betrachteten Diffusionsmechanismen nur Austauschreaktionen zwischen Gitteratomen und Punktdefekten berücksichtigt werden, liegt die Änderung der besetzten Gitteratomplätze c_0 in der Größenordnung der Defektkonzentrationen. Da diese sehr klein gegenüber $c_0^{eq} \approx 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ist, ist die angegebene Näherung sehr gut erfüllt.

Desweiteren wird davon ausgegangen, daß für die Untersuchungen in dieser Arbeit die Diffusionskonstante der substitutionellen Fremdatome sehr klein gegenüber den Diffusionskonstanten der interstitiellen Fremdatomen und der Eigenzwischengitteratome ist. Aus diesem Grund wird für die substitutionellen Fremdatome nur der Reaktionsterm berücksichtigt. In den Gln. 2.26 bis 2.28 ist das Gleichungssystem dargestellt, das direkt im Simulationsprogramm ZOMBIE verwendet werden kann.

$$\frac{\partial \tilde{c}_{S^+}}{\partial t} = K_{KO}^- c_I^{eq} (\tilde{c}_{i^+} - \tilde{c}_I \tilde{c}_{S^+}) \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 \tilde{c}_I}{\partial x^2} - K_{KO}^- c_{S^+}^{eq} (\tilde{c}_{i^+} - \tilde{c}_I \tilde{c}_{S^+}) \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_{i^+}}{\partial t} = D_{i^+} \frac{\partial^2 \tilde{c}_{i^+}}{\partial x^2} - \tilde{c}_{i^+} D_{i^+} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} - K_{KO}^- \frac{c_I^{eq} c_{S^+}^{eq}}{c_{i^+}^{eq}} (\tilde{c}_{i^+} - \tilde{c}_I \tilde{c}_{S^+}) \quad (2.28)$$

Das Gleichungssystem läßt sich noch weiter auf zwei Gleichungen reduzieren, was aus Gründen der Überschaubarkeit nicht gemacht wird. Für die numerische Lösung eines solchen Differentialgleichungssystems sind auch noch die vorgegebenden Randbedingungen von Bedeutung, auf die in den folgenden Kapiteln zu den jeweiligen Simulationen speziell eingegangen wird. Wenn nicht anders erwähnt, wird als Randbedingung (Konzentration an der Oberfläche) die Gleichgewichtskonzentration des jeweiligen Punktdefektes vorgegeben.

Eine wichtige Größe, die den Diffusionsmechanismus bestimmt, ist die Transportkapazität $c_j^{eq} D_j$ eines Punktdefektes j . Ist die Transportkapazität eines Fremdatoms (i) kleiner oder gleich der Transportkapazität der beteiligten Eigenpunktdefekte, wird davon gesprochen, daß der Diffusionsprozeß im Gleichgewicht (der Eigenpunktdefekte) abläuft. Für den Kick-Out-Mechanismus würden also gelten:

Model		D_{eff}
Frank-Turnbull	GL	$D_i \frac{c_i^{eq}}{c_s^{eq}}$
Frank-Turnbull	NGL	$D_V \frac{c_V^{eq}}{c_s^{eq}}$
Kick-Out	GL	$D_i \frac{c_i^{eq}}{c_s^{eq}}$
Kick-Out	NGL	$D_I \frac{c_i^{eq} c_s^{eq}}{c_s^2}$
Leerstellen	GL	$D_V \frac{c_V^{eq}}{c_s^{eq}}$
Leerstellen	NGL	$D_V \frac{c_V^{eq} c_s^{eq}}{c_s^2}$

Tabelle 2.1: Effektive Diffusionskoeffizienten der einzelnen Mechanismen: Interstitiell-substitutionelle Mechanismen (Frank-Turnbull, Kick-Out) und Leerstellenmechanismus im Gleichgewicht (GL) und Nichtgleichgewicht (NGL) der Eigenpunktdefekte.

$$c_i^{eq} D_i \leq c_I^{eq} D_I. \quad (2.29)$$

In diesem Fall ergeben sich bei der Diffusion sogenannte Fick'sche Profile (auch Fehlerfunktionsprofile), die sich durch das zweite Fick'sche Gesetz mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschreiben lassen (siehe Abb. 2.3). Der Diffusionskoeffizient hängt im Gleichgewichtsfall von der Transportkapazität der Fremdatome ab (Tabelle 2.1). Im umgekehrten Fall

$$c_i^{eq} D_i > c_I^{eq} D_I \quad (2.30)$$

sind die Fremdatome deutlich schneller als die Eigenpunktdefekte, so daß sich lokal eine Konzentration $c_I \neq c_I^{eq}$ einstellen kann. Dies führt zu Nichtgleichgewichtsprofilen und einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. In Tabelle 2.1 sind die effektiven Diffusionskoeffizienten dargestellt, wenn jeweils ein Diffusionsmechanismus dominiert. Mittels Näherungen, wie in [Gös81, Fra84, Uem92, Bra93] dargestellt, können die jeweiligen Differentialgleichungssysteme auf eine Gleichung reduziert werden, die dann die

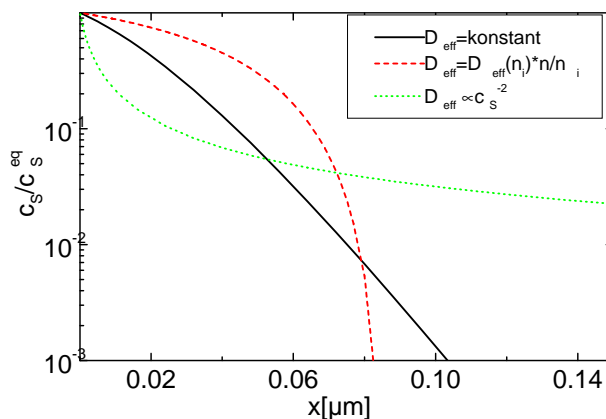


Abbildung 2.3: Profilformen von verschiedenen effektiven Diffusionskoeffizienten.

Fehlerfunktion (D_{eff} konstant),
 Fermi-Niveaueffekt ($D_{\text{eff}} \propto \frac{c_s}{n_i}$),
 Kick-Out-Mechanismus ($D_{\text{eff}} \propto \frac{1}{c_s}$)

in Tabelle 2.1 angegebenen effektiven Diffusionskoeffizienten ergeben. In Abb. 2.3 sind typische Eindiffusionsprofilverläufe dargestellt. Es ist ersichtlich, daß anhand der Profilform erste Aussagen über den vorliegenden Diffusionsmechanismus gemacht werden können. Für Diffusionsmechanismen im Nichtgleichgewicht muß darauf geachtet werden, ob die Näherungen für die effektiven Diffusionskoeffizienten in Tabelle 2.1 wirklich erfüllt sind. Für den Kick-Out-Mechanismus im Nichtgleichgewicht ($c_I \neq c_I^{eq}$) wird die Näherung angewendet, daß überall $c_i = c_i^{eq}$ erfüllt ist. Für viele Fälle, wie z. B. für die Eindiffusion schneller Übergangsmetalle in Si, ist diese Näherung nach kurzen Diffusionszeiten erfüllt. Wie in den Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt wird, trifft diese Näherung nicht immer zu (siehe Kapitel 4 und 6).

2.5 Diffusion in Silizium und Galliumarsenid

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Theorie kann prinzipiell auf alle Halbleiter angewendet werden. Im folgenden wird speziell auf die Diffusion in Si und GaAs eingegangen. Dazu wird ein kurzer Überblick der bekannten Daten aus der Literatur gegeben.

2.5.1 Diffusion in Silizium

Da Silizium der technologisch wichtigste Halbleiter ist, gibt es eine Vielzahl von Diffusionsuntersuchungen zur Selbstdiffusion, zur Diffusion von Fremdatomen (Kohlenstoff, Sauerstoff) und zur Diffusion von Dotierstoffen als spezielle Fremdatome. Um einen allgemeinen Überblick über die Diffusionseigenschaften in Silizium zu erhalten, sei an dieser Stelle auf einige Übersichtsartikel verwiesen [Fra84, Fah89, Gös89, Hu94]. Als Eigenfehlstellen in Silizium treten Leerstellen und Eigenzwischengitteratome auf, die im Gegensatz zu Germanium [Fra84] beide entscheidend zur Selbstdiffusion in Si beitragen. Üblicherweise wird die Si-Selbstdiffusion mit Si-Traceratomen gemessen. Dafür gilt allgemein:

$$D_T^{SD} = f_I \frac{c_I^{eq} D_I}{c_0} + f_V \frac{c_V^{eq} D_V}{c_0}. \quad (2.31)$$

Gl. 2.31 beschreibt die Tracerselbstdiffusion in Si, wobei f_I und f_V geometrische Korrelationsfaktoren sind, die für den jeweiligen Diffusionsmechanismus angegeben werden müssen. Die Korrelationsfaktoren müssen berücksichtigt werden, da zwischen der Bewegung der Si-Traceratome und der Si-Substratome unterschieden werden kann. Für die Selbstdiffusion in der Diamantstruktur von Si ist $f_I = 0,73$ für den Zwischengitteratommechanismus und $f_V = 0,5$ für den Leerstellenmechanismus [Bra98a]. Im Gegensatz zu Gl. 2.31 ist der Materialtransport in Si unter Gleichgewichtsbedingungen durch einen unkorrelierten Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt, bei dem die beiden Faktoren f_I und f_V eins sind. Selbstdiffusionsdaten wurden zum Teil mit Hilfe der Eindiffusion des radioaktiven Isotop ^{31}Si ermittelt [Per66, Far67, May77], das bei einer Halbwertszeit von 2,6h nur kurze Temperzeiten erlaubt. Damit ist mit dieser Methode nur der

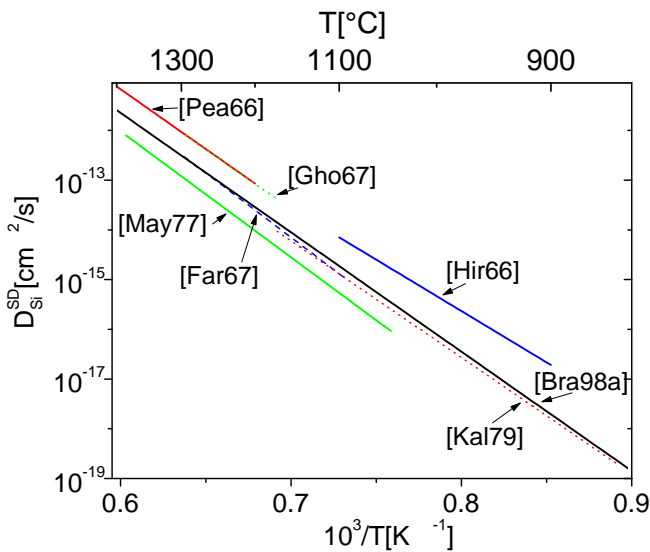


Abbildung 2.4: Selbstdiffusionsdaten von Silizium mit Zitat der Quellen. Bracht et al. [Bra98a] haben den zur Zeit besten Datensatz bestimmt.

Temperaturbereich nahe dem Schmelzpunkt zugänglich. Weitere Diffusionsdaten wurden mit angereichertem ^{30}Si Material gewonnen [Gho66, Kali79]. Obwohl dieses Isotop stabil ist, ergibt sich ein Problem mit dem Meßuntergrund, da ^{30}Si auch im natürlichen Si mit 3,1% enthalten ist. In Abb. 2.4 sind einige Selbstdiffusionsdaten dargestellt. Neue Daten wurden kürzlich mit isotopenreinem ^{28}Si durchgeführt [Bra98a], das mittels CVD auf ein Si-Substrat aufgebracht wurde. Die Isotopenzusammensetzung betrug $^{28}\text{Si} \text{ } ^{29}\text{Si} \text{ } ^{30}\text{Si} = 99,92 : 0,078 : 0,002$. Untersucht wurde die Ausdiffusion von ^{30}Si und ^{29}Si aus dem Substrat. Für ^{30}Si ergibt sich somit ein Konzentrationsgradient über drei Größenordnungen, der mittels SIMS eine sehr genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ermöglicht. Wie in Abb. 2.4 zu sehen ist, konnte so ein großer Temperaturbereich abgedeckt werden. Die Methode und der Fehlerbereich dieser Daten ist allen älteren Messungen deutlich überlegen und kann somit als die derzeit beste Meßreihe zur Selbstdiffusionsbestimmung in Si angesehen werden. Gl. 2.32 beschreibt die aus dieser Meßreihe bestimmte Arrhenius-Gleichung:

$$D_{\text{Si}}^{\text{SD}} = 560 \exp(- (4,76\text{eV} \pm 0,04) / kT) \text{cm}^2 / \text{s}. \quad (2.32)$$

Entsprechend Gl. 2.31 setzt sich die Selbstdiffusion aus zwei Anteilen, den der Eigenzwischengitteratome und den der Leerstellen zusammen. Beide Komponenten wurden mit einer Vielzahl von Methoden bestimmt. Einzelheiten zu den Methoden sind in den bereits erwähnten Übersichtsartikeln bzw. in den in Abb. 2.6 angegebenen Zitaten zu ersehen.

In Abb. 2.5 sind die normierten Transportkapazitäten der beiden Komponenten dargestellt, die für die unterschiedlichen Methoden nur gering schwanken. Der Unterschied zwischen den alten und neuen Leerstellendaten liegt in der genaueren Bestimmung der Selbstdiffusion, die ergab, daß sich der Leerstellenanteil zu niedrigeren Werten verschieben muß [Bra98a]. Eine weitere Konsequenz ist in Abb. 2.5 dargestellt. In älteren Arbeiten [Fra84] wird gezeigt, daß bei einer Temperatur über 1050°C die Eigenzwischengitteratome und unterhalb 1050°C die Leerstellen die Selbstdiffusion dominieren. Diese Umschlagtemperatur hat sich mit den neuen Daten zu 900°C verschoben. Die Arrhenius-Beziehung für

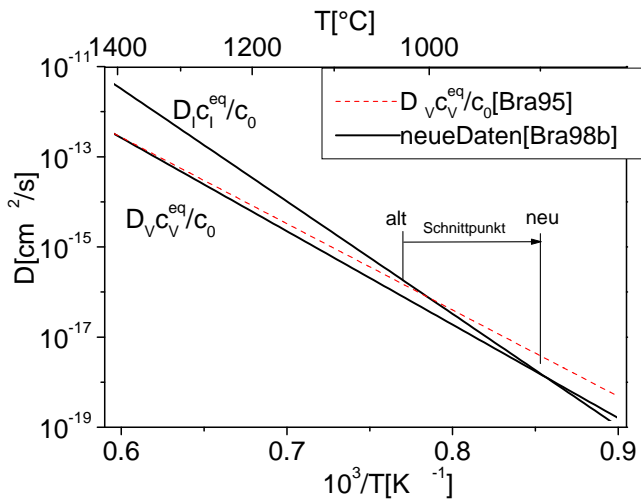


Abbildung 2.5: Transportkapazitäten der Eigenzwischengitteratome I und der Leerstellen V normiert mit der Konzentration der Si-Gitterplätze c_0

die Eigenzwischengitteratome lautet:

$$\frac{c_I^{eq} D_I}{c_0} = 2980 \exp(-4,95 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^2 / \text{s}. \quad (2.33)$$

Dieser Anteil wurde sehr gut durch Eindiffusionsuntersuchungen von Metallen (Gold, Zink) bestimmt [Bra95]. Der Anteil für die Leerstellen ergibt sich aus der Differenz der Selbstdiffusion (Gl. 2.32) und dem Eigenzwischengitteratomanteil (Gl. 2.33):

$$\frac{c_V^{eq} D_V}{c_0} = 0,71 \exp(-4,11 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^2 / \text{s}. \quad (2.34)$$

Der Leerstellenanteil, der aus Zinkausdiffusionsdaten [Zim98, Gie98] gewonnen wurde, bestätigt diese Angaben. Die geringen Abweichungen der in Gln. 2.32 und 2.34 verwendeten Werte zu denen in [Bra98a] ergeben sich aus zusätzlichen Meßwerten bei tieferen Temperaturen [Bra98b].

Im Gegensatz zu den Transportkapazitäten sind die einzelnen Faktoren (Diffusionskonstante, Gleichgewichtskonzentration) noch nicht eindeutig bestimmt. In Abb. 2.6 sind als Beispiel Arrhenius-Beziehungen dargestellt, die mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden. Ein analoges Bild gibt es für die Leerstellen. Eine mögliche Erklärung für die großen Diskrepanzen der beiden Komponenten der Eigenzwischengitteratome wurde kürzlich von Johnson et al. [Joh97] gegeben. Monte-Carlo-Simulationen für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen ergeben signifikant unterschiedliche Werte für D_I . Die Erklärung liegt zum einen in der Kick-Out-Reaktion von Kohlenstoff mit C_i als schnellbewegliches Kohlenstoffzwischengitteratom:



zum anderen in der Bildung von instabilen aber unbeweglichen $C_i C_S$ -Clustern:



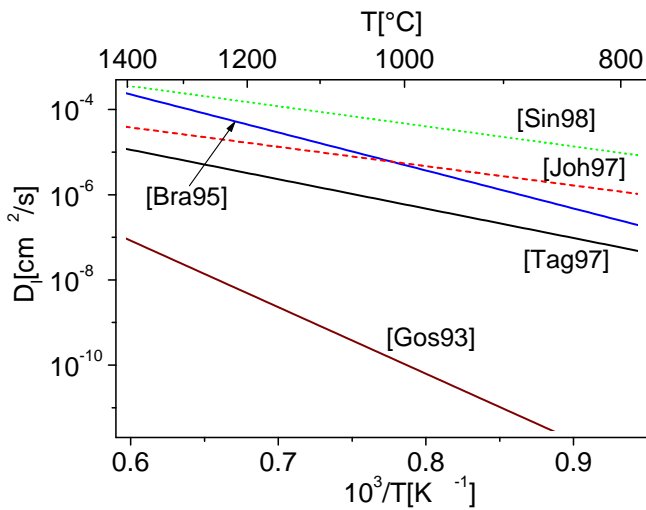


Abbildung 2.6: Ausgewählte Diffusionskoeffizienten der Eigenzwischengitteratome:

Metalldiffusion [Bra95], OED [Gos93],
Molekulardynamik [Tag97],
Kristallzüchtung [Sin98],
Monte-Carlo-Simulationen [Joh97].

In der Originalarbeit [Joh97] wird anstelle von C_i oft von beweglichen Clustern aus Kohlenstoffzwischengitteratomen und Eigenzwischengitteratomen C_iI gesprochen. Erzeugt man an der Oberfläche eine erhöhte I -Konzentration (z.B. mittels OED), so kann man anhand von Markerschichten die Diffusionskonstante der I direkt messen [Gos93]. Innerhalb der Modellvorstellung von Johnson et al. [Joh97] wird ein Teil der Eigenzwischengitteratome durch die Reaktion in Gl. 2.35 von C_i ersetzt. Da einige C_i zeitweise in den unbeweglichen Clustern gebunden werden, müssen durch Gl. 2.35 weitere nachgeliefert werden. Effektiv werden dadurch immer einige Eigenzwischengitteratome für eine bestimmte Zeit durch den Kohlenstoff am Weiterdiffundieren gehindert, da sie anstelle von C_S ins Gitter eingebaut werden. Dadurch wird die Beweglichkeit bzw. die Diffusionskonstante D_I der Eigenzwischengitteratome verringert. Gleichzeitig wird die Gleichgewichtskonzentration scheinbar erhöht, da nun zusätzlich zu den freien Eigenzwischengitteratomen auch die zeitweise gebundenen I am Diffusionsprozeß teilnehmen $c_I^{total} = c_I^{eq} + c_I^{gebunden}$. Dies führt dazu, daß die Transportkapazität $D_I c_I^{eq}$ konstant bleibt. Johnson et al. [Joh97] können mit ihren Simulationen einen weiten Bereich der verschiedenen Vorfaktoren und Wanderungsenergien des Diffusionskoeffizienten aus der Literatur erklären. Die Kohlenstoffkonzentration wurde in den Simulationen in einem Bereich von $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ bis $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ geändert. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die hier erwähnten instabilen und unbeweglichen Cluster (C_iC_S) in den Simulationen, die in Kapitel 4.2 besprochen werden, nicht berücksichtigt werden. Ihr Einfluß auf die Kohlenstoffdiffusion wurde in Simulationen überprüft und stellte sich als unwesentlich heraus.

In dieser Arbeit werden für die beiden Komponenten der I -Diffusion die Daten von Bracht et al. [Bra95] verwendet. Die Gleichgewichtskonzentration ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$c_I^{eq} = 2,9 \times 10^{24} \exp(-3,18 \text{eV}/kT) \text{cm}^{-3}. \quad (2.37)$$

Die Diffusionskonstante wird in der angegebenen Arbeit mit der Arrhenius-Beziehung in

Gl. 2.38 beschrieben:

$$D_I = 51 \exp(-1,77\text{eV}/kT) \text{cm}^2/\text{s}. \quad (2.38)$$

Eine weitere Reaktion, die großen Einfluß auf das Nichtgleichgewichtsverhalten haben kann, ist die Rekombination von Eigenzwischengitteratomen und Leerstellen:



Unter 1000°C ist der Beitrag der Rekombination nicht sehr hoch. Hinzu kommt, daß zeitabhängige Diffusionsuntersuchungen auf eine Reaktionsbarriere zwischen I und V schließen lassen. Aus Untersuchungen von Antimon- δ -Schichten nach I -Injektion mittels OED wurde eine Reaktionsbarriere von $1,4\text{eV}$ gefunden [Ant82]. Aus Simulationen von zeitabhängigen Golddiffusionsuntersuchungen wurde eine Reaktionsbarriere von $0,3\text{eV}$ [Gha95] ermittelt. Ein alternatives Modell wird von Gösele et al. [Gös82] vorgeschlagen. Hier wird versucht, das langsame Rekombinationsverhalten bei hohen Temperaturen mittels einer Entropiebarriere zu erklären. Dieses Modell ist auch mit den hohen Rekombinationsraten bei Tieftemperaturuntersuchungen konform.

Da alle unsere Untersuchungen bei Temperaturen zwischen 730°C und 950°C durchgeführt wurden, wird die Rekombination in den Simulationen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Abschließend noch eine kurze Bemerkung zur Wechselwirkung von Punktdefekten mit Versetzungen. In Silizium wirken Versetzungen als Senken und Quellen, um Nichtgleichgewichte von Punktdefekten abzubauen. So findet man bei der Eindiffusion von Gold in versetzungsreiches Silizium [Wil64, Ler94] immer Fehlerfunktionsprofile, da sich keine I -Übersättigung aufbauen kann. Aus Kletternvorgängen von Versetzungen und Wachsen oder Schrumpfen von Stapelfehlern kann man Aussagen über die Art der dominierenden Eigenfehlstelle machen, bzw. Diffusionskoeffizienten bestimmen. Da in der vorliegenden Arbeit nur mit versetzungsfreiem Silizium gearbeitet wird, spielen diese Vorgänge für die Si-Diffusionsuntersuchungen keine Rolle.

2.5.2 Diffusion in Galliumarsenid

Der wichtigste Unterschied zwischen Si und GaAs besteht darin, daß GaAs ein Verbindungshalbleiter ist und damit ein zweikomponentiges System darstellt. Will man die Freiheitsgrade f eines solchen Systems bestimmen, ergibt sich nach der Gibbs'schen Phasenregel:

$$f = K - P + 2. \quad (2.40)$$

In Gl. 2.40 steht K für die Anzahl der Komponenten und P für die Anzahl der Phasen des Systems. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben wird, wurden in dieser Arbeit alle Experimente in einem geschlossenen System durchgeführt. Neben der festen Phase muß man noch die gasförmige Phase berücksichtigen, da der As-Dampfdruck über GaAs, wie in Abb. 2.7 zu

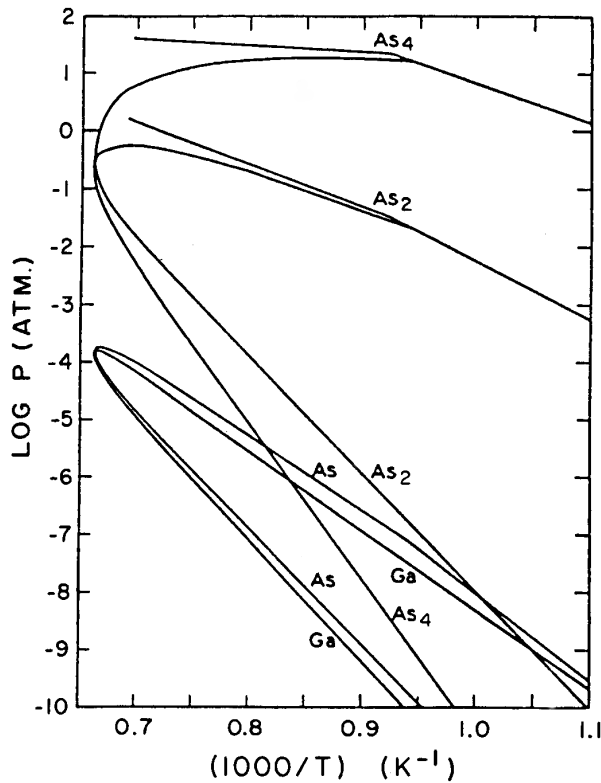


Abbildung 2.7: Darstellung der Dampfdrücke der As-Moleküle As_1 , As_2 und As_4 sowie der Ga-Moleküle entlang der Soliduslinie des binären Phasendiagramms von GaAs nach [Art67].

sehen, sehr hoch ist. Nach Gl. 2.40 ergeben sich damit für GaAs zwei thermodynamischen Freiheitsgrade. Für Si würde die gleiche Überlegung zu einem Freiheitsgrad führen, der mit der Temperatur T eingestellt wird. In GaAs wird in dieser Arbeit der As-Dampfdruck als zweiter Freiheitsgrad eingestellt, womit der Gleichgewichtszustand des Systems eindeutig festgelegt ist. Abb. 2.7 zeigt, daß der Dampfdruck von As über GaAs deutlich höher ist als der von Ga. Weiterhin ist zu sehen, daß der Dampfdruck von As aus drei Komponenten zusammengesetzt ist:

$$p_{As} = p_{As_1} + p_{As_2} + p_{As_4}. \quad (2.41)$$

Da der Dampfdruck des As-Tetramers bei hohen Temperaturen dominiert, kann man den Dampfdruck in guter Näherung mit dieser Komponente beschreiben:

$$p_{As} \approx p_{As_4}. \quad (2.42)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Punktdefekte in GaAs hängen damit neben der Temperatur auch vom Dampfdruck des As-Tetramers ab. Dies geschieht über die Reaktionen in den Gln. 2.43 und 2.44, die an der Oberfläche stattfinden.



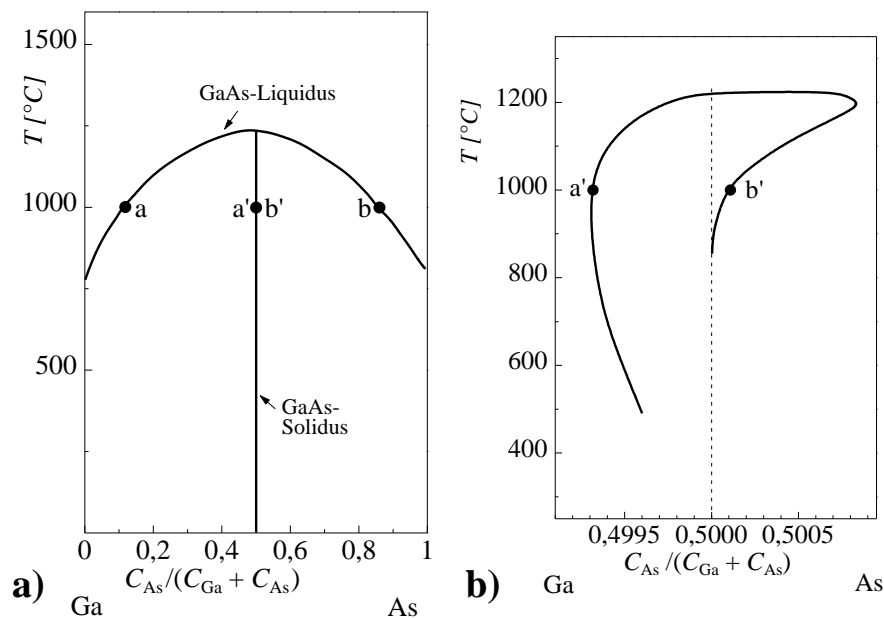


Abbildung 2.8: a) Phasendiagramm von GaAs [Bri73] b) Soliduslinie von GaAs nach einem Modell von Hurle und Wills [Hur95, Hur96]

In Gl. 2.43 wird ein I_{As} gebildet, indem ein Viertel eines As-Tetramers aus der Gasphase in den Kristall übergeht. Die Bildung einer Leerstelle wird in Gl. 2.44 beschrieben, bei der ein Atom aus dem Kristall in die Gasphase übergeht und eine Leerstelle zurückbleibt. Durch diese Kopplung zwischen Gasphase und Festkörper, können sich die Gleichgewichtskonzentrationen der Eigenpunktdefekte in Abhängigkeit vom äußeren As-Dampfdruck einstellen. Für die Eigenzwischengitteratome ergibt sich aus Gl. 2.43 die Abhängigkeit $c_{I_{\text{As}}}^{eq} \propto p_{\text{As}_4}^{\frac{1}{4}}$. Analog folgt aus Gl. 2.44 für die Leerstellen die Abhängigkeit

$$c_{V_{\text{As}}}^{eq} \propto p_{\text{As}_4}^{-\frac{1}{4}}.$$

Das binäre Phasendiagramm von GaAs [Bri73] ist in Abb. 2.8a dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die feste Phase im wesentlichen nur aus Ga und GaAs oder As und GaAs zusammensetzen kann. Die Vergrößerung der Soliduslinie [Hur95, Hur96] in Abb. 2.8b zeigt, daß Abweichungen von der 1:1 GaAs-Zusammensetzung nur in sehr geringen Umfang möglich sind. Diese Abweichungen können durch Eigenpunktdefekte realisiert werden. Charakteristisch für GaAs ist die unsymmetrische Form des Existenzgebietes der festen Phase, die dazu führt, daß GaAs auch bei stöchiometrischen Schmelzen stets leicht As-reich wächst. Dies führt dazu, daß bei hohen Temperaturen noch relativ viel As im Kristall gelöst sein kann. Kühlt man den Kristall ab, so wird die Löslichkeit zwischen 900°C und 1000°C plötzlich drastisch verringert und es kommt zur Ausbildung von As-Auscheidungen, die charakteristisch für GaAs sind.

Durch die zwei Komponenten in GaAs hat man auch eine größere Anzahl von möglichen Eigenpunktdefekten, die in Tabelle 2.2 aufgelistet sind. Die jeweiligen Abhängigkeiten der Konzentration der Eigenpunktdefekte vom As-Dampfdruck sind in einer Arbeit

Defekt		Druckabhängigkeit
Arsen-Eigenzwischengitteratom	I_{As}	$c_{I_{As}}^{eq} \propto p_{As_4}^{\frac{1}{4}}$
Arsen-Leerstelle	V_{As}	$c_{V_{As}}^{eq} \propto p_{As_4}^{-\frac{1}{4}}$
Gallium-Eigenzwischengitteratom	I_{Ga}	$c_{I_{Ga}}^{eq} \propto p_{As_4}^{-\frac{1}{4}}$
Gallium-Leerstelle	V_{Ga}	$c_{V_{Ga}}^{eq} \propto p_{As_4}^{\frac{1}{4}}$
Arsen-Antisite	As_{Ga}	$c_{As_{Ga}}^{eq} \propto p_{As_4}^{\frac{1}{2}}$
Gallium-Antisite	Ga_{As}	$c_{Ga_{As}}^{eq} \propto p_{As_4}^{-\frac{1}{2}}$

Tabelle 2.2: Eigenpunktdefekte in GaAs.

von Tan et al. [Tan91] hergeleitet. Diffusionsvorgänge, an denen Antisitedefekte (Atom bestetzt Gitterplatz des anderen Untergitters) maßgeblich beteiligt sind, wurden bisher nicht nachgewiesen. In dieser Arbeit werden Antisitedefekte für die Diffusionsuntersuchungen vernachlässigt. Der As_{Ga} -Antisitedefekt, der auch als EL2-Defekt bekannt ist, spielt jedoch für die elektrischen Eigenschaften in GaAs eine große Rolle.

Fremdatome werden meistens nur auf den Gitterplätzen eines Untergitters eingebaut, so daß in guter Näherung die beiden Untergitter getrennt betrachtet werden können [Tan91]. Dies führt dazu, daß für Silizium und GaAs die gleiche mathematische Beschreibung der Diffusion verwendet werden kann. Durch die beschriebenen Abhängigkeiten der Eigenpunktdefekte vom As-Dampfdruck, ergeben sich auch Abhängigkeiten der effektiven Diffusionskoeffizienten vom As-Dampfdruck. Die Zwischengitterfremdatome werden dabei als unabhängig vom As-Dampfdruck angenommen, da ihre Gleichgewichtskonzentration vom Dampfdruck der Fremdatome in der Gasphase abhängt. Für den Kick-Out-Mechanismus im Gleichgewicht bestimmt das Verhältnis $\frac{c_i^{eq}}{c_S^{eq}}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten. Für die As-Dampfdruckabhängigkeit muß die entsprechende Reaktion, die den Diffusionsmechanismus bestimmt und das Massenwirkungsgesetz berücksichtigt werden. Da c_i^{eq} unabhängig vom As-Dampfdruck ist, muß damit auch das Produkt $c_S^{eq} c_{I_{As}}^{eq}$ unabhängig vom As-Dampfdruck sein (siehe Gl. 2.22). Mit der bekannten As-Dampfdruckabhängigkeit für die As-Eigenzwischengitteratome $c_{I_{As}}^{eq} \propto p_{As_4}^{\frac{1}{4}}$ ergibt sich $c_S^{eq} \propto p_{As_4}^{-\frac{1}{4}}$. Für den Kick-Out-Mechanismus im Gleichgewicht läßt sich die As-Druckabhängigkeit demnach wie folgt beschreiben:

$$D^{eff} = p_{As_4}^{\frac{1}{4}} \times D_{(p_{As_4}=1bar)}^{eff} \quad (2.45)$$

Die Druckabhängigkeiten der anderen Diffusionsmechanismen sind in Tabelle 2.3 nur tendenziell aufgelistet. Die Herleitungen sind bei Schultz [Schu97] nachzulesen. Steigt der Diffusionskoeffizient bei Erhöhung des As-Dampfdruckes, so soll in dieser Arbeit von

einer positiven Dampfdruckabhängigkeit gesprochen werden. Dies ist für die interstitiell-substitutionellen Diffusionsmechanismen auf dem As-Untergitter der Fall. Wenn der Diffusionskoeffizient bei steigendem As-Dampfdruck fällt, wird von einer negativen Dampfdruckabhängigkeit gesprochen. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist der Leerstellenmechanismus auf dem As-Untergitter. Die Abhängigkeit vom As-Dampfdruck bietet damit eine zusätzliche Möglichkeit, die dominierenden Diffusionsmechanismen in GaAs zu bestimmen.

Die intensiven Untersuchungen der Ga-Selbstdiffusion in GaAs wurden bereits in der Einleitung angeprochen. Im Gegensatz dazu gibt es nur wenige Untersuchungen der As-Selbstdiffusion, die in der Einleitung in Abb. 1.3 zusammengestellt sind.

Model		D_{eff}	$D_{\text{eff}}(p_{\text{As}_4})$
Frank-Turnbull	GL	$D_i \frac{c_i^{eq}}{c_s^{eq}}$	\nearrow
Frank-Turnbull	NGL	$D_V \frac{c_V}{c_s^{eq}}$	\rightarrow
Kick-Out	GL	$D_i \frac{c_i^{eq}}{c_s^{eq}}$	\nearrow
Kick-Out	NGL	$D_I \frac{c_I^{eq} c_s^{eq}}{c_s^2}$	\nearrow
Leerstellen	GL	$D_V \frac{c_s^{eq}}{c_0^{eq}}$	\searrow
Leerstellen	NGL	$D_V \frac{c_V^{eq} c_s^{eq}}{c_s^2}$	\searrow

Tabelle 2.3: Effektive Diffusionskoeffizienten der einzelnen Mechanismen auf dem As-Untergitter: Interstitiell-substitutionelle Mechanismen (Frank-Turnbull, Kick-Out) und Leerstellenmechanismus unter Gleichgewicht (GL) und Nichtgleichgewicht (NGL) der Eigenpunktdefekte.

Da es für As nur ein stabiles Isotop gibt, muß man sich zur Untersuchung der radioaktiven Isotope ^{76}As oder ^{73}As bedienen. Für das Isotop ^{73}As sind lange Temperungen bei tiefen Temperaturen äußerst schwierig, da es nur eine relativ kurze Halbwertszeit von 27 h hat. Das Isotop ^{76}As hat eine Halbwertszeit von 80 Tagen, ist aber erst zugänglich, seitdem es in großen Teilchenbeschleunigern über Kernreaktionen hergestellt werden kann. Deshalb werden in neuen Untersuchungen mit diesem Isotop auch längere Temperungen möglich [Bös98a]. Da für Ga-Diffusionsuntersuchungen GaAs/AlAs-Hetero-Strukturen erfolgreich verwendet wurden, versuchte man dieses Konzept auf das As-Untergitter zu übertragen. Interdiffusionsuntersuchungen an GaAs/GaAs_{1-x}P_x und GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x Hetero-Strukturen [Egg95, Schu97, Egg97, Schu98] haben gezeigt, daß P und Sb tatsächlich als Tracer für As verwendet werden können. Im Kapitel 5 werden hierzu neue Ergebnisse zur Eindiffusion der beiden Elemente vorgestellt. In den letzten Jahren wurden eine Reihe neuer Untersuchungen zur As-Selbstdiffusion veröffentlicht. In Kapitel 7 werden diese Untersuchungen zusammen mit den neuen Ergebnissen dieser Arbeit dargestellt und ein Modell zur As-Selbstdiffusion entwickelt.

Ein wichtiger Unterschied zwischen GaAs und Si stellt der Einfluß der Versetzungen dar. Während in Si durch Versetzungen Nichtgleichgewichtskonzentrationen von Eigenpunktdefekten abgebaut werden, ist das für GaAs nicht notwendigerweise der Fall. Ein Beispiel ist die Bildung von Versetzungsringsen durch eine Übersättigung von I_{As} , wie sie für die Schwefel-Eindiffusion in Kapitel 6 beschrieben wird. Für die Bildung eines Versetzungsringses, muß bei der Anlagerung eines I_{As} immer auch ein Ga-Atom hinzukommen. Das heißt, durch den Abbau der I_{As} -Übersättigung wird gleichzeitig eine Übersättigung von V_{Ga} aufgebaut. Während in Si Versetzungen zum Abbau der Nichtgleichgewichtskonzentrationen führen, wird in GaAs das Nichtgleichgewicht auf beide Untergitter verteilt. Versetzungen bewirken somit eine Wechselwirkung zwischen den beiden Untergittern in GaAs.

Kapitel 3

Experimente

3.1 Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Diffusionsprofilen

Eine der ältesten und auch heute noch wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Diffusionseigenschaften ist die Nutzung von radioaktiven Tracern, die sich in der Vergangenheit besonders bei Untersuchungen an Metallen bewährt hat. Nach der Eindiffusion eines radioaktiven Tracers wird die Probe schichtweise abgetragen und die Konzentration der radioaktiven Tracer in jeder Schicht bestimmt. Für Diffusionsuntersuchungen mit mittleren Eindringtiefen von 100 Mikrometer und mehr, kann man sich je nach Materialtyp verschiedener Schleif- und Schneidprozeduren zum Schichtabtrag bedienen. Im Vergleich zu Metallen sind die Selbstdiffusionskoeffizienten in Halbleiter selbst am Schmelzpunkt sehr klein. Dies führt dazu, daß Abtragungsmethoden im nm-Bereich verwendet werden müssen, wenn derartige Analysen auch auf Temperaturen weit entfernt vom Schmelzpunkt angewendet werden sollen. Sehr gut eignen sich hierfür Sputtermethoden mit hochenergetischen Ionen, von der eine spezielle Methode die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird zumeist auf das SIMS-Verfahren zur Ermittlung von Konzentrationsprofilen zurückgegriffen. Deshalb wird das Verfahren im nächsten Abschnitt näher erläutert. Ein Nachteil der Verwendung radioaktiver Tracer liegt in den schwierigen Sicherheitsvorkehrungen, die beim Arbeiten mit radioaktiven Materialien zu beachten sind. Weiterhin stellen die oft kurzen Halbwertszeiten für radioaktive Tracer ein Problem für lange Temperexperimente dar. In Kapitel 2.5.1 wurde dieses Problem für Si und in Kapitel 2.5.2 für As bereits erwähnt. Die Beschränkung auf kurze Temperzeiten macht Untersuchungen bei tieferen Temperaturen schwierig.

Einige weitere Methoden, die meist nur unter speziellen Bedingungen einsetzbar sind, sollen hier nur kurz erwähnt werden. Einer eleganten Methode zur Messung von Diffusionsprofilen bedient sich der ECV-Profiler (Electrochemical Capacity Voltage) [Leo85, Fau94]. Hierbei wird die elektrische Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern im Oberflächenbereich mittels konventioneller CV-Messung bestimmt. Danach wird eine dünne Schicht abgeätzt und erneut eine CV-Messung durchgeführt. Durch Wiederholung

dieser Schritte erhält man ein Tiefenprofil der elektrischen Ladungsträgerkonzentration mit einer Auflösung im nm-Bereich (abhängig von der Ladungsträgerkonzentration). Zu beachten ist, daß diese Methode nur auf den elektrisch aktiven Teil einer Spezies sensitiv ist. Wenn ein Dotierstoff in einem Halbleiter vollständig elektrisch aktiv ist, kann diese Meßmethode sehr gut zur Ermittlung des Elementprofils nach der Ein- bzw. Interdiffusion des Dotierstoffs verwendet werden. Oft ist es auch sinnvoll, ein ECV-Profil und ein SIMS-Profil zu messen. Mit beiden Messungen kann so der elektrisch aktive Anteil eines Dotierstoffs (ECV-Profil) von der gesamten Elementkonzentration (SIMS) unterschieden werden.

Eine indirekte Möglichkeit Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, bieten spektrale KL- oder PL-Messungen an Hetero-Strukturen [Egg95, Scho98b], wie sie für die bereits in der Einleitung erwähnten P- und Sb-Interdiffusionsexperimente benutzt wurden. Voraussetzung, um diese Methode anwenden zu können, ist eine Hetero-Struktur aus Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken. Eine einfache Auswertung ist nur möglich, wenn eine Fick'sche Diffusion (konstante Diffusionskoeffizienten) vorliegt. Vorteile von PL-Untersuchungen zur Analyse von Hetero-Strukturen sind durch die zerstörungsfreie Messung mit geringem experimentellen Aufwand gegeben.

Für Untersuchungen an verspannten Hetero-Strukturen, die unterschiedliche Gitterkonstanten aufweisen, bietet die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD) eine Möglichkeit, die Diffusionskonstante zu bestimmen. Auch hier ist eine einfache Auswertung nur unter der Voraussetzung Fick'scher Diffusion möglich. Senz et al. [Sen98] zeigen anhand von Untersuchungen an Sb-Heterostrukturen die Empfindlichkeit dieser Methode.

Mittels hochauflösender TEM und anschließender Bildanalyse kann die Diffusion mit einer Tiefenauflösung von bis zu einem Nanometer untersucht werden [Our93]. Diese Methode beruht auf dem Elementkontrast im TEM und liefert für Diffusionsuntersuchungen an speziellen Heterosystemen gute Ergebnisse.

Als relativ neue Methode für Diffusionsuntersuchungen wird die Rastertunnelmikroskopie eingesetzt. GaAs und andere III-V-Halbleiter haben die Eigenschaft, daß sie nach dem Brechen entlang der $\{110\}$ -Spaltflächen im Ultrahochvakuum atomar glatte Oberflächen ausbilden und nur sehr wenig rekonstruieren. Deshalb können mit dieser Oberflächenmethode sehr gut Bulkeigenschaften von III-V-Halbleiter untersucht werden. Als Beispiel sei die Zinkdiffusion in GaAs erwähnt, die mit dieser Methode untersucht wurde [Sim96]. In einem Tunnelmikroskop lassen sich bei III-V-Halbleitern prinzipiell sogar einzelne Atome unterscheiden [Fen94] und somit extrem kurze Diffusionslängen untersuchen.

Eine Methode mit der Leerstellen direkt untersucht werden können, ist die Positronenvernichtung. Diese Methode liefert eine Möglichkeit, Informationen über Konzentration von Leerstellen und Leerstellencluster sowie über Ladungszustände der Leerstellen zu erhalten. Mittels monoenergetischer Positronen kann man außerdem ein Leerstellentiefenprofil messen. Die verschiedenen experimentellen Ansätze, Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode werden von Krause-Rehberg und Leipner [Kra99] dargestellt.

Diese Auswahl von Beispielen soll das weite Feld der experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung von Diffusionsphänomenen zeigen.

3.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Nachfolgend soll ausführlicher auf die SIMS-Methode eingegangen werden, da sie die wichtigste Untersuchungsmethode im Rahmen dieser Arbeit ist. Eine Einführung in die unterschiedlichen SIMS-Analyseverfahren und Apparaturen geben Dworzak et al. [Dwo77] bzw. Miethe und Richter [Mie95]. In diesem Abschnitt wird auf die für diese Arbeit wichtigen Punkte eingegangen. Alle Messungen wurden an Anlagen vom Typ "CAMECA IMS-4f"¹ durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Anlage ist in Abb. 3.1 wiedergegeben.

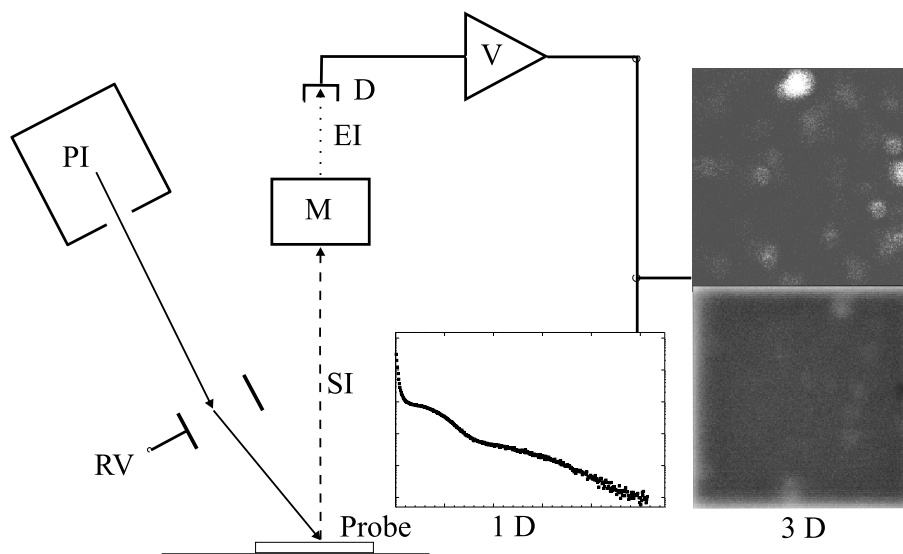


Abbildung 3.1: Prinzipdarstellung einer SIMS-Apparatur

PI-Primärionen, RV-Rastervorrichtung, SI-Sekundärionen, EI-elementspezifische Ionen, M-Massenspektrometer, D-Detektor, V-Signalverstärker, 1D- 3D- ein- und dreidimensionaler Meßmodus

In einer thermischen Quelle werden die Primärionen erzeugt (z.B. Cäsium, Sauerstoff), die mittels einer Primärionenoptik mit einer definierten Energie auf die Probe beschleunigt und fokussiert werden. Typische Beschleunigungsspannungen liegen bei 5 kV mit Primärströmen von 1 nA. Zusätzlich kann der fokussierte Strahl von einer elektrostatischen Anordnung über die Probe gerastert werden. Bei entsprechenden Einstrahlleistungen wird die Probe hierdurch schichtweise abgetragen. Bei diesem Sputtern entstehen Sekundärteilchen, die teilweise ionisiert sind. Die Ionisierungsrate ist die entscheidende Größe für die Nachweisgrenze des entsprechenden Elementes und ist stark von der umgebenden Matrix abhängig. Die ionisierten Teilchen werden von einer Sekundärionenoptik gesammelt und in einem Massenspektrometer in einzelne Komponenten entsprechend ihrer Massen zerlegt. Die Ionen eines Teilchens, welches ein einfaches Ion oder ein Ionencluster sein kann, werden so separiert und detektiert. Zählt man die Detektorimpulse innerhalb kurzer Zeitintervalle, so ergibt sich als Meßsignal eine Zählimpulsrate

¹C in Si: Evans East USA / P, Sb, S in GaAs: RTG-Mikroanalyse Berlin

in Abhängigkeit von der Zeit. Für konstante Sputterbedingungen und in einem homogenen Material bleibt die Sputterrate während der Meßzeit konstant. Aus der Tiefe des Sputter-Kraters kann anschließend die Zeitachse in eine Längsnachse umgerechnet werden. Mittels Eichproben mit bekannter Konzentration, die unter gleichen Bedingungen gemessen werden, wird aus der Impulsrate die tatsächliche Konzentration bestimmt. Mit dem in der Anlage verwendeten Quadrupolmassenspektrometer kann jeweils immer nur die Masse eines Teilchens gemessen werden. Das heißt, mehrere Elemente müssen nacheinander gemessen werden, was die Tiefenauflösung der Methode verschlechtert. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde neben dem eigentlich interessierenden Element (das nur in geringen Konzentrationen vorliegt) noch ein Element der umgebenden Matrix (Si, GaAs) gemessen, dessen Konzentration konstant ist. Bleibt das Signal der Matrixkomponente konstant, läßt sich so die Stabilität der Apparatur während der Meßzeit überprüfen. Änderungen in den Sputterbedingungen, die z.B. durch das Erwärmen der Primärionenquelle auftreten, können so nachträglich korrigiert werden. Weiterhin liefert dieses Signal Informationen über Veränderungen in der Matrix. An den Profilen der P-Eindiffusion in Kapitel 5.1 kann man schon an den Änderungen in der Zählrate der konstanten Matrixkomponente (hier Ga) sehen, daß sich die Matrix an der Oberfläche drastisch verändert hat. Die Ursache liegt in der bereits erwähnten Abhängigkeit der Ionisierungsrate eines Elements vom umgebenden Substrat. Ändert sich die Matrix (Bindungsenergien) kann man nicht davon ausgehen, daß sich die Ionisierungsrate der Matrixelemente und der in der Matrix gelösten Elemente im gleichen Verhältnis ändert. Um derartige Profile quantitativ auszuwerten, müssen Eichproben der unterschiedlichen Matrixzusammensetzungen ausgemessen werden. Quantitativ wurden in dieser Arbeit nur Profile ausgewertet, in denen keine solche Effekte zu berücksichtigen waren.

Wenn der Primärionenstrahl über die Probe gerastert wird, kann zwischen dem in Abb. 3.1 gezeigten ein- und dreidimensionalen Meßmodus unterschieden werden. Im eindimensionalen Meßmodus werden die Impulse aus den Rasterpunkten einer Ebene aufintegriert. Wenn die Signale jedes Rasterpunktes einzeln erfaßt werden, wird vom dreidimensionalen Meßmodus gesprochen. Die zusätzlichen Informationen im dreidimensionalen Meßmodus ergeben eine deutlich höhere Datenmenge, so daß dieser Modus nur in speziellen Fällen benutzt wird. Wie in Abb. 3.2 an der Darstellung der Ebene einer dreidimensionalen SIMS-Analyse gezeigt ist, wird im eindimensionalen Meßmodus nur ein kleiner Bereich der gesamten Rasterfläche für das Meßsignal verwendet. Dies dient dazu, Effekte durch Oberflächendiffusion, die am Kraterrand in Abb. 3.2 deutlich zu erkennen sind, auszublenden. Mit der Erfassung jedes Rasterpunktes erhält man die dreidimensionale Elementverteilung in einer Probe. In dieser Arbeit wurde dieser Modus dazu benutzt um laterale Inhomogenitäten zu untersuchen (siehe Abb. 3.2). Für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wurden nur Proben verwendet, in denen es keine solche Inhomogenitäten gab. Bei der Verwendung von Cäsium- bzw. Sauerstoffionen zum Sputtern, ergeben sich laterale Auflösungen von ca. $1 \mu\text{m}$, was deutlich schlechter als die Tiefenauflösung von wenigen Nanometern ist. Bei den verwendeten CAMECA-Geräten liegen die Nachweisgrenzen für typische Dotanten und Fremdatome in Si und GaAs zwischen 10^{15}cm^{-3} und 10^{16}cm^{-3} . Die beste Tiefenauflösung liegt bei 2nm . Der entscheidende

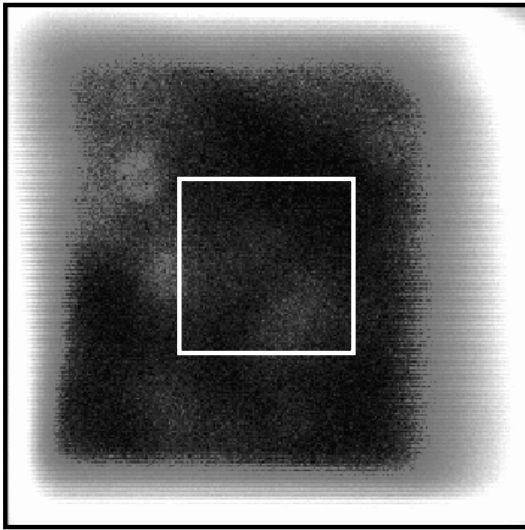


Abbildung 3.2: Ebene eines dreidimensionalen P-SIMS-Profiles in GaAs. Für die Integration im eindimensionalen Meßmodus wird nur der hell umrandete Bereich verwendet. Ein typisches Verhältnis ist eine Kraterlänge von $150\ \mu\text{m}$ (große schwarze Box) und eine Meßlänge von $50\ \mu\text{m}$ (kleine weiße Box).

Vorteil der SIMS-Methode, neben den guten Nachweisgrenzen, ist die hohe Dynamik im Meßbereich. Mittels SIMS können Elementkonzentrationen in einem Bereich von über fünf Größenordnungen bestimmt werden. Für Eindiffusionsexperimente ist diese hohe Dynamik sehr hilfreich, da meistens Elemente in den Halbleiter eindiffundiert werden, die im gezüchteten Material nicht enthalten sind. Mittels SIMS ist es damit möglich, Informationen des Diffusionsverhalten über viele Größenordnungen in der Elementkonzentration zu erhalten.

Ein Problem stellt die Linearität zwischen Konzentration und Ionisierungsrate da. In den in dieser Arbeit gemachten Messungen ist die Linearität für Konzentrationen $< 1\%$ gegeben. Dies wurde durch Eichreihen für das jeweilige Element-Matrixsystem überprüft. Ist die Linearität gegeben, reicht eine Eichmessung, um die Konzentration in den Profilen zu berechnen.

Probleme gibt es weiterhin bei der Messung von Elementen, die im Vakuumrestgas vorhanden sind. Typische Elemente mit einem hohen Partialdruck im Restgas sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Für diese Elemente ist die Nachweisgrenze durch den Untergrund des Restgases bestimmt. Aus diesem Grund wurden die Kohlenstoffmessungen in Silizium an einem Gerät mit einem besonders gutem Vakuum und einem niedrigen C-Partialdruck im Restgas durchgeführt. Die Messungen für C in Si wurden bei der Firma Evans East, USA durchgeführt. Hier wurde an einem Gerät gearbeitet, das nur für Messung von Kohlenstoff und Sauerstoff konzipiert ist. Die Nachweisgrenze für Kohlenstoff liegt in diesem Gerät bei $5 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$.

Die gute Tiefenauflösung, die guten Nachweisgrenzen und die hohe Dynamik sind die Vorteile, die SIMS zur idealen Methode für die Diffusionsuntersuchungen in der vorliegenden Arbeit machen.

3.3 Probenzüchtung mittels Molekularstrahlepitaxie

Für die Untersuchungen der Kohlenstoffdiffusion wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gezüchtet. Dieses Verfahren hat sich neben der technologisch wichtigeren MOCVD-Methode zu einem Werkzeug entwickelt, um Hetero-Strukturen und δ -Strukturen von Dotierstoffen in Halbleitern herzustellen und zu untersuchen. Als Beispiel sei hier eine Arbeit von Chang und Ludeke [Cha75] genannt, in der die Methode für die Anwendung auf Halbleiter vorgestellt wird. Das Prinzip dieser Züchtungsmethode ist in Abb. 3.3 veranschaulicht. Der gesamte Aufbau befindet sich im UHV. Das Substrat, in unserem Fall ein 2-Zoll-Si-Wafer, wird gereinigt in das System eingeschleust. Als Aufdampfquellen für die Si-Schicht dienen sogenannte Elektronenstrahlverdampfer. Für Elemente, die in niedrigen Konzentrationen in das Material eingebaut werden sollen z.B. Dotierstoffe, werden thermische Sublimationsquellen benutzt. Hier reicht der Dampfdruck dieser Elemente, welcher mit der Temperatur der Quellen kontrolliert werden kann. Mittels Verschlussvorrichtungen (Shutter) können die Quellen an und abgeschaltet werden und so Hetero-Strukturen mit atomar scharfen Übergängen bzw. Dotierprofile in nm-Bereich hergestellt werden. Um kristallines Wachstum zu erhalten, müssen die ankommenden Teilchen genügend Zeit haben, sich auf Gitterplätzen anzuordnen. Ist der Einbau auf Gitterplätze gegeben, wird von einem epitaktischen Wachstum gesprochen. Im Gegensatz zum epitaktischen Wachstum erhält man amorphes Wachstum, wenn sich die ankommenden Teilchen überhaupt nicht mehr umordnen können. Um die Oberflächendiffusion zu erhöhen, muß das Substrat erwärmt werden. Für Herstellung von kohlenstoffreichen epitaktischen Schichten, werden Züchtungstemperaturen über 400°C benötigt. Kohlenstoff kann prinzipiell bis zu Konzentrationen von einigen Prozent auf Gitterplätze eingebaut werden. Substituioneller Kohlenstoff ist nur bis zur Löslichkeit eine stabile Konfiguration in Si. Für höhere Konzentrationen kann C metastabil auf Si-Gitterplätzen eingebaut werden. Die energetisch günstigste Phase einer

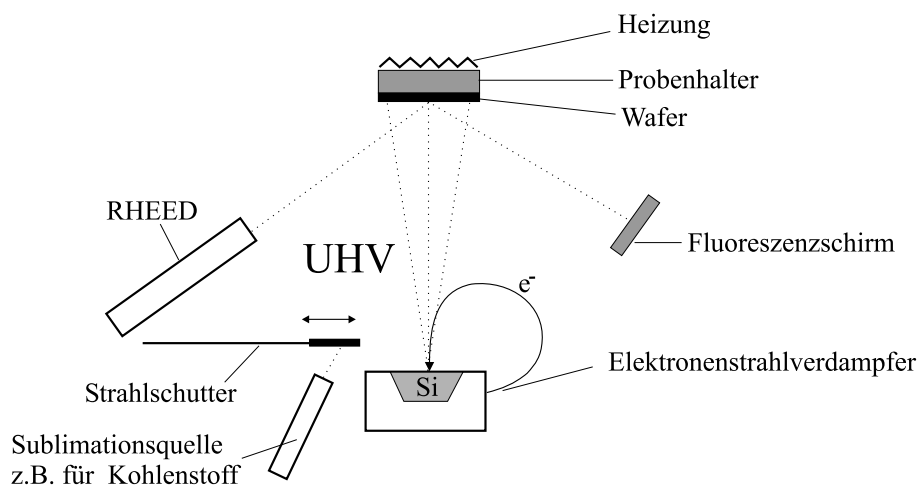


Abbildung 3.3: Prinzipdarstellung einer MBE-Anlage

Verbindung von Si und C ist in diesem Fall Siliziumcarbid (SiC). Um die Bildung von SiC-Ausscheidungen zu vermeiden, muß die Substrattemperatur unter $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten werden. Das Wachstumsverhalten und die Züchtungsbedingungen wurden in mehreren Arbeiten intensiv untersucht [Ost96, Das98, Ost99]. Ein Problem, das sich speziell für Kohlenstoff ergibt, wurde schon im Zusammenhang mit der SIMS-Methode erwähnt. Auch bei sehr gutem Vakuum gibt es neben O_2 , N_2 und H_2 immer auch Kohlenstoff im Restgas, der sich beim Wachstum mit in das Material einbaut. Weiterhin wird adsorbierter Kohlenstoff beim Erwärmen der Sublimationsquellen frei. Dies führt dazu, daß die normale C-Konzentration in MBE Proben bei $\text{ca. } 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegt.

Auf Untersuchungen von MBE-gewachsenen kohlenstoffreichen Schichten wird in Kapitel 4 weiter eingegangen.

3.4 Diffusionsexperimente

Für Halbleiter werden Diffusionsexperimente meist deutlich über Raumtemperatur durchgeführt, da bei Raumtemperatur die Diffusionskoeffizienten so klein sind, daß sie den gängigen Meßverfahren innerhalb realisierbarer Meßzeiten nicht zugänglich sind. Für alle Temperaturen in dieser Arbeit wurde ein geschlossenes System verwendet. Dazu wurden die Proben und die zusätzlichen Komponenten in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Die verwendeten Quarzrohre entsprachen alle der Güteklasse HSQ300. Der prinzipielle Ablauf der Temperungen ist in Abb.3.4 dargestellt. Neben der Temperung (5. Schritt), die un-

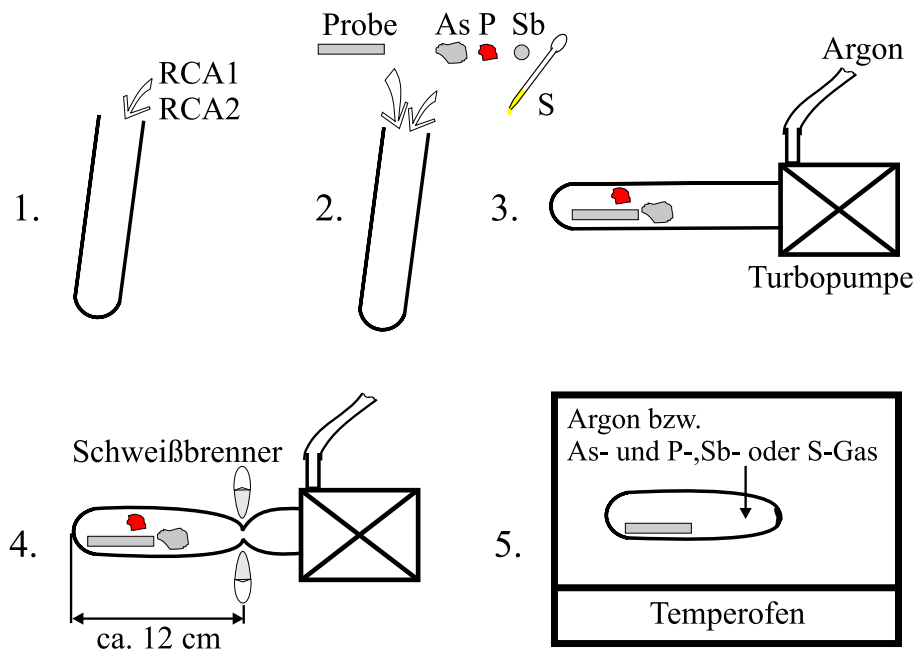


Abbildung 3.4: Schritte zur Durchführung einer Temperung

1. Reinigen des Quarzglas und der Proben, 2. Einfüllen der Probe und Eindiffusionselemente, 3. Evakuieren, 4. Abschmelzen, 5. Temperung

ter wohl definierten Bedingungen durchzuführen ist, sind auch die vorbereitenden Schritte (1-4) sehr wichtig, um undefinierte Einflüsse (z.B. durch Verunreinigungen) während der Diffusion zu vermeiden.

Sogenante RCA Reinigungen sind Standardreinigungen in der Siliziumtechnologie [Ker93]. Die RCA1 Reinigung wurde mit einem Gemisch $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 5 : 1 : 1$ bei 80°C für 10 min durchgeführt. Dieser Reinigungsschritt dient dem Entfernen von Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche. Für die RCA2 Reinigung wurde die gleiche Temperatur und Zeit verwendet, wobei das Gemisch aus $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 6 : 1 : 1$ bestand. Mit der RCA2 Reinigung werden Metalle (hauptsächlich Eisen und Kupfer) von der Oberfläche entfernt. Die GaAs-Proben wurden nach dem Spülen im Ultraschallbad mit Wasser und Ethanol ca. 2 min in konzentrierte HCL gelegt, um die Galliumoxidschicht auf der Probenoberfläche abzulösen.

Nach dem Reinigen wurden die Proben in die Quarzampulle gegeben. Für die Temperungen von GaAs kommt eine bestimmte Menge reines Arsen (99,9999 %) mit in die Ampulle, um den As-Dampfdruck über der GaAs-Probe festzulegen. Um die Bildung von Arsenoxid zu verhindern, wird das Arsen ständig im Vakuum gelagert. Für die Eindiffusionselemente wurden ebenfalls hochreine Materialien verwendet (Sb 99,9999 %, P 99,999 %, S 99,999 %). Die verwendeten Dampfdrücke für As, P und Sb wurden nach der idealen Gasgleichung berechnet, wobei davon ausgegangen wurde, daß die Elemente in der Gasphase als Tetramer vorliegen. Für As ist dies für den gewählten Temperaturbereich gut erfüllt, wie das Dampfdruckdiagramm in Kapitel 2.5.2 (Abb. 2.7) zeigt. Für P und Sb liegen ebenfalls Dampfdruckdaten vor [Thu65, Smi92], die zeigen, daß das Tetramer einen deutlich höheren Dampfdruck als das Dimer bzw. Monomer hat.

Für die Schwefeldiffusion wurde auf Erfahrungen aus Literaturarbeiten zurückgegriffen [Gol61, You69, Tuc81, Uem95]. Hohe Schwefelkonzentrationen in der Gasphase bewirken die Ausbildung einer GaS-Phase an der Oberfläche. Deshalb wurde in dieser Arbeit als höchste Konzentration $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Schwefel verwendet. Bei einem Volumen von 6cm^3 , das bei den Quarzampullen verwendet wurde, ergibt sich eine einzuwiegende Masse von $30 \mu\text{g}$. Da zum Einwiegen nur eine Waage mit einer Genauigkeit von $100 \mu\text{g}$ zur Verfügung stand, wurde der Schwefel in 200ml Benzol gelöst. Mittels einer Pipette konnte $0,2 \text{ml}$ dieser Lösung in die Quarzampullen eingebracht werden. Der durch diese Verdünnung erzielte Faktor 1000 reicht aus, um die Schwefelwaage mit der erforderlichen Genauigkeit durchzuführen. Innerhalb eines Tages verdampft das Benzol, der Schwefel bleibt am Boden des Quarzglases zurück und kann dann für die Eindiffusionsexperimente genutzt werden.

Als 4. Schritt wurden die Quarzampullen an ein Vakuumssystem angeschlossen und mit einem Druck kleiner als 10^{-8}bar evakuiert.

Nach dem Evakuieren wurden die Proben in die Quarzampullen eingeschmolzen, wobei für die Si-Proben über ein Nadelventil vorher Argon (99,999 %) eingelassen wurde. Der Argondruck wurde dabei so gewählt, daß bei der jeweiligen Tempertemperatur ein Argondruck von ungefähr 1bar vorlag.

Die Temperungen der GaAs-Proben wurden in einem Muffelofen durchgeführt. Für die Temperungen der Si-Proben wurde ein Rohrofen verwendet. Für kurze Temperzeiten

können durch die Aufheizzeiten der Proben und des Quarzglases Fehler bei der anschließenden Auswertung auftreten. Um diese Fehler zu verringern, wurden die Aufheizzeiten der Proben, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, bestimmt. Die Ofentemperatur wird während der Temperzeit auf $\pm 1 K$ im Muffelofen und $\pm 0,5 K$ im Rohrofen konstant gehalten. In Tabelle 3.1 sind die Unterschiede für die Behandlung der Si- und GaAs-Proben noch einmal zusammenfassend gegenübergestellt.

Temperschnitte	C in Si	Eindiffusion in GaAs
Probenreinigung	RCA1 und RCA2	H ₂ O bidest., Ethanol (Ultraschall) 2min HCl, H ₂ O bidest., Ethanol
Zugaben	Argon 0,3 – 0,4 bar	Einwiegen: As und P bzw. Sb oder S
Temperung	Rohrofen	Muffelofen
Nachbehandlung	RCA1	Ethanol, mechanisches Abwischen

Tabelle 3.1: Unterschiede beim Tempern der GaAs- und Si-Proben.

Nach dem Tempern wurden die Proben in Wasser abgeschreckt. Für die GaAs-Proben wurde dazu erst das Ende der Quarzampulle in das Wasser getaucht, an dem sich keine Probe befand. Dadurch kondensierte der Dampf, der bei den hohen Temperaturen gasförmigen Komponenten (Sb, S oder P) an dieser Seite und konnte sich nicht auf der Probenoberfläche niederschlagen. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß sich über der Probe 1-3 Sekunden kein As-Dampfdruck befindet. Bei hohen Temperaturen kann dies zum Abdampfen von Oberflächenschichten bis zu einigen Nanometern führen. Für Schwefel, der unter den gewählten Versuchsbedingungen einige Mikrometer in die Probe eindiffundiert, spielt dieser Effekt keine Rolle. Für die P- und Sb-Eindiffusion ergeben sich allerdings nur mittlere Eindringtiefen von einigen Nanometern, so daß hier die experimentellen Ergebnisse schon deutlich verfälscht werden können.

Vor den SIMS-Messungen wurden die Si-Proben wieder nach RCA1 gereinigt. Die GaAs-Proben wurden in Ethanol im Ultraschallbad gespült und danach mit einem fusselfreien Reinraumtuch kräftig abgewischt. Auf das Ergebnis dieser mechanischen Reinigung wird in Kapitel 5.2 noch einmal ausführlich eingegangen.

3.5 Ofen-Eichung und Fehleranalyse

Beim Tempern der Proben für kurze Zeiten stellt die Aufheizzeit der Proben eine ernstzunehmende Fehlerquelle dar. Das Aufheizverhalten des Rohrofens wurde mit einem Quarzrohr mit einem Thermoelement und einer Probe bestimmt. Die Anordnung ist in Abb. 3.5 skizziert. Alle drei Komponenten wurden in den auf die Solltemperatur vorgeheizten Ofen gebracht. Danach wurde die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

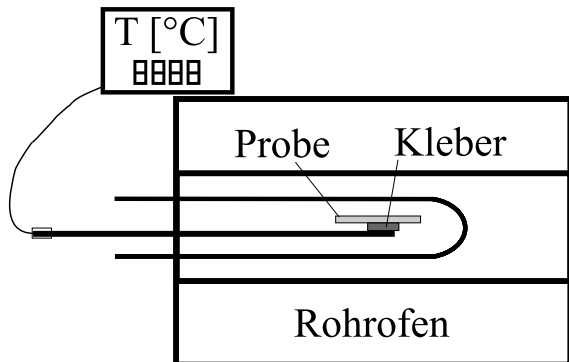


Abbildung 3.5: Skizze zur Messung des Aufheizverhalten im Rohröfen für die Si-Temperungen.

Mit diesem Versuchsaufbau wurde ebenfalls das Temperaturplateau des Ofens ermittelt und die Unterschiede der von den Regelthermoelementen gemessenen Temperatur und der tatsächlichen Temperatur am Ort der Probe bestimmt. Diese Methode liefert die in Abb. 3.6 gemessene Aufheizcharakteristik. Das Problem dieser Messung liegt in der Tatsache, daß die Si-Probe sich an der Luft befindet und dadurch bei den hohen Temperaturen stark oxidiert wird. Dadurch erhöht sich das Absorptionsverhalten der Probe. Weiterhin wurde das Thermoelement mit $0,5\text{ mm}$ je Draht ziemlich dick gewählt, da an Luft bei hohen Temperaturen dünnere Drahte durch Oxidation zerstört werden. Die Wärmeleitung entlang des Thermoelements trägt somit auch zu einem schnelleren Aufheizverhalten bei. Die Messung in Abb. 3.6 liefert damit eine zu schnelle Aufheizzeit und muß daher als untere Abschätzung der Aufheizzeit betrachtet werden. Die gemessenen Aufheizkurven wurden in allen Simulationen berücksichtigt, haben aber nur einen geringen Einfluß auf die Simulationsparameter, wenn man Temperzeiten über 10 min wählt. Wie in Kapitel 4.4 dargestellt wird, läßt sich das Zeitverhalten der Kohlenstoffdiffusion gut beschreiben, was darauf schließen läßt, daß der Fehler bei der Bestimmung der Aufheizzeiten nicht allzu groß ist.

Für den Muffelofen (GaAs-Temperungen), wurde die Aufheizzeit nur mit einem Quarzglas und einem Thermoelement gemessen, da sich GaAs bei hohen Temperaturen in As und Ga zersetzt. Ein Beispiel der Aufheizcharakteristik der kalten Quarzampulle mit Thermoelement ist in Abb. 3.7 für 1100°C gegeben. Für die Temperungen zur P- und

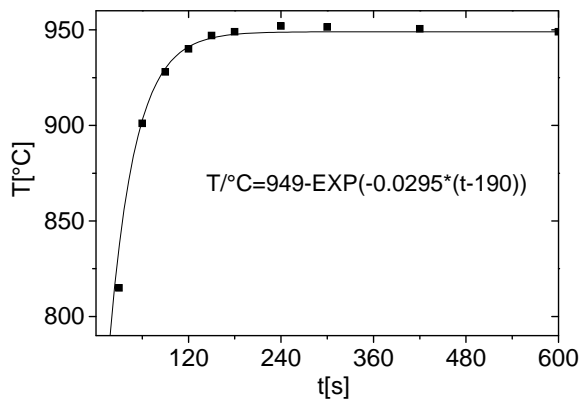


Abbildung 3.6: Aufheizcharakteristik im Rohröfen für die Si-Temperungen bei 950°C .

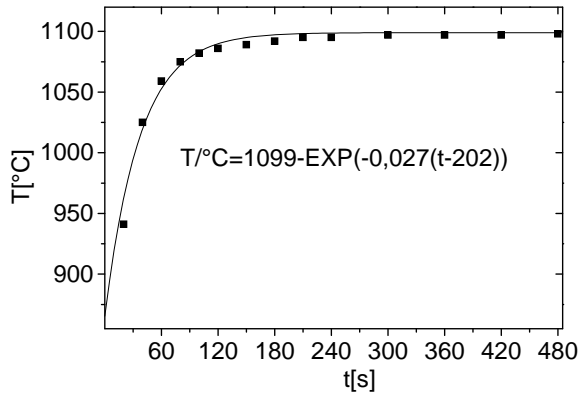


Abbildung 3.7: Aufheizcharakteristik im Muffelofen für die GaAs-Temperungen bei 1100°C.

Sb-Eindiffusion (Kapitel 5) spielen die Aufheizzeiten aufgrund der langen Temperzeiten ($> 30 \text{ min}$) keine Rolle. Nur für die Eindiffusionsexperimente mit Schwefel bei hohen Temperaturen, für die die Temperzeiten nur 7 min betragen, spielt die Aufheizzeit eine Rolle. In Abb. 3.8 ist der Effekt der Aufheizzeit anhand von zwei Simulationen verdeutlicht. Im Muffelofen wurden deshalb keine Temperungen kürzer als 7 min , im Rohrofen kürzer als 10 min durchgeführt.

Die relativen Temperaturschwankungen lagen während einer Messung unter 1 K . Die Temperatur wurde bei den Eichmessungen jeweils mit mehreren Thermoelementen gemessen. Zusammen mit den Herstellerangaben für die benutzten Thermoelemente, ergibt sich ein systematischer Fehler der Temperaturmessung von $\pm 5 \text{ K}$. Die Ungenauigkeiten der Zeitmessungen liegen bei wenigen Sekunden und können damit für die gewählten Temperzeiten vernachlässigt werden. Ungenauigkeiten entstehen weiterhin durch Fehler beim Auswiegen der Arsenzusätze im Falle der GaAs-Messungen sowie bei der Volumenbestimmung in den Quarzampullen. Diese beiden Faktoren bewirken Fehler bei der Bestimmung des As-Dampfdruckes, der einen Einfluß auf die gemessenen Diffusionskoeffizienten hat. Für As-Dampfdrucke $p_{As_4} > 1 \text{ bar}$ ergeben beide Fehlerquellen Dampfdruckabweichungen von $\pm 5 \%$. Da die Diffusionskoeffizienten von der vierten Wurzel des As-Dampfdruckes abhängen, kann dieser Fehler für Temperungen mit $p_{As_4} > 1 \text{ bar}$ vernachlässigt werden. In Abb. 3.9 sind exemplarisch die Fehlergrenzen für zwei Temperaturen abgeschätzt. Daraus ist zu erkennen, daß die Fehlergrenzen durch die oben bespro-

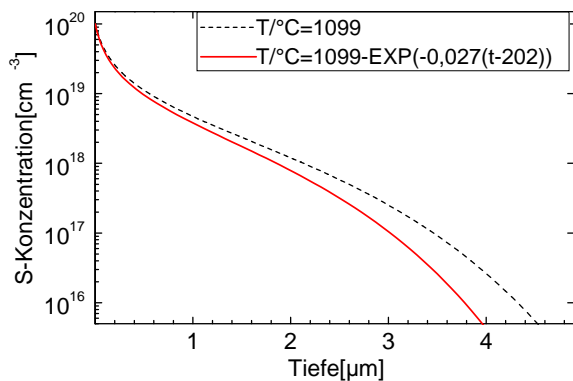


Abbildung 3.8: Simulation der Eindiffusion von Schwefel in GaAs bei 1100°C und 7 min Temperzeit. Die Simulation in der die Aufheizzeit berücksichtigt wurde, wurde mit dem exponentiellen Fit des Aufheizverhaltens aus Abb. 3.7 gemacht.

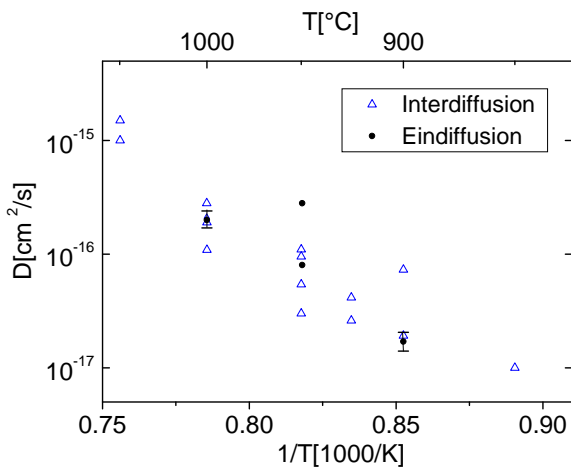


Abbildung 3.9: Abschätzung der Fehler im Diffusionskoeffizienten durch ungenaue Temperaturbestimmung.

chenen Fehler kleiner als die Schwankungsbreite der verschiedenen Meßpunkte sind. Das heißt, die Messungen werden noch von anderen Einflüssen beeinträchtigt, die stärker als die angesprochenen Fehlerquellen sind. Ein wichtiges Problem stellt der Sauerstoff dar, der sowohl in Si (OED) als auch in GaAs [Coh97] die Diffusionseigenschaften dramatisch beeinflussen kann. Das Beispiel in Abb. 3.10 zeigt ein P-Eindiffusionsexperiment, bei dem sich an der Oberfläche eine GaO-Phase gebildet hat. Die Bildung einer GaO-Phase wurde mittels EDX in einem Transmissionselektronenmikroskop nachgewiesen. Mögliche Quellen für Sauerstoff sind das Quarzglas, das Restgas aber auch die Oxide der eingewogenen Komponenten (hier As und P). Selbst bei äußerst sorgfältigem Arbeiten kommt es bei einigen Temperaturen zu einer starken Oxidbildung. Diese Proben eignen sich nicht für eine weitere Auswertung.

Für die Diffusionsexperimente in Si werden keine zusätzlichen festen Komponenten benötigt, so daß eine Sauerstoffzufuhr nur durch das Quarzglas oder durch die Zuführung von Argon möglich ist. Mit Hilfe von MBE-Proben mit B- δ -Schichten wurde das Verhalten der Oberfläche unter den im vorigen Abschnitt beschriebenen experimentellen Bedingungen der Temperexperimente untersucht. Die SIMS-Messungen in Abb. 3.11 ergeben, daß kein OED-Effekt an der Oberfläche auftritt. Da die Löslichkeit von Bor in Si für 800°C mit $3,45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ höher als die Konzentration in den B-Schichten ist, wurde

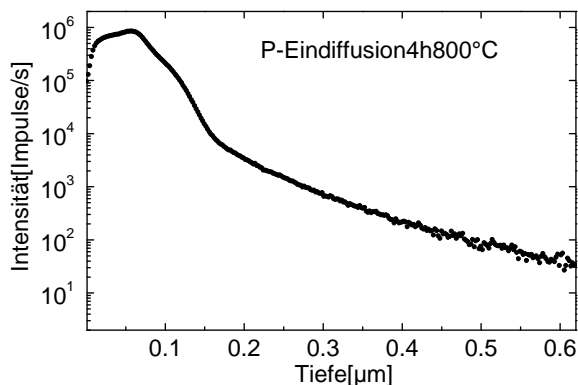


Abbildung 3.10: P-Eindiffusionsprofil, das durch die Bildung einer GaO-Schicht verfälscht wurde.

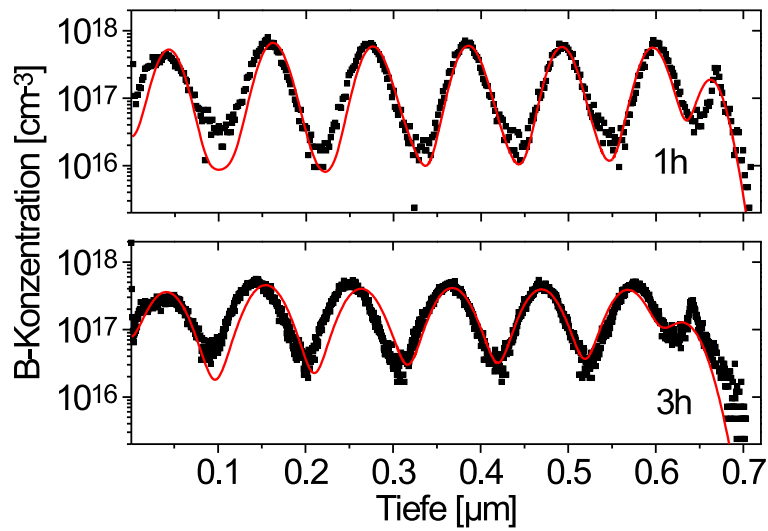


Abbildung 3.11: SIMS-Tiefenprofil einer MBE-gewachsenen Si-Schicht die 6 B- δ -Schichten enthält. Die experimentellen Werte (Punkte) resultieren aus Temperungen bei 800 °C für 1 h und 3 h. Die Simulationen (durchgezogene Linien) wurden mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten und einem Borfluß $j_B = 0$ an der Oberfläche berechnet.

für die Simulation der Borfluß j_B an der Oberfläche gleich null gesetzt. Die Simulationen mit der so gewählten Randbedingung beschreiben das Diffusionsverhalten in der Probe sehr gut; im Oberflächenbereich ist keine verstärkte Diffusion durch Oxidbildung (OED) zu beobachten. Das Profil der ungetemperten Probe ist im Anhang A dargestellt.

Kapitel 4

Kohlenstoffdiffusion in Silizium

4.1 Eigenschaften von Kohlenstoff in Silizium

Kohlenstoff ist in Silizium ein Fremdatom, das überwiegend substitutionell gelöst und elektrisch isovalent ist. Neben Sauerstoff stellt es die Hauptverunreinigung dar und kann, in Abhängigkeit von der Kristallzüchtungstechnik, in Konzentrationen bis 10^{17} cm^{-3} vorliegen. Der Einfluß von Kohlenstoff auf die technologisch wichtige Bildung von Sauerstoffausscheidungen wurde schon frühzeitig erkannt; entsprechend wurde bereits in den 60er Jahren mit intensiven Untersuchungen der Eigenschaften des Kohlenstoffs in Si begonnen. Newman und Wakefield [New61] bestimmten den effektiven Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff (D_C^{eff}) mittels des radioaktiven Isotops ^{14}C in einem Temperaturbereich von 1050°C bis 1400°C entsprechend folgender Arrhenius-Beziehung:

$$D_C^{eff} = 1,9 \exp(-3,2\text{eV}/k_B T) \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (4.1)$$

Diese Messungen wurden 1989 von Rollert et al. [Rol89] im wesentlichen bestätigt, wobei sie D_C^{eff} -Werte in einem Temperaturbereich zwischen 900°C und 1400°C bestimmten. Die Löslichkeit von substitutionellem Kohlenstoff (C_S) wurde von Bean und Newman [Ben71] mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) bestimmt:

$$c_{C_S}^{eq} = 3,9 \times 10^{24} \exp(-2,3\text{eV}/k_B T) \text{ cm}^{-3}. \quad (4.2)$$

Die Diffusionskonstante der Kohlenstoffzwischenlückenatome (D_{C_i}) konnte mittels EPR bei tiefen Temperaturen von Watkins und Brower [Wat76] bestimmt werden. Zusammen mit späteren Messungen mittels IR [Tip87] ergibt sich die nachfolgende Arrhenius-Gleichung für D_{C_i} :

$$D_{C_i} = 0,44 \exp(-0,88\text{eV}/k_B T) \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (4.3)$$

In einem Übersichtsartikel haben Davies und Newman [Dav94] alle bekannten Eigenschaften von Kohlenstoff in einkristallinem Si zusammengefaßt. Mittels Phosphoreindiffusion, bei der eine Übersättigung von Eigenzwischenlückenatomen erzeugt wird, konnte

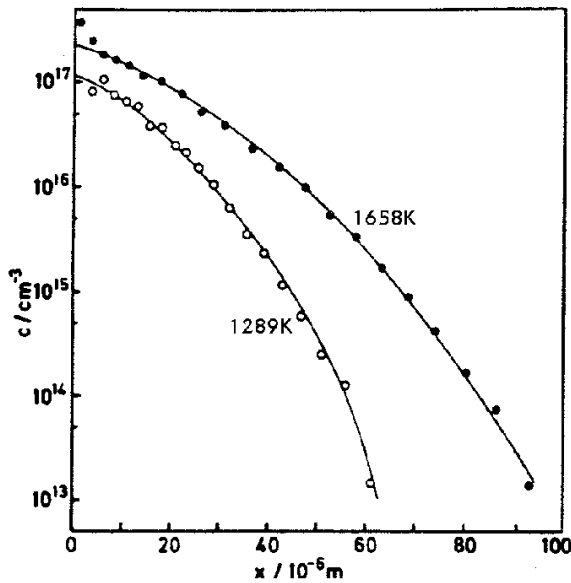


Abbildung 4.1: Kohlenstoffeindiffusionsprofil von einer $BaCO_3$ -Quelle aus [Rol89].

Kreise: Experimententelle Daten

Durchgezogene Linie: Fit mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten.

gezeigt werden, daß Kohlenstoff primär über den Kick-Out-Mechanismus (Gl. 2.35) diffundiert [Kal84]. Betrachtet man die Form der Eindiffusionsprofile in Abb. 4.1, so ergibt sich aus der Fehlerfunktionsform ein Gleichgewichtsmechanismus. Hieraus resultiert, daß die Transportkapazität $D_{C_i} c_{C_i}^{eq}$ für Kohlenstoff deutlich niedriger ist als die der Eigenfehlstellen. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich demnach aus Tabelle 2.1:

$$D_C^{eff} = \frac{D_{C_i} c_{C_i}^{eq}}{c_{C_i}^{eq}}. \quad (4.4)$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Kohlenstoffzwischengitteratome ($c_{C_i}^{eq}$) ergibt sich aus der Gl. 4.4 und den experimentellen Werten der Gln. 4.1, 4.2 und 4.3. In Abb. 4.2 sind die Transportkapazitäten der Eigenfehlstellen der von Kohlenstoff gegenübergestellt. Zum

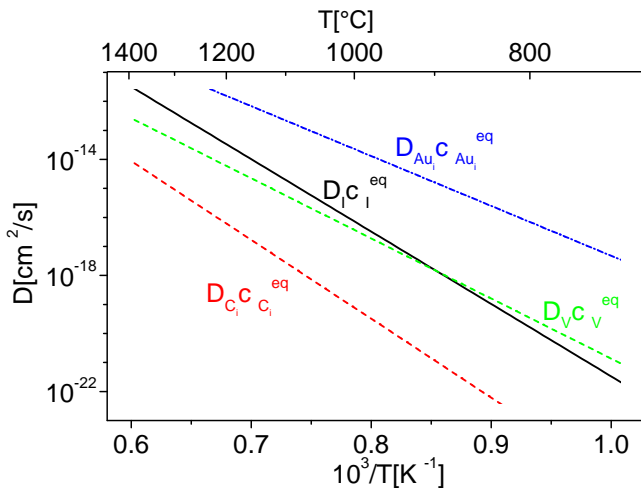


Abbildung 4.2: Transportkapazitäten verschiedener Punktdefekte in Silizium (I, V, C_i , Au_i) mit $c_0 = 5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ normiert.

$D_{C_i} c_{C_i}^{eq}$ aus Gln. 4.2 und 4.4, $D_I c_I^{eq}$ und $D_V c_V^{eq}$ aus [Bra98a], $D_{Au_i} c_{Au_i}^{eq}$ aus [Ler94]

Vergleich ist auch die Transportkapazität für Gold eingezeichnet, die über der Transportkapazität der Eigenfehlstellen liegt. Dies führt zu den typischen konkaven Eindiffusionsprofilen [Wil64, Boi90, Gha95, Ler94], deren Erklärung zur Postulierung des Kick-Out-Mechanismus führten [Gös81]. Die in Abb. 4.2 gewählte Darstellung ist im allgemeinen nicht üblich. Die Meßgröße der Kohlenstoffeindiffusion ist der effektive Diffusionskoeffizient aus Gl. 4.4. Hier steht die Gleichgewichtskonzentration $c_{C_S}^{eq}$ im Nenner, die deutlich kleiner als die Konzentration der Si-Gitterplätze c_0 ist. Der effektive Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff liegt damit deutlich über dem Wert der Si-Selbstdiffusion.

Ein wichtiger Effekt des Kohlenstoffs ist die Veränderung der Gitterkonstante von Silizium. Wie in Abb. 4.3a dargestellt, bewirkt ein substitutionell eingebautes Kohlenstoffatom eine Verringerung der Gitterkonstante. Die Änderung der Gitterkonstante in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt wurde von Baker et al. [Bak68] mit IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und HRXRD bestimmt:

$$\frac{\Delta d}{d} = -6.5 \times 10^{-24} c_{C_S} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.5)$$

Eine für diese Arbeit entscheidende Eigenschaft des Si-C-Systems besteht darin, daß

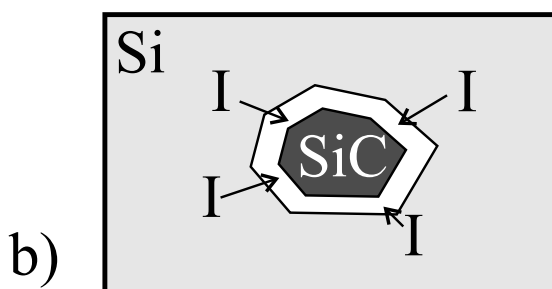
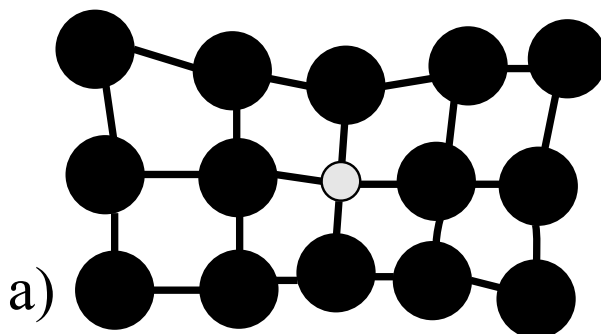


Abbildung 4.3: a) Dilatation des Si-Gitters durch C_S -Atom. b) SiC-Ausscheidungsbildung aus metastabilen substitutionellen Kohlenstoff bei der Eigenzwischengitteratome (I) verbraucht werden.

Kohlenstoff weit über seine Löslichkeit in Si substitutionell eingebaut werden kann. Temperaturen bei Temperaturen größer 900°C bzw. eine Übersättigung von Eigenzwischengitteratomen (z.B. nach Ionenimplantation) führen zur Bildung von SiC-Ausscheidungen, die einen Abbau der Gitterverspannungen nach sich ziehen. Durch die I -Übersättigung wird die Bildung der SiC-Ausscheidungen beschleunigt (Abb. 4.3b). SiC nimmt nahezu dasselbe Volumen ein wie Si. Einen Verbrauch von I durch die SiC-Bildung scheint daher

unwahrscheinlich, da keine Volumenänderung stattfindet. Dies ist richtig, wenn interstiel-ler Kohlenstoff mit einem Si-Gitteratom SiC bildet, was z.B. während der Ionenimplanta-tion von Kohlenstoff der Fall sein kann. Ist der Kohlenstoff substitutionell gebunden, muß er erst über die Kick-Out-Reaktion (siehe Gl. 2.35) ins Zwischengitter gebracht werden und bildet dann SiC. Bei diesem Übergang wird ein Eigenzwischengitteratom auf einen Si-Gitterplatz eingebaut, wodurch eine I -Übersättigung abgebaut wird.

Seit ca. 10 Jahren wird die Ionenimplantation von Kohlenstoff in Si intensiver un-tersucht. Bei der Implantation von Kohlenstoff in Si setzt die Bildung von ausgedehn-ten Defekten (Versetzungen) erst bei deutlich höheren Implantationsdosen ein als bei der Implantation von anderen Elementen (Bor oder Antimon) [Won88, Can89, Ton93]. Weiterhin wurde die Koimplantation von Kohlenstoff mit anderen Elementen untersucht. Auch hier wurde eine Reduzierung der Defektbildung gefunden [Cac96]. In einem Über-sichtsartikel von Skorupa und Yankov [Sko96] sind die beschriebenen experimentellen Beobachtungen zusammengestellt. Ein Ansatz zur Erklärung dieser Phänomene liegt in der Bildung von SiC-Ausscheidungen, welche eine I -Übersättigung abbauen können (Abb. 4.3b). Weiterhin wird eine Bildung von Clustern diskutiert, die ebenfalls Eigenzwi-schengitteratome binden. Auch hierdurch kann die Übersättigung der Eigenzwischengit-teratome abgebaut werden. Da ausgedehnte Defekte (z.B. Versetzungen) durch die Ag-glomeration von Eigenzwischengitteratomen entstehen, wird deren Bildung reduziert.

Eine weitere Eigenschaft des Kohlenstoffs ist die Reduzierung der TED von Bor, die bei der Koimplantation von Kohlenstoff gefunden wurde [Nis92]. Der Effekt, daß TED und OED reduziert werden, wurde auch von Stolk et al. [Sto97] untersucht. Hier verwen-dete man kohlenstoffreiche Proben ($c_{C_S} > 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$), die mittels MBE gezüchtet wur-den. Mittels Si-Ionenimplantation oder Tempern in Sauerstoffatmosphäre (OED) wurden Übersättigungen von Eigenzwischengitteratomen erzeugt. Ein Beispiel für die Resultate dieser Arbeit wurde schon in der Einleitung angesprochen (Abb. 1.2). Da bei den gewähl-ten Parametern keine ausgedehnten Defekte entstanden, wurde der Effekt von Kohlenstoff mit der Bildung von C- I -Clustern erklärt, die die Übersättigung von Eigenzwischengit-teratomen abbauen.

In allen bisher erwähnten Artikeln wurden die Diffusionsreduzierung durch Kohlen-stoff im Zusammenhang mit einer Übersättigung von Eigenzwischengitteratomen un-tersucht. In einer Arbeit von Rücker et al. [Rük97] wurde das Diffusionsverhalten von MBE gezüchteten Bor δ -Schichten bei niedrigem und hohem Kohlenstoffgehalt untersucht. In diesem Fall wurde keine zusätzliche Übersättigung von Eigenzwischengitteratomen in den Kristall eingebracht. Ein Beispiel aus dieser Arbeit ist in Abb. 4.4 gezeigt. Während die Bordiffusion für die niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen mit den aus der Litera-tur bekannten Werten [Fai75] beschrieben werden kann, wird die Bordiffusion bei einer Kohlenstoffkonzentration von $c_{C_S} = 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ um einen Faktor 18 verringert. Un-tersuchungen [Fis95, Ost97a] haben gezeigt, daß Kohlenstoff bei Konzentrationen von $c_{C_S} = 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ mittels MBE vollständig substitutionell eingebaut werden kann und auch beim Tempern (unter 900°C) stabil auf Gitterplätzen bleibt. Clusterbildung, die einen Einfluß auf die I -Konzentration haben könnte, ist in diesem Fall nicht so wahr-

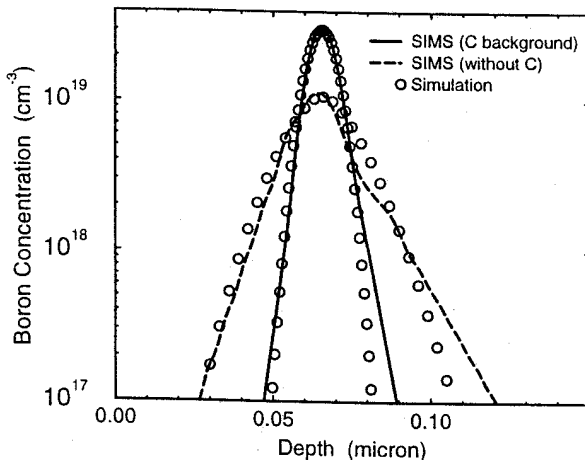


Abbildung 4.4: SIMS-Profile eines getemperten Bor- δ -Profils von Rucker et al. [Rük97] in einer Probe mit geringer C-Konzentration ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gestrichelte Linie) und in einer Probe mit einer hohen C-Konzentration ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ durchgezogene Linie). Die Simulationen (offene Punkte) wurden mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten durchgeführt.

scheinlich, wie in den Experimenten bei denen eine I -Übersättigung vorlag.

In den letzten zwei Jahren wurden erfolgreich Heterojunction Bipolar Transistoren (HBT auf SiGe Basis) mit hohem C-Gehalt im pn-Übergang hergestellt [Lan97, Ost98]. Da der pn-Übergang mit einer δ -Borschicht erzeugt wird, dient der hohe C-Gehalt dazu, die Bordiffusion zu unterdrücken und damit einen schärferen pn-Übergang zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, daß die Grenzfrequenzen der Transistoren durch die erzielten schärferen pn-Übergänge deutlich erhöht werden. Ladungsträgerkonzentrationen und die Beweglichkeit der Löcher im p-dotierten Gebiet werden durch den Kohlenstoff nicht beeinflusst. Die Lebensdauer der Ladungsträger wird zwar verringert, aber nur in einem technologisch vertretbaren Maße [Ost97b]. Eine vollständige Erklärung des Kohlenstoffeffektes und eine quantitative Analyse wurde in den genannten Arbeiten noch nicht gegeben. Der Abbau der I -Übersättigung bzw. eine I -Untersättigung wurde mit Clusterbildung erklärt, die schwer quantitativ zu erfassen ist.

4.2 Simulation der Kohlenstoffausdiffusion in Silizium

Die Arbeit von Rucker et al. [Rük97] (siehe Abb. 4.4) gab den Anstoß, die Kohlenstoffausdiffusion theoretisch näher zu untersuchen [Scho98a]. In dieser Arbeit wurde eine Reduzierung der Bordiffusion durch Kohlenstoff unter Versuchsbedingungen erzielt, bei denen keine zusätzliche I -Übersättigung vorlag und die Bildung von SiC ausgeschlossen werden konnte. Da Kaleis et al. [Kal84] zeigten, daß Kohlenstoff hauptsächlich über den Kick-Out-Mechanismus diffundiert, werden in den theoretischen Untersuchungen in diesem Abschnitt die Leerstellen nicht berücksichtigt. Es wird sich zeigen, daß diese Annahme nur näherungsweise gültig ist (Kapitel 4.3). Für das Verständnis des C-Effektes ist diese Vereinfachung und die quantitative Analyse jedoch nützlich. Die folgenden Betrachtungen berücksichtigen also nur die Kick-Out-Reaktion in Gl. 4.6:



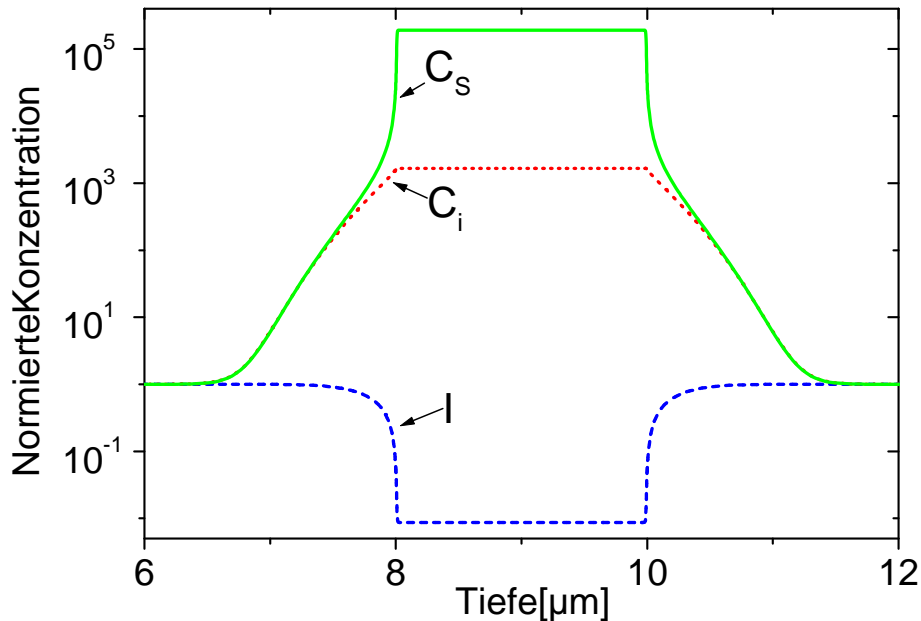


Abbildung 4.5: Theoretische Simulation der C-Ausdiffusion eines C-Kastenprofils bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 Stunden. Die C-Konzentration in dem Kasten beträgt $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, außerhalb des Kastens, entspricht sie der Gleichgewichtskonzentration bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Für die Simulation der Kohlenstoffdiffusion kann das Gleichungssystem in den Gln. 2.26 bis 2.28 verwendet werden. Der Drift-Term in Gl. 2.28 und der Fermi-Niveaueffekt müssen nicht berücksichtigt werden, da die betrachteten Diffusionspartner elektrisch neutral sind. In Abb. 4.5 wurde ein theoretisches C-Kastenprofil mit diesem Gleichungssystem simuliert. Für die Simulation wurden bekannte Literaturwerte für die Kohlenstoffparameter, wie in den Gln. 4.1, 4.2 und 4.3 angegeben, verwendet. Die Parameter für die Eigenzwischengitteratome sind in den Gln. 2.37 und 2.38 angegeben. Die Reaktionskonstante K_{KO} wurde, wie in [Wai57] hergeleitet, als diffusionskontrolliert angenommen. Damit ergibt sich die Reaktionskonstante K_{KO}^- der Rückreaktion in Gl. 4.6:

$$K_{KO}^- = 4\pi r_E D_I. \quad (4.7)$$

Der sogenannte Einfangradius r_E wurde in dieser Arbeit zu $0,5\text{ nm}$ gewählt und entspricht damit ungefähr der Gitterkonstante von Si. In der Literatur findet man zum Teil Einfangradien, die um einen Faktor zwei vom hier gewählten Wert abweichen. Auf die Simulation der C-Diffusion hat eine Schwankung der Reaktionskonstante um einen Faktor zwei keine wesentliche Auswirkung. Die Reaktionskonstante der Hinreaktion ist wie in Kapitel 2.4 beschrieben, über das Massenwirkungsgesetz (Gl. 2.22) gegeben. In der Abb. 4.5 ist zu sehen, daß bei der Ausdiffusion von Kohlenstoff ein starker Nichtgleichgewichtseffekt in Form einer Untersättigung der Eigenzwischengitteratome auftritt. Die Ursache dieses Nichtgleichgewichtseffektes liegt in der hohen Übersättigung des Kohlenstoffs. Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, können Konzentrationen bis $1 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ mittels

MBE in die epitaktische Si-Schicht eingebaut werden. Für die in Abb. 4.5 gewählte C-Konzentration von $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und die Temperatur von 900°C beträgt diese Übersättigung mehr als fünf Größenordnungen. Durch die Reaktion in Gl. 4.6 und die enorme Übersättigung von substitutionellen Kohlenstoff C_S wird auch eine Übersättigung von C-Zwischengitteratome C_i produziert. Diese Übersättigung von immerhin drei Größenordnungen (siehe Abb. 4.5) führt dazu, daß die Transportkapazität der C_i in dem C-Kasten deutlich höher als die der Eigenzwischengitteratome ist. Damit kann innerhalb des C-Kastens das Gleichgewicht der Eigenzwischengitteratome nicht mehr aufrechterhalten werden, was schließlich zu der I-Untersättigung wie in Abb. 4.5 führt. Für die C-Ausdiffusion in dem C-Kastenbereich mit starker C-Übersättigung gilt:

$$D_{C_i} c_{C_i}^* > D_I c_I^{eq} > D_I c_I^*. \quad (4.8)$$

Die Konzentrationswerte in dem Kasten sind mit einem Stern c^* gekennzeichnet. Das hier beschriebene Verhalten ist z.B. von der Ausdiffusion von Zn in Si [Zim98] oder der Zn- und Be-Ausdiffusion in GaAs bekannt [Yu91, Uem92, Hu95]. Der Unterschied dieser Daten zur C-Ausdiffusion besteht darin, daß die D_i -Werte der Zwischengitteratome in diesen Fällen so groß sind, daß überall nach kurzer Diffusionszeit $c_i = c_i^{eq}$ gilt. Dies ist die in Kapitel 2.4 beschriebene Näherung, die für die Ausdiffusion von C in Si nicht erfüllt ist.

Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ist durch die großen Reaktionskonstanten der Gl. 4.6 begründet, die dafür sorgen, daß sich die Reaktion lokal im Gleichgewicht befindet. Die beiden beweglichen Komponenten der Kick-Out-Reaktion in Gl. 4.6, die Eigenzwischengitteratome I und die Kohlenstoffzwischengitteratome C_i , sind durch die Reaktion miteinander gekoppelt, so daß für die Flüsse der beiden Komponenten Gl. 4.9 gilt:

$$D_{C_i} \frac{\partial c_{C_i}}{\partial x} = -D_I \frac{\partial c_I}{\partial x}. \quad (4.9)$$

Wird Gl. 4.9 integriert und davon ausgegangen, daß die Diffusionskoeffizienten konstant sind, erhält man folgenden Ausdruck:

$$D_{C_i} \int \frac{\partial c_{C_i}}{\partial x} dx = -D_I \int \frac{\partial c_I}{\partial x} dx. \quad (4.10)$$

Durch Einführen von Integrationsgrenzen ist es möglich, die unbestimmten Integrale zu bestimmten Integralen umzuwandeln. Eine Integrationsgrenze soll dabei genau in der Mitte des C-Kastens liegen, die andere so weit von dem C-Kasten entfernt, daß hier c_{C_i} und c_I wieder ihre Gleichgewichtswerte erreicht haben. Gl. 4.11 stellt dann die Lösung der Integrale in Gl. 4.10 dar:

$$D_{C_i} (c_{C_i}^* - c_{C_i}^{eq}) = D_I (c_I^{eq} - c_I^*). \quad (4.11)$$

Für den Fall einer starken Untersättigung von I bzw. Übersättigung von C_i im C-Kasten-Bereich können die Werte $c_{C_i}^{eq}$ und c_I^* näherungsweise vernachlässigt werden. Das heißt,

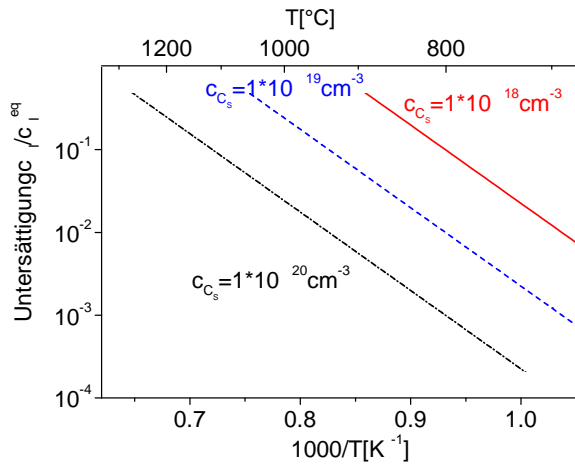


Abbildung 4.6: Untersättigungen von Zwischen-
gitteratomen in Abhängigkeit von der Temperatur
für verschiedene c_{C_S} .

der Wert der C-Zwischengitteratome $c_{C_i}^*$ in dem C-Kasten kann wie in Gl. 4.12 angegeben werden:

$$c_{C_i}^* \approx c_I^{eq} \frac{D_I}{D_{C_i}}. \quad (4.12)$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz kann man $c_{C_i}^*$ in Gl. 4.12 ersetzen und erhält damit den Wert der Untersättigung der Eigenzwischengitteratome c_I^*/c_I^{eq} für eine gegebene Übersättigung der substitutionellen C-Atome $c_{C_S}^*/c_{C_S}^{eq}$:

$$\frac{c_I^*}{c_I^{eq}} \approx \frac{D_I c_I^{eq}}{D_{C_i} c_{C_i}^{eq}} \frac{c_{C_S}^{eq}}{c_{C_S}^*}. \quad (4.13)$$

Die I -Untersättigung hängt damit vom Verhältnis der Transportkapazitäten von I und C_i ab, die experimentell sehr gut bekannt sind. Weiterhin hängt die I -Untersättigung reziprok von der Übersättigung von C_S ab. In Abb. 4.6 sind die Werte aus Gl. 4.13 für verschiedene C_S aufgetragen. Nach Gl. 4.13 müßten selbst für C-Konzentrationen von $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ noch merkliche Untersättigungen auftreten, wenn man mit der Temperatur unter 800°C bleibt. Gl. 4.6 gibt einen Wert für die maximal mögliche I -Untersättigung bei einem bestimmten Wert $c_{C_S}^*/c_{C_S}^{eq}$ an. Wenn die Breite des C-Kastens sehr klein gewählt wird, ergibt sich z.B. ein kleinerer Wert der möglichen Untersättigung (C- δ -Schichten). Im nächsten Abschnitt wird dargestellt, daß auch die Leerstellen einen Einfluß auf die C-Diffusion haben und den Wert der I -Untersättigung merklich verringern.

4.3 Experimentelle Daten aus der Literatur

In diesem Abschnitt werden neue Daten von Rücker et al. [Rük98] analysiert, welche die simulierten Effekte prinzipiell bestätigen. Eine quantitative Anpassung der Simulationen an die experimentellen Daten ist jedoch nur möglich, wenn der Einfluß der Si-Leerstellen

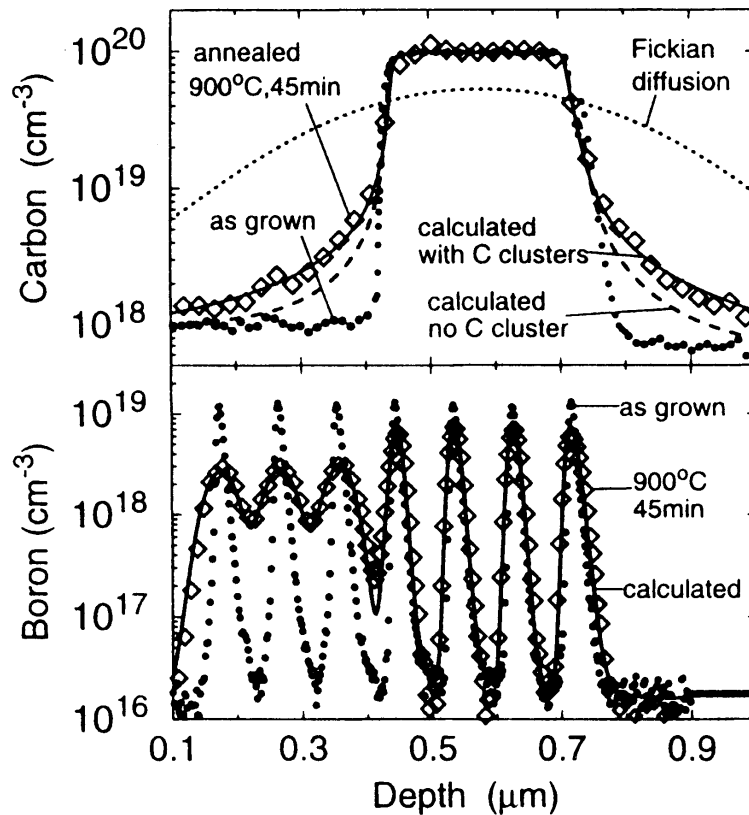


Abbildung 4.7: Daten von Rücker et al. [Ruk98] C-Kasten und sieben Bor- δ -Schichten vor (as grown) und nach (900°C für 45 min) Temperung. Simulationen mit konstanter Diffusionskonstante (Fickian diffusion), Kick-Out-Mechanismus (without clusters), Clusterauflosung (with clusters)

berücksichtigt wird. Abb. 4.7 zeigt die Daten aus der erwähnten Arbeit. Mittels MBE wurde eine Struktur gezüchtet, die eine kohlenstoffreiche Schicht (300 nm , $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) enthält. Die kohlenstoffärmeren Bereiche, die sich zum Substrat und zur Oberfläche erstrecken, haben eine C-Konzentration von $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Diese Konzentration wird während der MBE-Züchtung immer in das Material mit eingebracht (siehe Kapitel 3.3). Um die Wirkung des Kohlenstoffs auf Dotierstoffe besser zu untersuchen, wurden sieben Bor- δ -Schichten mit in die Struktur eingebracht. Hierdurch kann das Verhalten von Bor in einem Bereich hoher und einem Bereich niedriger C-Konzentration gleichzeitig untersucht werden.

Die Diffusion von Bor wurde in der Vergangenheit sehr ausführlich experimentell untersucht [Fai75, Mat84, Uem97]. Bei der Diffusion von Dotierstoffen in Si wird wie in Gl. 4.14 zwischen dem I-Anteil (F_I) und dem V-Anteil ($F_V = 1 - F_I$) unterschieden.

$$D_{eff} = D_0 \left(F_I \frac{c_I}{c_I^{eq}} + (1 - F_I) \frac{c_V}{c_V^{eq}} \right) \quad (4.14)$$

Mit dem V-Anteil ist der Frank-Turnbull-Mechanismus gemeint, da die wichtigen Dotierstoffe Bor, Antimon, Phosphor und Arsen über das Zwischengitter diffundieren. Für Bor

wurden die Anteile der beiden Komponenten lange diskutiert, wie von Gossmann [Gos98] dargestellt. Der von Tan et al. [Tan85] vorhergesagte hohe I -Anteil ist in [Gos97, Gos98] aus experimentellen Ergebnissen zu $F_I \geq 0,98$ abgeschätzt. Ein direkter Nachweis des Kick-Out-Mechanismus für Bor wurde von Cowern et al. [Cow92] erbracht. Damit ist Bor sehr gut geeignet, das Verhalten der Eigenzwischengitteratome zu untersuchen, und kann direkt die I -Untersättigung bei der Kohlenstoffdiffusion darstellen.

Abb. 4.7 zeigt die SIMS-Profilen (B und C) nach der MBE-Züchtung. Weiterhin sind auch die Profile nach einer Temperung bei 900°C für 45 min dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß eine Simulation mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten, wie er aus C-Eindiffusionsexperimenten [New61, Rol89] ermittelt wurde, das Ausdiffusionsverhalten von Kohlenstoff nicht beschreiben kann. Das Kohlenstoffprofil hat einen typisch konkaven Charakter, wie man ihn für den Kick-Out-Mechanismus im Nichtgleichgewicht erwartet (siehe Abb. 2.3). Das im vorigen Kapitel vorgestellte Modell (siehe auch [Scho98a]) ist damit qualitativ bestätigt. Rücker et al. [Rük98] haben das Kick-Out-Modell ebenfalls benutzt, um Ihre Daten zu analysieren. Die gestrichelte Linie in Abb. 4.7 zeigt die Simulation mit dem Kick-Out-Mechanismus, die eine etwas zu geringe Ausdiffusion ergibt. Auch die Bordaten können nicht angepaßt werden, da das in Kapitel 4.2 vorgestellte Kick-Out-Modell nach Gl. 4.13 eine I -Untersättigung um einen Faktor 115 voraussagt. Die Daten in Abb. 4.7 ergeben einen Faktor 14, der deutlich unter dem vorausgesagten Faktor 115 liegt. In Abb. 4.8 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten der

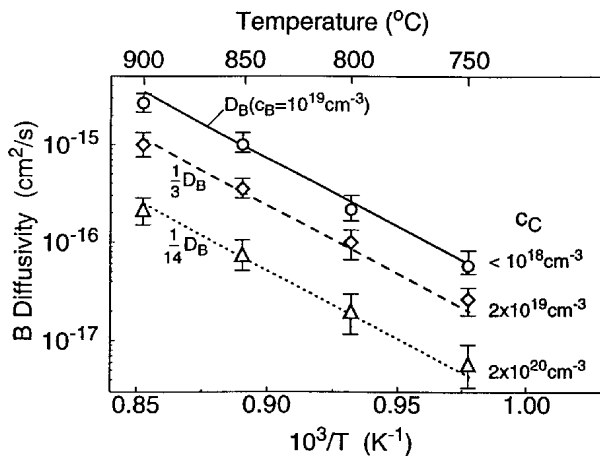


Abbildung 4.8: Reduzierung der Bordiffusion bei verschiedenen C-Konzentrationen von Rücker et al. [Rük98]. Für 900°C ergibt sich nur eine Reduzierung um einen Faktor 14 anstatt des durch Gl. 4.13 vorausgesagten Faktor 115.

Bordiffusion für verschiedene C-Konzentrationen und Temperaturen dargestellt. In allen Fällen erhält man eine Reduzierung, die kleiner ist als in Gl. 4.13 angegeben. In [Rük98] wurden die Simulationen korrigiert, indem angenommen wurde, daß ein Teil des Kohlenstoffs beim MBE-Wachstum als C- I -Cluster eingebaut wird. Beim Tempern sollen sich diese Cluster auflösen und so die I -Untersättigung teilweise unterdrücken.

Nach Gl. 4.13 nimmt die I -Untersättigung mit kleiner werdender Temperatur zu. In Abb. 4.8 ist ersichtlich, daß die Reduzierung der B-Diffusion im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant ist. Ein Effekt, der bei tieferen Temperaturen zunimmt, ist der Leerstellenanteil der Selbstdiffusion, wie in Abb. 2.5 zu sehen. Da in Si Leerstellen vorhanden sind und die Selbstdiffusion sowie die Diffusion von Dotanten beeinflussen, wird

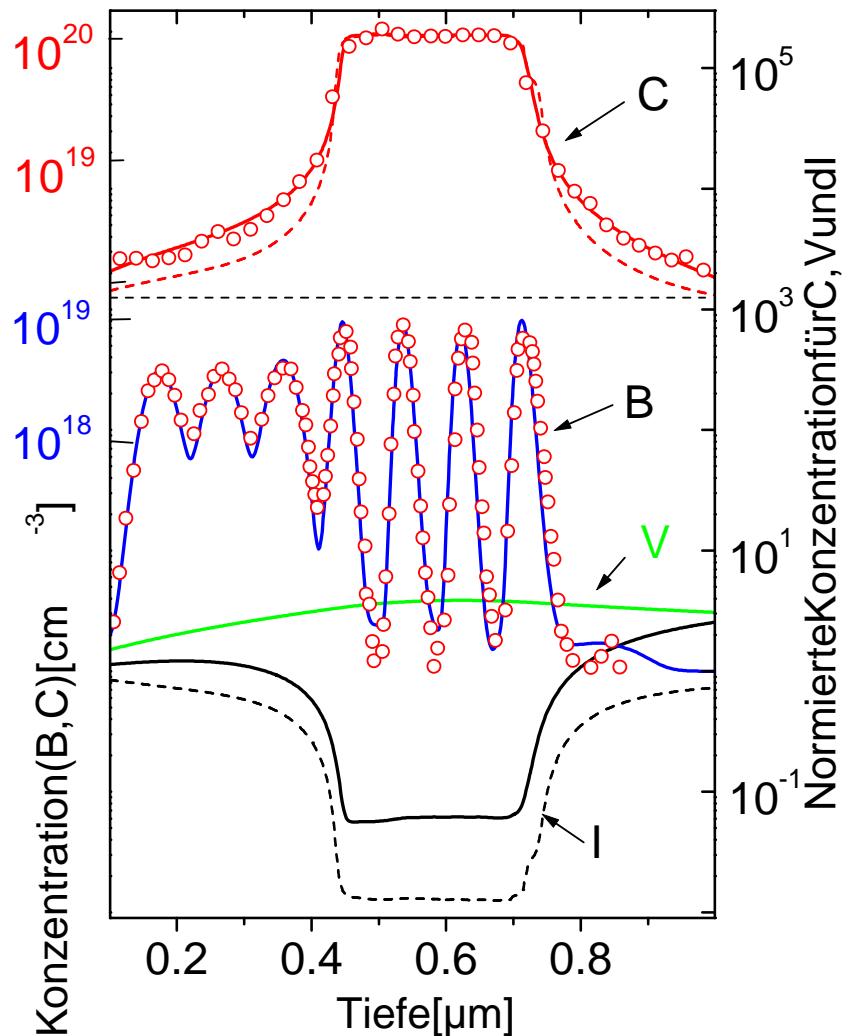


Abbildung 4.9: Daten aus Abb. 4.7 (offene Punkte) mit neuen Simulationen. Eine Simulation wurde nur mit dem Kick-Out-Mechanismus durchgeführt (gestrichelte Linien), für die zweite wurden der Kick-Out- und der Frank-Turnbull-Mechanismus gemeinsam verwendet (durchgezogene Linien). Die linke Achse zeigt die gemessenen B- bzw. C-SIMS-Konzentrationen. Auf der rechten Achse wurden die normierten Konzentrationen \tilde{c}_C , \tilde{c}_I und \tilde{c}_V aufgetragen, um die Unter- bzw. Übersättigungseffekte zu veranschaulichen.

ihr Einfluß in den folgenden Simulationen untersucht. Dazu wird neben dem Kick-Out-Mechanismus auch der Frank-Turnbull-Mechanismus berücksichtigt. In Abb. 4.9 ist deshalb neben der Simulation, bei der nur der Kick-Out-Mechanismus berücksichtigt wurde, auch eine Simulation zu sehen, bei der gleichzeitig der Kick-Out- und der Frank-Turnbull-Mechanismus berücksichtigt wurden. Der Frank-Turnbull-Mechanismus für Kohlenstoff kann mit Gl. 4.15 beschrieben werden:



In den Gln. 4.16 bis 4.19 ist das Gleichungssystem für die Simulation dargestellt. Die grau unterlegten Teile des Gleichungssystems zeigen die Beiträge, die durch die Berücksichtigung des Frank-Turnbull Mechanismus hinzugekommen sind.

$$\frac{\partial \tilde{c}_{C_S}}{\partial t} = K_{KO}^- c_I^{eq} (\tilde{c}_{C_i} - \tilde{c}_{C_S} \tilde{c}_I) + K_{FT}^+ \frac{c_i^{eq} c_V^{eq}}{c_S^{eq}} (\tilde{c}_{C_i} \tilde{c}_V - \tilde{c}_{C_S}) \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 \tilde{c}_I}{\partial x^2} - K_{KO}^- c_{C_S}^{eq} (\tilde{c}_{C_i} - \tilde{c}_{C_S} \tilde{c}_I) \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_{C_i}}{\partial t} = D_{C_i} \frac{\partial^2 \tilde{c}_{C_i}}{\partial x^2} - K_{KO}^- \frac{c_S^{eq} c_I^{eq}}{c_i^{eq}} (\tilde{c}_{C_i} - \tilde{c}_{C_S} \tilde{c}_I) - K_{FT}^+ c_V^{eq} (\tilde{c}_{C_i} \tilde{c}_V - \tilde{c}_{C_S}) \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}_V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 \tilde{c}_V}{\partial x^2} - K_{FT}^+ c_{C_i}^{eq} (\tilde{c}_{C_i} \tilde{c}_V - \tilde{c}_{C_S}) \quad (4.19)$$

Für die Eigenzwischengitteratome wurden die gleichen Parameter wie in der Simulation in Abb. 4.5 verwendet. Die Transportkapazität der Leerstellen, also das Produkt $c_V^{eq} D_V$, wurde aus Gl. 2.34 genommen. Die Reaktionskonstante K_{FT}^+ , in diesem Fall der Hinreaktion, wird, wie für den Kick-Out Mechanismus in Gl. 4.7, ebenfalls diffusionskontrolliert angenommen:

$$K_{FT}^+ = 4\pi r_E (D_i + D_V). \quad (4.20)$$

Wie im Kapitel 2.5.1 dargelegt, wird die direkte Rekombination zwischen Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen nicht berücksichtigt. Die Änderung der Reaktionskonstanten (bis Faktor 100 langsamer) sowie die Variation des Verhältnisses c_i^{eq} zu D_I (Faktor 100) beeinflusst die Simulationsergebnisse nicht wesentlich. Sobald die Reaktion schnell genug ist, stellt sich ein bestimmtes dynamisches Gleichgewicht zwischen C_i und I ein, für das nur die Transportkoeffizienten beider Spezies eine Rolle spielen. Der einzige Parameter, der in der Simulation angepaßt wurde, ist das Verhältnis c_V^{eq} zu D_V . Für die Simulation in Abb. 4.9 wurde die Werte $D_V = 8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $c_V^{eq} = 2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. In Abb. 4.10 ist die Sensitivität der Leerstellenparameter dargestellt. Die Transportkapazität $D_V c_V^{eq}$ wurde für alle Simulationen konstant gehalten. Das Verhältnis der beiden Faktoren D_V zu c_V^{eq} wurde für eine Simulation erniedrigt ($D_V/5$ und $c_V^{eq} \times 5$) und für eine andere erhöht ($D_V \times 5$ und $c_V^{eq}/5$). Wie man sieht, führt schon ein Faktor 5 zu einer meßbaren Änderung im Diffusionsprofil. Da die Reaktionskonstante des Frank-Turnbull Mechanismus als diffusionskontrolliert angenommen wird, hängt sie direkt von D_V ab. Weiterhin wirkt der Frank-Turnbull-Mechanismus als indirekter Rekombinationsweg zwischen Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen. Dies führt dazu, daß sich über dem Frank-Turnbull-Mechanismus ein dynamisches Gleichgewicht zwischen I und V einstellen will (siehe Gl. 4.21).

$$c_V c_I = c_V^{eq} c_I^{eq} \quad (4.21)$$

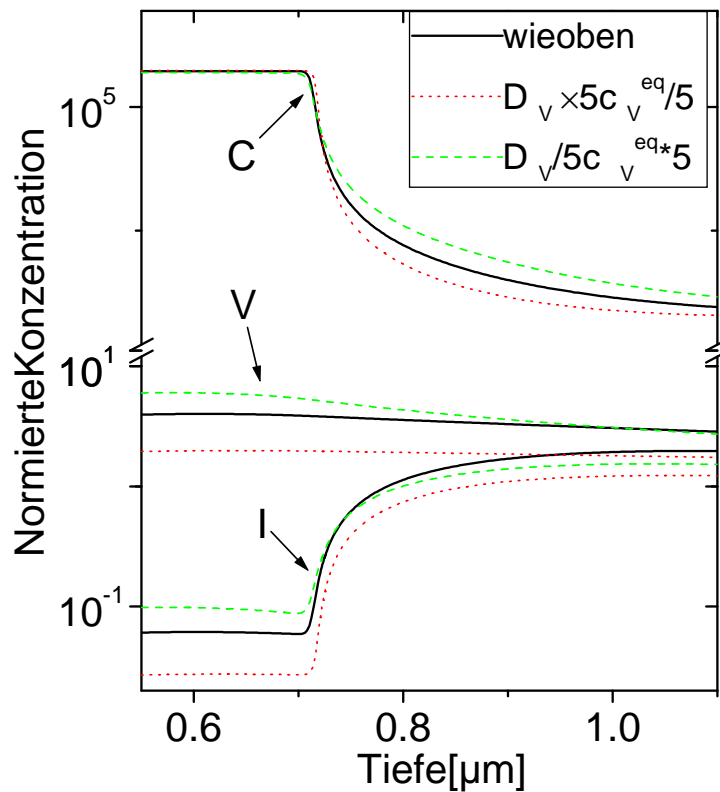


Abbildung 4.10: Simulation der C-Ausdiffusion mit einem theoretischen C-Kastenprofil, das analog zu den Daten von Rücker gewählt wurde. Die Simulationen zeigen die Sensitivität der C-Diffusion auf die Leerstellenparameter. Die Transportkapazität $D_V c_V^{eq}$ wurde konstant gehalten, nur das Verhältnis der beiden Faktoren D_V und c_V^{eq} um jeweils einen Faktor 5 geändert. Die durchgezogenen Linien (wie oben) wurden mit den Parametern aus Abb. 4.9 simuliert.

Die Simulation in Abb. 4.9 zeigt, daß das dynamische Gleichgewicht aus Gl. 4.21 nicht ganz erreicht wird, die I-Untersättigung wird jedoch merklich reduziert. Die Leerstellenübersättigung, die sich aufbauen kann, wird durch die Diffusionskonstante D_V der Leerstellen bestimmt, die damit einen direkten Einfluß auf die C- und B-Diffusion hat. In Abb. 4.10 ist zu erkennen, daß sich bei einem höheren Wert von D_V eine kleinere Übersättigung von c_V aufbauen kann und damit auch die I-Untersättigung weniger abgebaut wird. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die Transportkapazität der Leerstellen als bekannt vorausgesetzt wurde. Ist die Transportkapazität der Leerstellen und das Verhältnis der beiden Faktoren unbekannt, wird die Bestimmung der Parameter deutlich ungenauer. Um beide Parameter genauer bestimmen zu können, muß ein zweites Experiment durchgeführt werden. Parallel zur B-C-Struktur ist eine zweite Struktur zu untersuchen, bei der die Bor- δ -Schichten durch Antimon- δ -Schichten ersetzt werden. Antimon diffundiert überwiegend über Leerstellen mit $F_I \leq 0,012$ [Gos97]. Die Untersättigung der Eigenzwischengitteratome und die Übersättigung der Leerstellen könnte so parallel experimentell beobachtet werden. In einer Arbeit zur Stabilität von

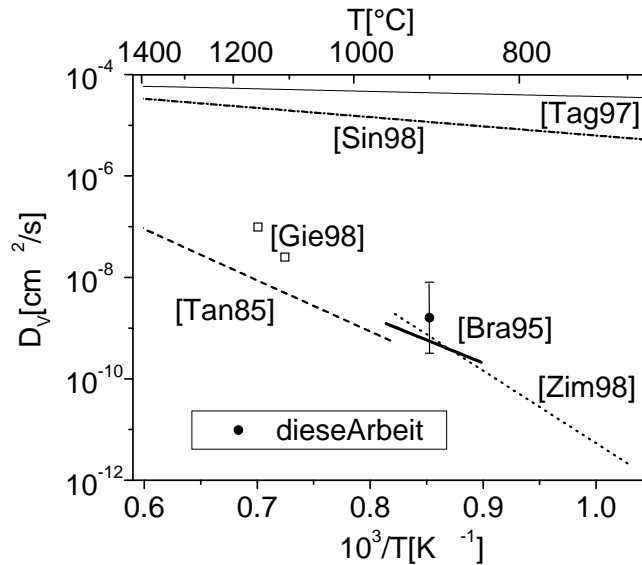


Abbildung 4.11: Leerstellendiffusionskoeffizienten aus der Literatur im Vergleich mit dem D_V -Wert, der aus den Daten von Rücker ermittelt wurde.

$Si/Si_{1-x-y}Ge_xC_y/Si$ Hetero-Strukturen zeigten Warren et al. [War95], daß die Germaniumdiffusion in der Gegenwart von Kohlenstoff beschleunigt wird. Germanium diffundiert ähnlich wie Antimon hauptsächlich über Leerstellen, was die durch die Simulationen vorausgesagte Leerstellenübersättigung in Bereichen mit hoher C-Konzentration bestätigen würde. Eine neue Arbeit, in der systematisch die Ge-Diffusion in Abhängigkeit vom C-Gehalt der Probe untersucht wurde, weißt ebenfalls auf eine erhöhte Ge-Diffusion bei der Präsenz von Kohlenstoff hin [Zau99].

Die für die Simulation in Abb. 4.9 verwendete Leerstellendiffusionskonstante D_V ist in Abb. 4.11 zusammen mit Werten aus der Literatur dargestellt. Der Fehlerbalken, der in dieser Arbeit bestimmten Wertes, ist der Faktor 5 aus Abb. 4.10. Wie in Abb. 4.11 zu sehen, streuen die Werte für D_V ähnlich stark wie die Werte für D_I in Abb. 2.6. Zum einen haben wir eine Reihe von Daten, die mit Diffusionsuntersuchungen bestimmt wurden [Tan85, Bra95, Gös96, Zim98, Gie98]. Diese Untersuchungen liefern Wanderungsenergien von $1,8 - 2 \text{ eV}$. Andere Methoden (Molekulardynamik [Tag97], Kristallwachstum [Sin98], Ausheilung nach e^- Bestrahlung [Wat79]) liefern D_V -Werte mit Wanderungsenergien zwischen $0,15 - 0,35 \text{ eV}$. Es liegt nahe, daß ähnlich wie für die Eigenzwischengitteratome ein instabiler Komplex die Leerstellen zeitweise bindet und so die Diffusionskoeffizienten der Leerstellen beeinflusst. Dieser Komplex müßte eine Bildungsenergie von ca. $1,6 \text{ eV}$ haben, um die Unterschiede der beiden Datengruppen zu erklären. Ein möglicher Komplexpartner wäre z.B. Sauerstoff, der ähnlich wie Kohlenstoff immer als Fremdatom in Silizium zu finden ist. Ein lange bekannter Defekt ist das sogenannte A-Zentrum; ein Komplex aus einem Sauerstoffatom und einer Leerstelle [Cor64]. Dieser Komplex ist nur bis ca. 450°C stabil [Cor64]. Bis ca. 600°C lösen sich alle sauerstoffrelevanten Komplexe (thermische Donatoren) auf [Mic94]. Wie wir an den Untersuchungen für D_I sehen

[Joh97] können, sind keine stabilen Cluster notwendig, um den Meßwert des Diffusionskoeffizienten um Größenordnungen zu ändern. Da die Sauerstoffkonzentrationen ähnlich hoch sein können wie die von Kohlenstoff (bis $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), reicht es aus, wenn nur ein Bruchteil des Sauerstoffs in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Leerstellen einen Komplex bildet. Die Diskrepanzen der D_V -Werte müssen in Zukunft eingehender untersucht werden, wobei die Wirkung von Sauerstoff gezielt analysiert werden muß. Da die Sauerstoffkonzentration mit Hilfe von verschiedenen Wachstumsmethoden variiert werden kann, ist die C-Ausdiffusion eine gute Methode, die Leerstellenparameter zu bestimmen.

4.4 Untersuchung der Diffusion von C- δ -Schichten

Zum weiteren Verständnis der Kohlenstoffdiffusion wurden verschiedene Proben mit Kohlenstoff- δ -Schichten untersucht [Wer98]. Diese Untersuchungen und deren Ergebnisse sollen in diesem Abschnitt dargestellt werden. In dieser Arbeit sind unter δ -Schichten keine einzelnen Atomlagen zu verstehen, sondern dünne Schichten von wenigen Nanometern Dicke, die eine hohe Kohlenstoffkonzentration enthalten. Für die Untersu-

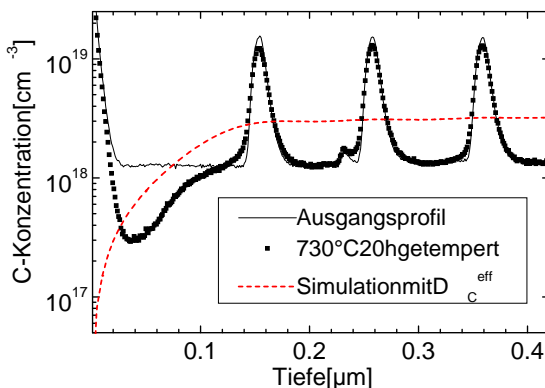


Abbildung 4.12: C-SIMS-Profil von Probe C1 vor und nach der Temperung (730°C 20h). Die Simulation wurde mit einer konstanten Diffusionskonstante nach Gl. 4.1 durchgeführt.

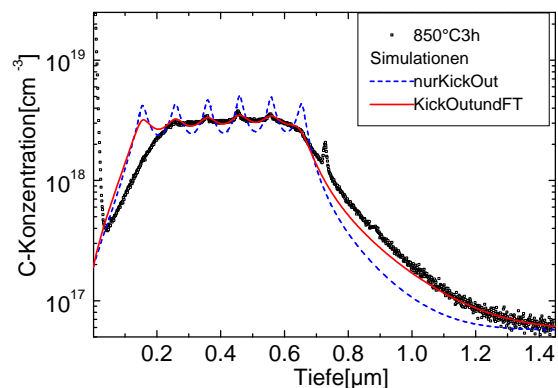


Abbildung 4.13: SIMS-Profil und Simulationen für Temperung von Probe C1 (850°C 3h). Die Simulationen wurden wie in Abb. 4.9 einmal nur mit dem Kick-Out-Mechanismus und einmal mit Kick-Out- und Frank-Turnbull-Mechanismus durchgeführt.

chung der C-Ausdiffusion wurden zwei Proben, C1 und C2, verwendet, die mittels MBE gezüchtet wurden. Die genauen Probenparameter sowie die SIMS-Profile der ungetemperten Proben sind im Anhang A zu finden. Wichtig zu erwähnen ist, daß die SIMS-Profile der Proben C1 und C2 sieben C- δ -Schichten zeigen, mittels MBE aber nur sechs δ -Schichten gezüchtet wurden. Der siebente Peak stellt den Übergang zum ursprünglichen Si-Wafer dar, auf dem sich selbst nach intensiven Reinigungsschritten immer Kohlenstoffrückstände $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ befinden [Oku97]. Dieser Kohlenstoff wird nicht auf Gitterplätze eingebaut. Mittels TEM kann man in diesem Übergangsbereich z.B. SiC-Aus-

scheidungen beobachten [Wer99]. Auch das Diffusionsverhalten dieses Peaks unterscheidet sich von den mittels MBE gewachsenen C- δ -Schichten. In den Simulationen wurde dieser Peak deshalb nicht berücksichtigt. In den folgenden Abbildungen führt dies zu leichten Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und den Simulationen in der Umgebung dieses Peaks.

Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die Profile von Probe C1 nach Temperungen bei zwei verschiedenen Temperaturen. Auch diese Experimente bestätigen den Nichtgleichgewichtscharakter der C-Ausdiffusion. Das in Abb. 4.12 eingezeichnete Simulationsprofil nach einer Temperung bei 730°C würde sich ergeben, wenn der konstanter Diffusionskoeffizient der Eindiffusionsexperimente aus Gl. 4.1 gelten würde. Statt dessen bewirkt die Temperung nur eine geringfügige Diffusion. Der Nichtgleichgewichtscharakter ist gut an zwei Details zu erkennen. Man sieht, daß die Verbreiterung im unteren Konzentrationsbereich beginnt. Weiterhin ist gut zu sehen, daß die Schichtspitzen zwar kleiner werden, sich aber nicht verbreitern. Dieses Verhalten ist typisch für die Ausdiffusion nach dem Kick-Out-Mechanismus im Nichtgleichgewicht. Nur im Oberflächenbereich ist eine unerwartet hohe Diffusion zu beobachten, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Die Temperung bei 850°C zeigt ein stark diffundiertes Profil (siehe Abb. 4.13). Eine Simulation mit dem Kick-Out-Mechanismus zeigt ähnlich wie bei den Daten im vorigem Abschnitt, daß das Diffusionsverhalten von Kohlenstoff in Si nicht alleine mit dem Kick-Out-Mechanismus beschrieben werden kann. Für die zweite Simulation wurde auch hier der Frank-Turnbull-Mechanismus mit berücksichtigt. Der Profilverlauf ist jetzt deutlich besser wiedergegeben, im Oberflächenbereich gibt es allerdings auch hier noch deutliche Unterschiede zwischen Simulation und Experiment. Eine Möglich-

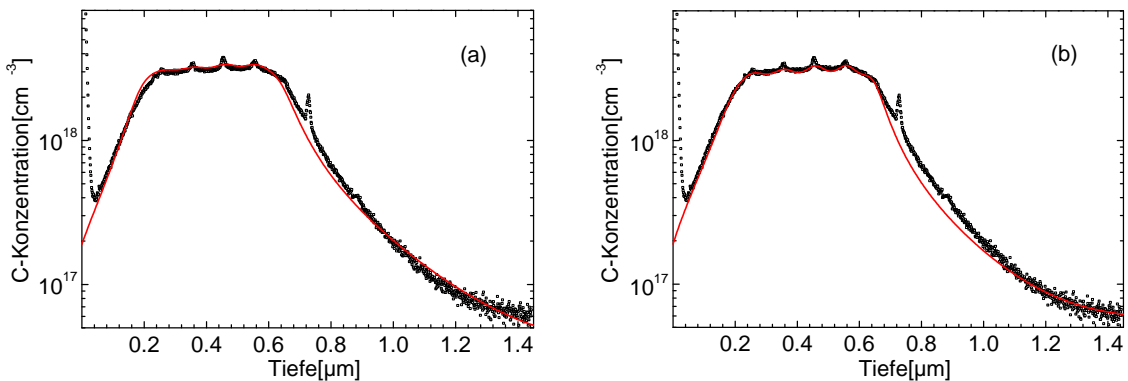


Abbildung 4.14: Simulationen für Temperung von Probe C1 (850°C 3 h)

(a) nur mit Kick-Out-Mechanismus und I-Quelle an der Oberfläche $c_1^{Of}/c_1^{eq} = 3,8$

(b) mit Kick-Out- und Frank-Turnbull-Mechanismus und Erhöhung der Gleichgewichtskonzentrationen im Oberflächenbereich.

keit, die verstärkte Diffusion im Oberflächenbereich zu beschreiben, besteht in der Änderung der Randbedingung der Eigenzwischengitteratome. Für die Simulation in Abb. 4.14a wurde c_1 an der Oberfläche erhöht ($c_1^{Of}/c_1^{eq} = 3,8$). Physikalisch entspricht dies einer Quelle von Eigenzwischengitteratomen an der Oberfläche. Für die Existenz einer solchen Quelle gibt es allerdings keine experimentellen Hinweise. Wie in Kapitel 3.5 dargelegt,

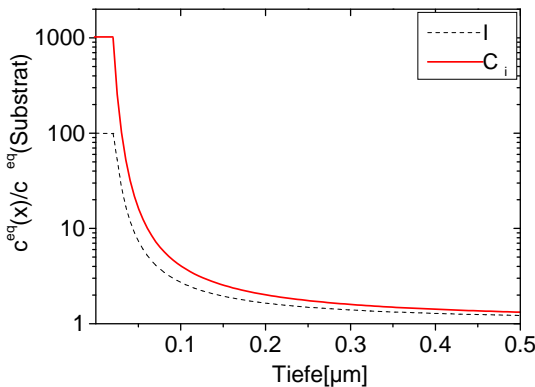


Abbildung 4.15: Ortsabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen im Oberflächenbereich, wie sie für Simulationen bei 900°C in Abb. 4.16 verwendet wird.

kann man bei der Temperung von B- δ -Schichten unter identischen experimentellen Bedingungen keine erhöhte Diffusion an der Oberfläche beobachten. Auch die Daten von Rücker et al. [Rük98] zeigen keine erhöhte Borddiffusion im Oberflächenbereich. Dieses Verhalten wurde nach Rücker [Rük99] bei allen Temperaturen gefunden. Für die Simulation in Abb. 4.14a muß weiterhin der Leerstellenanteil (Frank-Turnbull-Mechanismus) weglassen werden, da die Diffusion sonst zu schnell abläuft. Im weiteren wird deshalb versucht, den Oberflächen-Effekt von der Diffusion im Substrat zu separieren.

In der Literatur gibt es Hinweise, daß die Kohlenstoffdiffusion an der Oberfläche deutlich höher als im Substrat ist [Ost95]. Weiterhin wurde eine Anreicherung von Kohlenstoff an der Grenzfläche Si/SiO_2 beobachtet [Miz97]. Durch solch eine Anreicherung von Kohlenstoff kann sich das Verhalten der Gleichgewichtskonzentrationen im Oberflächenbereich drastisch ändern. Im Oberflächenbereich wurde deshalb eine erhöhte Gleichgewichtskonzentration der C_i und der I angenommen, die in den Kristall abfällt. Ein Beispiel solch einer Ortsabhängigkeit ist in Abb. 4.15 gezeigt. Die Einführung der ortsabhängigen Gleichgewichtskonzentrationen dient wie erwähnt dazu, den Effekt der erhöhten C-Oberflächendiffusion von der Diffusion im Substratbereich zu separieren. Eine physikalische Erklärung kann mit den vorliegenden Daten noch nicht gegeben werden. Im Differentialgleichungssystem 4.16 bis 4.19 bewirkt die Erhöhung der Gleichgewichtskonzentrationen eine Beschleunigung der Reaktionsterme der Gleichungen für Punktdefekte C_S , C_i und V .

Um die Zeitabhängigkeit der C-Diffusion zu untersuchen, wurde die Probe C2 bei unterschiedlichen Temperaturen für verschiedene Zeiten getempert. In Abb. 4.16 ist die Zeitabhängigkeit der Temperung von Probe C2 bei 900°C dargestellt. Alle Simulationsparameter in Abb. 4.16 wurden genauso gewählt wie für die Daten von Rücker et al. in Abb. 4.9. Nur der Wert für D_V wurde um einen Faktor zwei erhöht und der Wert für c_V^{eq} um den gleichen Faktor erniedrigt. Die verstärkte Diffusion im Oberflächenbereich wurde mit den ortsabhängigen Gleichgewichtskonzentrationen aus Abb. 4.15 angepaßt. Wie in Abb. 4.15 zu sehen, ist die Erhöhung der Gleichgewichtskonzentrationen in einer Tiefe von $0,4\ \mu\text{m}$ vernachlässigbar. Da bei der Probe von Rücker et al. [Rük98] der Bereich mit hoher C-Konzentration in dieser Tiefe beginnt (siehe Abb. 4.7), ist die verstärkte Diffusion in diesem Experiment nicht zu beobachten. Die Daten von Rücker et al. [Rük98] lassen sich deshalb auch durch Simulationen beschreiben in denen die ortsabhängigen

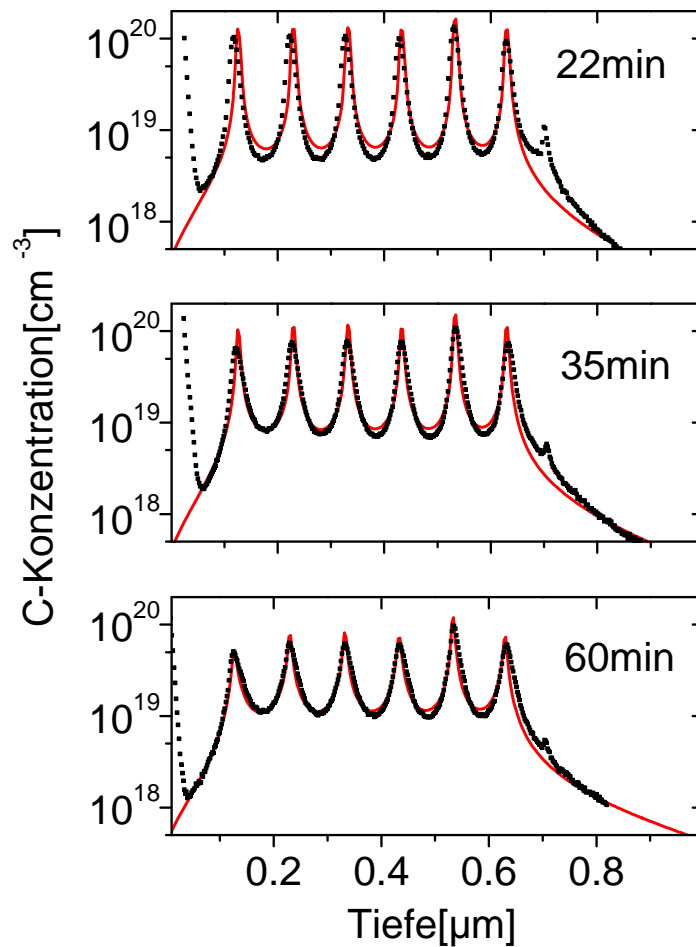


Abbildung 4.16: Kohlenstoff- δ -Schichten bei 900 °C und verschiedenen Zeiten getempert. Die Simulationen wurden mit erhöhten Gleichgewichtskonzentrationen der C_i und I im Oberflächenbereich wie in Abb. 4.15 angepaßt.

Gleichgewichtskonzentrationen aus Abb. 4.15 verwendet werden.

Die SIMS-Messungen der Temperaturen der Probe C2 bei 730 °C sind nicht dargestellt, da mittels SIMS bis zu einer Temperzeit von 20 h keine Diffusion meßbar war. Im Anhang A sind Daten für die Temperung der Probe C2 bei 850 °C dargestellt. Diese lassen sich analog zu den Temperungen bei 900 °C mit erhöhten Gleichgewichtskonzentrationen der C_i und I im Oberflächenbereich simulieren. Die in Abb. 4.17 dargestellten Temperungen bei 950 °C zeigen, daß sich bei dieser Temperatur mit zunehmender Temperzeit eine thermisch stabile Kohlenstoffkomponente bildet. Da hier ein komplexeres Diffusionsverhalten vorliegt, können diese Profile nicht mehr vollständig mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell beschrieben werden. Sehr gut zu sehen ist der Effekt, daß sich die Cluster erst in den Randbereichen bilden, da hier die I -Untersättigung am kleinsten ist. Die mittleren Schichten lassen sich bis zu einer Zeit von 15 min noch sehr gut ohne Clusterbildung beschreiben. In Abb. 4.18 ist eine TEM-Aufnahmen der Probe C2 gezeigt, die 35 min

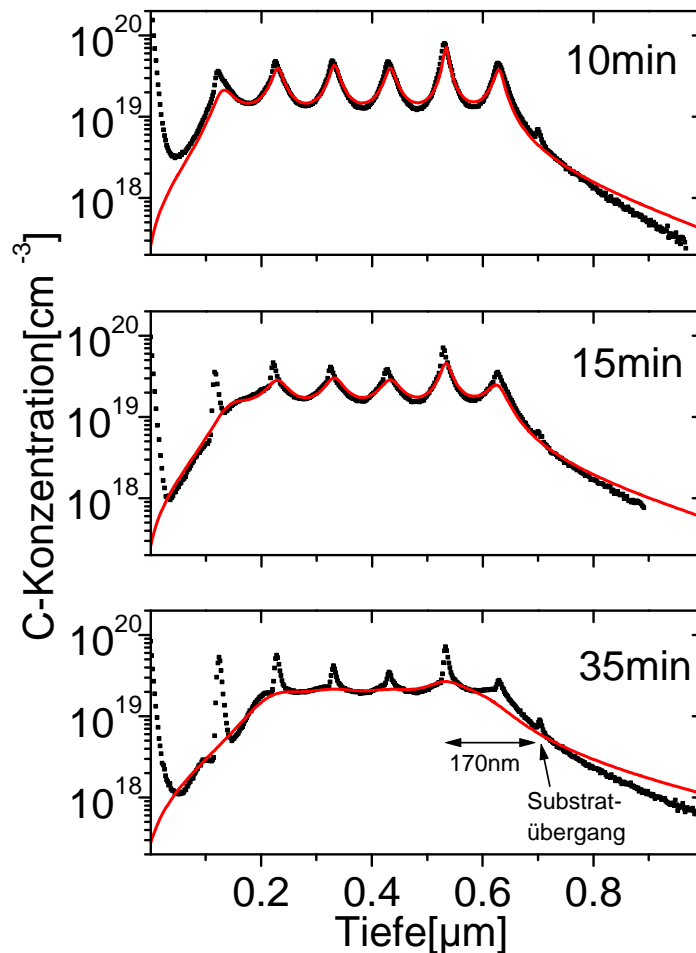


Abbildung 4.17: C- δ -Schichten bei 950°C und verschiedenen Zeiten getempert. Die Simulationen wurden mit erhöhten Gleichgewichtskonzentrationen der C_i und I im Oberflächenbereich angepaßt.

bei 950°C getempert wurde. Einige der entstandenen Defekte wurden mit dem typischen Moiré-Kontrast als SiC-Ausscheidungen identifiziert. Andere kleinere Defekte, die sich ebenfalls im Bereich der C- δ -Schichten bilden, sind amorphe SiC-Ausscheidungen. Auch bei der Probe, die 1 h bei 900°C getempert wurde, sind schon einzelne Defekte zu beobachten, deren Dichte die Simulationen allerdings noch nicht beeinflusst. Für eine intensive Untersuchung der höheren Temperaturbereiche müssen Proben mit einem breiteren C-reichen Gebiet ($> 0,1 \mu\text{m}$) hergestellt werden, die eine bessere Untersuchung der SiC-Bildung (z.B. mit IR-Spektroskopie [Ost96] oder Röntgendiffraktometrie [Fis95]) ermöglichen.

Die Temperungen von C- δ -Schichten, die in diesem Abschnitt untersucht wurden, zeigen, daß die C-Diffusion beschrieben werden kann, wenn der Kick-Out- und der Frank-Turnbull-Mechanismus simultan berücksichtigt werden. Die erhöhte Oberflächendiffusion, die nach Temperung der Proben C1 und C2 beobachtet wird, wurde in dieser Arbeit nur empirisch durch erhöhte Gleichgewichtskonzentrationen im Oberflächenbereich be-

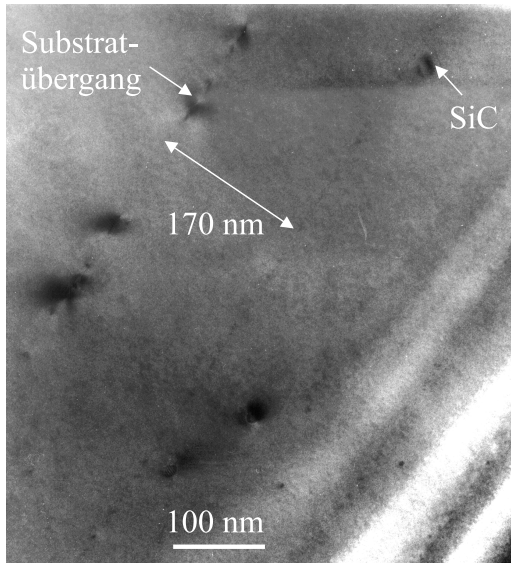


Abbildung 4.18: TEM-Aufnahme der Probe C2 getempert bei 950°C für 35 min . Die Linie mit Defekten die 170 nm vom Substratübergang entfernt liegt, ist in Abb. 4.17 gekennzeichnet.

schrieben. Nach der Separation der erhöhten Oberflächendiffusion kann man sowohl die Daten von Rücker et al. [Rük98] als auch die hier gezeigten Temperungen bei 900°C mit Parametern beschreiben, die sich nur um einen Faktor 2 für das Verhältnis D_V zu c_V^{eq} unterscheiden.

Da sich Bauelementstrukturen oft im oberflächennahen Bereich befinden, ist eine Erklärung der physikalischen Ursachen des Oberflächeneffektes sehr wichtig. In zukünftigen Experimenten müssen durch gezielte Beeinflussung der Oberfläche (Oxidation, Nitridation) die äußeren Randbedingungen geändert und der Effekt auf die C-Ausdiffusion untersucht werden. Weiterhin wurde in dieser Arbeit der Einfluß von Sauerstoff nicht berücksichtigt. In der Literatur [Shi88] gibt es Daten, die eine Erhöhung der C- und O-Ausdiffusion in einer Probe zeigen. Dieses Verhalten wurde durch einen schnell diffundierenden C-O-Komplex erklärt. Da auch in MBE-Proben der Sauerstoffgehalt relativ hoch ist (ca. 10^{18} cm^{-3}), muß der Einfluß von Sauerstoff in weiteren Experimenten detailliert untersucht werden.

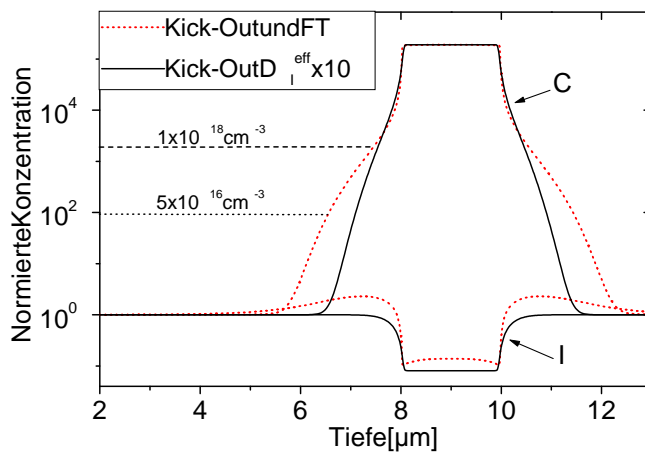


Abbildung 4.19: Simulationen analog zu Abb. 4.5 mit $D_I^{eff} \times 10$ und mit zusätzlicher Berücksichtigung des Frank-Turnbull-Mechanismus.

Alle Untersuchungen zur C-Diffusion in dieser Arbeit wurden an MBE-Proben mit einem C-Untergrund von ca. $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ gemacht. Mittels CVD kann man prinzipiell Proben mit einem C-Untergrund unterhalb der SIMS-Nachweisgrenze von $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ herstellen. In Abb. 4.19 sind zwei Simulationen dargestellt, die mit dem gleichen Profil wie in Abb. 4.5 gerechnet wurden. Zusätzlich sind die Niveaus des MBE-Untergrundes ($1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) und der SIMS-Nachweisgrenze ($5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) eingezeichnet. Wie man sieht, ist der Einfluß des Frank-Turnbull-Mechanismus für einen hohen C-Untergrund nicht zu sehen. Das Profil oberhalb $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ kann prinzipiell auch mit dem Kick-Out-Mechanismus beschrieben werden. Dazu müßte allerdings der experimentell gesicherte Wert für D_I^{eff} (siehe Gl. 2.33) mit einem Faktor 10 multipliziert werden. Erst für niedrigere C-Konzentrationen tritt ein signifikanter Unterschied auf, der mit der SIMS-Nachweisgrenze von $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (siehe Kapitel 3.2) gut meßbar sein sollte. Für zukünftige Untersuchung des Leerstelleneinflusses können solche Proben neue Möglichkeiten bieten.

Kapitel 5

Arsen-Selbstdiffusion in Galliumarsenid

In diesem Kapitel wird die Diffusion von Antimon und Phosphor in GaAs untersucht. Ziel ist es, die Arsen-Selbstdiffusion mit einer zu radioaktiven Tracern alternativen Methode zu ermitteln. Wie in der Einleitung in Abb. 1.3 dargestellt, liefern Diffusionsexperimente von $GaAs/GaAs_{1-x}P_x$ - und $GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x$ -Hetero-Strukturen, Diffusionskonstanten, die sehr gut mit alten Arsen-Selbstdiffusionsdaten übereinstimmen.

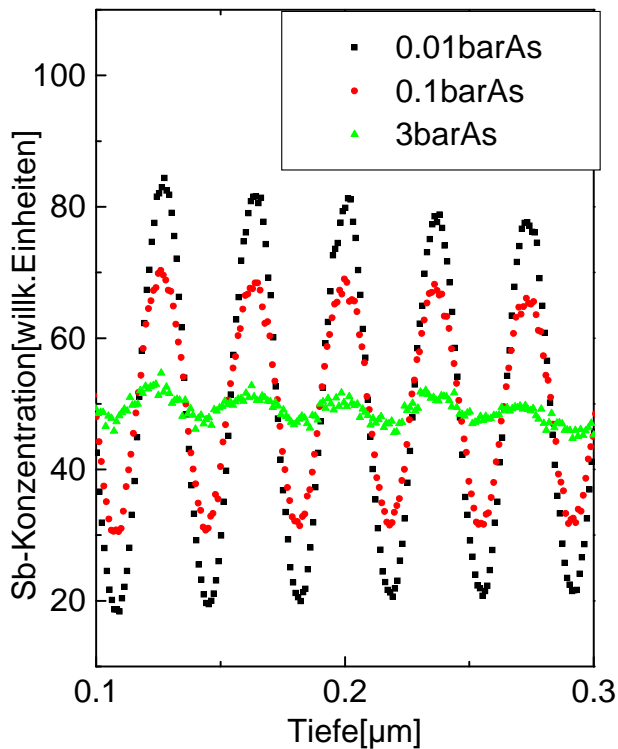


Abbildung 5.1: SIMS Sb-Konzentrationsprofile einer GaAsSb/GaAs Probe getempert bei 1000 °C und verschiedenen As-Dampfdrücken. Der typische Verlauf des Profils läßt auf einen konstanten Diffusionskoeffizienten schließen.

In Abb. 5.1 sind einige SIMS-Profile einer $GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x$ -Hetero-Struktur ($x = 0,02$) dargestellt [Schu97], die bei verschiedenen As-Dampfdrücken getempert wurde. Es ist

deutlich eine positive As-Dampfdruckabhängigkeit der Diffusion zu erkennen. Dies steht im Gegensatz zu früheren Messungen. Palfrey et al. [Pal83] zeigten zwei Messungen bei einem Arsendampfdruck $p_{As_4} = 1,5 \text{ bar}$ und drei Messungen mit $p_{As_4} = 0,72 \text{ bar}$ ¹. Die Diffusionskoeffizienten mit dem niedrigeren Dampfdruck liegen höher, was einer negativen Dampfdruckabhängigkeit und damit einem Leerstellenmechanismus entspricht. Auch die alten Phosphoreindiffusionswerte (bei $p_{As_4} \approx 0 \text{ bar}$ und $p_{As_4} = 0,7 \text{ bar}$) [Jan76] zeigen eine negative Dampfdruckabhängigkeit, wie in Abb. 1.3 zu sehen ist. Da die Phosphoreindiffusionswerte aus der Literatur einige Größenordnungen über den Interdiffusionsdaten liegen, wurde die Phosphor- und Antimoneindiffusion in dieser Arbeit eingehend untersucht.

5.1 Phosphor-Eindiffusion bei hohem Phosphordruck

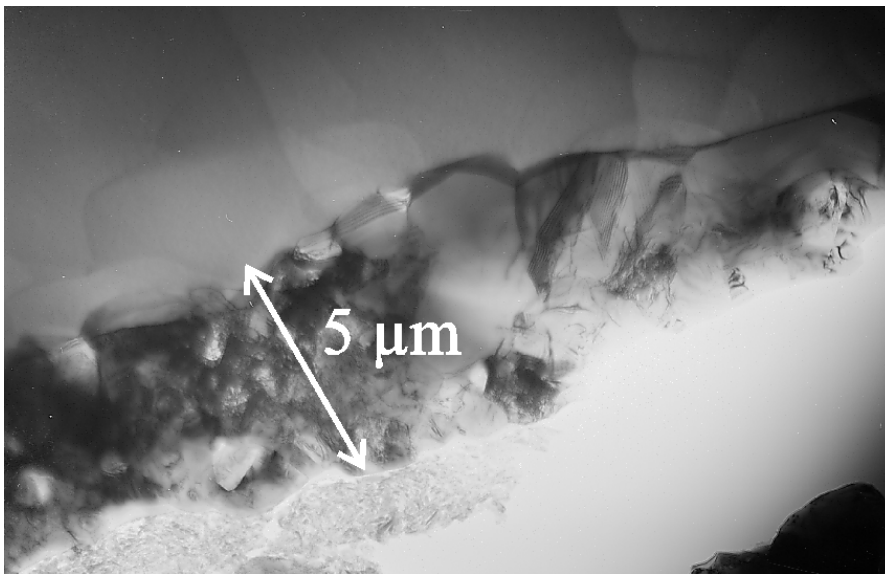


Abbildung 5.2: Hellfeldaufnahme einer TEM-Querschnittsprobe (900°C , 4 h , $p_P = 3 \text{ bar}$ und $p_{As_4} = 1 \text{ bar}$) An der Oberfläche bildet sich eine polykristalline $GaAs_{1-x}P_x$ -Phase mit $x \geq 0,6$ (gemessen mit EDX).

Die von Jain et al. [Jan76] verwendeten Phosphordrücke waren sehr hoch (ca. 35 bar). In den hier präsentierten Experimenten wurde mit Phosphordrücken bis ca. 9 bar gearbeitet, da die verwendeten Quarzampullen nicht für höhere Drücke geeignet waren. Abb. 5.2 zeigt den TEM-Querschnitt einer Probe bei der 3 bar P-Dampfdruck als Eindiffusionsquelle verwendet wurde. Deutlich ist die Bildung von Korngrenzen und Versetzungsstrukturen zu erkennen. Mittels EDX wurde eine P-Konzentration von ca. 30% im Bereich der Korngrenzen gemessen. Dieser Wert kann als untere Grenze betrachtet werden, da P bei

¹in [Pal83] sind die Dampfdrücke mit p_{As_2} angegeben

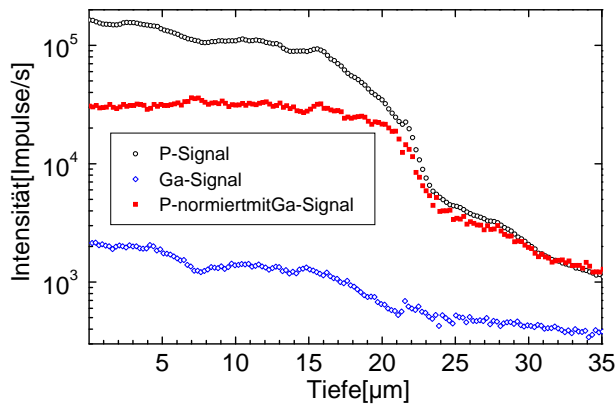


Abbildung 5.3: SIMS-Profile ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h, $p_{P_4} = 8,5\text{ bar}$ und $p_{As_4} = 1\text{ bar}$)

der hier verwendeten Probenpräparation mit Argonbeschuß leichter als As herausgeschossen werden kann [Egg95]. Die Ausbildung einer polykristallinen Phase an der Oberfläche ähnlich wie in Abb. 5.2, wurden schon im Zusammenhang mit der Zn-Eindiffusion unter hohem P-Druck [Bös95] beobachtet. Auch in einer älteren Arbeit [Gol62] wird schon von einer Phasenumwandlung zu Galliumphosphid (GaP) beim Tempern unter hohem Phosphordampfdruck gesprochen. Die Bildung von Versetzungen und Korngrenzen ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß durch die hohe Gitterfehlpassung zwischen GaAs und GaP (3,5%) hohe Spannungen erzeugt werden können. In Abb. 5.3 sind die P- und Ga-SIMS-Profile einer Probe gezeigt, die eine Stunde bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $8,5\text{ bar}$ P getempert wurde. Im Ga-Signal kann man deutlich die Änderung der umgebenden Matrix erkennen. Obwohl die Ga-Konzentration der Probe konstant bleibt, da nur ein Austausch zwischen As und P erfolgt, führt die Änderung der umgebenden Matrix zu einer anderen Ionisati-

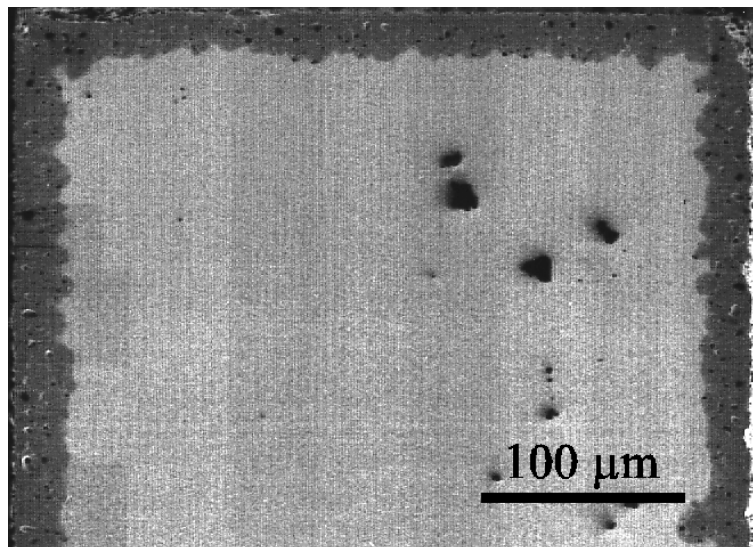


Abbildung 5.4: Sekundärelektronenbild der (110)-Querschnittsfläche (5 KV Beschleunigungsspannung) einer bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 h, $p_{P_4} = 10\text{ bar}$ und $p_{As_4} = 1\text{ bar}$) getemperten Probe. Der Kontrast in den Randbereichen ist auf den Elementkontrast im SE-Bild zwischen P und As infolge der P-Eindiffusion zurückzuführen.

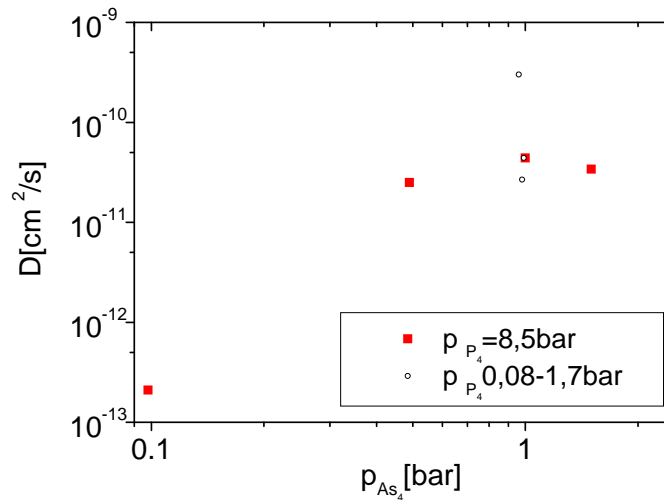


Abbildung 5.5: Diffusionskoeffizienten nach Gl. 5.1 für Temperaturen bei 1000 °C für 1h und unterschiedlichen P- und As-Dampfdrücken.

onsrate (siehe Kapitel 3.2) und damit zu einer Änderung im Ga-SIMS-Signal. Eine exakte Auswertung solcher Profile ist nur möglich, wenn bekannt ist, ob sich die Ionisationsrate des zu messenden Elements (hier P) und des Referenzelements (hier Ga) im gleichen Verhältnis ändert. Um die mittlere Eindringtiefe x_m des Phosphors grob abzuschätzen, wurde das P-Signal mit dem Ga-Signal normiert (siehe Abb. 5.3). Alle in diesem Abschnitt angegebenen Diffusionskoeffizienten wurden aus den so erhaltenen Profilen und nach Gl. 5.1 bestimmt.

$$D = \frac{x_m^2}{2t} \quad (5.1)$$

Die Probe aus Abb. 5.3 wurde gebrochen, um sie im Querschnitt zu untersuchen. Abb. 5.4 zeigt die für GaAs typische (110)-Bruchkante, die mittels Sekundärelektronen in einem REM abgebildet ist. Mit Hilfe des Elementkontrastes, den man mit Sekundärelektronen erhalten kann, ist die Phosphoreindiffusionsfront deutlich zu sehen. Die Eindringtiefe entspricht ungefähr der mit SIMS ermittelten mittleren Eindringtiefe. Es ist eine stark aufgeraute Diffusionsfront zu sehen, die durch die erhöhte Diffusion an den gebildeten Korngrenzen entsteht. Bei 8,5 bar P-Dampfdruck wurden Diffusionskonstanten für verschiedenen As-Dampfdrücke bestimmt, die in Abb. 5.5 dargestellt sind. Im Gegensatz zu den Literaturdaten ist hier eine Tendenz zu einer positiven Dampfdruckabhängigkeit zu verzeichnen. An den zusätzlichen Daten bei 1 bar As-Dampfdruck für verschiedene P-Dampfdrücke sieht man allerdings, daß die Diffusionskonstanten sehr stark vom gewählten Verhältnis P-Dampfdruck zu As-Dampfdruck abhängen. Eine eindeutige Aussage zur As-Dampfdruckabhängigkeit kann mit diesen Daten nicht gemacht werden. In Abb. 5.6 sind die neuen Daten mit Literaturdaten verglichen. Die Daten der neuen Temperaturen bei hohen P-Dampfdrücken ergeben ähnlich große Diffusionskoeffizienten wie in der Literatur angegeben [Jan76]. Wenn das P/As-Dampfdruckverhältnis geändert wird, können die Diffusionskoeffizienten über einen großen Bereich variiert werden.

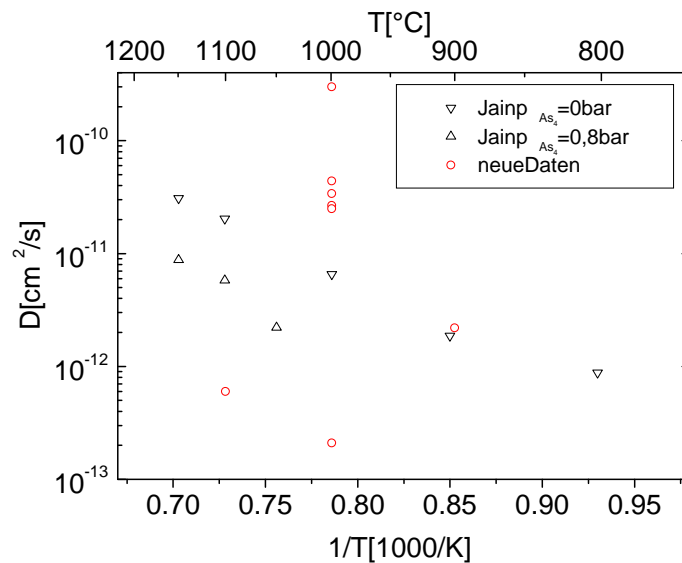


Abbildung 5.6: Diffusionskoeffizienten aus der Literatur [Jan76] im Vergleich mit den neuen Daten.

Es ist klar, daß die Diffusionskoeffizienten, die in diesem Abschnitt angegeben sind, nicht den P-Diffusionskoeffizienten in versetzungsarmen GaAs entsprechen, sondern vielmehr durch Pipediffusion an Versetzungen und entlang der Korngrenzen drastisch erhöht wurden. Die in der Literatur angegebenen Daten spiegeln ebenfalls nicht den Diffusionskoeffizienten von P in GaAs wieder sondern nur die Diffusionskoeffizienten von P in GaAs, wenn sich unter hohem P-Dampfdruck eine polykristalline $GaAs_{1-x}P_x$ -Phase bildet.

5.2 Phosphor-Eindiffusion ohne Phasenumwandlung

Mittels TEM- und Kathodolumineszenzbildern (KL) wurden verschiedene As- und P-Dampfdruckparameter untersucht, um zu ermitteln, wann die Bildung einer $GaAs_{1-x}P_x$ -Phase vermieden werden kann. Selbst bei einem geringen P-Dampfdruck von 0,08 bar und einer relativ geringen Temperatur von 900 °C kommt es zur typischen Ausbildung von Misfitversetzungen, wenn beim Tempern kein zusätzliches Arsen zugegeben wird (siehe Abb. 5.7). Die Versetzungen entstehen, um die Spannungen in der sich bildenden $GaAs_{1-x}P_x$ -Phase abzubauen. Bis zu einer Temperatur von 1100 °C kann die Bildung von Versetzungen bei einem P-Dampfdruck von 0,08 bar vermieden werden, wenn der As-Dampfdruck größer als 0,2 bar gewählt wird (bei 900 °C reichen auch 0,1 bar). Diese Aussage wurde mit KL-Aufnahmen und TEM-Querschnittsaufnahmen an den entsprechenden Proben überprüft.

Das Eindiffusionsprofil in Abb. 5.8 läßt sich mit einem Nichtgleichgewichtsprofil nach dem Kick-Out-Mechanismus beschreiben. [Egg97, Schu97, Schu96]. Die ersten drei Messpunkte, die nicht zur Simulation passen, wurden nicht berücksichtigt. Dies läßt sich durch eine P-Schicht auf der Oberfläche erklären, die das SIMS-Profil im oberflächennahen Bereich beeinflussen kann. Aufgrund dieser und ähnlicher Profile wurde in einigen

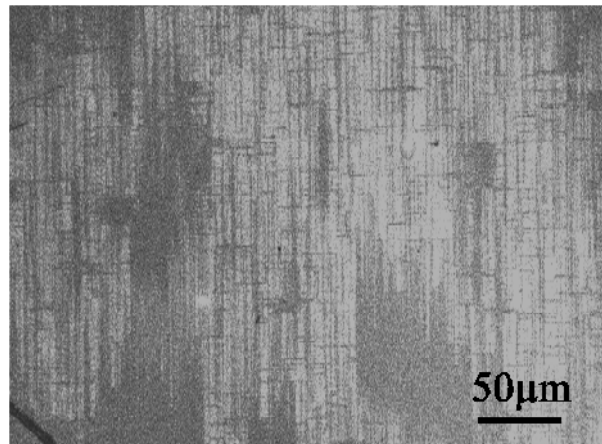


Abbildung 5.7: KL-Aufnahme (panchromatisch mit einem Photomultiplier) einer getemperten Probe (900°C , 4 h , $p_{\text{P}_4} = 0,08\text{ bar}$, $p_{\text{As}_4} \approx 0\text{ bar}$) bei 70 K .

Arbeiten angenommen [Egg97, Schu96], daß die P-Eindiffusion von einem Nichtgleichgewichtsmechanismus dominiert wird. Wie die Messung 2 in Abb. 5.8 zeigt, sind solche Profile selbst in einer Probe nicht reproduzierbar. Messungen an Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen und für unterschiedliche Zeiten getempert wurden, ergaben kein geschlossenes Bild, das mit einem Parametersatz erklärt werden könnte.

Eine SIMS-Messung, bei der die Information aller Rasterpunkte gespeichert wurde, ist in Abb. 5.9 dargestellt. In diesem Meßmodus kann man die dreidimensionale Verteilung von Phosphor bestimmen, von der hier 2 Ebenen in 100 nm und 250 nm Tiefe dargestellt sind. Deutlich sind die Inhomogenitäten in den beiden Ebenen zu erkennen. Durch solche Inhomogenitäten werden die Profile stark beeinflußt. Dabei muß berücksichtigt werden,

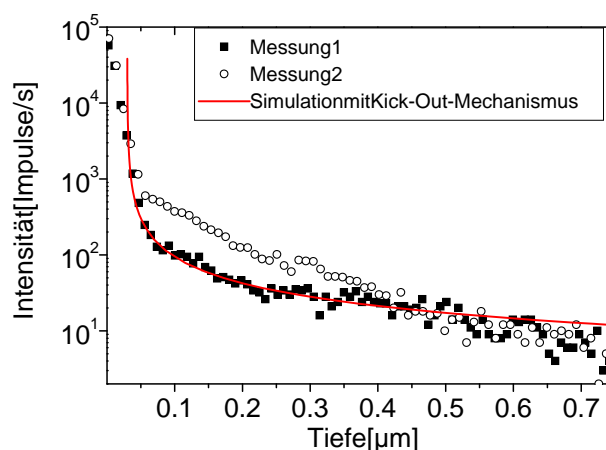


Abbildung 5.8: P-SIMS-Profil einer getemperten Probe (900°C , 72 h , $p_{\text{P}_4} = 0,08\text{ bar}$, $p_{\text{As}_4} = 1\text{ bar}$) und Simulation mit Kick-Out-Mechanismus, bei der ein Oberflächenbereich von 30 nm nicht berücksichtigt wurde.

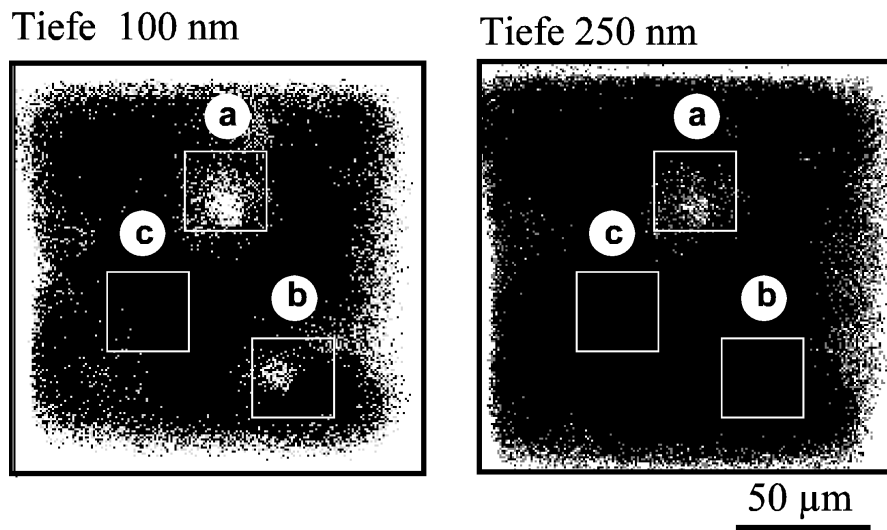


Abbildung 5.9: SIMS-Aufnahmen von zwei Ebenen im Rastermodus in 100 nm und 250 nm Tiefe. (900 °C, 72 h, $p_{P_4} = 0,08 \text{ bar}$, $p_{As_4} = 1 \text{ bar}$)

daß die laterale Auflösung dieser SIMS-Messung mit ca. $10 \mu\text{m}$ im Gegensatz zur Tiefenauflösung (ca. 10 nm) sehr schlecht ist. Die Inhomogenitäten können also aus Materialbereichen kleiner als $1 \mu\text{m}$ kommen. In Abb. 5.9 sind drei Gebiete gekennzeichnet, deren Intensität in jeder Ebene summiert und in Abb. 5.10 aufgetragen sind. Der Unterschied der drei Profile tritt besonders deutlich bei niedrigen Konzentrationen hervor, da hier kleine Inhomogenitäten stärker zum Tragen kommen.

Um die Inhomogenitäten zu beseitigen, wurden mehrere Reinigungsmethoden ausprobiert. Es stellte sich heraus, daß nach einem kräftigen Abwischen der Proben mit einem Reinraumtuch die Inhomogenitäten fast gänzlich verschwanden. Als Beispiel ist in Abb. 5.11 die Messung 1 aus Abb. 5.8 zusammen mit einer neuen Messung dargestellt, die an der gleichen Probe nach der genannten Reinigungsprozedur durchgeführt wurde. Das Profil, das nach der Reinigung gemessen wurde, läßt sich sehr gut mit einer komplementären

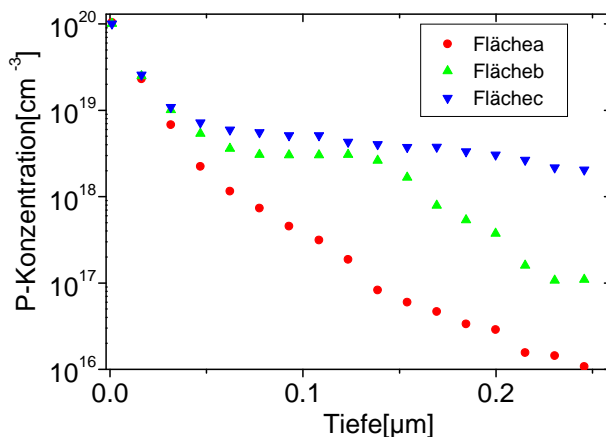


Abbildung 5.10: SIMS-Tiefenprofile der drei gekennzeichneten Gebiete aus Abb. 5.9.

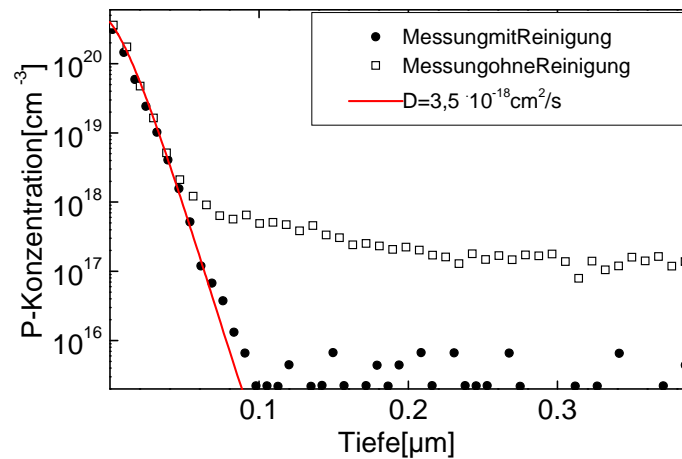


Abbildung 5.11: P SIMS-Profile an einer getemperten Probe (900 °C, 72 h, $p_{P_4} = 0,08 \text{ bar}$, $p_{As_4} = 1 \text{ bar}$) vor und nach Reinigung der Probenoberfläche und Simulation mit konstanten Diffusionskoeffizienten.

Fehlerfunktion und einen konstanten Diffusionskoeffizienten beschreiben. Dies zeigt, daß die P-Eindiffusion analog zur P-Interdiffusion im thermodynamischen Gleichgewicht der beteiligten Eigenpunktdefekte abläuft. Die Nichtgleichgewichtsform der älteren Profile ist demnach ein Effekt der Verunreinigungen auf der Oberfläche, die beim Sputtern während der SIMS-Analyse in die Probe hineingetragen werden und so das Profil verfälschen. Optisch sind diese Verunreinigungen nicht zu sehen. EDX-Untersuchungen an Partikeln auf der Oberfläche in einem REM zeigen, daß alle größeren Partikel Staubpartikel (SiO_2) ohne meßbaren Phosphorgehalt sind. Dies läßt vermuten, daß wir es mit Phosphorablagerungen im *subμm*-Bereich zu tun haben. Diese Partikel entstehen möglicherweise beim Abschrecken der Ampulle. Hierbei können sie sich aus dem P-Dampf, der bei hohen Temperaturen vorliegt, auf der Probe niederschlagen. Der Effekt macht sich bei den hohen Konzentrationen im Randbereich kaum bemerkbar. Hier sind beide Messungen in Abb. 5.11 fast identisch. Erst bei geringeren Konzentrationen kommt die Oberflächenverschmutzung zum Tragen und täuscht so eine Nichtgleichgewichtsform der Profile vor.

Das Profil in Abb. 5.12 wurde an einer gereinigten Probe gemessen und zeigt im

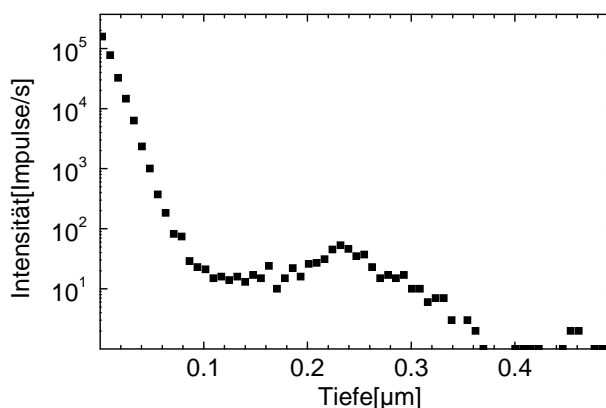


Abbildung 5.12: P-Eindiffusionsprofil (1000 °C, 72 h, $p_{P_4} = 0,08 \text{ bar}$ und $p_{As_4} = 1 \text{ bar}$) mit zusätzlichen Konzentrationsanstieg, welcher durch Pipediffusion an eingewachsenen Versetzungen erklärt werden kann.

oberflächennahem Bereich ebenfalls ein Fehlerfunktionsverhalten. Der breite Peak im weiteren Konzentrationsverlauf wurde in verschiedenen getemperten Proben in unterschiedlichen Tiefen gemessen. Die Ursache des Konzentrationsanstieges liegt in Inhomogenitäten, die erst unterhalb der Oberfläche auftreten. Solch einen Konzentrationsverlauf kann durch Pipediffusion an Versetzungen und anschließender Ausscheidungsbildung erklärt werden. An den eingewachsenen Versetzungen kann der Phosphor viel schneller ins Material eindringen und sich in Form von Ausscheidungen anreichern. Für weitere Untersuchungen wurde deshalb versetzungsarmes Bridgmann-Material (Versetzungsdichte $\rho \leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$) verwendet.

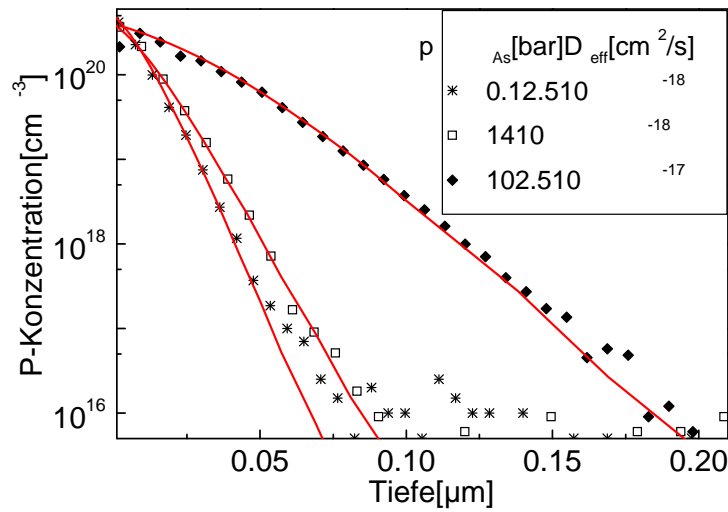


Abbildung 5.13: P-Eindiffusionsprofile für unterschiedliche As-Dampfdrücke (900°C , 72h , $p_{P_4} = 10\text{bar}$) Die angepaßten Simulationen sind Fehlerfunktionsprofile, die mit den angegebenen konstanten Diffusionskoeffizienten berechnet wurden.

In Abb. 5.13 sind P-Eindiffusionsprofile dargestellt, die nach Temperungen bei unterschiedliche As-Dampfdrücken gemessen wurden. Alle Profile lassen sich mit einer komplementären Fehlerfunktion beschreiben und bestätigen den Gleichgewichtscharakter des Diffusionsprozesses. Die As-Dampfdruckabhängigkeit ist positiv und bestätigt damit ebenfalls frühere Ergebnisse von P-Interdiffusionsexperimenten [Egg97]. Die Druckabhängigkeit ist allerdings viel größer als die in Gl. 2.45 vorausgesagte Abhängigkeit. In Kapitel 5.4 wird auf dieses Verhalten detailliert eingegangen.

Im folgenden wird auf den Einfluß der Dotierung auf den effektiven Diffusionskoeffizienten eingegangen. Wenn an der Diffusion geladene Teilchen beteiligt sind (z. B. I_{As}^+), sollte die Gleichgewichtskonzentration dieser Teilchen nach Gl. 2.24 von der Dotierung beeinflusst werden. Der effektive Diffusionskoeffizient sollte sich entsprechend der Änderung der Gleichgewichtskonzentration erhöhen oder erniedrigen. Bei 1000°C ist die intrinsische Ladungsträgerkonzentration nach Blakemore [Bla82] $n_i = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Bei den von uns gewählten Dotierungen von $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Zn-Dotierung und $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Si-Dotierung sollte unter 1000°C ein Fermi-Niveaueffekt gut meßbar sein, wenn geladene Teilchen an der As-Selbstdiffusion beteiligt sind. Hierzu wurden Temperungen bei

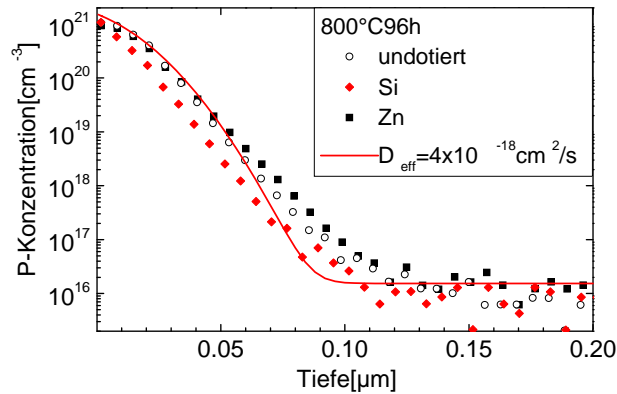


Abbildung 5.14: P-SIMS-Profilen getemperter Proben (800°C , 120 h , $p_{\text{P}_4} = 0,08 \text{ bar}$ und $p_{\text{As}_4} = 1 \text{ bar}$) mit unterschiedlichen Dotierungen und eine Simulation mit einer konstanten Diffusionskonstante.

900°C , 800°C und 750°C durchgeführt. In Abb. 5.14 sind P-Eindiffusionsprofile nach einer Temperung bei 800°C aufgetragen. Ein Fermi-Niveaueffekt ist in den Profilen nicht zu erkennen. Das heißt, der Diffusionsvorgang wird überwiegend durch neutrale Teilchen bestimmt.

Weitere P-Eindiffusionsprofile sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang B dargestellt. Diese Profile bestätigen ebenfalls den Gleichgewichtscharakter der P-Eindiffusion. Auch ein Fermi-Niveaueffekt ist bei den entsprechenden Temperaturen nicht zu beobachten.

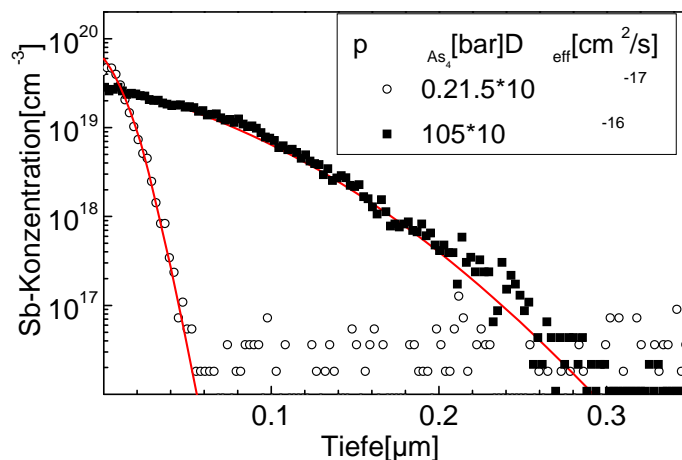


Abbildung 5.15: SIMS-Profilen nach Temperung (950°C , 18 h , $p_{\text{Sb}_4} = 0,05 \text{ bar}$)

5.3 Antimon-Eindiffusion in Galliumarsenid

Da die erwähnten Interdiffusionsexperimente sowohl für $GaAs/GaAs_{1-x}P_x$ als auch $GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x$ durchgeführt wurden, wird im folgenden auf die Eindiffusion von Antimon in GaAs eingegangen. Der Sb-Dampfdruck wurde ähnlich niedrig wie für Phosphor gewählt. In Abb. 5.15 ist sehr gut zu sehen, daß auch die Sb-Eindiffusion durch konstante Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann. Damit verhält sich auch Antimon bei der Eindiffusion genau wie bei der Interdiffusion. Die Sb-Eindiffusion erfolgt unter einem Gleichgewicht der Eigenpunktdefekte und verhält sich damit genauso wie die P-Eindiffusion. Die Randkonzentration ist deutlich niedriger als für Phosphor. Auch bei der Sb-Eindiffusion ist eine positive Abhängigkeit der Diffusion vom As-Dampfdruck erkennbar. Der Effekt ist wieder deutlich größer als thermodynamisch vorausgesagt. Bei einer Druckabhängigkeit $D_{eff} \propto p_{As_4}^{\frac{1}{4}}$ sollten sich die Diffusionskoeffizienten von $p_{As_4} = 0,2 \text{ bar}$ und $p_{As_4} = 10 \text{ bar}$ um einen Faktor 2,7 unterscheiden. Bei den durchgeführten Temperaturen in Abb. 5.15 erhält man einen Faktor 33 zwischen den Diffusionskoeffizienten.

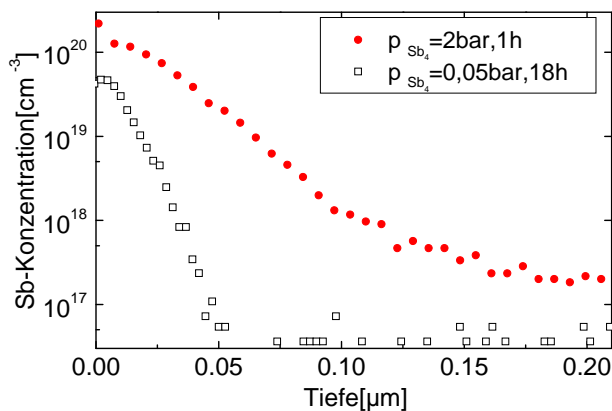


Abbildung 5.16: Sb-SIMS-Profil nach Eindiffusion (950 °C) bei hohem Sb-Dampfdruck im Vergleich mit Eindiffusion bei niedrigem Sb-Dampfdruck.

In Abb. 5.3 wurde der Effekt von hohen Sb-Dampfdrücken für die Eindiffusion untersucht. Für die Sb-Eindiffusion ist der Unterschied für hohe Sb-Dampfdrücke bei weitem nicht so drastisch wie bei der P-Eindiffusion. Dieses Verhalten ist konform mit Angaben aus der Literatur [Bös95], wo im Gegensatz zur P-Eindiffusion keine Ausbildung einer polykristallinen Phase beim Tempern unter hohem Sb-Dampfdruck gefunden wurde. Weitere Sb-Eindiffusionsprofile sind im Anhang C zu finden.

5.4 Vergleich der Ein- und Interdiffusion mit der Arsen-Selbstdiffusion

In diesen Abschnitt sollen die erhaltenen P- und Sb-Eindiffusionsdaten genauer analysiert und mit den P- und Sb-Interdiffusionsdaten sowie As-Selbstdiffusionsdaten aus der Literatur verglichen werden. In Abb. 5.17 sind alle bekannten Diffusionskonstanten auf-

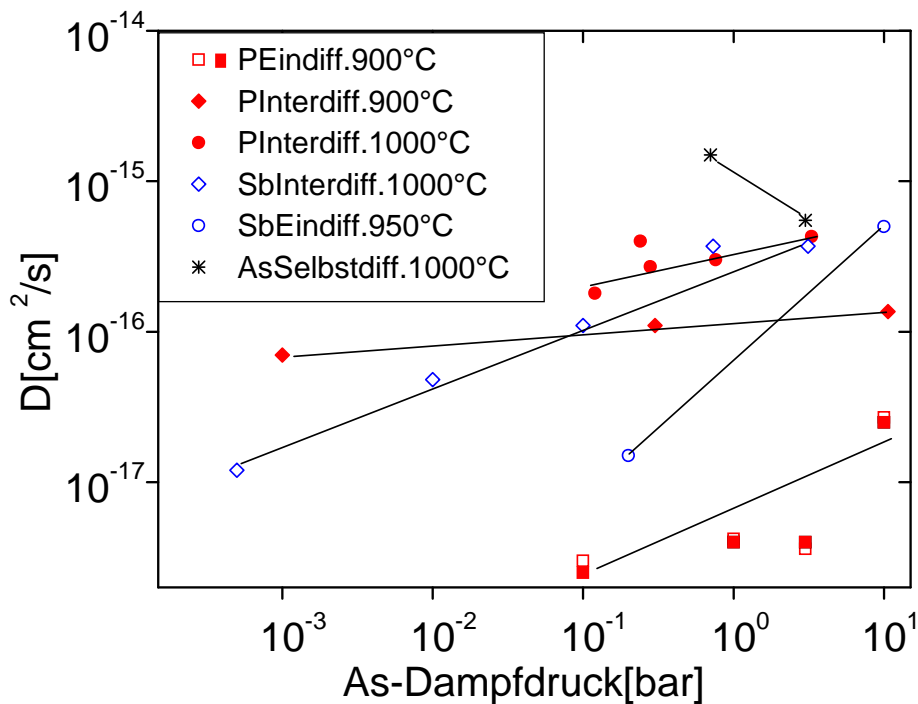


Abbildung 5.17: Zusammenstellung aller bekannten Daten der As-Dampfdruckabhängigkeit auf dem As-Untergitter in GaAs. (As-Selbstdiffusion [Pal83] P-Interdiffusion [Egg97], Sb-Interdiffusion [Sen98])

getragen, welche die Abhängigkeit der As-Selbstdiffusion vom As-Dampfdruck zeigen. Sowohl die P- und Sb-Interdiffusionskonstanten, als auch die P- und Sb-Eindiffusionskonstanten zeigen eine deutlich positive As-Druckabhängigkeit. Für die Arbeit von Senz et al. [Sen98] ist zu erwähnen, daß hier die Diffusionskonstanten von $GaAs/GaAs_{1-x}Sb_x$ -Proben mittels Röntgendiffraktionsmessungen bestimmt wurden. Besonders für kleine Diffusionskonstanten ist diese Methode sehr empfindlich und eine gute Alternative zur SIMS-Methode. Alle diese Daten stehen im Gegensatz zu den Daten von Palfrey et al. [Pal83], die eine negative As-Dampfdruckabhängigkeit zeigen und damit auf einen Leerstellenmechanismus für die As-Selbstdiffusion hinweisen. Die neuen Experimente zeigen in ihrer Vielzahl ein geschlossenes Bild und ergeben die Schlußfolgerung, daß die P- und Sb-Diffusion über einen interstitiell-substitutionellen Mechanismus ablaufen. Die Profilform der P- und Sb-Eindiffusionsexperimente zeigt weiterhin, daß sich die Eigenpunktdefekte im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. In Abb. 5.18 sind die neuen Eindiffusionswerte mit den Interdiffusionswerten verglichen. Hier ist deutlich zu sehen, daß die Eindiffusionswerte für Temperaturen größer $900^\circ C$ unter den Interdiffusionwerten liegen. Erfreulich ist, daß die P- und Sb-Eindiffusionswerte über $900^\circ C$ fast identisch sind. Eine Erklärung für die zu kleinen Diffusionskonstanten könnte nach Bösker et al. [Bös98a] im Abdampfen der Oberfläche liegen, das in der genannten Arbeit bei Temperaturen über $900^\circ C$ beobachtet wurde. Da die mittlere Eindringtiefe bei den Eindiffusionsexperimenten nur $10 - 50\text{ nm}$ beträgt und die Temperzeiten sehr lang sind (bis 3 Tage bei $900^\circ C$),

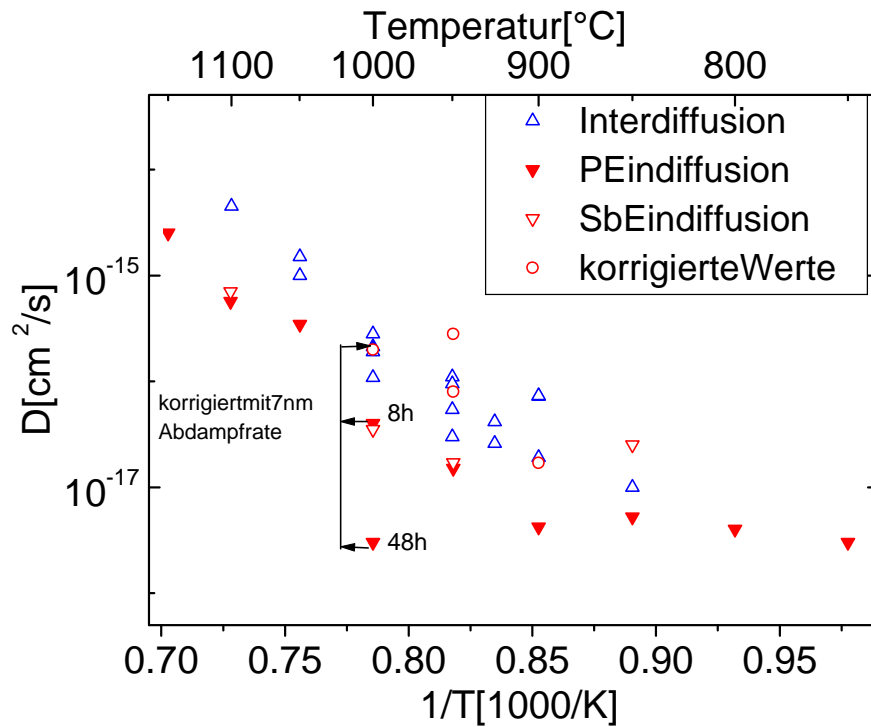


Abbildung 5.18: Vergleich der P- und Sb-Interdiffusionsdaten [Egg97, Schu97] mit den P- und Sb-Eindiffusionsdaten.

kann schon ein Abdampfen von wenigen Nanometern pro Stunde das Eindiffusionsprofil drastisch verändern.

Bei 1000 °C wurden zwei Temperungen für 8 und 48 Stunden durchgeführt, deren Profile in Abb. 5.19 zu sehen sind. Wie man sieht, ist die Eindringtiefe für die längere Temperung kleiner als für die kürzere Temperung. Zudem ist die Oberflächenkonzentration für die längere Temperung deutlich niedriger als nach der kurzen Temperzeit. Solch ein Verhalten ist nur durch ein Abdampfen der Oberfläche zu erklären. Mathematisch läßt sich das Abdampfen einer Oberfläche durch eine Ortstransformation wie in Gl. 5.2 beschreiben.

$$x' = x - v_x t \quad (5.2)$$

Die Größe v_x stellt die Abdampftrate bzw. Abdampfgeschwindigkeit dar. Setzt man Gl. 5.2 in das zweite Fick'sche Gesetz (Gl. 2.4) ein, so erhält man Gl. 5.3.

$$\frac{\partial c(x', t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x', t)}{\partial x'^2} + v_x \frac{\partial c(x', t)}{\partial x'} \quad (5.3)$$

Die Simulationen in Abb. 5.19 wurden mit Gl. 5.3 durchgeführt, wobei eine konstante Abdampftrate von 7 nm angenommen wurde. Die Änderung der Randkonzentration wurde nachträglich durch Normierung des Oberflächenwertes berücksichtigt. Die Simulationen können das Abdampfverhalten nur quantitativ beschreiben, wenn das Abdampfverhalten der Probe zeitlich und lateral konstant ist. Für eine genauere Bestimmung müssen

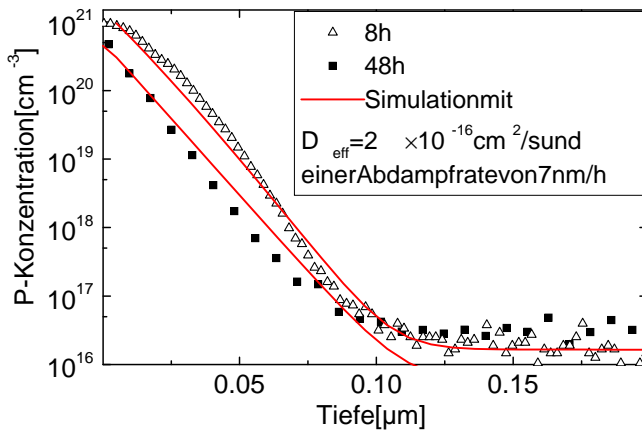


Abbildung 5.19: P-SIMS-Profile nach Temperatur (1000°C , $p_{P_4} = 0,08 \text{ bar}$, $p_{As_4} = 1 \text{ bar}$) bei verschiedenen Zeiten. Die beiden Simulationen wurden mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten und einer Abdampfrate von 7 nm/h gerechnet.

künftig mehrere Zeitschritte und verschiedenen Temperaturen untersucht werden. In der Literatur wird das Abdampfen nach dem Tempern von As-Implantationsprofilen beschrieben. Hier ist eine bessere quantitative Analyse möglich, da über das Implantationsprofil eine zusätzliche Tiefeninformation gegeben ist. Daß der Effekt des Abdampfens nicht durch den Phosphor hervorgerufen wird, zeigen die Sb-Eindiffusionswerte, die für gleiche Temperzeiten gleiche Diffusionskoeffizienten ergeben. Durch den Effekt des Abdampfens der Oberfläche kann man auch die zu starke Abhängigkeit vom As-Dampfdruck erklären. Während bei kleinen As-Dampfdrücken ein Abdampfen der Oberfläche nicht verhindert werden kann, wird bei einem As-Dampfdruck von 10 bar das Abdampfen stark unterdrückt. Dies führt dazu, daß die Eindringtiefe bei diesem Dampfdruck stark ansteigt. Die bei hohen As-Dampfdrücken erhaltenen Diffusionswerte sind am wenigsten vom Abdampfen der Oberfläche beeinflusst. Der tatsächliche Diffusionswert bei 1 bar As-Dampfdruck kann bestimmt werden, indem die D_{eff} -Werte der Messungen mit 10 bar As-Dampfdruck über Gl. 2.45 auf 1 bar herunterskaliert werden. Dies wurde für die anderen korrigierten Werte in Abb. 5.18 angewendet. Wie zu erkennen ist, stimmen diese Werte sehr gut mit den Interdiffusionswerten überein.

In Abb. 5.20 sind die P und Sb-Daten mit alten [Pal83] und neuen As-Selbstdiffusionsdaten [Bös98a] verglichen. Die neue Daten wurden zum Teil durch die Verwendung des Isotopes ^{76}As gewonnen. Durch die längere Halbwertszeit von 80 Tagen gegenüber dem früher verwendeten Isotop ^{73}As (27 h), konnten Messungen bis 900°C durchgeführt werden. Die gute Übereinstimmung der P- und Sb-Interdiffusionsdaten und der P- und Sb-Eindiffusionsdaten untereinander, sowie die Übereinstimmung dieser Daten mit den As-Selbstdiffusionsdaten ist ersichtlich. Die guten Eigenschaften von Phosphor und Antimon als "Tracer" für Arsen ergeben sich damit sowohl für Ein- und Interdiffusionsexperimente. Da die Interdiffusionsdaten und die Eindiffusionsdaten Gleichgewichtsprofile und eine positive Druckabhängigkeit ergeben, kann für die As-Selbstdiffusion auf einen interstitiell-substitutioneller Diffusionsmechanismus geschlossen werden. Aus Tabelle 2.3 kann man ersehen, daß es damit zwei mögliche Diffusionsmechanismen, den Kick-Out-Mechanismus im Gleichgewicht und dem Frank-Turnbull-Mechanismus im Gleichgewicht gibt. Zwischen diesen beiden Mechanismen kann mit den vorliegenden Daten nicht

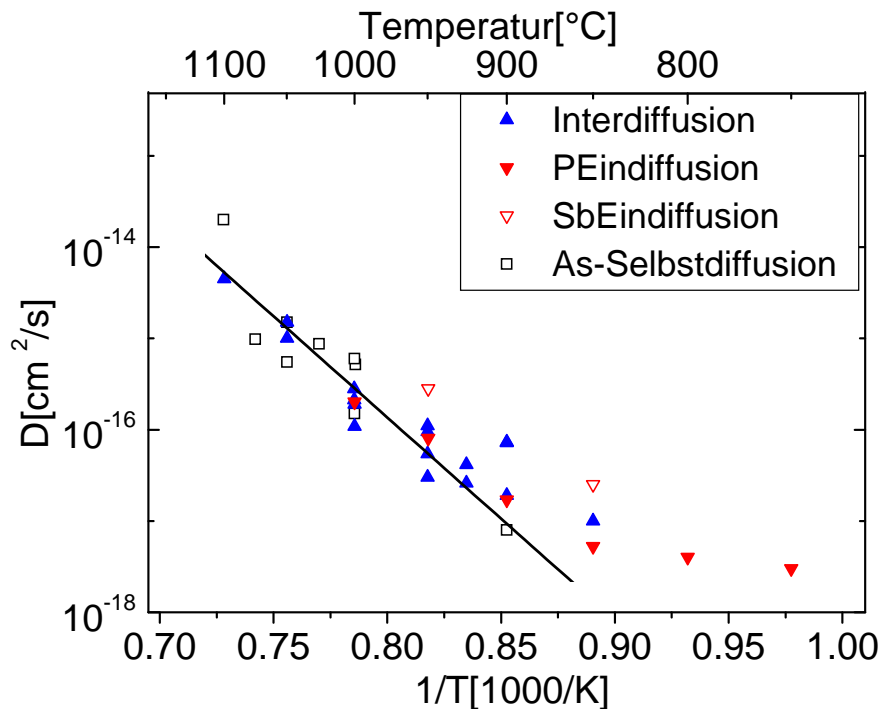


Abbildung 5.20: Zusammenstellung aller P- und Sb-Daten sowie der As-Selbstdiffusionsdaten aus der Literatur [Pal83, Bös98a].

unterschieden werden. Um hier weitergehende Aussagen treffen zu können, muß zur Untersuchung von Nichtgleichgewichtsmechanismen übergangen werden. Eine Möglichkeit ist die Untersuchung der Eindiffusion von Schwefel in GaAs, auf die in Kapitel 6 näher eingegangen wird. In Abb. 5.20 ist weiterhin ganz klar zu erkennen, daß für Temperaturen kleiner gleich 850°C ein deutlich kleinerer Anstieg in der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zu verzeichnen ist. Die entsprechenden Eindiffusionsprofile in den vorangegangenen Abschnitten bzw. in den Anhängen B und C zeigen, daß dieses Verhalten nicht auf Meßfehler oder schlechte Profile zurückzuführen ist. Ob dieses Verhalten eine spezielle Eigenschaften von Phosphor bei tieferen Temperaturen oder eine generelle Eigenschaft der As-Diffusion ist, bedarf weitergehender Experimente. Eine weitergehende Diskussion dieses Verhaltens wird in Kapitel 7 erfolgen. Für die As-Selbstdiffusion kann mit den vorliegenden Daten und den Literaturdaten die Arrhenius-Beziehung in Gl. 5.4 angegeben werden, die für den Temperaturbereich zwischen 900°C und 1100°C gilt.

$$D_{\text{As}}^{\text{eff}} = 75 \exp(-4,4\text{eV}/k_B T) \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (5.4)$$

Die Hauptaussage der vorliegenden Daten zur As-Selbstdiffusion liegt in der klaren Einschränkung der möglichen Diffusionsmechanismen. Die As-Selbstdiffusion findet nicht über einen Leerstellenmechanismus [Pal83] statt, sondern wird von der Diffusion über Zwischengitteratome mit einem interstitiell-substitutionellen Diffusionsmechanismus dominiert.

Kapitel 6

Schwefel-Eindiffusion in Galliumarsenid

Wie in der Einleitung beschrieben, wurde die Schwefeldiffusion in der Vergangenheit schon intensiv untersucht [Gol61, Vie61, You69, Tuc81, Pri86, Uem95, Lee99]. Schwefel war interessant als möglicher n-Dotierstoff für GaAs. Mittlerweile haben sich jedoch die Dotierstoffe Tellur für die Kristallzucht und Silizium für MBE oder MOCVD gewachsene Schichten durchgesetzt. Die Erzeugung von S-Dotierprofilen ist schwierig, da Schwefel eine Schädigung des Oberflächenbereichs infolge einer Phasenumwandlung zu GaS hervorruft. In jüngster Zeit ist das Interesse an Schwefel für die Bauelementherstellung wieder gewachsen [Nish98, Lee99]. Mittels GaS als Eindiffusionsquelle können definiert Schwefeldampfdrücke eingestellt werden, die so gering sind, daß die GaAs-Oberfläche nicht geschädigt wird.

6.1 Analyse der Parameter der Schwefel-Eindiffusion

Die in der Literatur angegebenen Schwefel-Eindiffusionsdaten unterscheiden sich erheblich. Wie Uematsu et al. [Uem95] und Tuck et al. [Tuc81] gezeigt haben, baut sich Schwefel nur bis zu Konzentrationen von $1,5 - 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ elektrisch aktiv in GaAs ein. Die Oberflächenkonzentrationen liegen mit bis zu $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ deutlich höher. Da in einigen Arbeiten elektrische Meßmethoden verwendet wurden [Vie61, Pri86, Nish98], können die in diesen Arbeiten gemessenen Diffusionskoeffizienten von den tatsächlichen Werten abweichen. Ähnliche Kompensationseffekte sind auch für die Si-Dotierung bekannt und intensiv untersucht worden [Suz94]. Für Si wird die elektrische Kompensation mit dem amphoteren Charakter von Si in GaAs und mit Komplexbildung erklärt. Für die S-Dotierung wurden bisher noch keine analogen Untersuchungen durchgeführt.

In vielen Arbeiten wurde versucht, S-Eindiffusionsprofile mit Fehlerfunktionsprofilen und konstanten Diffusionskonstanten auszuwerten. Wie Uematsu et al. [Uem95] zeigen, läßt sich die Schwefeldiffusion für hohe Randkonzentrationen mit dem Kick-Out-Mechanismus unter Nichtgleichgewichtsbedingungen beschreiben. In Tabelle 2.3 ist er-

sichtlich, daß die Profile in diesem Fall nicht mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschrieben werden können. Der Diffusionsmechanismus kann, wenn überall die Näherung $c_{i_S} = c_{i_S}^{eq}$ erfüllt ist, mit folgendem effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden:

$$D_S^{eff} = D_{I_{As}} \frac{c_{I_{As}}^{eq} c_S^{eq}}{c_S^2}. \quad (6.1)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Temperzeiten ist die in Kapitel 2.4 angesprochene Näherung $c_{i_S} = c_{i_S}^{eq}$ noch nicht überall erfüllt, so daß zur Beschreibung des Profils eine Simulation mit dem gesamten Differentialgleichungssystem durchgeführt werden (siehe Kapitel 2.4). Eine Angabe von effektiven S-Diffusionskoeffizienten ist unter diesen Bedingungen nicht möglich, da die Diffusion vom Transportkoeffizienten der I_{As} bestimmt wird. In Uematsu et al. [Uem95] sind mehrere Datensätze aus der Literatur mit diesem Modell simuliert. Aus der Anpassung der Simulationen an die experimentellen Daten wurden die Transportkapazitäten der I_{As} ($D_{I_{As}} c_{I_{As}}^{eq}$) ermittelt. Für eine genaue quantitative Analyse ist es wichtig, die Randbedingungen zu beachten und einzustellen. In einigen Arbeiten [You69, Tuc81, Uem95] wurde die S-Eindiffusion mit verschiedenen S-Dampfdrücken in der Gasphase über der Probe durchgeführt. Mit dem S-Dampfdruck läßt sich so die Oberflächenkonzentration über mehrere Größenordnungen variieren. Mit der Oberflächenkonzentration ändert sich nicht nur die Eindringtiefe des Schwefels, sondern auch die Form des Eindiffusionsprofils. Da sich die Gleichgewichtskonzentration der Zwischengitteratome $c_{i_S}^{eq}$ proportional mit der Oberflächenkonzentration c_S^{eq} ändert, kann dieses Verhalten erklärt werden. Mit der Änderung der Oberflächenkonzentration c_S^{eq} wird auch die Transportkapazität $D_{i_S} c_{i_S}^{eq}$ der Schwefelzwischengitteratome variiert. Je nachdem ob $D_{i_S} c_{i_S}^{eq}$ größer oder kleiner als $D_{I_{As}} c_{I_{As}}^{eq}$ ist, wird man Nichtgleichgewichts- oder Gleichgewichtsprofile erwarten können.

Die folgenden Simulationen dienen der Analyse der Diffusionsparameter. Die Simulationen wurden mit den Gln. 2.26 bis 2.28 durchgeführt. Der Drift-Term infolge der Dotierung durch die S-Eindiffusion wurde bis zu einer Konzentration von $1,5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ berücksichtigt, was der in dieser Arbeit gemessenen maximalen Ladungsträgerkonzentration entspricht (siehe weiter unten). Für S-Konzentrationen über $1,5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ steigt die elektrische Ladungsträgerkonzentration nicht mehr weiter an. Da der Gradient der Ladungsträgerkonzentration damit Null ist, kann auch der Drift-Term für S-Konzentrationen $c_S > 1,5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Null gesetzt werden. Bei den Simulationen führt diese Unstetigkeit im Drift-Term zu einem leichten Knick in den Profilen. Für eine stetige Angabe der Ladungsträgerkonzentration müßte auch die Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden, was die numerischen Rechnungen drastisch verlängert. Die Simulationen wurden mit Parametern durchgeführt, die im weiteren auch für die Experimente der S-Eindiffusion bei 950°C für 20min verwendet werden. In Abb. 6.1 ist der Effekt der unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen dargestellt. Für eine niedrige Oberflächenkonzentration ($1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $D_{i_S} c_{i_S}^{eq} \approx D_{I_{As}} c_{I_{As}}^{eq}$) entspricht das Eindiffusionsprofil fast einem Feh-

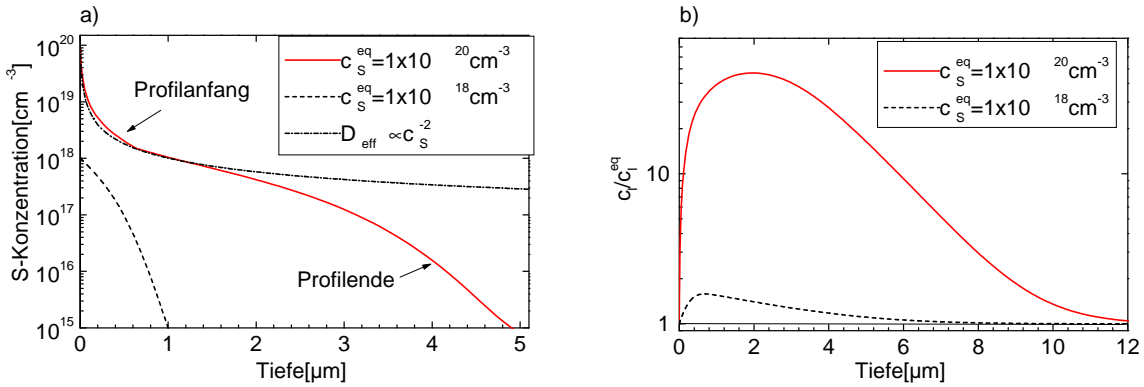


Abbildung 6.1: Simulation einer S-Eindiffusion bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 20 min und verschiedenen Oberflächenkonzentrationen c_S^{eq} .

a) S-Eindiffusionsprofil (c_S); b) Relative Konzentration der As-Eigenzwischengitteratome

lerfunktionsprofil und die I_{As} befinden sich nahezu im Gleichgewicht (Abb. 6.1b). Der Diffusionskoeffizient für solche Profile ist durch die Transportkapazität $D_{i_S} c_{i_S}^{eq}$ der i_S wie in Gl. 6.2 bestimmt:

$$D_S^{eff} = \frac{D_{i_S} c_{i_S}^{eq}}{c_S^{eq}}. \quad (6.2)$$

Unter diesen Bedingungen ist es möglich, einen konstanten S-Diffusionskoeffizient zu bestimmen. Im Gegensatz dazu steht das Profil mit einer hohen Oberflächenkonzentration von $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in Abb. 6.1a. Durch die hohe Transportkapazität der i_S wird eine Übersättigung der I_{As} erzeugt (Abb. 6.1b). Zumindest im Bereich hoher Konzentrationen (Profilanfang) wird das Profil vom effektiven Diffusionskoeffizienten aus Gl. 6.1 bestimmt, so daß aus diesen Profilen der Selbstdiffusionsanteil der I_{As} bestimmt werden kann. In Abb. 6.1a ist zur Veranschaulichung noch einmal der typische Profilverlauf in einer gepunkteten Linie dargestellt, wenn Gl. 6.1 und damit überall $c_{i_S} = c_{i_S}^{eq}$ gelten würde. Interessant ist das Ende des Profils in Abb. 6.1a. Dieser Teil wird dadurch bestimmt, daß sich die Gleichgewichtskonzentration der i_S noch nicht in der gesamten Probe eingestellt hat. Im weiteren soll analysiert werden, in wieweit dieser Teil von den Diffusionsparametern bestimmt wird.

Die Reaktionskonstante für den Kick-Out-Mechanismus wurde wie für die Kohlenstoff-Ausdiffusion in Si als diffusionskontrolliert angenommen (siehe Gl. 4.6). Die Transportkapazitäten der i_S und I_{As} können aus dem Gleichgewichtsprofil bei niedrigen Randkonzentrationen bzw. aus dem ersten Teil des Nichtgleichgewichtsprofils bei hohen Randkonzentrationen bestimmt werden (siehe Abb. 6.1a). Zu untersuchen bleiben noch die Verhältnisse der beiden Komponenten der Transportkapazitäten D_{i_S} und $c_{i_S}^{eq}$ für die i_S sowie $D_{I_{As}}$ und $c_{I_{As}}^{eq}$ für die I_{As} . In der Abb. 6.2 sind Simulationen mit verschiedenen Verhältnissen der angesprochenen Parameter dargestellt. Die Transportkapazitäten $D_{I_{As}} c_{I_{As}}^{eq}$ und $D_{i_S} c_{i_S}^{eq}$ bleiben in den Simulationen konstant, nur das Verhältnis der Kompo-

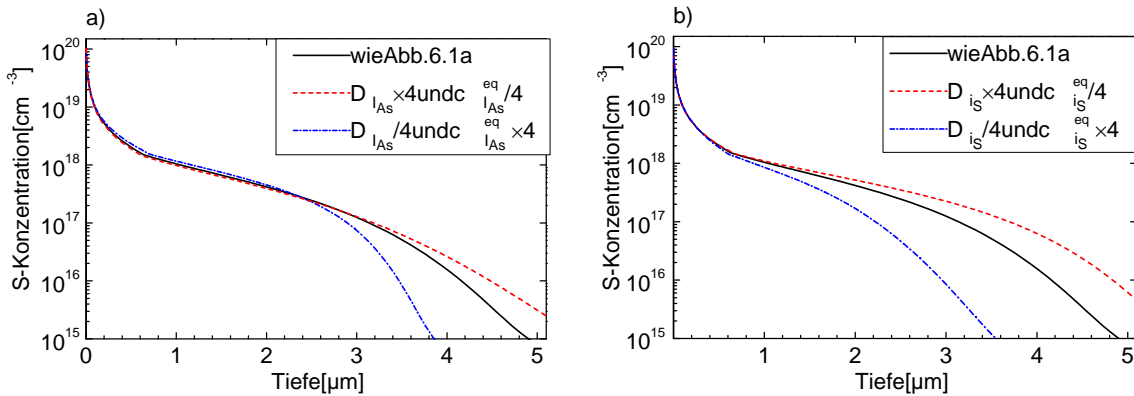


Abbildung 6.2: Simulation einer S-Eindiffusion bei 950°C für 20 min. Die Transportkapazitäten $D_{I_{As}}$ $c_{I_{As}}^{eq}$ und D_{i_S} $c_{i_S}^{eq}$ werden konstant gehalten und nur das Verhältnis der beiden Komponenten geändert.

a) Einfluß des Verhältnisses $D_{I_{As}}$ zu $c_{I_{As}}^{eq}$; b) Einfluß des Verhältnisses D_{i_S} zu $c_{i_S}^{eq}$.

nenten wird geändert. Es ist deutlich zu sehen, daß schon ein Faktor 4 einen deutlichen Einfluß auf das Profilende hat. Der Bereich der hohen Konzentrationen wird von diesen Variationen nicht wesentlich beeinflusst. Da das Profilende sowohl von der Variation der i_S -Parameter als auch der I_{As} -Parameter abhängt, können diese nicht eindeutig bestimmt werden. Für die Simulationen in Abb. 6.2 wurden die Werte für $D_{I_{As}}$ und D_{i_S} innerhalb einer Größenordnung gewählt. Anders ist das Verhalten, wenn einer der Diffusionskoeffizienten $D_{I_{As}}$ oder D_{i_S} deutlich größer ist. In diesem Fall wird das Profilende nur noch von dem langsamen Diffusionskoeffizienten merklich beeinflusst. Dieses Verhalten wird in Abb. 6.3a für $D_{I_{As}} \gg D_{i_S}$ demonstriert.

Uematsu et al. [Uem95] haben bereits erwähnt, daß für die S-Eindiffusion bei 1100°C

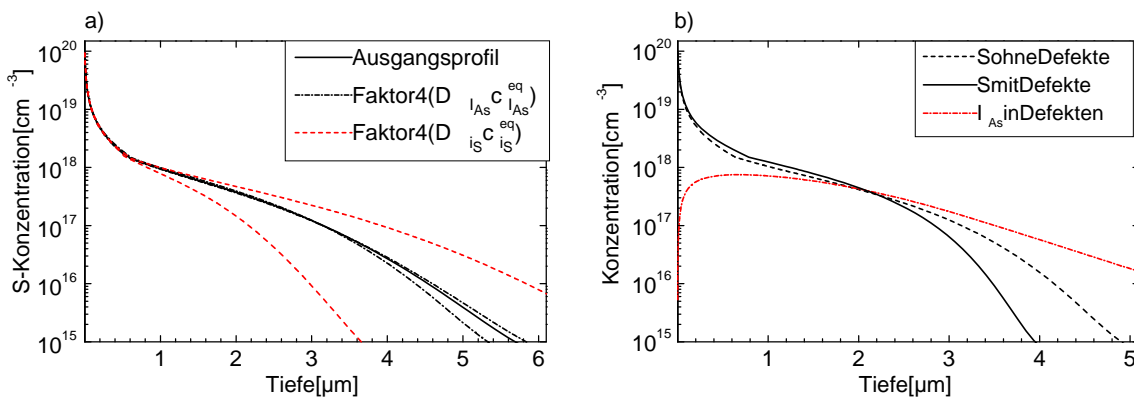


Abbildung 6.3: Simulation einer S-Eindiffusion bei 950°C für 20 min.

a) Einfluß der Verhältnisse $D_{I_{As}}$ zu $c_{I_{As}}^{eq}$ und D_{i_S} zu $c_{i_S}^{eq}$ für $D_{I_{As}} \gg D_{i_S}$. Die Verhältnisse werden jeweils um einen Faktor 4 in beide Richtungen geändert. b) Einfluß der Versetzungsbildung für die in der gepunkteten Linie dargestellte I_{As} -Konzentration in den Defekten

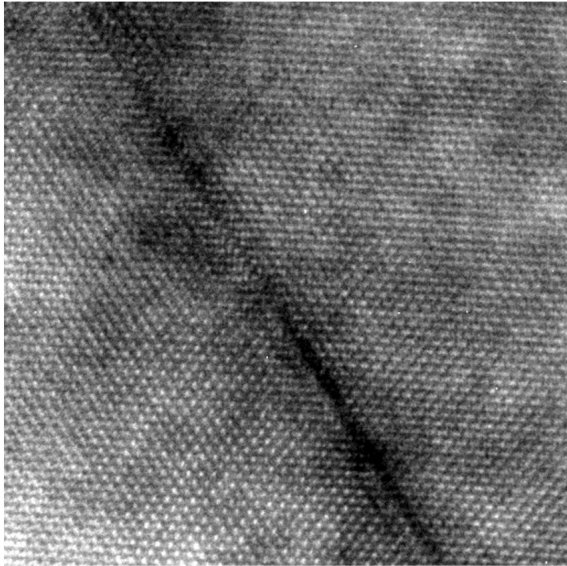


Abbildung 6.4: Hochauflösungsaufnahme eines extrinsischen Stapelfehlers der zu einem Versetzungsring gehört (Bildebene (100)). Der Versetzungsring wurde als eingeschobene Ebene von Zwischengitteratomen (*I*-Typ) identifiziert.

Defekte entstehen. In Abb. 6.4 ist ein typischer Defekt dargestellt, der sich während der Temperung bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer S-Oberflächenkonzentration von $1,5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ bildet. Die entstandenen Defekte wurden als Versetzungsringe aus Zwischengitteratomen (*I*-Typ) identifiziert. Dies ist ein weiterer Hinweis für den Kick-Out-Mechanismus, da bei der Eindiffusion von Schwefel über den Kick-Out-Mechanismus eine I_{As} -Übersättigung gebildet wird (siehe Abb. 6.1). Uematsu et al. [Uem95] gaben die Dichte der Defekte als so gering an, daß sie keinen Einfluß auf die Profilform haben. Die Tiefenverteilung der Defekte konnte mittels TEM-Querschnittsproben nicht bestimmt werden, da zum einen ihre Dichte zu gering war und zum anderen ihre Größe nur ca. $2,5\text{ nm}$ betrug. An Planproben wurde eine mittlere Dichte der Defekte bestimmt. Da ein Versetzungsring vom *I*-Typ einer eingeschobenen GaAs-Netzebene entspricht, konnte die Konzentration der gebundenen As-Atome bestimmt werden. Die Konzentration der Defekte war sehr gering und auch die Identifizierung wegen der geringen Größe schwierig. Deshalb konnte nur eine Abschätzung der mittleren Konzentration gemacht werden. Die As-Konzentration in den Defekten lag zwischen $1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. Dies ist ungefähr der Bereich, in dem auch die Gleichgewichtskonzentration der I_{As} liegt. Wie die folgenden Untersuchungsergebnisse zeigen werden, ändert sich der Einfluß der Defektbildung, wenn die Tempertemperatur kleiner gewählt wird. In Abb. 6.3b sind Simulationen für eine S-Eindiffusion bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit und ohne Versetzungsbildung gezeigt. Für die Simulation der Defektbildung wurde zusätzlich die Reaktion in Gl. 6.3 berücksichtigt:



Die beiden Formen der Reaktion sind äquivalent. Eine mögliche Auflösung der Versetzungsringe wurde nicht berücksichtigt. K_{Defekt} ist die Reaktionskonstante für Versetzungsbildung. Zu der Simulation mit Versetzungsbildung ist zusätzlich die I_{As} -Konzentration dargestellt, die in den Versetzungsringen vom *I*-Typ kondensiert ist. Der Unterschied der beiden Schwefelprofile ist nur am Profildende signifikant. Das heißt, daß die

Transportkapazität der I_{As} , die durch den Anfangsbereich des Profils gegeben ist, auch ohne Berücksichtigung von Defektbildungen annähernd aus Eindiffusionsprofilen bestimmt werden kann. Diese Aussage ist wichtig, da damit Ergebnisse bei tieferen Temperaturen von Uematsu et al. [Uem95] weiter ihre Gültigkeit behalten. Will man Aussagen über die Diffusionskoeffizienten und Gleichgewichtskonzentrationen von i_S und I_{As} machen, muß man das Defektprofil kennen, wenn Konzentrationen wie in Abb. 6.3b vorliegen. Das Auftreten von Defekten erschwert die Auswertung der Profile, liefert aber auch zusätzliche Informationen. Aus Abb. 6.2 ist ersichtlich, daß die i_S -Parameter und die I_{As} -Parameter nicht gleichzeitig eindeutig bestimmt werden können. Da das Defektprofil im wesentlichen von den I_{As} -Parameter abhängt, kann dieses Problem überwunden werden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

6.2 Experimente zur Schwefel-Eindiffusion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eindiffusion von Schwefel zwischen 750°C und 1100°C mittels SIMS untersucht. Für Temperaturen bei 950°C zeigen TEM-Untersuchungen eine starke Defektbildung. In dieser Arbeit werden deshalb nur die Profile zwischen 950°C und 1100°C ausgewertet. Eine vollständige Parameteranalyse kann nur für die Temperatur bei 950°C gemacht werden, da zur Zeit nur für dieses Experiment das Defektprofil vorliegt.

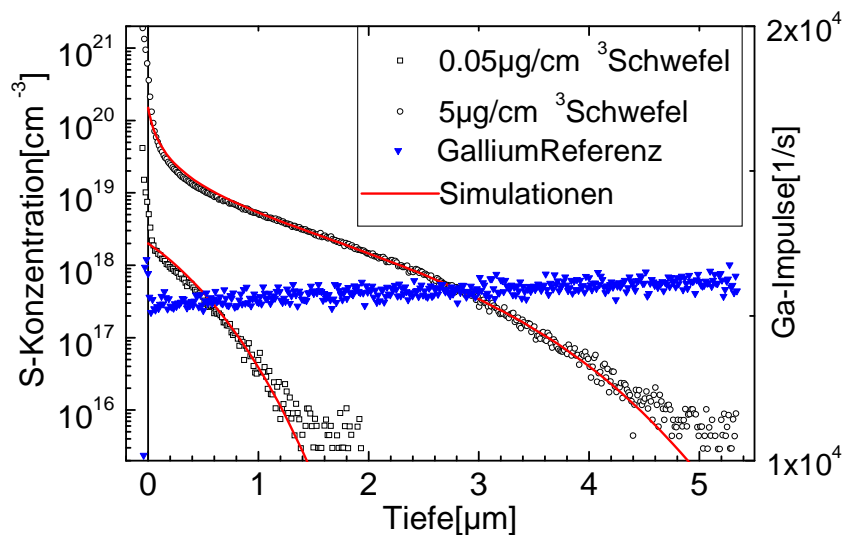


Abbildung 6.5: S-Eindiffusion bei 1100°C für 7 min mit verschiedenen Konzentrationen in der Gasphase.

In Abb. 6.5 sind die S-Eindiffusionsprofile dargestellt, die nach der Temperung bei 1100°C für 7 min mittels SIMS gemessen wurden. In der Darstellung ist gleichzeitig verdeutlicht, welche Daten ausgewertet wurden. Zusätzlich zu den S-Profilen ist auch das Ga-Referenzsignal mit aufgetragen, wobei zu beachten ist, daß die zugehörige rechte Achse stark aufgespreizt ist. Es ist ersichtlich, daß das Ga-Signal während der Meßzeit et-

was ansteigt. Dies ist durch die langsame Erwärmung der Primärionenquelle während der Meßzeit zu erklären, deren Ausbeute dadurch erhöht wird. An der Oberfläche sind jedoch starke Schwankungen in der Intensität zu sehen. Diese Schwankungen traten bei allen Proben bis zu Tiefen zwischen 50nm und 70nm auf und sind auf die Ausbildung einer dünnen S-reichen Phase an der Oberfläche zurückzuführen. Dies wurde mit EDX an der TEM-Probe aus Abb. 6.7 bestätigt. In der Literatur wurde die Ausbildung einer GaS-Phase an der Oberfläche für höhere S-Oberflächenkonzentrationen beobachtet. In den vorliegenden Experimenten wurde ein Wachsen dieser Schicht nicht beobachtet. Die Eindiffusion ist trotzdem von der Wahl der S-Konzentration in der Dampfphase abhängig. Das heißt, daß diese Phase für den Schwefel aus der Gasphase durchlässig ist. Für die Simulationen wird deshalb der Oberflächenbereich, in dem das Ga-Referenzsignal noch nicht den GaAs-Substratwert erreicht hat, weggelassen. Die Simulationen in Abb. 6.5 wurden mit Ausnahme der Oberflächenkonzentration c_S^{eq} mit einem annähernd gleichen Parametersatz durchgeführt (siehe Tabelle 6.1). In der Literatur gibt es nur zwei Arbeiten, in denen der $D_{I_{As}}$ -Wert für eine Temperatur von 1100°C bestimmt wurde [Hoff96, Noa96]. In diesen Arbeiten wurden GaAs-Proben untersucht, in denen sich ein Versetzungsnetzwerk in Form einer Wabenstruktur (Durchmesser ca. $500\mu\text{m}$) ausgebildet hat. Die Versetzungen sind am Rand der Waben konzentriert, der innere Bereich ist versetzungsfrei. Die As-Ausscheidungen, die sich beim Abkühlen nach der Kristallzüchtung bilden (siehe Kapitel 2.5.2 Abb. 2.8), lagern sich fast ausschließlich an diesen Versetzungen an, wenn die Abkühlrate nicht zu groß ist. Durch eine anschließende Temperung bei 1100°C lösen sich die As-Ausscheidungen wieder auf. Die Ausbreitung der entstehenden I_{As} -Übersättigung wird durch die Diffusionskonstante $D_{I_{As}}$ bestimmt. Die Diffusionslänge wurde ermittelt, indem die Verteilung der As-Ausscheidungen ermittelt wurde, die sich nach einer schnellen Abkühlphase im Inneren der Waben ausscheiden. Wenn die Zeit Auflösung der As-Ausscheidungen kleiner ist als die Temperzeit, was für die beschriebenen Experimente der Fall war, entspricht der so bestimmte Diffusionskoeffizient dem Diffusionskoeffizienten

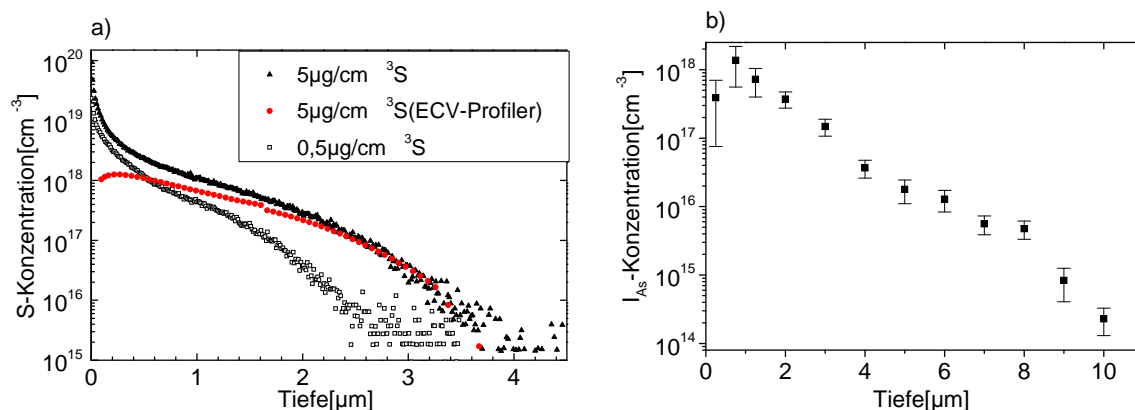


Abbildung 6.6: S-Eindiffusion bei 950°C für 20 min.

- a) SIMS-Profile für zwei verschiedene Oberflächenkonzentrationen und zugehöriges ECV-Profil;
 b) I_{As} -Konzentration, die in den gebildeten Versetzungsringen kondensiert ist.

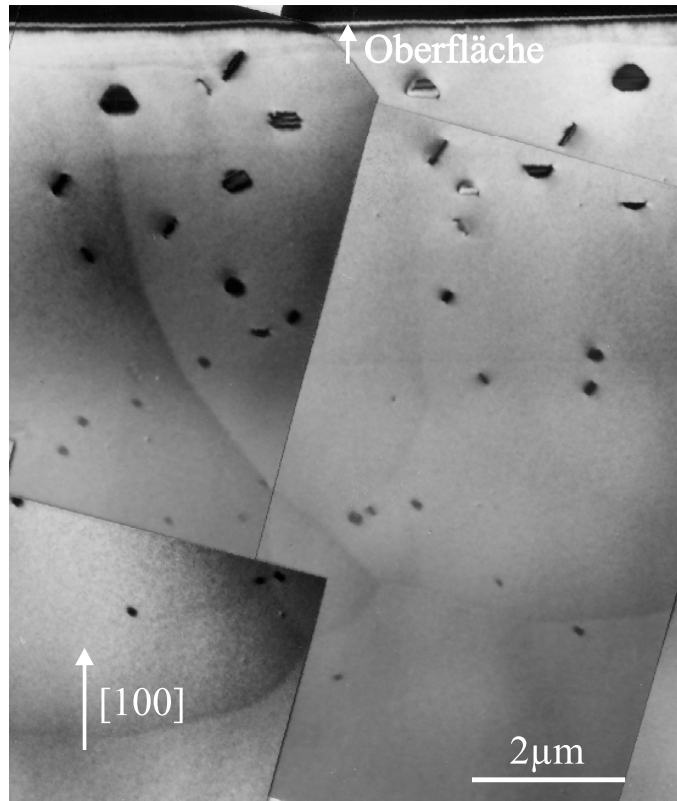


Abbildung 6.7: Defektbildung nach S-Eindiffusion bei 950 °C (Bildebene (110)).

$D_{I_{As}}$. Anzumerken ist, daß die Autoren der Meinung waren, daß sie den effektive Diffusionskoeffizienten für As ($D_{I_{As}}^{eff} = D_{I_{As}} c_{As}^{eq}/c_0$) bestimmt haben und deshalb einen Widerspruch zu älteren As-Selbstdiffusionsdaten sahen. Für die Simulationen in Abb. 6.5 wurde der Wert für $D_{I_{As}}$ in der von Hoffmann [Hoff96] bestimmten Größenordnung gewählt. Da damit das Verhältnis $D_{I_{As}}$ zu c_{As}^{eq} festgelegt ist, kann der Wert D_{I_s} bestimmt werden (siehe Abb. 6.2).

Abb. 6.6a zeigt S-Eindiffusionsprofile bei 950 °C für verschieden Oberflächenkonzentrationen. Für die Probe mit der höheren Oberflächenkonzentration wurde ein ECV-Profil aufgenommen. Analog zu den Erfahrungen aus der Literatur [Tuc81, Uem95] zeigt auch diese Messung, daß Schwefel nur bis zu Konzentrationen von $c_S = 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ elektrisch aktiv in GaAs eingebaut wird. Weiterhin ist in Abb. 6.6b ein Profil zu sehen, in dem die I_{As} -Konzentration aufgetragen ist, die sich während der Eindiffusion in Versetzungsringe ausgeschieden hat. Ein Ausschnitt der TEM-Aufnahmen, die zur Bestimmung des Profils in Abb. 6.6b verwendet wurden, ist in Abb. 6.7 dargestellt. Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt einer (110)-Querschnittsprobe. An der Orientierung der größeren Defekte ist zu erkennen, daß es sich um planare Defekte auf $\{111\}$ -Ebenen handelt. Aus separaten Aufnahmen wurde die Dicke der Probe über die Zahl der Extinktionskonturen bestimmt. Für den verwendeten 111-Reflex besitzt GaAs eine Extinktionslänge von

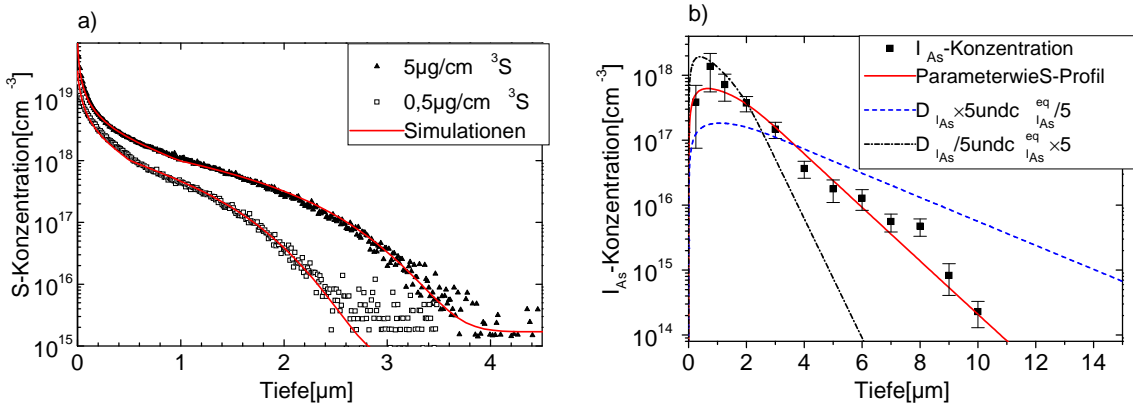


Abbildung 6.8: Simulationen der S-Eindiffusion bei 950°C für 20 min.

a) S-Profile mit zwei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen b) I_{As} -Konzentration in den gebildeten Versetzungsringen mit verschiedenen Verhältnissen $D_{I_{As}}$ zu $c_{I_{As}}^{eq}$.

$54,9 \text{ nm}$. Über diese Messung wurde das Probenvolumen bestimmt. Zur Konzentrationsbestimmung der I_{As} in den Versetzungsringen wurde der Abstand von der Oberflächen und die Größe der Defekte ermittelt. Für planare Defekte kann die Anzahl der As-Atome in einem Defekt einfach bestimmt werden, da über die Gitterstruktur die Fläche, die ein As-Atom einnimmt, bekannt ist. Die Fehlerbalken die in Abb. 6.6b dargestellt sind, wurden aus der Ungenauigkeit der Volumenbestimmung und einer Schwankung der Defektanzahl abgeschätzt. Da mittels TEM immer nur eine kleiner Volumenanteil der Probe untersucht werden kann, müssen weitere Proben untersucht werden, um den Einfluß lokaler Inhomogenitäten auszuschließen.

Die hohe Konzentration und die Größe der Defekte, die bei 950°C im Gegensatz zu 1100°C gefunden wurde, soll im folgendem plausibel gemacht werden. Für 1100°C spielt der Fermi-Niveaueffekt kaum eine Rolle, da die intrinsische Ladungsträgerkonzentration mit $n_i = 1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ fast der maximalen Dotierung entspricht. Bei 950°C ist die intrinsische Ladungsträgerkonzentration mit $n_i = 1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ deutlich geringer. Der Fermi-Niveaueffekt bewirkt auf dem Ga-Untergitter, daß die Gleichgewichtskonzentration der negativ geladenen V_{Ga} -Leerstellen deutlich ansteigt [Tan91]. Da bei der Bildung von Versetzungsringen neben den I_{As} auch Ga-Atome benötigt werden kann somit gleichzeitig die V_{Ga} -Konzentration erhöht werden. Für die Defektbildung ergeben sich bei tieferen Temperaturen damit zwei Triebkräfte: Zum einen der Abbau der I_{As} -Übersättigung und zum anderen die Erhöhung der $V_{Ga^{n-}}$ -Gleichgewichtskonzentration durch die n-Dotierung. Diese Wechselwirkung zwischen den Untergittern bietet die Möglichkeit, die Methode der Positronenvernichtung [Kra99] als Alternative zu den TEM-Untersuchungen einzusetzen. Mittels monoenergetischer Positronen könnte so ein Leerstellentiefenprofil aufgenommen werden, daß in engem Zusammenhang mit der I_{As} -Konzentration (Abb. 6.8b) stehen sollte. In Abb. 6.8 sind Simulationen der Temperaturen bei 950°C dargestellt. Für die unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen wurden wieder annähernd die gleichen Parameter verwendet (Abb. 6.8a). Eine Zusammenstellung

T	c_S^{eq}	$c_{i_S}^{eq}$	D_{i_S}	D_S^{eff}	$D_{I_{As}}$	$c_{I_{As}}^{eq}$	$D_{I_{As}}^{eff}$
950 °C	8,5E19	1,9E18	1,2E-11	2,8E-13	6,8E-10	3E14	9,2E-18
950 °C	2,7E19	8,6E17	8,7E-12	2,8E-13	6,8E-10	3E14	9,2E-18
1100 °C	1,5E20	7,6E18	7,3E-11	3,7E-12	4,6E-9	4,2E15	8.6E-16
1100 °C	2E18	5,7E16	6,8E-11	1,96E-12	4,1E-9	3,9E15	8.6E-16

Tabelle 6.1: Schwefeldiffusionsparameter: D-Werte [cm^2s^{-1}], c-Werte [cm^{-3}].

der Parameter, die für die Simulationen bei 950 °C und 1100 °C verwendet wurden, sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die Reaktionskonstante K_{Defekt} in Gl. 6.3 für die Versetzungsbildung wurde aus Simulationen in Abb. 6.8b zu $K_{Defekt} = 6 \times 10^{-2} s^{-1}$ bestimmt. Die Sensitivität der I_{As} -Konzentration in den Versetzungsringen auf den $D_{I_{As}}$ -Wert ist in Abb. 6.8b visualisiert. Ein Faktor 5 bewirkt neben einer geringen Änderung im Schwefelprofil (hier nicht gezeigt) eine deutliche Änderung im I_{As} -Profil. Damit kann dieser Wert als Fehlergrenze für die Bestimmung von $D_{I_{As}}$ bei 950 °C angesehen werden.

Die SIMS-Profile der Temperaturen bei 1000 °C und 1050 °C sind im Anhang D zu finden. Aus diesen Temperaturen wurden nur die D_S^{eff} -Werte und die $D_{I_{As}}^{eff}$ -Werte bestimmt, die in Abb. 6.9 und Abb. 7.1 dargestellt sind. Weitere Parameter können erst bestimmt werden, wenn die entsprechenden TEM-Ergebnisse vorliegen. Die Messung der Schwefeldiffusionsprofile und der I_{As} -Konzentration in den entstehenden ausgedehnten Defekten ermöglicht die vollständige Analyse der I_{As} -Diffusionsparameter in GaAs. In Abb. 6.9a ist der bestimmte $D_{I_{As}}$ -Wert für 950 °C dargestellt. Weiterhin sind die von Hoff-

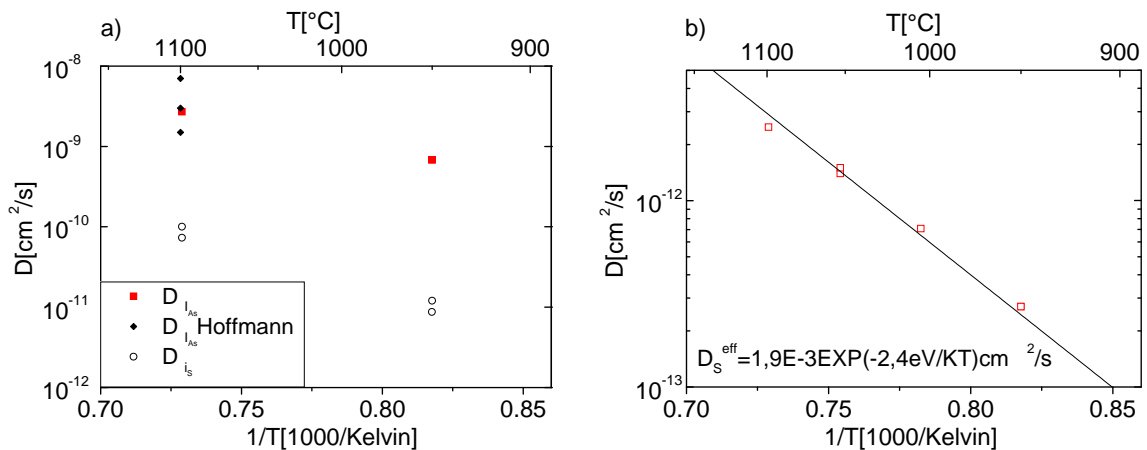


Abbildung 6.9: Diffusionskoeffizienten, die aus den Simulationen der S-Eindiffusion ermittelt wurden.

a) $D_{I_{As}}$ und D_{i_S} aus den Simulationen der Schwefel-Eindiffusion und aus Messungen von Hoffmann

[Hoff96]; b) $D_S^{eff} = \frac{D_{i_S} c_S^{eq}}{c_S^{eq}}$ aus den Simulationen der Schwefel-Eindiffusion.

mann ermittelten Werte bei 1100°C und der in Abb. 6.5 benutzte Wert aufgetragen. Die bestimmten D_{i_S} -Werte liegen deutlich unter den $D_{I_{As}}$ -Werten. Das Ende der S-Profile ist damit wie im vorigen Abschnitt besprochen besser zur Bestimmung der D_{i_S} -Werte geeignet. Für kleine Oberflächenkonzentrationen bestimmen die in Abb. 6.9b dargestellten D_S^{eff} -Werte die Schwefel-Eindiffusion. Die hier vorgestellte Analyse, die für eine Temperatur bei 950°C vorgestellt wurde, muß als Modellversuch gewertet werden. Analysen zum Defektwachstum, das heißt Temperaturen für verschiedene Zeiten und die Übertragung der Methode auf weitere Temperaturen stehen noch aus. Erst wenn ein großer Satz von Experimenten (verschiedene Temperaturen, Zeiten und Oberflächenkonzentrationen) mit einem Parametersatz beschrieben werden kann, ist der Nachweis für die Aussagekraft der erhaltenen Parameter gegeben.

Kapitel 7

Modell der Arsen-Selbstdiffusion in Galliumarsenid

In diesem Abschnitt sollen zusammenfassend alle bekannten Daten zur As-Selbstdiffusion dargestellt werden. Im Kapitel 5 wurden in Abb. 5.20 bereits alle Daten gegenübergestellt, die direkte Aussagen über die As-Selbstdiffusion liefern. In Gl. 5.4 ist eine Arrhenius-Gleichung angegeben, welche die As-Selbstdiffusion im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1100°C beschreibt.

Analog zur Gl. 2.31, die für die Selbstdiffusion in Si angegeben wurde, kann auch für GaAs die As-Selbstdiffusion mit einem V_{As} -Anteil und einen I_{As} -Anteil angesetzt werden:

$$D_{\text{As}}^{\text{SD}} = f_{I_{\text{As}}} \frac{c_{I_{\text{As}}}^{\text{eq}} D_{I_{\text{As}}}}{c_0} + f_{V_{\text{As}}} \frac{c_{V_{\text{As}}}^{\text{eq}} D_{V_{\text{As}}}}{c_0} \quad (7.1)$$

Die Korrelationsfaktoren für GaAs ($f_{I_{\text{As}}}$ und $f_{V_{\text{As}}}$) sind noch nicht so gut bestimmt wie für Si, werden aber z. B. in [Phi91] zu eins abgeschätzt. In Abb. 7.1 sind die As-Selbstdiffusionswerte über 900°C noch einmal dargestellt. Auf die gute Übereinstimmung der P- und Sb-Diffusionsdaten mit den As-Selbstdiffusionsdaten, die mit radioaktiven Tracern gewonnen wurden, soll hier noch einmal hingewiesen werden. Die Schlußfolgerung aus dieser Tatsache ist, daß P und Sb Tracereigenschaften für die As-Selbstdiffusion in GaAs haben.

Die in Kapitel 6 beschriebene Schwefel-Eindiffusion läuft über den Kick-Out-Mechanismus ab. Aus den Nichtgleichgewichtsprofilen, die man für hohe Oberflächenkonzentrationen erhält, kann die Transportkapazität der I_{As} bzw. der effektiven Diffusionskoeffizient der I_{As} zu $D_{I_{\text{As}}}^{\text{eff}} = D_{I_{\text{As}}} c_{I_{\text{As}}}^{\text{eq}} / c_0$ bestimmt werden. Diese Experimente liefern den Anteil der I_{As} an der As-Selbstdiffusion in GaAs. In Abb. 7.1 sind diese Werte zusätzlich zu den As-Selbstdiffusionswerten aus Kapitel 5 dargestellt. Die Werte welche aus S-Eindiffusionsexperimenten gewonnen wurden, sind eigene Ergebnisse und Ergebnisse von Uematsu et al. [Uem95].

Aus den Werten für $D_{I_{\text{As}}}^{\text{eff}}$, die aus den S-Eindiffusionsexperimenten gewonnen wurden,

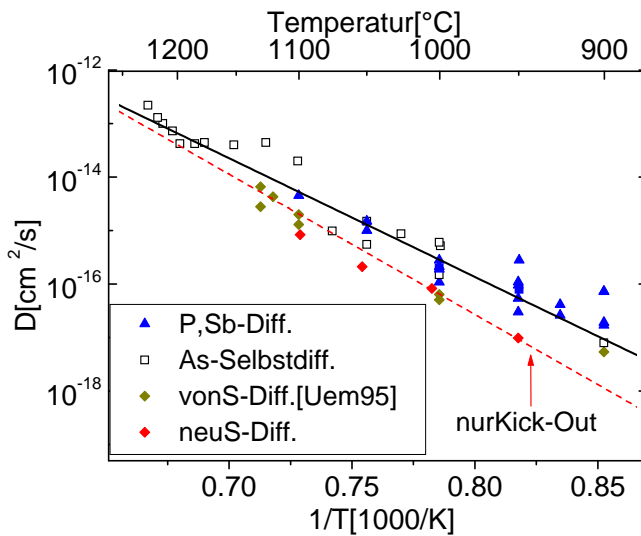


Abbildung 7.1: As-Selbstdiffusionskoeffizienten über 900 °C die mittels P- und Sb-Diffusion ermittelt bzw. aus der Literatur [Gol61, Pal83, Bö98a] genommen wurden. Weiterhin sind $D_{I_{As}}^{eff}$ -Werte aufgetragen, die aus S-Eindiffusionsexperimenten mittels Simulationen ermittelt wurden.

wurde die nachfolgende Arrhenius-Gleichung ermittelt:

$$D_{I_{As}}^{eff} = 2,5 \times 10^4 \exp(-5,2eV/k_B T) \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (7.2)$$

Während die As-Selbstdiffusionsdaten aus Kapitel 5 eine Aktivierungsenergie von ca. 4,4 eV (siehe Gl. 5.4) ergeben, liefern die S-Eindiffusionsdaten zwischen 900 °C und 1150 °C eine Aktivierungsenergie von 5,2 eV. Der Anteil der I_{As} nimmt nach diesen Daten mit kleiner werdender Temperatur ab, demzufolge nimmt der Anteil der V_{As} über dem Frank-Turnbull-Mechanismus zu.

In Abb. 7.2 sind auch die P-Eindiffusionsdaten kleiner 900 °C aufgetragen. Weiterhin sind auch Daten der Stickstoff-Ausdiffusion in GaAs von Bösker et al. [Bös98b] dargestellt. Die N-Ausdiffusion wird wie die S-Eindiffusion mit dem Kick-Out-Mechanismus erklärt [Bös98b] und liefert somit ebenfalls den I_{As} -Anteil der As-Selbstdiffusion in GaAs. In Kapitel 5.4 ist das Verhalten der P-Eindiffusionswerte unter 900 °C bereits beschrieben worden. Die Werte zeigen eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit. Für das nachfolgende Modell wird davon ausgegangen, daß die P-Diffusion auch in diesem Temperaturbereich die As-Selbstdiffusion repräsentiert. Eine Erklärung der Änderung in der Temperaturabhängigkeit könnten verschiedene Aktivierungsenergien der beiden möglichen Diffusionsmechanismen (Kick-Out-Mechanismus und Frank-Turnbull-Mechanismus) geben. In Abb. 7.2 sind die beiden Anteile (gestrichelte Linie - Kick-Out-Mechanismus, gepunktete Linie - Frank-Turnbull-Mechanismus) dargestellt. Der Anteil des Kick-Out-Mechanismus ist durch den I_{As} -Anteil in Gl. 7.2 gegeben. Es ist ersichtlich, daß für Temperaturen kleiner 900 °C der I_{As} -Anteil kaum noch einen Einfluß auf die As-Selbstdiffusion hat. In diesem Bereich sollte die As-Selbstdiffusion deshalb durch den V_{As} -Anteil (Frank-Turnbull-Mechanismus) bestimmt sein. Da die beiden Korrelationsfaktoren $f_{I_{As}}$ und $f_{V_{As}}$ ca. eins betragen sollen, ergibt sich die Selbstdiffusion unmittelbar aus der Summe der beiden Anteile. Aus den P-Eindiffusionswerten kleiner 900 °C wurde deshalb folgende Arrhenius-Gleichung für den effektive Diffusionskoeffizienten der V_{As}

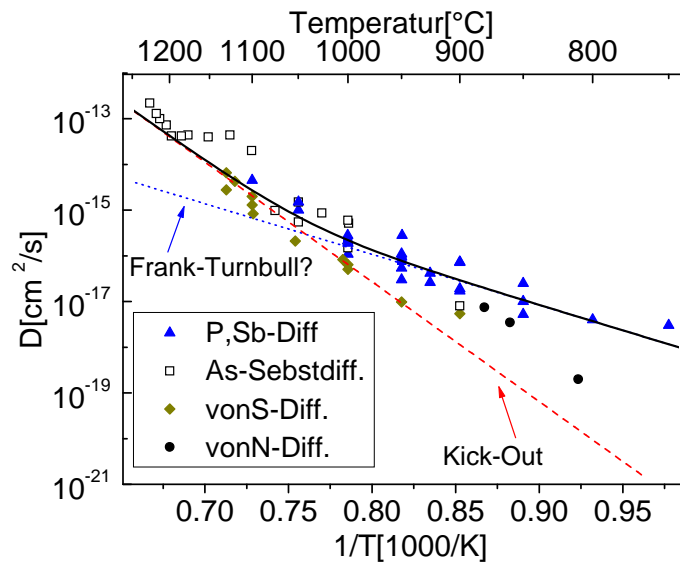


Abbildung 7.2: As-Selbstdiffusionskoeffizienten aus Abb. 5.20 (P-, Sb- und As-Tracerdiffusion). Weiterhin sind Diffusionskoeffizienten aus S-Eindiffusionsmessungen und N-Ausdiffusionsmessungen [Bös98b] dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt die $D_{I_{As}}^{eff}$ -Werte aus Gl. 7.2 dar, die gepunktete Linie sind die abgeschätzten $D_{V_{As}}^{eff}$ aus Gl. 7.3 und die durchgezogene Linie die Summe der beiden Komponenten.

$(D_{V_{As}}^{eff})$ abgeschätzt:

$$D_{V_{As}}^{eff} = 8 \times 10^{-8} \exp(-2,2eV/k_B T) \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (7.3)$$

Die durchgezogene Linie in Abb. 7.2, die diese Summe der beiden Anteile darstellt, beschreibt das Verhalten aller bestimmten As-Selbstdiffusionsdaten sehr gut.

Die N-Ausdiffusionsdaten liegen deutlich über der in Gl. 7.2 angegebenen Arrhenius-Beziehung. Auch der Uematsu et al. [Uem95] ermittelte Wert für 900°C liegt etwas über der Arrhenius-Beziehung aus Gl. 7.2. Es ist möglich, daß der I_{As} -Anteil für Temperaturen kleiner 900°C größer ist als durch Gl. 7.2 angegeben. Besonders interessant sind S-Eindiffusionsexperimente unter 950°C , wobei hier besonders die Bildung ausgedehnter Defekte analysiert werden muß. Ein weiterer Punkt der weitergehender Untersuchungen bedarf, ist die geringe Temperaturabhängigkeit unter 900°C . Das Modell, das in Abb. 7.2 dargestellt ist, stützt sich im wesentlichen auf P-Eindiffusionsdaten. In Zukunft sind deshalb weitere Untersuchungen der As-Diffusion unterhalb 900°C erforderlich.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Diffusionseigenschaften der Eigenpunktdefekte der beiden wichtigsten Halbleiter Si und GaAs untersucht. Obwohl die Untersuchungen immer mit Fremdatomen durchgeführt wurden, konnten in allen Fällen direkte oder indirekte Aussagen über die Diffusionsparameter der Eigenpunktdefekte gemacht werden.

In Kapitel 4 wurden Experimente aus der Literatur dargestellt, die den Einfluß von Kohlenstoff in Silizium auf die Diffusion von Dotierstoffen zeigen. Die Diffusion von Dotierstoffen, die mittels Si-Eigenzwischengitteratomen über den Kick-Out-Mechanismus diffundieren, wird durch hohe Kohlenstoffkonzentrationen unterdrückt (z.B. Bor und Phosphor). Dieser Effekt wurde in der Literatur mit der Bildung von C-I-Clustern erklärt.

Der Schlüssel zum Verständnis dieser Eigenschaften des Kohlenstoffs liegt in der Tatsache, daß Kohlenstoff mehrere Größenordnungen über seiner Löslichkeitskonzentration in Si eingebaut werden kann. Auch nach Temperungen bei hohen Temperaturen (850 °C – 900 °C) bleibt der Kohlenstoff auf Gitterplätzen gelöst. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Ausdiffusion von Kohlenstoff aus Bereichen, in denen Kohlenstoff weit über seiner Löslichkeit in Si eingebaut ist, eine Untersättigung von Eigenzwischengitteratomen zur Folge hat. Diese Untersättigung von Eigenzwischengitteratomen führt schließlich zur beobachteten Reduzierung der Diffusion von Dotierstoffen. Neue Literaturdaten bestätigten das aufgestellte Modell qualitativ. Zwischen den durchgeführten Simulationen der Kohlenstoffausdiffusion mit experimentell gut bekannten Parametern und den gemessenen Ausdiffusionsprofilen traten signifikante Unterschiede auf. Simulationen, in denen nur der Kick-Out-Mechanismus berücksichtigt wird, liefern eine zu hohe Untersättigung der Eigenzwischengitteratome und damit eine zu langsame Kohlenstoffdiffusion. Die Diskrepanzen konnten behoben werden, indem auch die Si-Leerstellen in die Simulationen einbezogen wurden. Das heißt, neben dem Kick-Out-Mechanismus muß noch der Frank-Turnbull-Mechanismus berücksichtigt werden. Eine Analyse der Simulationsparameter ergab, daß die Kohlenstoffausdiffusion sensitiv auf die Leerstellenparameter reagiert. Die Transportkapazität der Leerstellen in Si ist experimentell bekannt. Weniger gesichert ist das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten zur Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen. Mittels Vergleich von experimentellen Ergebnissen und Simulationen konnte dieses Verhältnis für $T = 900\text{ °C}$ bestimmt werden.

Der ermittelte Wert des Leerstellendiffusionskoeffizienten ist mit andern Werten, die mittels Diffusionsexperimenten bestimmt wurden, vergleichbar. Die Diskrepanz der Diffusionsexperimente zu anderen Methoden konnte allerdings nicht geklärt werden.

In eigenen Experimenten wurde das Diffusionsverhalten von C- δ -Schichten untersucht. Es wurden Experimente mit unterschiedlichen C-Konzentrationen in den C- δ -Schichten und mit unterschiedlichen Temperzeiten durchgeführt. Die erhaltenen SIMS-Profile konnten mit Simulationen beschrieben werden, die den Kick-Out- und den Frank-Turnbull-Mechanismus simultan berücksichtigten. Die hier gewählten Parameter für die Leerstellen stimmen sehr gut mit denen überein, die für die Beschreibung von Experimenten aus der Literatur verwendet wurden. Ein bisher ungeklärtes Phänomen ist eine verstärkte Diffusion von Kohlenstoff, die im Oberflächenbereich beobachtet wurde. Die Oberfläche konnte als mögliche Quelle von Eigenzwischengitteratomen, die die Diffusion beschleunigen würden, ausgeschlossen werden. Für die Simulationen wurde der Oberflächeneffekt nur empirisch berücksichtigt. Eine physikalische Erklärung dieses Effekts konnte bisher noch nicht gegeben werden. Neue experimentelle Ansätze, die dieses Problem näher untersuchen können, sowie Vorschläge zur genaueren Bestimmung der Leerstellenparameter, sind in Kapitel 4.4 aufgezeigt.

Aus vorangegangenen Untersuchungen zum Diffusionsverhalten auf dem As-Untergitter in GaAs war bekannt, daß die Interdiffusion von P und Sb für gleiche Versuchsbedingungen die gleichen Diffusionskoeffizienten liefert, wie die As-Selbstdiffusion. Ein ungeklärtes Problem stellte die große Diskrepanz zwischen den sehr hohen P-Eindiffusionsdaten aus der Literatur und den P-Interdiffusionsdaten dar. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß bei den in der Literatur gewählten hohen P-Dampfdrücken eine Phasenumwandlung zu $GaAs_{1-x}P_x$ an der Oberfläche stattfindet. Durch die großen Verspannungen infolge der starken Gitterfehlpassung zwischen GaAs und GaP ist diese Phase polykristallin. Die alten Daten aus der Literatur repräsentieren damit nicht die Diffusionskoeffizienten von P in ungestörtem GaAs.

Es wurden Versuchsbedingungen gefunden, unter denen eine solche Phasenumwandlung verhindert wird. Die Profile dieser Experimente zeigen Fehlerfunktionsverhalten und eine positive Abhängigkeit vom As-Dampfdruck. Das heißt, die P-Eindiffusion verhält sich genauso wie die P-Interdiffusion. Zum einen läuft der Diffusionsprozeß nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht der Eigenpunktdefekte ab, zum anderen kann aus der Druckabhängigkeit geschlossen werden, daß ein interstitiell-substitutioneller Diffusionsmechanismus (Kick-Out-Mechanismus und Frank-Turnbull-Mechanismus) vorliegt. Bei der Sb-Eindiffusion wurden für gleiche Versuchsbedingungen fast identische Diffusionskoeffizienten gefunden. Auch die Sb-Eindiffusion führt zu Fehlerfunktionsprofilen und zeigt eine positive Dampfdruckabhängigkeit. Für Temperaturen über 900 °C ergeben sich P- und Sb-Eindiffusionswerte, die etwas kleiner als die Interdiffusionswerte sind. Dieses Verhalten konnte durch ein Abdampfen der Oberfläche während der Temperung erklärt werden. Korrigierte Werte der P- und Sb-Eindiffusion sind mit den entsprechenden Interdiffusionswerten vergleichbar. Weiterhin kann festgestellt werden, daß die P- und Sb-Diffusionskoeffizienten (Ein- und Interdiffusion) sehr gut

mit As-Selbstdiffusionskoeffizienten (radioaktive Tracer) übereinstimmen. Daraus wird geschlußfolgert, daß P und Sb Tracereigenschaften für die As-Selbstdiffusion in GaAs haben. P-Eindiffusionskoeffizienten unter $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit als die Diffusionskoeffizienten über $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieses Verhalten wurde mit einem Modell erklärt, daß den Frank-Turnbull-Mechanismus für diesen Temperaturbereich postuliert. Die Summe von Kick-Out-Mechanismus und Frank-Turnbull-Mechanismus beschreibt alle ermittelten As-Selbstdiffusionskoeffizienten sehr gut.

Die Schwefeleindiffusion in GaAs wird von dem Kick-Out-Mechanismus auf dem As-Untergitter dominiert. Der Anteil des Kick-Out-Mechanismus an der As-Selbstdiffusion kann somit separat ermittelt und dailliert untersucht werden. Die Oberflächenkonzentrationen wurden so variiert, daß einige Experimente nahe dem Gleichgewicht der I_{As} ablaufen. Aus diesem Experimenten konnte der Schwefel-Diffusionskoeffizient $D_S^{eff} = D_{i_S} c_{i_S}^{eq} / c_S^{eq}$ bestimmt werden. Weiterhin wurden Oberflächenkonzentrationen so hoch gewählt, daß ein I_{As} -Übersättigung während der S-Eindiffusion erzeugt wird. Aus den erhaltenen Nichtgleichgewichtsprofilen konnte der effektiven Diffusionskoeffizient der I_{As} zu $D_{I_{As}}^{eff} = D_{I_{As}} c_{I_{As}}^{eq} / c_0$ bestimmt werden. Mittels Simulationen wurde gezeigt, daß das Ende der Eindiffusionsprofile sensitiv auf das Verhältnis der beiden Faktoren der Transportkapazitäten der I_{As} und i_S reagiert. Das heißt, beide Verhältnisse ($D_{I_{As}}$ zu $c_{I_{As}}^{eq}$ und D_{i_S} zu $c_{i_S}^{eq}$) haben einen Einfluß auf das Profilende. Es ist deshalb nicht möglich, diese Parameter mit Hilfe der S-Eindiffusionsprofile allein eindeutig zu bestimmen. Zusätzliche TEM-Untersuchungen zeigten, daß sich durch die I_{As} -Übersättigung, die sich während der S-Eindiffusion aufbaut, Versetzungsloops vom Zwischengitteratom-Typ bilden. Nach einer Temperung bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Defektbildung so stark, daß ein quantitatives Tiefenprofil der in den Defekten gebundenen I_{As} bestimmt werden konnte. Die starke Defektbildung nach einer Temperung bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte durch den Fermi-Niveaueffekt auf dem Ga-Untergitter erklärt werden. Da der Fermi-Niveaueffekt für hohe Temperaturen schwächer wird, ist die Defektbildung bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich geringerer als bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durch gleichzeitige Simulation des S-Eindiffusionsprofils und des Defektprofils gelingt es, alle Diffusionsparameter $D_{I_{As}}$, $c_{I_{As}}^{eq}$, D_{i_S} und $c_{i_S}^{eq}$ für $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ eindeutig zu bestimmen. Damit ist ein experimentelles Konzept entwickelt worden, das es erlaubt, die Diffusionsparameter der I_{As} für einen weiten Temperaturbereich zu ermitteln.

Anhang A

SIMS-Daten und Simulationen der MBE-gezüchteten Si-Proben

Zur Untersuchung der Kohlenstoffdiffusion wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Proben verwendet, die alle mit MBE bei Lucent Technologies gezüchtet wurden. Im folgenden sind die Wachstumsparameter und SIMS-Profile der ungetemperten Proben angegeben, die in dieser Arbeit C1 und C2 genannt werden.

Probe C1: 2 Zoll Si-Wafer 6 C- δ -Schichten mit $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, Züchtungstemperatur 450°C , Wachstumsrate $0,02 \text{nm}$

Probe C2: 2 Zoll Si-Wafer 6 C- δ -Schichten mit $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, Züchtungstemperatur 450°C , Wachstumsrate $0,02 \text{nm}$

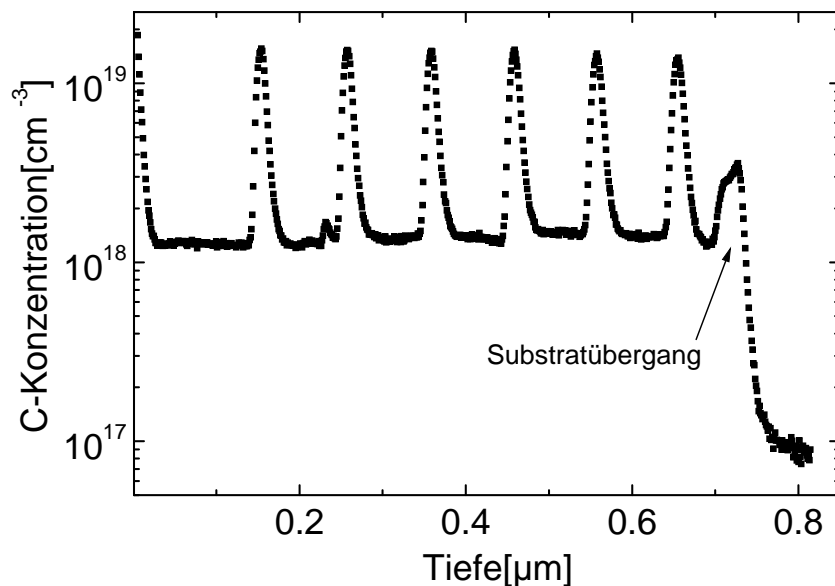


Abbildung A.1: C-SIMS-Profil der ungetemperten Probe C1.

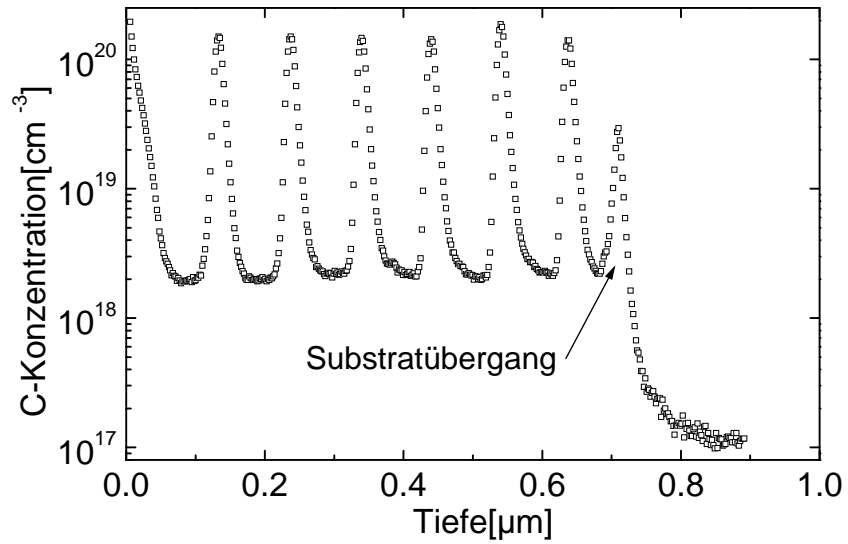


Abbildung A.2: C-SIMS-Profil der ungetemperten Probe C2.

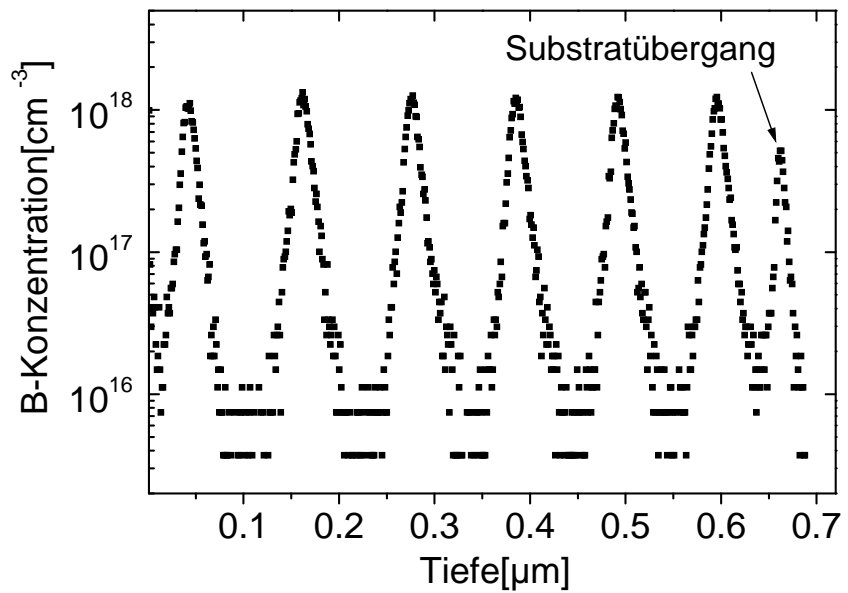


Abbildung A.3: B-SIMS-Profil der ungetemperten Probe mit 6 B- δ -Schichten, die zur Überprüfung der Randbedingungen an der Oberfläche in Kapitel 3.5 verwendet wurden.

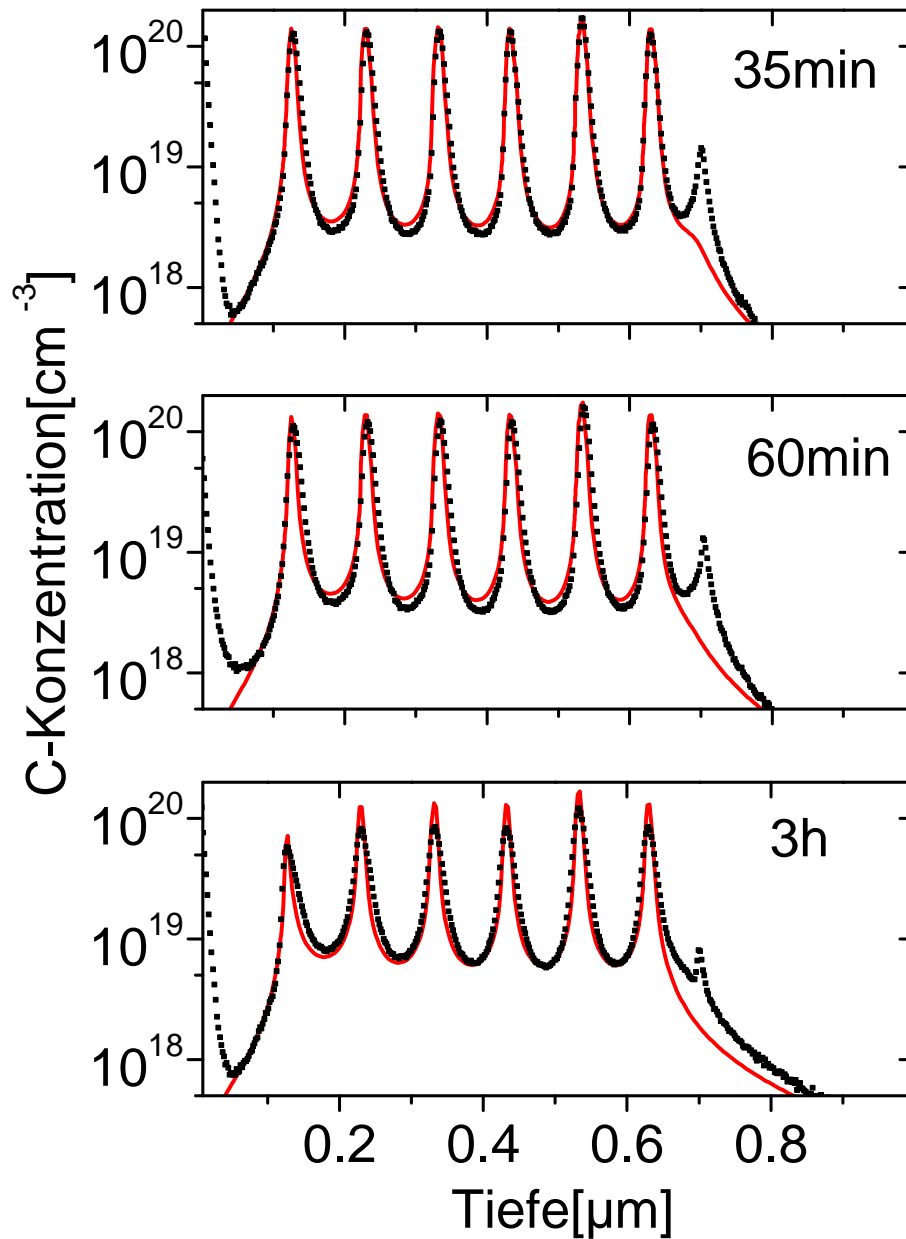
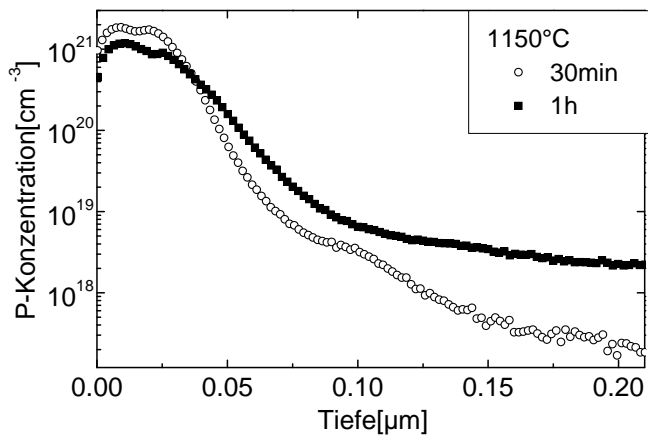


Abbildung A.4: C- δ -Schichten der Probe C2 nach Temperung bei 850°C und verschiedenen Zeiten. Für die Simulationen wurden der Kick-Out- und der Frank-Turnbull-Mechanismus verwendet, mit den gleichen Parametern wie bei der Temperung der Probe C1 (850°C 3h) in Abb. 4.14b. Auch hier wurden die Simulationen mit erhöhten Gleichgewichtskonzentrationen der C_i und I im Oberflächenbereich angepaßt.

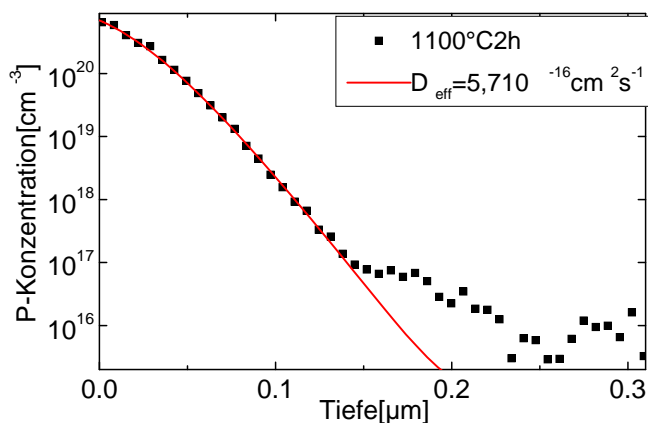
Anhang B

P-Eindiffusionsprofile in GaAs

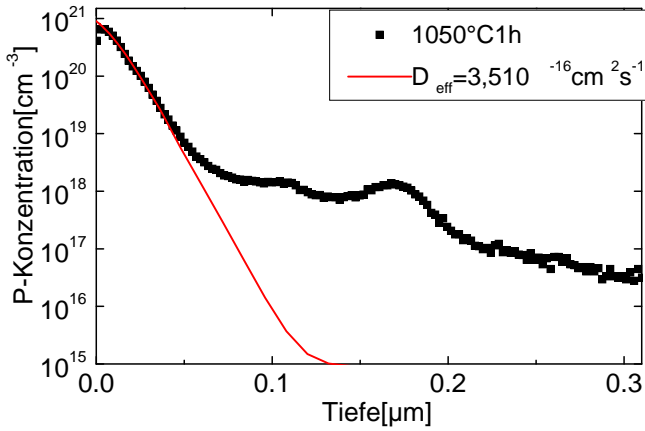
Im weiteren sind P-Eindiffusionsprofile dargestellt, die mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschrieben werden können. Die Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5.18 im Vergleich mit Sb-Eindiffusionsdaten und Interdiffusionsdaten dargestellt.



P SIMS-Profil ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{P_4} = 0,08\text{bar}$, $p_{As_4} = 1\text{bar}$) für verschiedene Zeiten. Die Diffusionskoeffizienten für diese Profile können nur geschätzt werden.

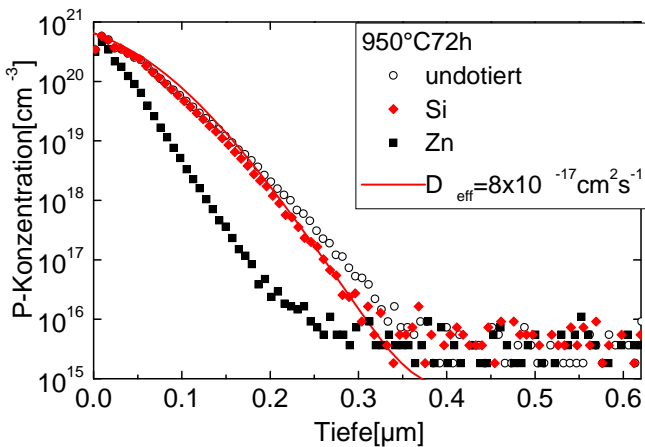


P SIMS-Profil ($1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2h$, $p_{P_4} = 0,08\text{bar}$ und $p_{As_4} = 1\text{bar}$) und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.

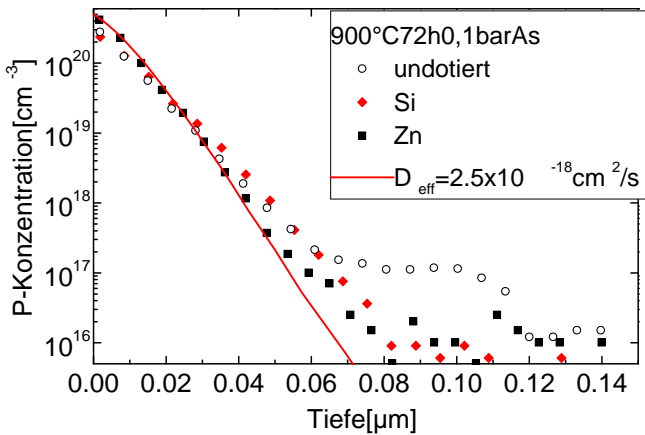


P SIMS-Profil (1050 °C, 1h, $p_{P_4}=0,08$ bar und $p_{As_4}=1$ bar) und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten. Auch diese Messung zeigt Einflüsse von Ausscheidungen wie in Kapitel 5.2 Abb. 5.12 diskutiert.

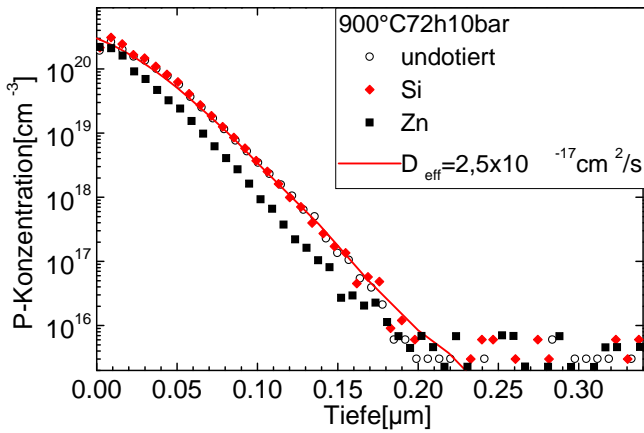
Die Temperungen unter 1000 °C wurden mit Proben verschiedener Dotierung durchgeführt (undotiert $< 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, Si-dotiert $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ und Zn-dotiert $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$).



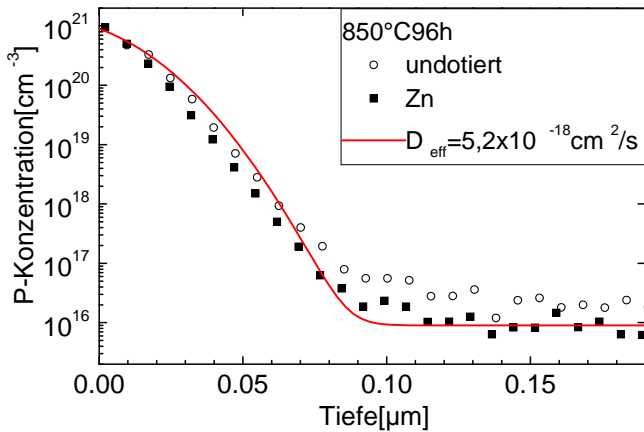
P SIMS-Profile (950 °C, 22 h, $p_{P_4}=0,08$ bar und $p_{As_4}=1$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.



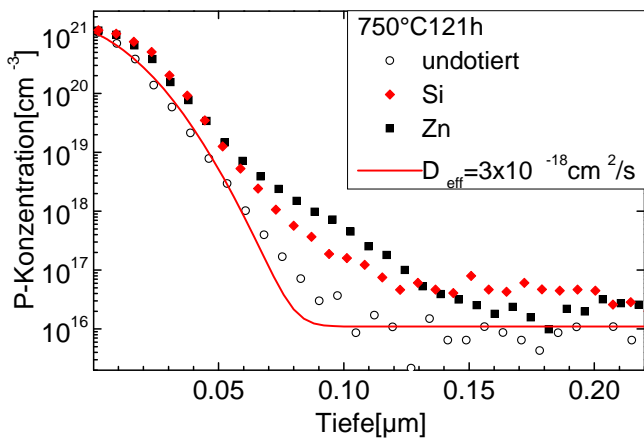
P SIMS-Profile (900 °C, 72 h, $p_{P_4}=0,08$ bar und $p_{As_4}=0,1$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.



P SIMS-Profil (900 °C, 72 h, $p_{P_4}=0,08$ bar und $p_{As_4}=10$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.



P SIMS-Profil (850 °C, 96 h, $p_{P_4}=0,08$ bar und $p_{As_4}=1$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.

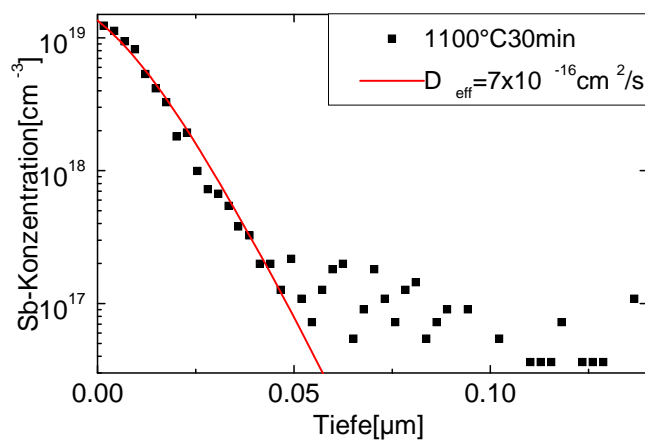


P SIMS-Profil (750 °C, 121 h, $p_{P_4}=0,08$ bar und $p_{As_4}=1$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.

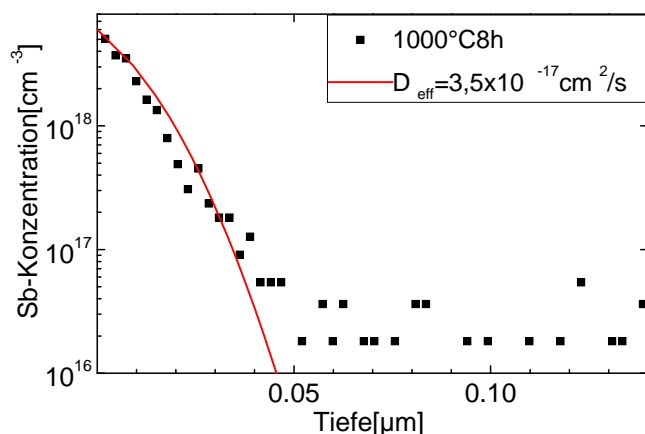
Anhang C

Sb-Eindiffusionsprofile in GaAs

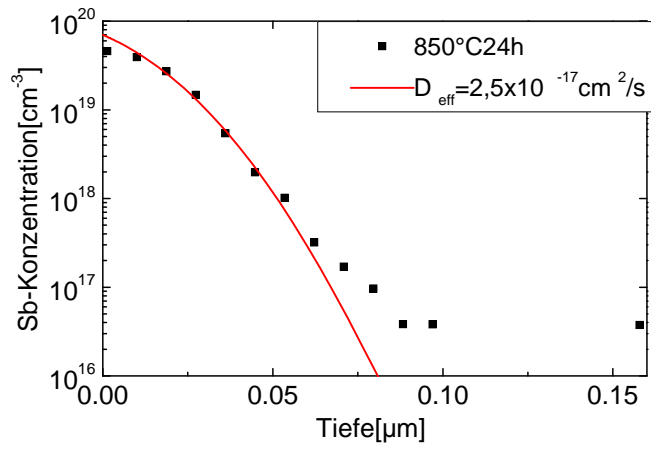
In diesem Abschnitt sind die gemessenen Sb-Eindiffusionsprofile dargestellt, die alle mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschrieben werden können. Die Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5.18 im Vergleich mit P-Eindiffusionsdaten und Interdiffusionsdaten dargestellt.



Sb SIMS-Profil (1100 °C, 30 min, $p_{\text{Sb}_4} = 0,05$ bar und $p_{\text{As}_4} = 1$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.



Sb SIMS-Profil (1000 °C, 8 h, $p_{\text{Sb}_4} = 0,05$ bar und $p_{\text{As}_4} = 1$ bar) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.

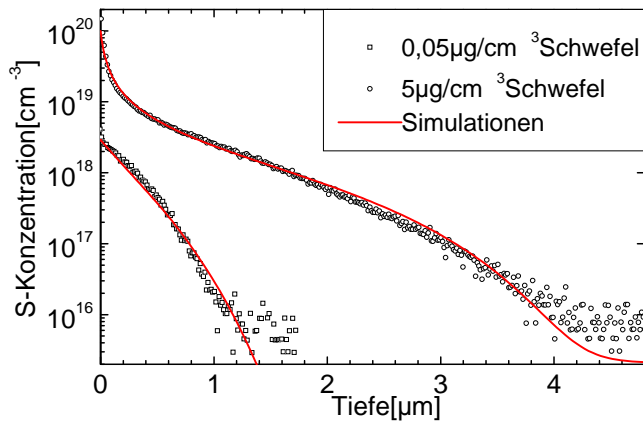


SIMS-Profil (850 °C, 24 h, $p_{\text{Sb}_4} = 0,05 \text{ bar}$ und $p_{\text{As}_4} = 1 \text{ bar}$) für verschiedene Dotierungen und Simulation mit konstantem Diffusionskoeffizienten.

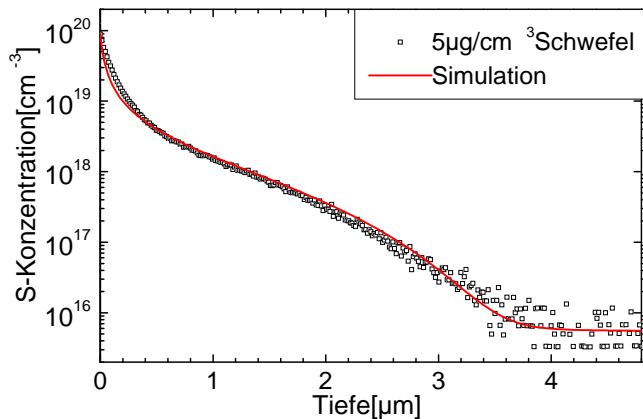
Anhang D

S-Eindiffusionsprofile in GaAs

Zu den hier gezeigten S-Eindiffusionsprofilen wurden noch keine TEM-Untersuchungen durchgeführt. Die Simulationsparameter $D_{I_{As}}$, $c_{I_{As}}^{eq}$, D_{i_S} und $c_{i_S}^{eq}$ sind deshalb wie in Kapitel 6.1 dargelegt nicht eindeutig zu bestimmen. Aus dem Gleichgewichtsprofil kann allerdings $D_S^{eff} = D_{i_S} c_{i_S}^{eq} / c_S^{eq}$ und aus den Nichtgleichgewichtsprofilen $D_{I_{As}}^{eff} = D_{I_{As}} c_{I_{As}}^{eq} / c_0$ bestimmt werden (siehe Abb. 6.9).



Schwefel SIMS-Profil (1050 °C, 7 min, $p_{As_4} = 1$ bar) und Simulation mit unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen $c_S^{eq} = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $c_S^{eq} = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.



Schwefel SIMS-Profil (1000 °C, 10 min, und $p_{As_4} = 1$ bar) und Simulation mit $c_S^{eq} = 9,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Literaturverzeichnis

- [Ant82] D. Antoniadis, I. Moskowitz, *J. Appl. Phys.* **53**, 6788 (1982).
- [Art67] J.R. Arthur, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2257 (1967).
- [Ben71] A.R. Bean, R.C. Newman *J. Phys. & Chem. Solids* **32**, 1211 (1971).
- [Bak68] J.A. Baker, T.N. Tucker, N.E. Moyer, R.C. Buschert, *J. Appl. Phys.* **39**, 4365 (1968).
- [Bar48] J. Bardeen, W. Brittain *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
- [Bla82] J.S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53**, R123 (1982).
- [Boi90] C. Boit, F. Lau, R. Sittig, *Appl. Phys. A* **50**, 197 (1990).
- [Bös95] G. Bösker, H.-G. Hettwer, A. Rucki, N.A. Stolwijk, H. Mehrer, W. Jäger, K. Urban, *Mat. Chem. Phys.* **42**, 68 (1995).
- [Bös98a] G. Bösker, N.A. Stolwijk, H. Mehrer, U. Södervall, J.V. Thordson, T.G. Anderson, A. Burchard, in: *MRS Proceedings* Vol. **527**, 347 (1998).
- [Bös98b] G. Bösker, N.A. Stolwijk, J.V. Thordson, U. Södervall, T.G. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3443 (1998).
- [Bra93] H. Bracht, Dissertation, Institut für Metallforschung, Universität Münster (1992).
- [Bra95] H. Bracht, N. A. Stolwijk, H. Mehrer, *Phys. Rev.* **B52**, 16542 (1995).
- [Bra98a] H. Bracht, E.E. Haller, R. Clark-Phelps, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 393 (1998).
- [Bra98b] Dr. H. Bracht, Westfälische Wilhelms Universität Münster, private Mitteilung
- [Bri73] J.C. Brice, In: *Atomic Diffusion in Semiconductors*, D. Shaw (ed.), New York, Plenum Press, 112 (1973).
- [Cac96] A. Cacciato, J.G.E. Klappe, N.E.B. Cowern, W. Vandervost, L.P. Biro, J.S. Custer, F.W. Saris, *J. Appl. Phys.* **79**, 2314 (1996).

- [Can89] L.T. Canham, M.R. Dyball, K.G. Barraclough *Mat. Sci. Eng.* **B4**, 95 (1989).
- [Cha75] L.L. Chang, R. Ludeke, in: *Epitaxial Growth*, J.W. Matthews (ed.), Academic, New York, PartA, 37 (1975).
- [Coh97] R.M. Cohen, *Mat. Sci. and Engineering* **R20**, 167 (1997).
- [Cow92] N.E.B. Cowern, G.F.A. van de Walle, P.C. Zalm, D.J. Oostra, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 116 (1992).
- [Cor64] J.W. Corbett, G.D. Watkins, R.S. McDonald, *Phys. Rev. A* **135**, 1381 (1964).
- [Das98] M.W. Dashiell, L.V. Kulik, D. Hits, J. Kolodzey, G. Watson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 833 (1998).
- [Dav94] G. Davis, R.C. Newman, in: *Handbook of Semiconductors vol.3 2nd ed.*, 1557 (1994).
- [Dep88] D. Deppe, N. Holonyak, *J. Appl. Phys.* **64**, R93 (1988).
- [Dwo77] G. Dworzak, H. Mai, M. Trapp, C.-E. Richter, in: *Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 240 (1977).
- [Egg95] U. Egger, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle (Saale) (1995).
- [Egg97] U. Egger, M. Schultz, P. Werner, O. Breitenstein, T.Y. Tan, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **81**, 6 (1997).
- [Fai75] R.B. Fair, P.N. Papas, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1241 (1975).
- [Fah89] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 289 (1989).
- [Far67] J.M. Fairfield, B.J. Masters, *J. Appl. Phys.* **38**, 3148 (1967).
- [Fau94] M. Faur, M. Faur, D.J. Flood, M. Goradia, *Mat. Sci. Eng.* **B28**, 361 (1994).
- [Fen94] R.M. Feenstra, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 2157 (1994).
- [Fis95] G.G. Fischer, P. Zaumseil, E. Bugiel, H.J. Osten, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1934 (1995).
- [Fra56] F. Frank, D. Turnbull, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 617 (1956).
- [Fra84] W. Frank, U. Gösele, A. Seeger, In: *Diffusion in Crystalline Solids*, Academic Press, INC. Orlando, Florida 32887, 63 (1984).

- [Gha95] K. Ghaderi, G.Hobler, M. Budil, L. Mader, A.J. Schulze, *J. Appl. Phys.* **77**, 1320 (1995).
- [Gho66] R.N. Ghoshtagore, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 890 (1966).
- [Gie98] A. Giese, H. Bracht, J.T. Walton, N.A. Stolwijk, *Proc. Mater. Res. Soc.* **527**, 395 (1998).
- [Gös81] U. Gösele, F. Morehead, W. Frank, A. Seeger, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 157 (1981).
- [Gös82] U. Gösele, W. Frank, A. Seeger, *Solid State Comm.* **45**, 45 (1982).
- [Gös89] U. Gösele In: R.A. Levy (ed.) *Microelectronic Mat. and Processes* by Kluwer Academic Publisher, 583 (1989).
- [Gös96] U. Gösele, A. Plöbl, T. Y. Tan, *Electrochem. Soc. Proc.* **96-4**, 309 (1996).
- [Gol61] B. Goldstein, *Phys. Rev.* **121**, 1305 (1961).
- [Gol62] B. Goldstein, C. Dobin *Solid State Electr.* **5**, 480 (1962).
- [Gos93] H.-J. Gossmann, C.S. Rafferty, H.S. Luftman, F.C. Unterwald, T. Boone, J.M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 639 (1993).
- [Gos97] H.-J. Gossmann, T.E. Haynes, P.A. Stolk, D.C. Jacobson, G.H. Gilmer, J.M. Poate, H.S. Luftman, T.K. Mogi, M.O. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3862 (1997).
- [Gos98] H.-J. Gossmann, *Proc. Silicon Mat. Sci. and Tech.* **98-1**, 884 (1998).
- [Hal96] L. Wang, L. Hsu, E.E. Haller, J.W. Erickson, A. Fischer, K. Eberl, M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2342 (1996).
- [Hir79] J. Hirvonen, A. Anttila, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 703 (1979).
- [Hoff96] B. Hoffmann, Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg (1996).
- [Hur95] D.T.J. Hurle, H.H. Wills, *Mat. Sci. Forum*, **196-201**, 179 (1995).
- [Hur96] D.T.J. Hurle, In: *Properties of Gallium Arsenide*, M.R. Brozel, G.E. Stillman (ed.), Short Run Press Ltd., Exeter, 557 (1996).
- [Hu94] S.M. Hu, *Mat. Sci. Eng.*, **R13**, 105 (1994).
- [Hu95] J. C. Hu, M. D. Deal, J. D. Plummer, *J. Appl. Phys.* **78**, 1595 (1995).
- [Jan76] G. Jain, D. Sadana, B.K. Das, *Sol. Stat. Electronics* **19**, 731 (1976).

- [Joh97] M.D. Johnson, M.-J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, *J. Appl. Phys.* **84**, 1963 (1998).
- [Jng85] W. Jüngling, P. Pichler, S. Selberherr, E. Guerrero, H.W. Pötzel, *IEEE Trans. Electron. Devices* **ED-32**, 156 (1985).
- [Kal84] J.P. Kalejs, L.A. Ladd, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **45**, 268 (1984).
- [Kali79] L. Kalinowski, T. Seguin, *J. Appl. Phys.* **35**, 211 (1979).
- [Ker93] W. Kern, Ed. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noes Publication, Park Ridge, NJ USA (1993).
- [Kra99] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, *Positronannihilation in semiconductors*, Springer Verlag, Berlin (1999).
- [Lan97] L. D. Lanzerotti, J. C. Sturm, E. Stach, R. Hull, T. Buyuklimanli, C. Magee, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3125 (1997).
- [Lee99] J.-L. Lee, *J. Appl. Phys.* **85**, 807 (1999).
- [Ler94] W. Lerch, Dissertation, Institut für Metallforschung, Universität Münster (1994).
- [Leo85] W.Y. Leong, R.A.A. Kubiak, E.H.C. Parker, *Proc. Meet. of Electrochem. Soc. Toronto* **167**, 121 (1985).
- [Mat84] D. Mathiot, J.C. Pfister, *J. Appl. Phys.* **55**, 3518 (1984).
- [May77] H.J. Mayer, H. Mehrer, K. Maier, in *Radiation Effects in Semiconductors*, edited by N.B. Urli, J.W. Corbett (Institut of Physics, London), 186 (1977).
- [Mic94] J. Michael, L.C. Kimerling, In: *Semiconductor and Semimetals* **42**, F. Shimura (ed.), ACADEMIC PRESS, INC, 251 (1994).
- [Mie95] K. Miethel, C.E. Richter, In: *Werkstoffanalytische Verfahren*, H.J. Hunger (ed.), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart, 315 (1995).
- [Miz97] I. Mizushima, E. Kamiya, N. Arai, M. Sonoda, M. Yoshiki, S. Takagi, M. Wakamiya, S. Kambayashi, Y. Mikata, S. Mori, M. Kashiwagi, *Jap. J. Appl. Phys. Part1* **36**, 1465 (1997).
- [New61] R. C. Newman, J. Wakefield, *J. Phys. Solids* **19**, 230 (1961).
- [Nis92] S. Nishikawa, A. Tanaka, T. Yamaji, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2270 (1992).
- [Nish98] H. Nishi, *Appl. Phys. A* **67**, 579 (1998).

- [Noa96] M. Noack, K.W. Kehr, H. Wenzl *J. Crystal Growth* **178**, 438 (1996).
- [Oku97] H. Okumura, T. Akane, Y. Tsubo, S. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3765 (1997).
- [Ost95] H.J. Osten, M. Methfessel, G. Lippert, H. Rücker, *Phys. Rev. B* **52**, 12179 (1995).
- [Ost96] H.J. Osten, M. Kim, K. Pressel, P. Zaumseil, *J. Appl. Phys.* **80**, 6711 (1996).
- [Ost97a] H.J. Osten, E. Bugiel, P. Zaumseil, *J. Appl. Phys.* **82**, 231 (1997).
- [Ost97b] H.J. Osten, G. Lippert, P. Gaworzewski, R. Sorge, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1522 (1997).
- [Ost98] H.J. Osten, B. Heinemann, D. Knoll, G. Lippert, H. Rücker, *J. Vac. Sci. Technol.* **B16**, 1750 (1998).
- [Ost99] H.J. Osten, J. Griesche, S. Scales, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 836 (1999).
- [Our93] A. Ourmazd, *Mat. Sci. R.* **9**, 201 (1993).
- [Pal83] H. Palfrey, M. Brown, A. Willoughby, *J. Electr. Mater.* **12**, 864 (1983).
- [Per66] R.F. Peart, *phys. stat. sol.* **15**, K119 (1966).
- [Phi91] J. Philibert, *Atom Movements - Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Ulis: Les Editions de Physique (1991).
- [Prg96] "National Technology Roadmap for Semiconductors", SIA, USA (1996).
- [Pri86] F.C. Prince, M. Oren, M. Lam, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 546 (1986).
- [Pro95] M.R. Pinto, D.M. Boulin, C.S. Rafferty, R.K. Smith, W.M. Coughram, Jr., I.C. Kiziyalli, M.J. Thoma, In *Technical Digest, Int. Electron Device Meeting, (IEEE, Piscataway NJ, 1992) p. 923*
- [Rol89] F. Rollert, N. A. Stolwijk, H. Mehrer, *Material Science Forum* **38-41**, 753 (1989).
- [Rük97] H. Rücker, B. Heinemann, W. Röpke, G. Fischer, G. Lippert, H. J. Osten, R. Krups, In: *Technical Digest, International Electron Device Meeting (IEEE, Piscataway, NJ)*, 281 (1997).
- [Rük98] H. Rücker, B. Heinemann, W. Röpke, R. Kurps, D. Krüger, G. Lippert, H.J. Osten, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1682 (1998).

- [Rük99] Dr. H. Rücker, Institut für Halbleiterforschung Frankfurt (Oder), private Mitteilung
- [Scho98a] R. Scholz, U. Gösele, J.-Y. Huh, T.Y. Tan, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 200 (1998).
- [Scho98b] R.F. Scholz, U. Gösele, O. Breitenstein, U. Egger, T.Y. Tan, *Solid State Phenomena* **63-64**, 183 (1998).
- [Schu96] M. Schultz, U. Egger, R. Scholz, O. Breitenstein, P. Werner, U. Gösele, R. Franzheld, M. Uematsu, H. Ito, *Defect and Diffusion Forum* **143-147**, 1101 (1997).
- [Schu97] M. Schultz, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle (Saale) (1997).
- [Schu98] M. Schultz, U. Egger, R. Scholz, O. Breitenstein, T.Y. Tan, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **83**, 5295 (1998).
- [Sen98] S. Senz, U. Egger, M. Schultz, H. Ito, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **84**, 2546 (1998).
- [Shi88] F. Shimura, T. Higuchi, R.S. Hockett, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 69 (1988).
- [Sin98] T. Sinno, R.A. Brown, W. Ammon, E. Dornberger, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 302 (1998).
- [Sim96] M. Simon, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1996).
- [Sko96] W. Skorupa, R.A. Yankov, *Mat. Chem. Phys.* **44**, 101 (1996).
- [Smi92] E.A. Brandes, G. B. Brook (ed.) *Smithells Metals Reference Book*, Hartnolls Ltd, Bodmin, Cornwall, Great Britain (1992).
- [Sto97] P.A. Stolk, H.-J. Gossmann, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, C.S. Rafferty, G.H. Gilmer, M. Jaraiz, J. M. Poate, H. S. Luftman, T. E. Haynes, *J. Appl. Phys.* **81**, 6031 (1997).
- [Sup94] M.D. Deal, S.E. Hansen, *Manual 1994 Release of SUPREM-IV.GS*, (1994).
- [Suz94] T. Suzuki, H. Goto, N. Sawaki, H. Ito, K. Hara, *Appl. Surf. Sci.* **82/83**, 103 (1994).
- [Tag97] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Diaz de la Rubia, *Phys. Rev. B* **55**, 14279 (1997).
- [Tan85] T. Y. Tan, U. Gösele, *Appl. Phys.* **A37**, 1 (1985).

- [Tan91] T. Tan, U. Gösele, S. Yu, *Crit. Rev. in Sol. State and Mat. Sci.* **17(1)**, 47 (1991).
- [Tan92] T. Tan, H.M. You, S. Yu, U. Gösele, W. Jäger, D.W. Boeringer, F. Zypman, R. Tsu, S-T. Lee, *J. Appl. Phys.* **72**, 5206 (1992).
- [Tip87] A. K. Tipping, R.C. Newman, *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 315 (1987).
- [Ton93] Q.-T. Tong, H.-M. You, G. Cha, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 970 (1993).
- [Tuc81] B. Tuck, R.G. Powell, *Appl. Phys.* **14**, 1317 (1981).
- [Thu65] C.D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids.* **28**, 785 (1965).
- [Uem92] M. Uematsu, K. Wada, U. Gösele, *Appl. Phys. A* **55**, 301 (1992).
- [Uem95] M. Uematsu, P. Werner, M. Schultz, T.Y. Tan, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2863 (1995).
- [Uem97] M. Uematsu, *J. Appl. Phys.* **82**, 2228 (1997).
- [Ven75] J.A. Venables, G.L. Price, in: *Epitaxial Growth*, J.W. Matthews (ed.), Academic, New York, PartB, 381 (1975).
- [Vie61] L.J. Vieland, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 112 (1961).
- [Wai57] T.R. Waite, *Phys. Rev.* **107**, 463 (1957).
- [War95] P. Warren, J. Mi, F. Overney, M. Dutoit, *J. Cryst. Growth* **157**, 414 (1995).
- [Wat76] G.D. Watkins, K.L. Brower, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1329 (1976).
- [Wat79] G.D. Watkins, J.R. Troxell, A.P. Chatterjee, In: *Defects and Radiation Effects in Semiconductors 1978*, J.H. Abbmy (ed.), Inst. Phys. Bristol, 16 (1979).
- [Wer98] P. Werner, H. Gossmann, D.C. Jacobson, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **73**, (1998).
- [Wer99] Dr. Peter Werner, MPI für Mikrostrukturphysik Halle, private Mitteilung
- [Wil64] W.R. Wilcox, T.J. LaChapelle, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 240 (1964).
- [Won88] H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu, J. Liu, J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1023 (1988).
- [You69] A.B.Y. Young, G.L. Pearson, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 517 (1969).
- [Yu91] S. Yu, T.Y. Tan, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **69**, 3547 (1991).

- [Zim98] H. Zimmermann, *Defect and Diff. Forum* **Vol. 153-155**, 111 (1998).
- [Zau99] P. Zaumseil, *J. Phys. D* wird veröffentlicht (1999).

Danksagung

Ich danke Professor Gösele für das interessante Thema meiner Dissertation, mit der Möglichkeit mehrere Materialien gleichzeitig zu untersuchen. Besonders danke ich für die vielen intensiven fachlichen Diskussionen, die er mir trotz seiner Tätigkeit als Institutsdirektor ermöglichte.

Dr. O. Breitenstein danke ich für die Betreuung der Experimente. Weiterhin half mir O. Breitenstein oft bei der Vorbereitung von Vorträgen und beim Schreiben von Publikationen.

Dr. U. Egger und Dr. M. Schultz halfen mir sehr während der Einarbeitungszeit im Institut, beim Kennenlernen der experimentellen Geräte sowie bei der Einarbeitung in das Simulationsprogramm ZOMBIE.

Ich danke Dr. F. Müller, der mich in die Geheimnisse von LINUX eingewiesen hat, wodurch das Arbeiten am Computer deutlich effektiver wurde.

Dr. P. Werner danke ich für die gute Zusammenarbeit, bei der Untersuchung der MBE-gezüchteten Si-Proben.

Die Zusammenarbeit mit der MLU Halle wurde durch Dr. H.S. Leipner und Prof. H.R. Höche ermöglicht und gefördert.

N. Engler und P. Laveant danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit.

Frau S. Hopfe und Frau B. Lausch danke ich für die zeitaufwendige Präparation der TEM-Proben.

Dr. M. Schultz, Dr. A. Plöbl, Dr. H. Jenniches, U. Kahler und I. Konovalov danke ich für das angenehme Arbeitsklima trotz der oft beschränkten Platzmöglichkeiten im Büro.

Für die kritische Durchsicht und das Korrekturlesen des Manuskripts danke ich Dr. O. Breitenstein, Dr. P. Werner, Dr. A. Plöbl, Dr. P. Balaske und Dr. H.S. Leipner.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft beim Bewältigen der vielen kleinen und großen Probleme.

Ich danke meiner Familie, besonders meiner Frau Corinna, für die Unterstützung und das Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Scholz
Vorname: René
Geburtstag: 05.05.1969
Geburtsort: Ueckermünde
Familienstand: verheiratet

Zeitlicher Werdegang:

1975-1985 Grundschule, "Max-Matern" in Ueckermünde
1985-1987 Gymnasium, "Nikolaus Kopernikus" in Torgelow
Juli 1987 Hochschulreife
1987-1989 Wehrdienst
1989-1990 Studium der Physik an der Ernst-Moritz-Arndt Universität
in Greifswald
1990-1994 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
1993-1994 Diplomarbeit, "Aufbau eines Doppelmonochromators zur
Erzeugung linearpolarisierter und hochkollimierter Röntgen-
strahlung"
Januar 1995 Abschluß Diplomphysiker
1995-1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in dem Landesprojekt
"Analytische Elektronenmikroskopie zur Aggregation
von Störstellen an Versetzungen"
1996- März 1999 Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
in Halle

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, daß ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

René F. Scholz,
Halle (Saale), im März 1999