

Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung des Löslichkeits-
verhaltens von Silizium in Gallium-
Arsenid mittels Transmissions-
Elektronenmikroskopie und
Sekundärionen-Massenspektroskopie**

Martin Otte



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2937

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-2937

D 82 (Diss. Universität Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax : 024 61 / 61 - 61 03 · Telex : 833556-70 kfa d

Untersuchung des Löslichkeits- verhaltens von Silizium in Gallium- Arsenid mittels Transmissions- Elektronenmikroskopie und Sekundärionen-Massenspektroskopie

Martin Otte

0	Kurzfassung	I
1	Einleitung	3
1.1	Eigenschaften von GaAs.....	4
1.2	Das ternäre System Si-Ga-As.....	7
2	Sekundärionen-Massenspektroskopie	13
2.1	Sekundärionen-Massenspektroskopie.....	13
2.2	Auswahl des Primärionenstrahls.....	17
2.3	Durchführung von SIMS-Messungen.....	20
2.3.1	Der Microscope-Modus der CAMACA IMS 4f.....	20
2.3.2	Tiefenprofilmessungen.....	22
2.3.2.1	Gating.....	23
2.3.2.2	Quantifizierung von SIMS-Messungen.....	24
2.3.2.3	Bestimmung der theoretischen Nachweisgrenze.....	27
2.4	SIMS-Messungen von Silizium in GaAs.....	28
2.4.1	Vergleich der nachweisbaren Sekundärionenarten.....	29
2.4.2	Messung der Konzentration von Silizium in GaAs.....	30
2.4.3	Bestimmung der Nachweisgrenze von Silizium in GaAs.....	33
2.4.4	Statistische Analyse eigener SIMS-Messungen.....	34
3	Transmissionselektronenmikroskopie	36
3.1	Transmissionselektronenmikroskopie.....	36
3.2.	Bestimmung des Typs von Versetzungsringen mit dem Inside- Outside Kontrastverfahren.....	38
3.3	Analyse von Ausscheidungen.....	40
3.4	TEM-Probenpräparation.....	42
3.4.1	Konventionelle TEM-Probenpräparation.....	42
3.4.2	Querschnittspräparation.....	44
4	Kristallzuchtverfahren	46
4.1	Einkristallzucht nach dem LEC-Verfahren.....	46
4.2	Einkristallzucht nach dem Bridgman-Verfahren.....	47
5	Experimente zur Kristallzucht	49
5.1	Vergleich der Konzentration von Si in GaAs bei verschiedenen Kristallzuchtverfahren.....	49
5.2	Untersuchung von GaAs-Schmelzen mit Si-Hochdotierung.....	52

5.3	Kristallzucht aus Silizium-hochdotierten GaAs-Schmelzen.....	57
	Silizium-hochdotiertes GaAs der Fa. Compound Semiconductor	
5.4	Materials.....	61
5.5	Silizium-dotiertes GaAs von Hewlett-Packard.....	62
6	Diffusion von Silizium in GaAs	64
6.1	Messungen der Silizium-Diffusion in oberflächenbeschichteten GaAs-Wafern.....	64
6.1.1	Präparation und Temperung von oberflächenbeschichteten GaAs-Proben.....	64
6.1.2	Charakterisierung der Proben mittels REM und TEM.....	67
6.1.3	Messung der Silizium-Diffusion in oberflächenbeschichtetem GaAs mittels SIMS.....	71
6.2	Silizium-Diffusion in Silizium-implantierten GaAs-Wafern.	74
6.2.1	Herstellung und Präparation ionenimplantierter Wafer.....	74
6.2.2	Messung der Silizium-Diffusion in ionenimplantiertem GaAs mittels SIMS.....	76
6.2.3	Löslichkeitsverhalten von Silizium in hochdotierten, ionen-implantierten GaAs-Wafern.....	78
6.2.4	Bestimmung der lateralen, tiefenaufgelösten Silizium-Verteilung mittels SIMS.....	88
7	Diskussion	93
7.1	Hochdotierung und Kristallzucht von GaAs.....	93
7.2	Defektstrukturen in Silizium-hochdotiertem GaAs.....	97
7.3	Silizium-induzierte Defektstrukturen in ionenimplantiertem GaAs.....	101
7.4	Diffusion von Silizium in GaAs.....	103
8	Zusammenfassung	111
9	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	122

0. Kurzfassung

Seit der Einführung der ersten Halbleiterbauelemente auf Silizium-Basis in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts werden größte Anstrengungen in Forschung und Technologie unternommen, Halbleiterbauelemente kostengünstiger und durch Erhöhung der Arbeitstaktfrequenz leistungsfähiger zu machen. Im Rahmen der Anwendungen in der Satellitentechnik wird darüber hinaus zunehmend eine Verwendung bei erhöhten Temperaturen und unter kosmischer Strahlung angestrebt.

Die Verwendung von Silizium, das durch eine Optimierung der Fertigungstechnologie bisher alle Anforderungen soweit erfüllen konnte, daß es den Halbleitermarkt auch heute noch dominiert, könnte am Ende dieses Jahrhunderts jedoch in den Hintergrund treten, wenn physikalische Grenzen einen weiteren Optimierungsprozeß zum Stillstand bringen. Als wesentlicher Nachteil des Siliziums scheint sich darüber hinaus herauszustellen, daß es in der Optoelektronik nicht oder nur eingeschränkt eingesetzt werden kann.

Mit dem Vorteil einer wesentlich höheren Elektronenbeweglichkeit und Elektronengeschwindigkeit sowie der Möglichkeit der Aufnahme und Abgabe von Lichtsignalen hat der Verbindungshalbleiter Galliumarsenid (GaAs), der neben dem Indiumphosphid (InP) der weitverbreitetste und am meisten eingesetzte III-V-Halbleiter ist, ein großes physikalisches Potential, das es jedoch durch eine Optimierung der Fertigungstechnologie und eine Verbreiterung des wissenschaftlichen Verständnisses seiner mikroskopischen Eigenschaften zu erweitern gilt.

Für den Einsatz in der Halbleitertechnik ist es mit zunehmender Integrationsdichte immer wichtiger, Dotierungsverfahren zu verbessern und mit den Veränderungen der Kristallstruktur auf atomarer Ebene zu korrelieren.

Gegenstand der in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen sind das Löslichkeitsverhalten von Silizium in GaAs als einem seiner maßgeblichen Dotierstoffe- wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Hochdotierung von GaAs mit Silizium lag - und die mit dem Einbau verbundenen Defektstrukturen.

Als Dotierverfahren kamen dabei das Dotieren der GaAs-Schmelze mit Silizium und die Ionenimplantation von Silizium zum Einsatz. Da besonders bei der Ionenimplantation der Einbau von Silizium in das Kristallgitter einen Diffusionsprozeß voraussetzt (thermische Aktivierung), erfolgten im Rahmen dieser Arbeit darüber hinaus Experimente zum Diffusionsverhalten von Silizium in GaAs. Als wesentliche analytische Verfahren wurden dabei die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) eingesetzt und für diese Analytik geeignete Verfahren der Probenpräparation entwickelt.

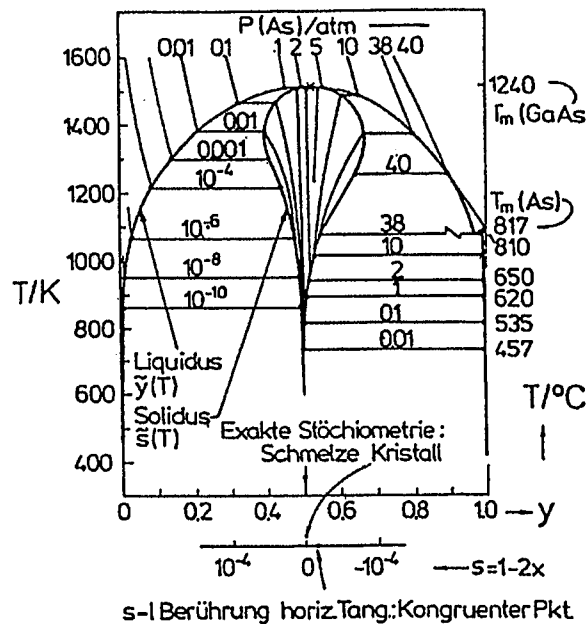


Bild 0-1: Das binäre Phasendiagramm Gallium-Arsen (0.1)

Ausgangspunkt der Untersuchungen des quasibinären Systems GaAs-Si waren das binäre Phasendiagramm Ga-As (Bild 0-1), das teilweise bekannte ternäre Phasendiagramm Ga-As-Si (Bild 0-2) und dessen binäre Randsysteme, die Phasendiagramme Si-Ga und Si-As.

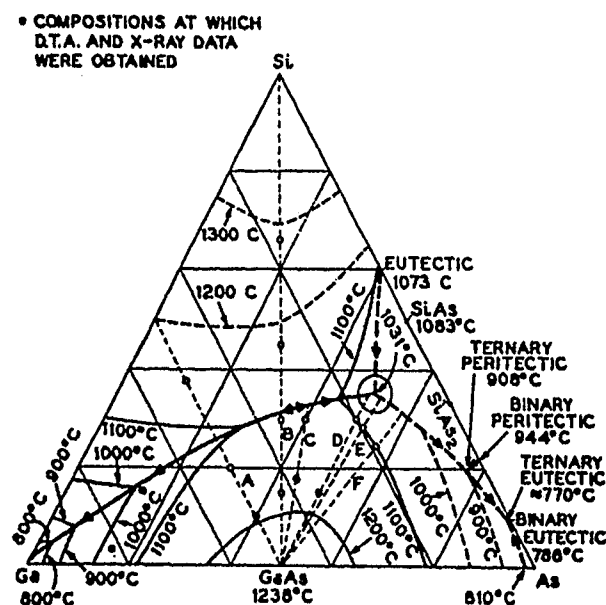


Bild 0-2: Das ternäre Phasendiagramm Ga-As-Si nach 0.2

Bild 0-1 zeigt ein $p(T)$ -Diagramm der binären Verbindung von Gallium und Arsen, wobei zur Darstellung des Existenzbereichs der Phase GaAs, die in der Zinkblende-Struktur erstarrt, die Soliduslinie über der Stöchiometrieabweichung s aufgetragen ist. Die Stöchiometrieabweichung s von $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ ist dabei definiert als $s=1-2x$, wobei ein Existenzbereich von $s=-10^{-4}$ (arsenreich) bis $s=10^{-4}$ (galliumreich) angenommen wird.

Eine Übersichtsdarstellung des ternären Systems Ga-As-Si ist in Bild 0-2 dargestellt, wobei diesem Diagramm als wesentliche Information nur die Phasengleichgewichte anhand der als Isothermen dargestellten Liquiduslinien entnommen werden können. Leitet man aus dem ternären Phasendiagramm und den binären Randsystemen einen isothermen Schnitt bei 1000 °C ab (Bild 0-3), wird ersichtlich, daß bei einer nicht im thermischen Gleichgewicht stattfindenden Abkühlung einer Schmelze von GaAsSi mit der Bildung der Phasen SiAs und SiAs₂ gerechnet werden muß.

Zur Untersuchung der maximalen Löslichkeit von Silizium in GaAs wurden drei GaAs-Schmelzen, die mit Silizium im Konzentrationsbereich von 2 bis 10 Atom-% dotiert worden waren, in einer Gremmelmaier-Kristallzuchtanlage unter Schutzgas- und unter Arsen-Atmosphäre erschmolzen und anschließend über einen Zeitraum von drei Stunden abgekühlt.

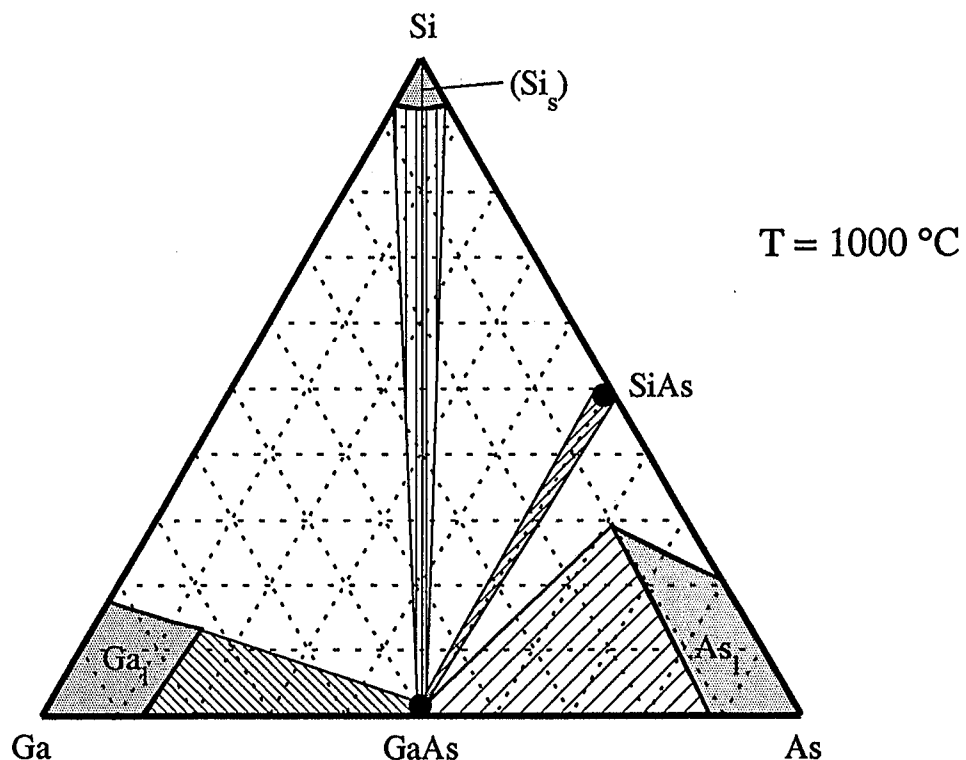


Bild 0-3: Das ternäre System Ga-As-Si bei 1000 °C mit einer schematischen Darstellung der Konoden und der hypothetischen Phasengebiete

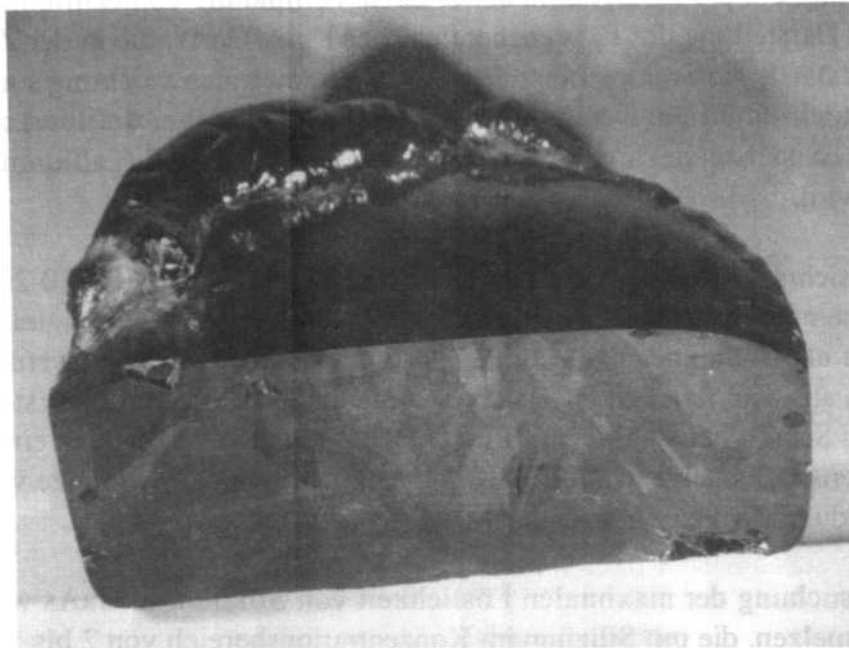


Bild 0-4: Querschnitt durch die erstarrte Schmelze

1 cm

Bild 0-4 zeigt eine der erstarrten Schmelzen im Querschnitt, Bild 0-5 gibt eine Gehaltsanalyse mittels Mikrosondenanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) wieder. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der Analyse kann dieser Auswertung

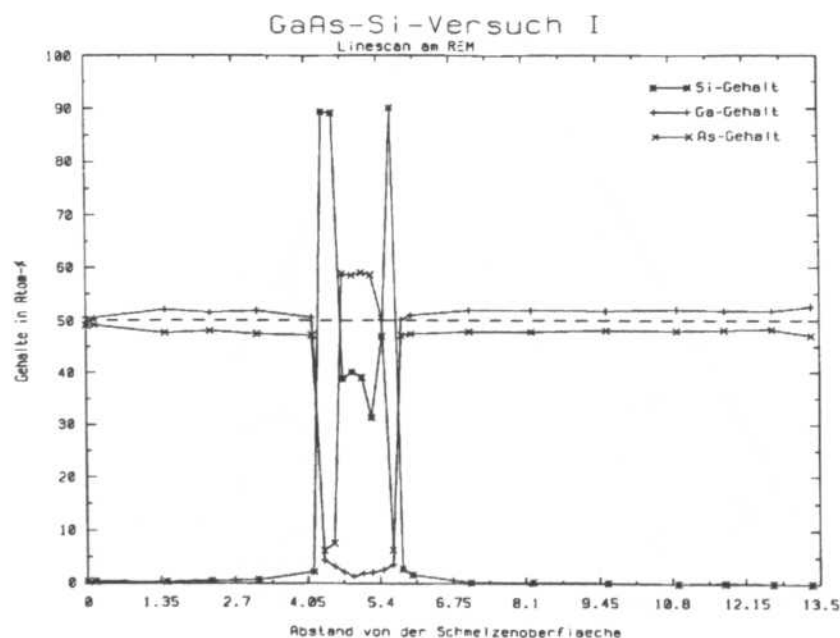


Bild 0-5: Quantitative Analyse der erstarrten GaAs-Si-Schmelze mittels EDX am REM

entnommen werden, daß im Bereich des Tiegelbodens und der Schmelzenoberfläche GaAs kristallisiert ist, dessen Siliziumgehalt im Bereich der Nachweisgrenze von <0.5 Atom-% liegt, wobei das GaAs dieser Erstarrungsbereiche mit einem Arsenunterschub von ~ 1 Atom-% stark understöchiometrisch ist. Nachgewiesen werden konnte im oberen Drittel der erstarrten Schmelze eine Makroausscheidung, deren Analyse auf die Bildung der Phasen SiAs und SiAs_2 hinweist.

TEM-Untersuchungen aller drei erstarrten siliziumdotierten GaAs-Schmelzen ergaben eine Defektstruktur der Kristalle, die durch Versetzungsringe mit einer Dichte von 10^{11} bis 10^{12} cm^{-3} und einen Durchmesser von $\leq 40 \text{ nm}$ gekennzeichnet sind. Typbestimmungen mittels Inside-Outside-Kontrastverfahren ergaben Versetzungsringe vom Leerstellentyp; Silizium-Ausscheidungen konnten in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Umfangreiche, vergleichende Untersuchungen an undotiertem GaAs mit Silizium-Gehalten von $c_{\text{Si}} < 10^{15} \text{ Atome/cm}^{-3}$ zeigten, daß nur wenige Versetzungen und selten Arsen-Ausscheidungen in GaAs beobachtet werden können und daß bei Silizium-Konzentrationen von $\sim (1-5) \cdot 10^{19} \text{ Atomen/cm}^{-3}$ keine Defektstrukturen beobachtet werden, die nicht auch an undotiertem GaAs nachweisbar sind.

Als wesentliches Ergebnis dieser Experimente zum Löslichkeitsverhalten wurde ein Modell erarbeitet, das die Bildung von Leerstellenringen in Silizium-dotiertem GaAs erklären kann, ohne daß die gleichzeitige Anwesenheit von Stapelfehlern, wie von Narayan (0.3) vorgeschlagen, eine notwendige Voraussetzung ist, und den von Narayan nachgewiesenen, thermisch stabilen Komplex $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ mit einbezieht.

Unter der Annahme, daß im Temperaturbereich von 400 bis 700 °C die Bildung von Si_{Ga}^+ energetisch günstiger ist als ein interstitiell gelöstes Siliziumatom, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 0 &= 2 \text{V}_{\text{Ga}} + 2 \text{V}_{\text{As}} && (\text{Schottky-Gleichgewicht}) \\
 \text{Si}_{\text{i}} + \text{V}_{\text{Ga}} &= \text{Si}_{\text{Ga}}^+ + e \\
 \text{Si}_{\text{Ga}}^+ + \text{V}_{\text{Ga}} &= [\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-] + h \\
 \hline
 \text{Si}_{\text{i}} &= [\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-] + 2 \text{V}_{\text{As}}
 \end{aligned}$$

Dieses Modell ist geeignet, die Bildung von Arsen-Leerstellen, welche im Verlauf der Abkühlung zu Leerstellenringen kondensieren, durch die Bildung des stabilen Komplexes $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ schlüssig zu erklären.

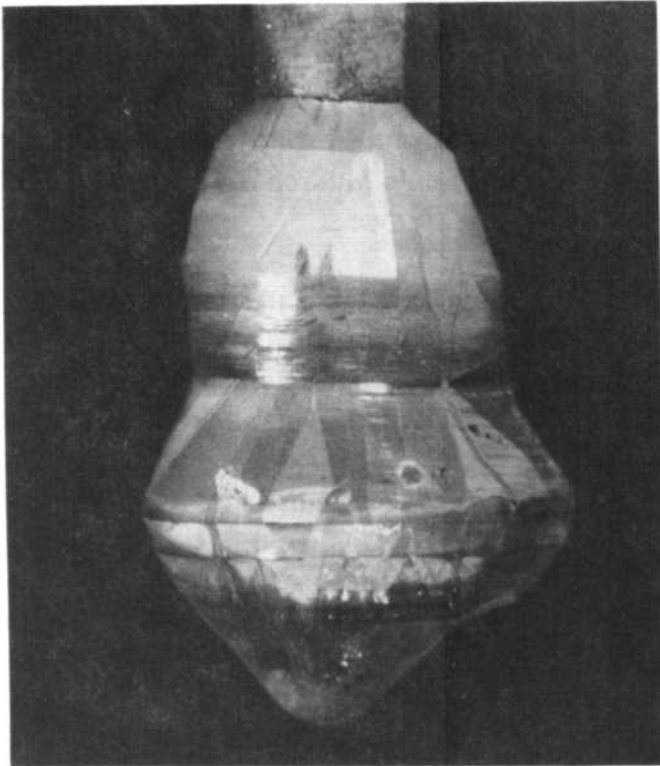


Bild 0-6:
Lichtmikroskopische Aufnahme
eines Kristalls, der aus einer mit
2 Atom-% Silizium dotierten
GaAs-Schmelze gezogen wurde

0.5 cm

Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze von Silizium in GaAs erfolgte die Messung des Silizium-Gehalts der drei hochdotierten GaAs-Schmelzen und ergänzend die Bestimmung des Silizium-Gehalts von hochdotiertem GaAs des *Hewlett-Packard* Forschungslabors, Kalifornien, sowie eines kommerziell erhältlichen Wafers der *Fa.*

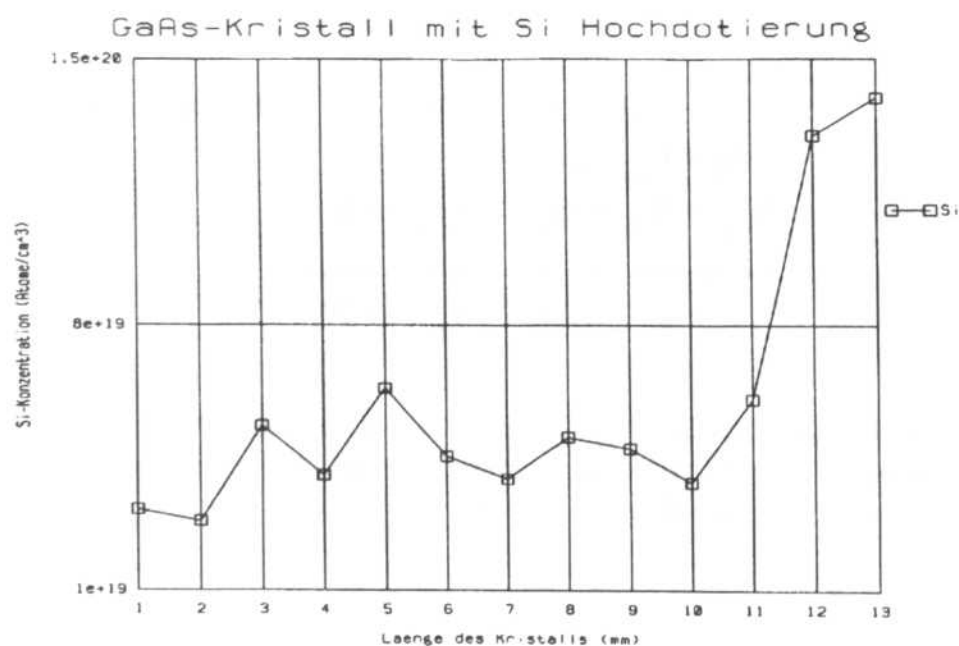


Bild 0-7: Verlauf des Silizium-Gehalts über die Länge des Kristalls

Probenbezeichnung	Si-Konzentration
Schmelze I (Randbereich)	$1.1 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
Schmelze II	$0.85 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
Schmelze III (mit As-Quelle)	$1.1 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
Kristall I ($v_z = 8$ mm/h)	$(2 - 6) \cdot 10^{19}$ Atome/cm ³
Kristall II ($v_z = 30$ mm/h)	$1.2 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
CSM-Wafer	$3.0 \cdot 10^{18}$ Atome/cm ³
HP-Wafer	$(0.2 - 1) \cdot 10^{19}$ Atome/cm ³

Tabelle 0-I: mittels SIMS bestimmte Silizium-Konzentrationen
(siehe Kapitel 5 ff.).

CSM (0.4). Ergänzt wurden die Untersuchungen zur Löslichkeit des Siliziums durch die Untersuchung eines GaAs-Kristalls, der unter Variation der Kristallzuchtgeschwindigkeit nach dem Gremmelmaier-Verfahren gezüchtet wurde.

Bild 0-6 zeigt eine lichtmikroskopische Abbildung dieses Kristalls, Bild 0-7 verdeutlicht den Verlauf der Silizium-Konzentration über die Länge des Kristalls. Deutlich sichtbar ist, daß die Silizium-Konzentration des Kristalls im Bereich von 10 bis 13 mm seiner Länge stark zunimmt, was mit der Erhöhung der Kristallzuchtgeschwindigkeit korreliert werden kann. Tabelle 0-I können die Ergebnisse der quantitativen SIMS-Messungen zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze entnommen werden.

Erkennbar ist, daß die erstarrten Schmelzen I und III - und mit geringer Abweichung auch die Schmelze II - sowie der mit erhöhter Ziehgeschwindigkeit nach dem Gremmelmaier-Verfahren gezüchtete Kristall den höchsten Silizium-Gehalt von $c_{\text{Si,max}} = (1.1 - 1.2) \cdot 10^{20}$ Atome/cm³ aufweisen, was einem Silizium-Gehalt von 0.25 Atom-% entspricht. Dieser Silizium-Gehalt kann als die Löslichkeitsgrenze von Silizium in GaAs angesehen werden.

Die starke Abhängigkeit des Silizium-Gehalts des GaAs-Kristalls von der Ziehgeschwindigkeit während der Kristallzucht kann durch die von *Burton et al.* (0.5) entwickelte Beziehung für den *effektiven Verteilungskoeffizienten* k_{eff} beschrieben werden.

Nach *Burton et al.* besteht zwischen den Verteilungskoeffizienten folgende Beziehung:

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \cdot e^{(-v_z \cdot t / D)}}$$

wobei D die Diffusivität des Dotierstoffs, v_z die Kristallziehgeschwindigkeit und t die Ausdehnung der Diffusionsgrenzschicht beschreibt. K_0 ist der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient zwischen Schmelze und Kristall an der Wachstumsfront.

Da bei der Erstarrung eines Kristalls nur eine geringere Konzentration des Dotierstoffs in den Kristall eingebaut werden kann, reichert sich dieser vor der Wachstumsfront des Kristalls an. Dieser Anreicherungsprozeß steht in Wechselwirkung mit einem Diffusionsprozeß, der einen Abtransport des Dotierstoffs in das Volumen der Schmelze mit der Konzentration c_m bewirkt. Als Folge der Anreicherung des Dotierstoffs in der Schmelze wird ein Mikrosegregationsprozeß ausgelöst. Solange der effektive Verteilungskoeffizient $K_{\text{eff}} \neq 0$ ist, erfolgt durch die Anreicherung des Dotierstoffs eine konstitutionelle Unterkühlung, es kann ein instabiles Wachstum des Kristalls erfolgen.

Das experimentelle Ergebnis zum Einbau des Siliziums in GaAs während der Kristallzucht stimmt gut mit dem in der Literatur beschriebenen überein.

Vergleichend und ergänzend zu den zuvor beschriebenen Versuchen wurden Experimente zur Löslichkeit von Silizium in GaAs sowie zum Diffusions- und Segregationsverhalten an GaAs-Wafern durchgeführt, in die Silizium mittels Ionenimplantation eingebracht worden war.

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen zur Löslichkeit von ionenimplantiertem Silizium waren die GaAs-Wafer B1 bis B3, die durch Implantation auf Siliziumkonzentrationen im Maximum von $0.8 \cdot 10^{20}$, $1.5 \cdot 10^{20}$ und $3.5 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³ dotiert worden waren. Anschließend erfolgte eine Temperung der Wafer in Quarzampullen mit und ohne Arsen-Zugabe bei 800 °C für 10 Stunden.

Eine TEM-Charakterisierung des Wafers B3, der nach den zuvor dargestellten Ergebnissen zur Löslichkeitsgrenze von Silizium in GaAs deutlich über die Löslichkeitsgrenze hinaus dotiert worden war, im Anschluß an das Tempern zeigt im oberflächennahen Bereich eine Defektstruktur, die durch Versetzungsringe vom Zwischengittertyp gekennzeichnet ist (Bild 0-8). Obwohl eine Aussage über die in die Versetzungsringe eingebaute Atomsorte mittels TEM nicht möglich ist, läßt die

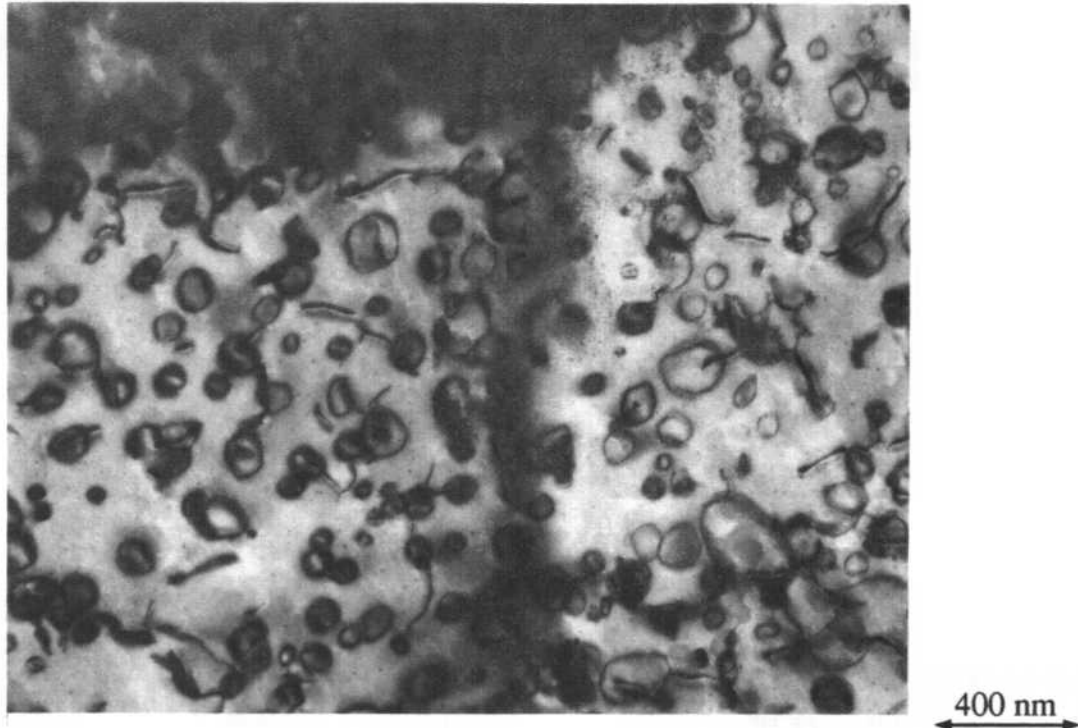
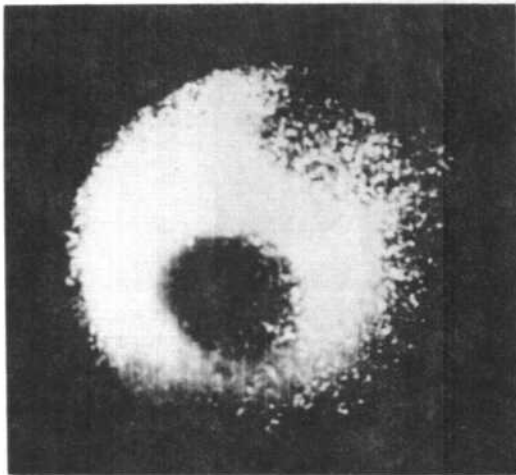


Bild 0-8: TEM-Hellfeldaufnahme von Proben der Implantation B3 nach dem Tempern. Der dargestellte oberflächennahe Bereich der Probe ist durch eine hohe Dichte von Versetzungsringen gekennzeichnet.

hohe Konzentration des implantierten Siliziums den Schluß zu, daß es sich um Silizium handelt. Eine Abschätzung des in diese Versetzungsringe eingebauten Dotierstoffs ergibt, daß in diesen Zwischengitterringen nur eine Siliziumkonzentration von $c_{\text{Si,VR}} < 10^{18} \text{ Atome/cm}^{-3}$ eingebaut worden sein kann, was nur 1 Atom-% der Gesamtkonzentration darstellt. Das über diese Konzentration hinausgehende Silizium muß insofern durch einen weiteren, effektiveren Mechanismus abgebaut worden sein, der jedoch mittels TEM-Mikroskopie nicht nachweisbar ist.

Zur Identifizierung dieses Abbauvorgangs erfolgte eine Darstellung der lateralen Silizium-Verteilung im SIMS, wobei die Intensität eines Bildpunkts der lokalen Silizium-Konzentration entspricht. Hierbei ist nach dem Arbeitsprinzip des SIMS im Microscope-Modus sowohl eine qualitative laterale, als auch eine tiefenaufgelöste Darstellung einer Elementverteilung möglich.

Bild 0-9 zeigt eine solche qualitative Siliziumverteilung in der Probe B2 nach der Temperung unter Arsen-Atmosphäre. Aus diesem Bild ist unmittelbar ersichtlich, daß die Silizium-Verteilung im oberflächennahen Bereich relativ homogen ist, wobei der hohen Intensität eine hohe Siliziumkonzentration entspricht. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Silizium-Konzentration dann stark ab. Der Bereich niedriger Silizium-Konzentration in Bild 0-9a wird in einer Tiefe von 220 nm von Bereichen



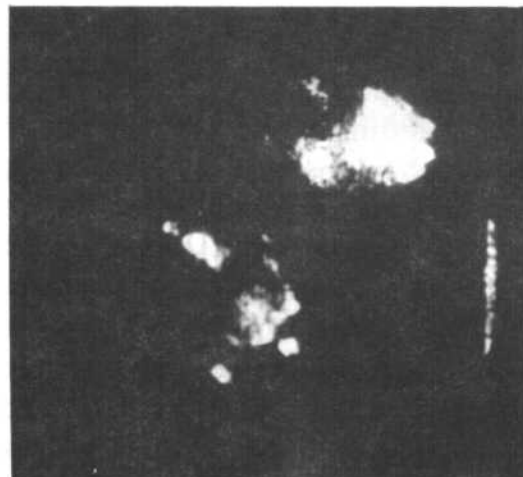
a) Element: Si Tiefe 90 nm



b) Element: Si Tiefe 220 nm



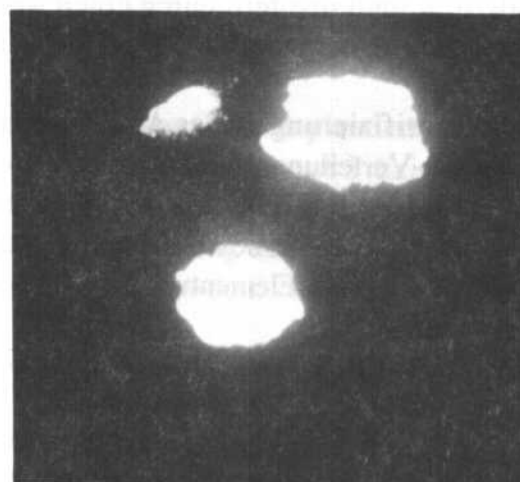
c) Element: Si Tiefe 270 nm



d) Element: Si Tiefe 540 nm



e) Element: Si Tiefe 760 nm



f) Element: Si Tiefe 1.1 μm

Bild 0-9: Aufnahmen der Probenoberfläche von Proben der Implantation B2
nach der Temperung mit Arsen. (SIMS-Microscope-Modus)

50 μm

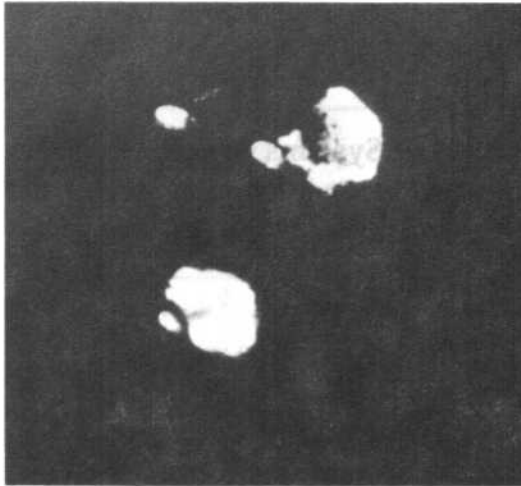
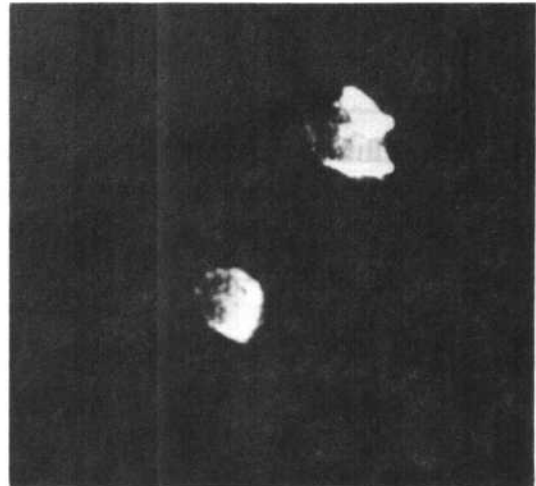
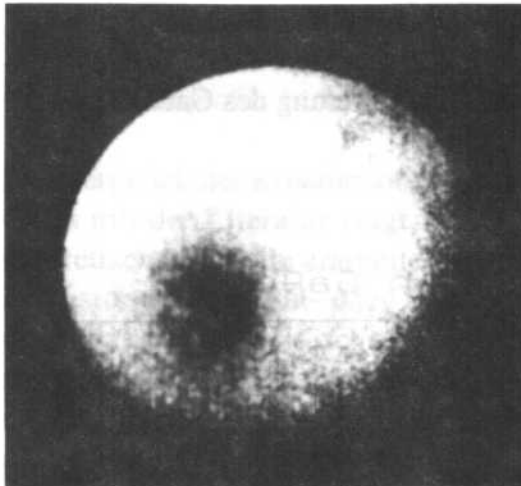
g) Element: Si Tiefe 1.5 μm h) Element: Si Tiefe 1.9 μm i) Element: As Tiefe 9.1 μm

Bild 0-9: Aufnahmen der Probenoberfläche von Proben der Implantation B2 nach der Temperung mit Arsen. (SIMS-Microscope-Modus)

75 μm

hoher Silizium-Konzentrationen flankiert (Bild 0-9b). Die in Bild 0-9c als helle Stellen erscheinenden Bereiche müssen als Silizium-Ausscheidungen eingestuft werden, die in einer Tiefe von $\sim 1.1 \mu\text{m}$ ihre maximale Ausdehnung finden. Der mittlere Abstand der Silizium-Ausscheidungen beträgt $\sim 80\text{--}100 \mu\text{m}$ bei einem maximalen Durchmesser von $\sim 50 \mu\text{m}$. Diese lokale Anreicherung von Silizium läßt sich dabei bis zu einer Tiefe von $\sim 9.1 \mu\text{m}$ nachweisen (Bild 0-9f).

Dieses Ergebnis zum Löslichkeitsverhalten von ionenimplantiertem Silizium zeigt, daß hier der Einbau einer hohen Silizium-Konzentration in GaAs nicht mit der Bildung von Versetzungsringen von Leerstellentyp einhergeht, sondern Versetzungsringe vom Zwischengittertyp entstehen, die aber nur einen geringen Teil des überschüssigen Siliziums einbauen können. Der größte Anteil des über die Löslichkeitsgrenze in GaAs hinausgehenden Siliziums bildet Ausscheidungen, wobei das Silizium in solchen Bereichen des Kristalls kondensiert, die durch eine große Anzahl an Gitterstrukturdefekten, wie z.B. durch Ionenimplantation erzeugte Leerstellen-

cluster, besonders geeignet sind.

Den Abschluß der Untersuchungen des quasibinären Systems GaAs-Si bildeten Versuche zum Diffusionsverhalten von Silizium in GaAs sowie eine Einordnung der die Diffusion bestimmenden Defektspezies in die Ergebnisse zum Löslichkeitsverhalten von Silizium in GaAs.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Silizium in GaAs wurde GaAs, in das Silizium implantiert worden war, bei Temperaturen von 800 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C für eine Stunde in Argon-Wasserstoff-Atmosphäre getempert und im Anschluß mittels SIMS der Konzentrationsverlauf des Silizium bestimmt.

Bild 0-10 zeigt den Silizium-Konzentrationsverlauf der getemperten im Vergleich zu der nicht getemperten Probe, wobei der Diffusionsvorgang deutlich an der Verbreiterung ΔS_p des Gauß' schen Implantationsprofils erkennbar ist. Tabelle 0-II gibt die Ergebnisse des Diffusionsversuchs und die aus der Verbreiterung des Gauß' schen

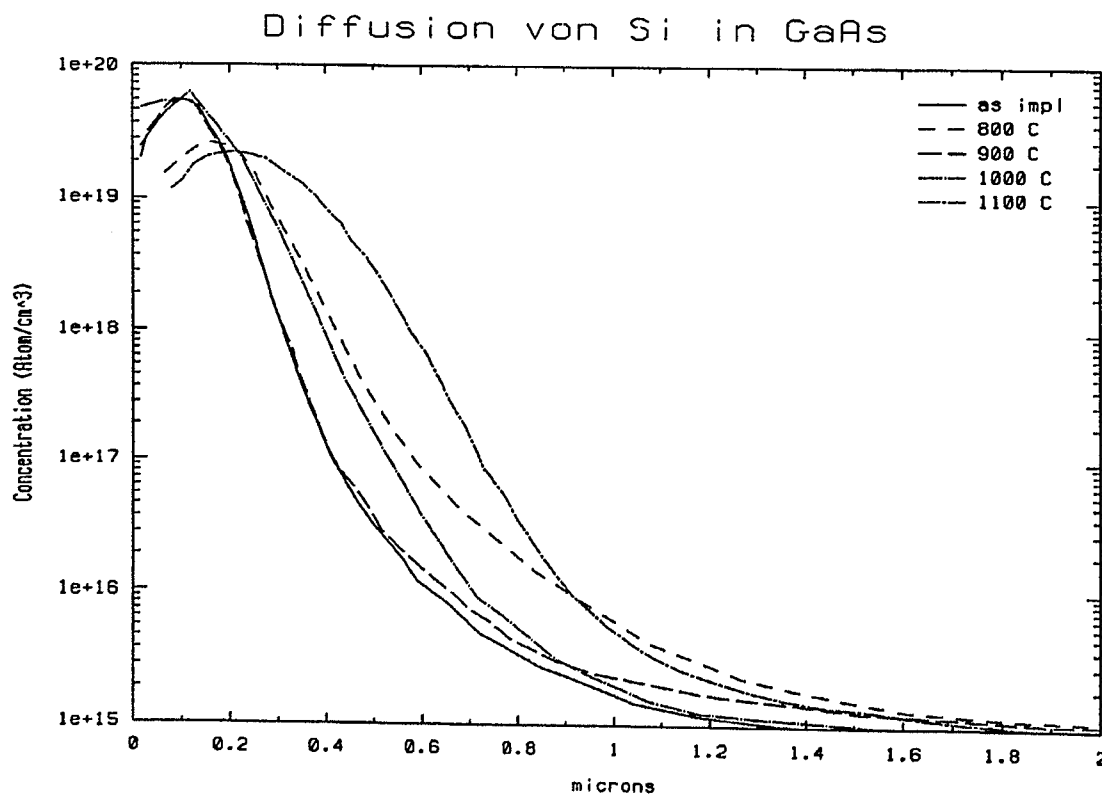


Bild 0-10: Darstellung des Konzentrationsverlaufs von implantiertem Si in GaAs nach dem Tempern im Temperaturbereich von 800-1100 °C im Vergleich zu einer nicht wärmebehandelten Probe (as implanted).

Temperatur (°C)	Anlaßdauer (s)	DS (μm^2)	$D_{\text{eff}, T}$ (cm^2/s)
800	3600	0.28	$2.4 \cdot 10^{-14}$
900	3600	0.22	$< 0.3 \cdot 10^{-14}$
1000	3600	0.28	$2.4 \cdot 10^{-14}$
1100	3600	0.42	$9.2 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 0-II: Übersicht über die Ergebnisse der Vermessung der Konzentrationsprofile und der berechneten effektiven Diffusionskonstanten von implantiertem Silizium in GaAs

Implantationsprofils berechneten Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff}, T}$ wieder.

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Werte für die Diffusion von Silizium in GaAs mit der Literatur zeigt, daß zur Beschreibung der Diffusion verschiedene theoretische Modelle erarbeitet worden sind, basierend auf der Erfahrung, daß die Diffusion einer Atom- oder Defektspezies in einem Halbleiter nicht vollständig durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann und neben dem Konzentrationsgradienten einer Spezies weitere treibende Kräfte berücksichtigt werden müssen.

So zeigten Experimente von Antell (0.6), Greiner *et al.* (0.7), Vawter *et al.* (0.8), Kavanagh *et al.* (0.9) und Kahen *et al.* (0.10), daß die Diffusion von Silizium von der lokalen Silizium-Konzentration und/oder der Gallium-Leerstellenkonzentration abhängig ist. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Modelle zur Paar-Diffusion eines Silizium-Komplexes $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{Si}_{\text{As}}^-]$ oder eines Silizium-Gallium-Leerstellen-Komplexes $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ entwickelt.

Bild 0-11 zeigt vergleichend Werte für den Paar- oder Komplex-Diffusionskoeffizienten, die der zitierten Literatur entnommen sind, und den aus den eigenen Experimenten bestimmten Silizium-Diffusionskoeffizienten. Unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient wie folgt

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}}$$

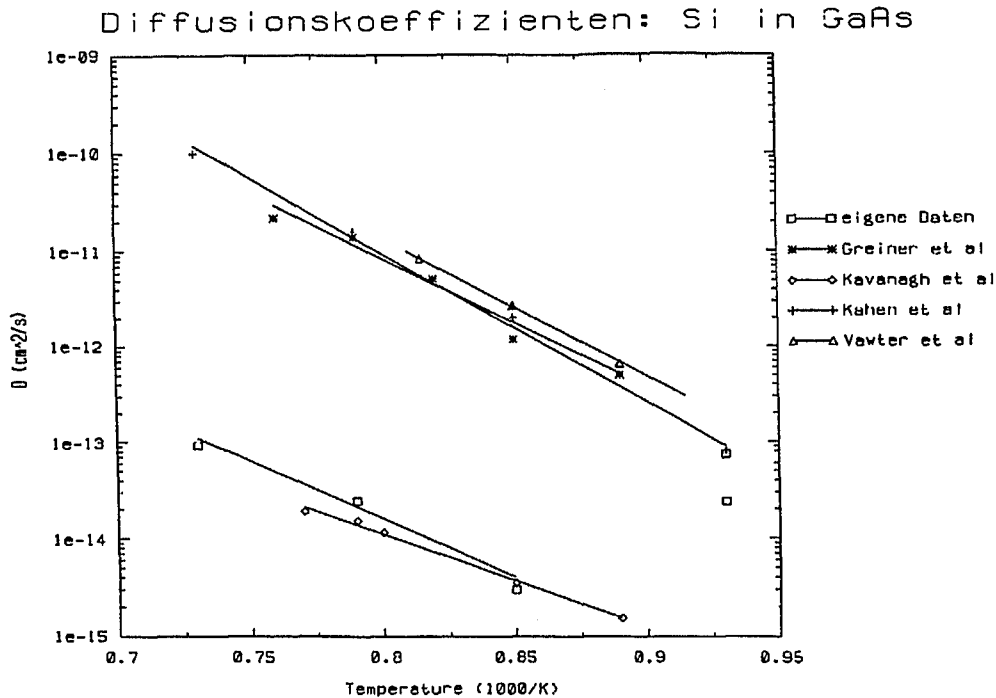


Bild 0-11: Vergleich der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_{Si} mit Literaturwerten (Quelle: siehe Text).

von der absoluten Temperatur abhängt, ergibt sich aus den eigenen Experimenten die Aktivierungsenergie zu $E_a = 2.3 \text{ eV}$, ein Wert, der sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten von $E_a = 2.6 \pm 0.3$ übereinstimmt.

Überträgt man die Ergebnisse zum Komplex- und Paardiffusionskoeffizienten auf das von *Tan et al.* (0.11) entwickelte Modell zur Diffusion von intrinsischen und extrinsischen Punktdefekten, dann kann hieraus abgeleitet werden, daß der Diffusionskoeffizient einer Spezies oder eines Elements von der Diffusivität aller an dem Diffusionsvorgang beteiligten intrinsischen Punktdefekte (hier: V_{Ga}^{k-} , V_{As}^{m+} , I_{As} , I_{Ga}) abhängt.

Damit gilt für die Diffusion in Halbleitern allgemein:

$$D(n, p) = \sum_x \left\{ D_x^0 + \sum_k D_x^{k-}(n_i) \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^k + \sum_m D_x^{m+}(n_i) \cdot \left(\frac{p}{n_i} \right)^m \right\}$$

Übertragen auf die Diffusion von Silizium in GaAs heißt dies, daß der Diffusionskoeffizient nicht direkt von der Silizium-Konzentration abhängt, sondern von der Konzentration des an der Paardiffusion beteiligten intrinsischen Punktdefekts $V_{\text{Ga}}^{\text{k-}}$, wobei Experimente von *Murray et al.* (0.11) zeigen, daß die Diffusion von Silizium in GaAs durch die Beteiligung einer zweifach geladenen Gallium-Leerstelle V_{Ga}^{2-} erfolgt, wahrscheinlich durch die Diffusion des Komplexes $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - V_{\text{Ga}}^{2-}]$. Dabei wird die Konzentration dieses Punktdefekts indirekt durch die Silizium-Konzentration bestimmt, da diese für die Zahl der freien Ladungsträger n entscheidend ist.

Für das Diffusionsverhalten von Silizium in GaAs ist somit der gleiche intrinsische Punktdefekt - die Galliumleerstelle - bestimmend, der auch entscheidend das Löslichkeitsverhalten von Silizium in GaAs und die damit verbundenen Defektstrukturen bestimmt.

1 Einleitung

Um den gestiegenen Anforderungen der modernen Datenverarbeitungstechnik gerecht zu werden, wurden seit den fünfziger Jahren immer schnellere und höher integrierte Bauteile auf Basis der Siliziumtechnologie hergestellt.

Doch diesem Optimierungsprozeß sind physikalische Grenzen gesetzt. Im Jahr 2000 können diese Grenzen bereits erreicht sein, wodurch einer weiteren Reduzierung des Strukturmaßes und der Schaltzeiten mit Bauteilen auf Siliziumbasis ein Ende gesetzt wäre. Werkstoffkundliche Erkenntnisse der letzten Jahre zeigen, daß Metalle ihren metallischen Charakter verlieren, wenn die Teilchengröße unter einen Wert von 0.5-1 μm sinkt (Size-Induced-Metal-Insulator-Transition, SIMIT; 1.1).

Schon frühzeitig wurde daher nach alternativen Halbleiterwerkstoffen gesucht, die eine höhere Datenverarbeitungsgeschwindigkeit haben und trotzdem mit den Prozeßtechniken der Siliziumtechnologie verarbeitet werden können. Aufbauend auf die Erkenntnisse der halbleitenden Materialien der vierten Hauptgruppe des Periodensystems kam man zu Verbindungshalbleitern von Elementen der dritten Hauptgruppe (Al, Ga, In) mit den Elementen der fünften Hauptgruppe (P, As, Sb). Diese Möglichkeit, zwei oder mehr Elemente zu kombinieren, ist das große Potential der Verbindungshalbleiter. Von den denkbaren Kombinationen der Elemente der dritten mit den Elementen der fünften Hauptgruppe haben sich in der kommerziellen Verarbeitung die III-V-Halbleiter GaAs und InP weltweit durchgesetzt.

Zur Herstellung von diskreten Bauteilen ist es notwendig, elektrisch aktive Strukturen im Halbleitermaterial zu erzeugen. Im semiisolierenden GaAs erfolgt dies in der Regel durch Implantation von Silizium in einen maskierten Wafer. Silizium erzeugt als Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems freie Elektronen, da es zum größten Teil Ga-Untergitterplätze durch Substitution besetzt.

Gegenstand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es daher festzustellen, inwieweit eine Veränderung der Eigenschaften von GaAs durch den Einbau von Silizium möglich ist und welche Defektstrukturen durch Hochdotierung mit Silizium beobachtet werden können. Trotz der signifikanten Vorteile des GaAs und des InP als Substratmaterial für elektronische Halbleiterbauelemente hat eine Verdrängung des Siliziums als Substratmaterial bis heute nicht stattgefunden.

Der Grund für den mäßigen Erfolg der III-V-Halbleiter ist in der aufwendigen Herstellung von Kristallen (Arbeiten unter hohem Arsendruck, hohe sicherheitstechnische Anforderungen, werkstoffkundliche Probleme bei der Handhabung von flüssigem GaAs) und der immer noch ungenügenden Perfektion der gezüchteten Einkristalle zu sehen, die eine wirtschaftliche Fertigung, aufgrund der geringen Ausbeute an funktionstüchtigen Bauteilen, erschweren.

Ziel der weltweiten Forschung auf dem Gebiet der III-V-Halbleiter muß es also sein, ein besseres Verständnis über die Defektstrukturen des Halbleitermaterials zu erarbeiten, damit aus den Kenntnissen der Defektentstehung eine Optimierung der Kristallzucht möglich ist.

1.1 Eigenschaften von GaAs

Die III-V-Halbleiter besitzen dieselbe Kristallstruktur wie Silizium, mit dem Unterschied, daß die Gitterplätze mit zwei verschiedenen Atomsorten besetzt sind (Bild 1-1).

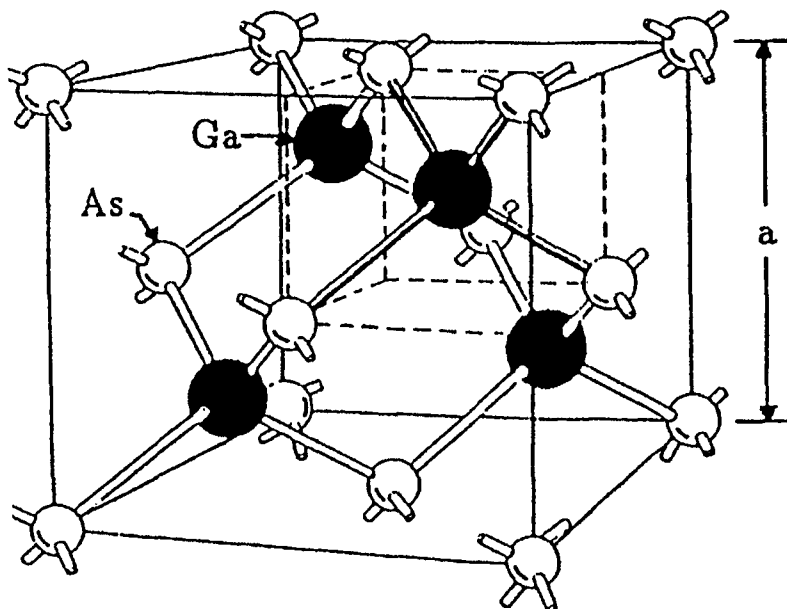


Bild 1-1: Die Kristallstruktur "Zinkblende", in der auch GaAs kristallisiert

Diese Kristallstruktur bezeichnet man als Zinkblendestruktur, wobei man sich das GaAs-Kristallgitter als die Überlagerung zweier kubisch-flächenzentrierter Gitter mit Arsen und Galliumatomen vorstellen kann, die um den Gittervektor $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \cdot a$ gegeneinander verschoben sind. Der Gitterparameter konnte von *Sajovec et al.* (1.2) mit Präzisionsgitterparametermessungen zu $a = 0.565368 \text{ nm}$ bestimmt werden.

Durch die Kenntnis der Kristallstruktur und der Atomgewichte von Gallium ($M_{\text{Ga}} = 69.72 \text{ g/mol}$) und Arsen ($M_{\text{As}} = 74.92 \text{ g/mol}$) kann die Dichte ($\rho = 5.314 \text{ g/cm}^3$) und die Anzahl der Gitterplätze ($N = 4.4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) errechnet werden.

Bild 1-2 zeigt ein p(T)-Diagramm der binären Verbindung von Gallium und Arsen. Um den Existenzbereich der Phase GaAs darstellen zu können, wurde der Verlauf der Soliduslinie von GaAs über der Stöchiometrieabweichung s aufgetragen (1.3).

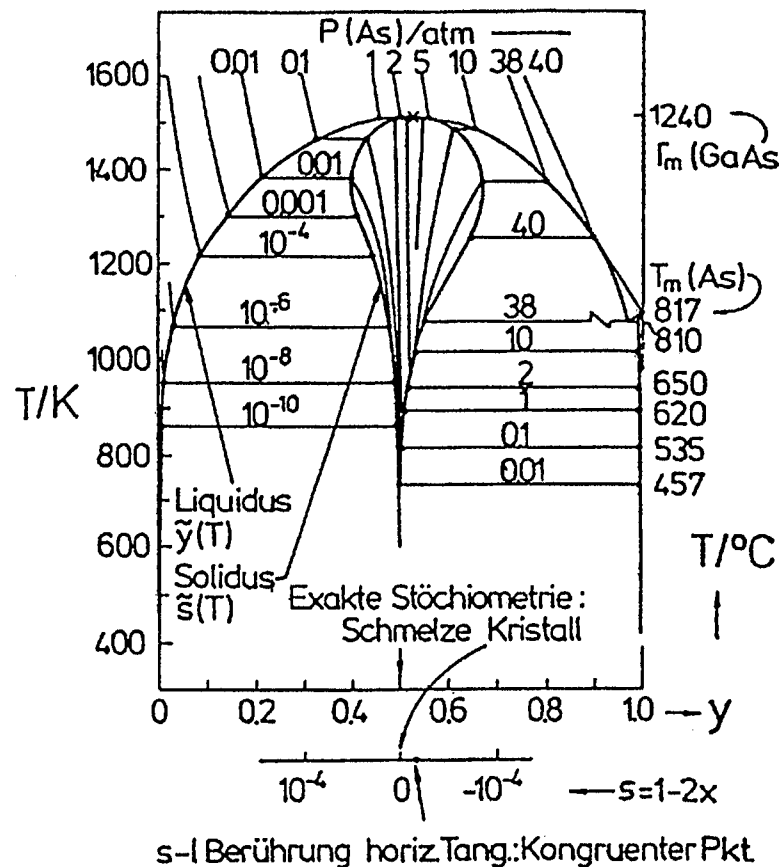


Bild 1-2: Das Phasendiagramm Gallium-Arsen (1.3)

Die Stöchiometrieabweichung von $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ ist dabei definiert als $s = 1 - 2x$, wobei ein Existenzbereich von $s = -10^{-4}$ (arsenreich) bis $s = 10^{-4}$ (galliumreich) angenommen wird.

Dieser schmale Existenzbereich von GaAs ist einer der Gründe, warum sich der Verbindungshalbleiter nur schwer gegen den Elementhalbleiter Silizium behaupten kann. Um semiisolierende GaAs-Kristalle zu züchten, muß eine Stöchiometrieabweichung von $|s| < 10^{-6}$ erreicht werden, und es sind bei jedem Verfahrensschritt, der zur Herstellung eines elektronischen Bauteils notwendig ist, Vorkehrungen zu treffen, die eine ungewollte Veränderung der Stöchiometrie verhindern.

Den Schwierigkeiten der Herstellung von einkristallinen, defektdefinierten GaAs-Einkristallen und der aufwendigen Prozeßtechnik zur Herstellung von elektronischen und elektrooptischen Bauteilen stehen jedoch auch gewichtige Vorteile gegenüber, die GaAs zu einem der wichtigsten Vertreter der III-V-Halbleiter machen.

Die vier wesentlichen Eigenschaften von GaAs sind (1.4):

I) Aufgrund ihrer kleinen effektiven Masse besitzen die Elektronen in GaAs eine weitaus größere Beweglichkeit als die in Silizium. Eine Folge davon ist, daß in GaAs Schaltzeiten von unter 10 ps erreichbar sind.

II) Die Rekombination von Elektronen und Löchern führt zu einer Emission von Lichtquanten, wobei die elektrische Energie mit hohem Wirkungsgrad in Lichtenergie umgewandelt wird.
Dieser Effekt wird bei der Herstellung von elektrooptischen Bauteilen und Halbleiterlasern ausgenutzt.

III) Die Eigenschaft des ternären Systems $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, einen Mischkristall zu bilden, der eine fast konstante Gitterkonstante aufweist, ermöglicht die Herstellung von Multischichten mit sprunghaften Eigenschaftsänderungen. Diese Heteroschichten, von denen eine Schicht eine Atomlage dick sein kann, ermöglichen den Bau von zwei- bis nulldimensionalen Strukturen (Quantum-Well), die die freien Elektronen einschließen und damit in definierten Richtungen eine höhere Elektronenbeweglichkeit bewirken.
Quantum-Well-Laser werden schon industriell auf Basis von AlGaAs hergestellt (z. B. bei AT&T, 1.5).

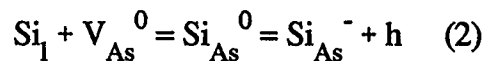
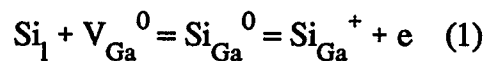
IV) Die semiisolierenden Eigenschaften von GaAs reduzieren deutlich die zur Durchführung eines Schaltvorgangs notwendige elektrische Energie. Eine Folge dieses geringeren Energiebedarfs bei gleicher Funktion ermöglicht eine höhere Integration der elektrischen Bauteile, da die pro Flächeneinheit eingebrachte Wärme wesentlich geringer ist.

Diese Vorteile von GaAs sind ein wesentlicher Anreiz für die Forschung, die werkstoffkundlichen und physikalischen Erkenntnisse über GaAs zu vertiefen.

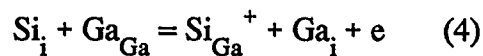
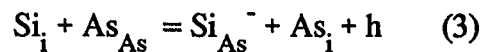
1.2 Das ternäre System Si-Ga-As

Als Verunreinigung und als Dotierstoff in GaAs ist Silizium Gegenstand vielfältiger Untersuchungen, da es in einem III-V-Halbleiter beim substitutionellen Einbau in das Kristallgitter amphotot wirkt.

Wird Silizium auf einem Gallium-Gitterplatz eingebaut, wirkt es als Donator (1), auf einem Arsen-Gitterplatz als Akzeptor (2). Der Einbau von Silizium in das GaAs-Kristallgitter beim Wachstum von GaAs aus einer Kristallzuchtschmelze kann durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



Erfolgt die Silizium-Dotierung eines GaAs-Kristalls durch Ionenimplantation, so kann der Siliziumeinbau durch die Reaktionen (3) und (4) beschrieben werden:



Die Reaktion (1) überwiegt bei der Züchtung aus einer stöchiometrischen Schmelze, bei der schwach As-reiches GaAs entsteht. Die Reaktion (2) dominiert bei der Züchtung aus Ga-reichen Schmelzen (Lösungszüchtung bei rund 1000 °C).

Messungen der Nettoladungsträgerkonzentration von mit Silizium dotiertem GaAs zeigen, daß Silizium bei Konzentrationen von $c_{\text{Si}} < 10^{18}$ Atome/cm³ vorzugsweise Gallium-Gitterplätze besetzt, so daß die Anzahl der Ladungsträger $[n]$ der Silizium-Konzentration $[\text{Si}]$ entspricht. Bei einer weiteren Erhöhung der Silizium-Konzentration zeigen Messungen der Nettoladungsträgerkonzentration jedoch nur noch eine geringe Steigerung der Konzentration der freien Ladungsträger, so daß sich bald ein Sättigungswert von $n_e \approx (4-5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ einstellt (1.6).

Für diese Sättigung kommen mehrere Effekte in Frage:

- Bildung von Donor-Akzeptor-Paaren
- Bildung von Silizium-Ausscheidungen
- Bandverbiegung

Für einen gezielten Einsatz des Dotierstoffs Silizium in GaAs ist daher eine möglichst umfangreiche Kenntnis der Wechselwirkungen der beteiligten Elemente und der während der Erstarrung einer Schmelze sich bildenden Phasen notwendig. Zur Beschreibung dieser heterogenen Gleichgewichte bedient man sich binärer und

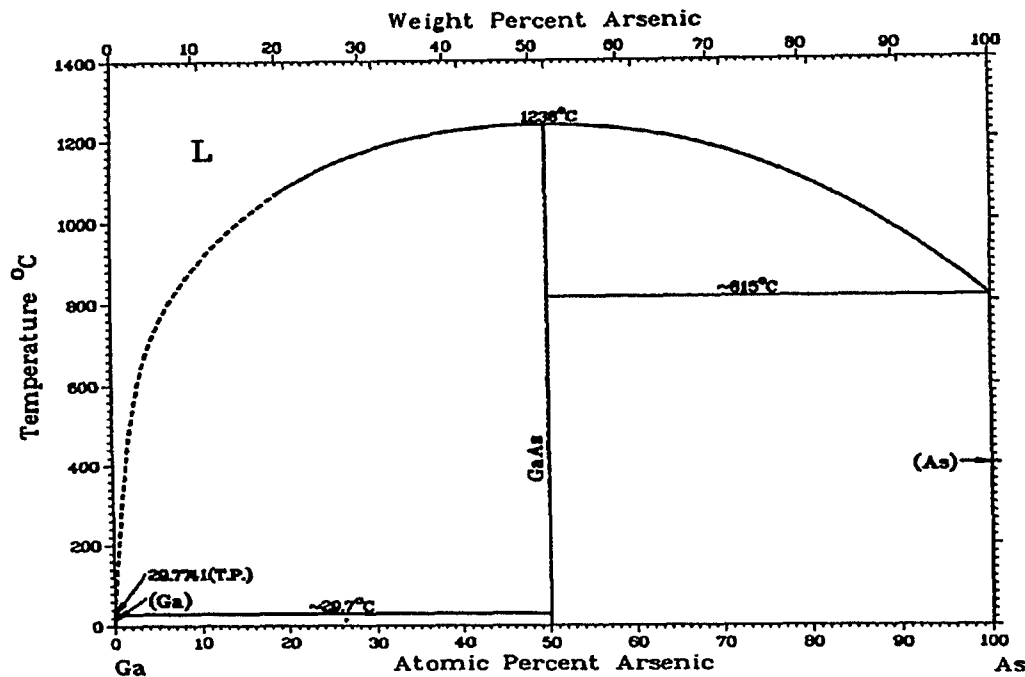


Bild 1-3: das binäre Phasendiagramm Ga-As nach 1.8

ternärer Phasendiagramme (1.7).

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen zur Löslichkeitsgrenze von Si in GaAs und der möglichen Existenz von Silizium-Ausscheidungen in GaAs waren die Arbeiten zu den binären Systemen Ga-As (1.8), Si-As (1.9), Ga-Si (1.10) und zum ternären System Ga-As-Si (1.11).

Auf das in Bild 1-3 dargestellte binäre System As-Ga mit der kongruent schmelzenden Verbindung GaAs soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da die Konstitution dieses Systems schon beschrieben wurde (siehe Kapitel 1.2). Hingewiesen werden sollte jedoch auf den in Bild 1-3 nicht ausgewiesenen Existenzbereich der Phase (GaAs). Neuere Untersuchungen weisen diesen Existenzbereich von (GaAs) jedoch unzweifelhaft nach. In den nachfolgend gezeigten Phasendiagrammen ist die Schmelztemperatur mit $T_M = 1238 \pm 2 \text{ °C}$ ausgewiesen.

Das binäre System Si-Ga (Bild 1-4) ist durch eine eutektische Reaktion bei $T_e = 29.7 \text{ °C}$ bestimmt, was die Identifizierung von Gallium-Ausscheidungen eutektischer Zusammensetzung insofern erleichtert, als im REM und TEM eine flüssige Phase leicht nachgewiesen werden kann.

Die Löslichkeit von Ga in (Si) beträgt maximal 0.1 Atom-% bei einer Temperatur von $T \approx 1200 \text{ °C}$ und nimmt unterhalb dieser Temperatur wieder ab (siehe 1.12). Eine Löslichkeit von Si in festem Gallium konnte nicht nachgewiesen werden.

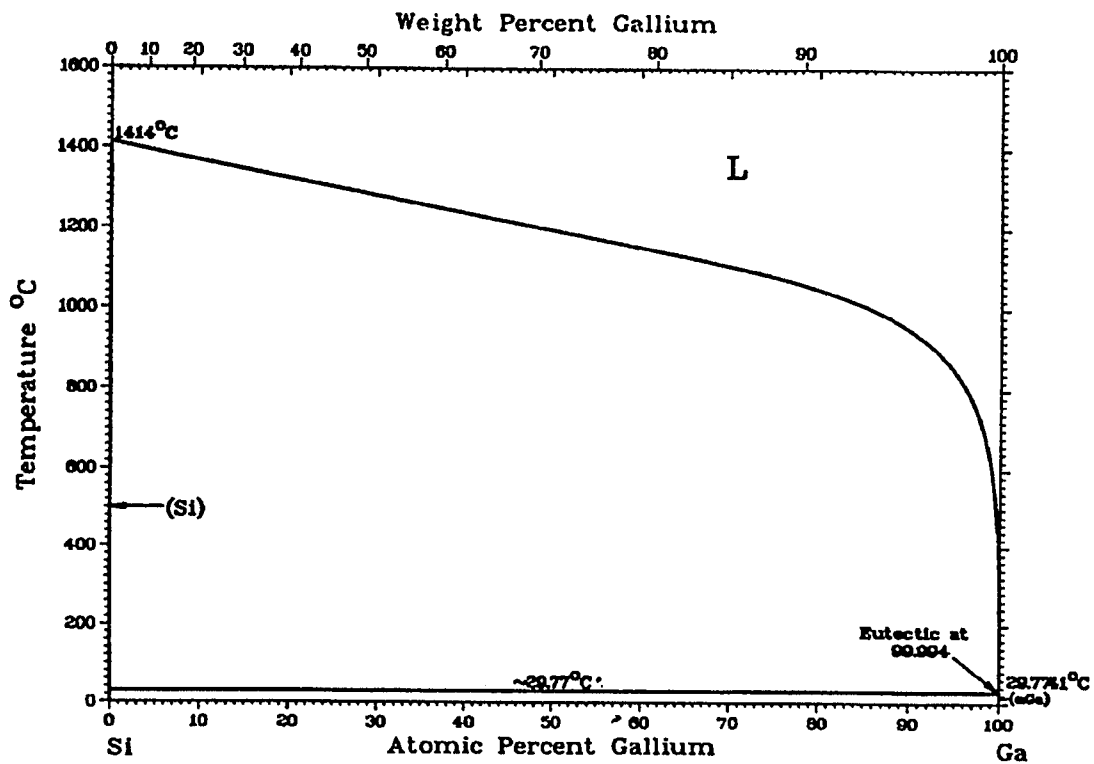


Bild 1-4: das binäre Phasendiagramm Si-Ga nach 1.10

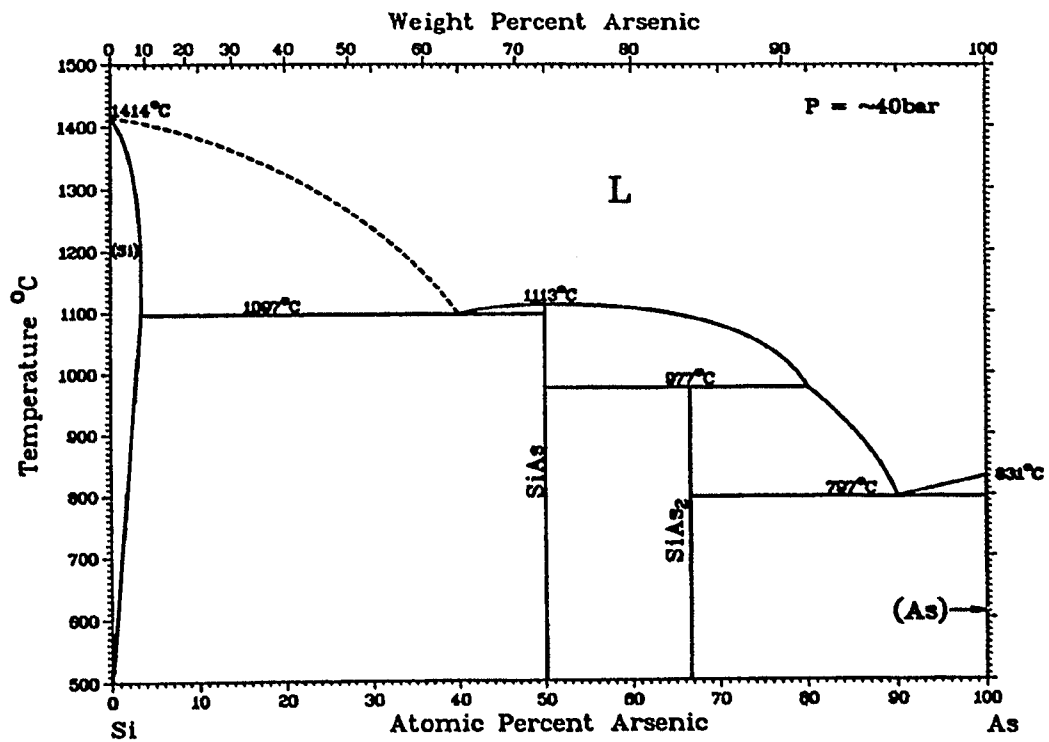


Bild 1-5: das binäre Phasendiagramm Si-As nach 1.9

Untersuchungen des binären Systems As-Si (Bild 1-5) zeigen auch in diesem System eine retrograde Löslichkeit von As in (Si), wobei die maximale Löslichkeit von Arsen mit $c_{\text{As, max}} = 3.5$ Atom-% die von Gallium in (Si) erheblich übersteigt. Eine meßbare Löslichkeit von Si in (As) konnte auch hier nicht festgestellt werden. Besonderer Augenmerk sollte im System As-Si den zwei binären Verbindungen SiAs und SiAs_2 gelten, von denen die eine bei 1083°C kongruent schmilzt, während die andere ein verdecktes Maximum bildet.

Bild 1-6 zeigt das ternäre System Ga-As-Si, wobei die Randbereiche des Phasendiagramms durch die binären Systeme beschrieben werden können. Die dargestellten Isothermen geben im ternären System die Ausformung der Liquidusflächen wieder, anhand derer die Gehalte der auftretenden Phasen bestimmt werden können. Aussagen über die Löslichkeit der ternären Phasen können Bild 1-6 nicht entnommen werden, da die Isothermen der Solidusflächen nicht dargestellt sind.

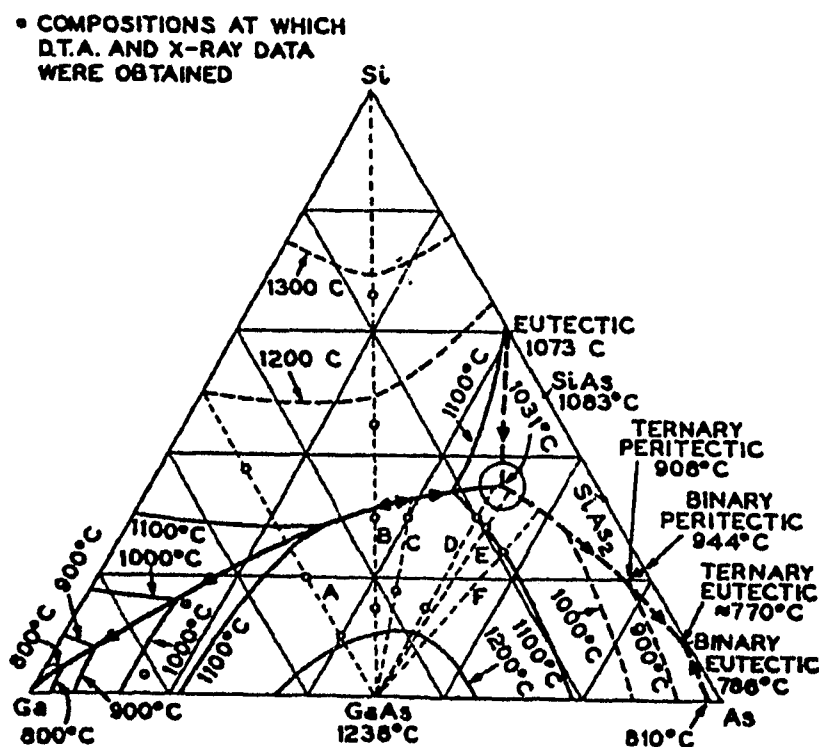


Bild 1-6: das ternäre Phasendiagramm Ga-As-Si nach 1.11

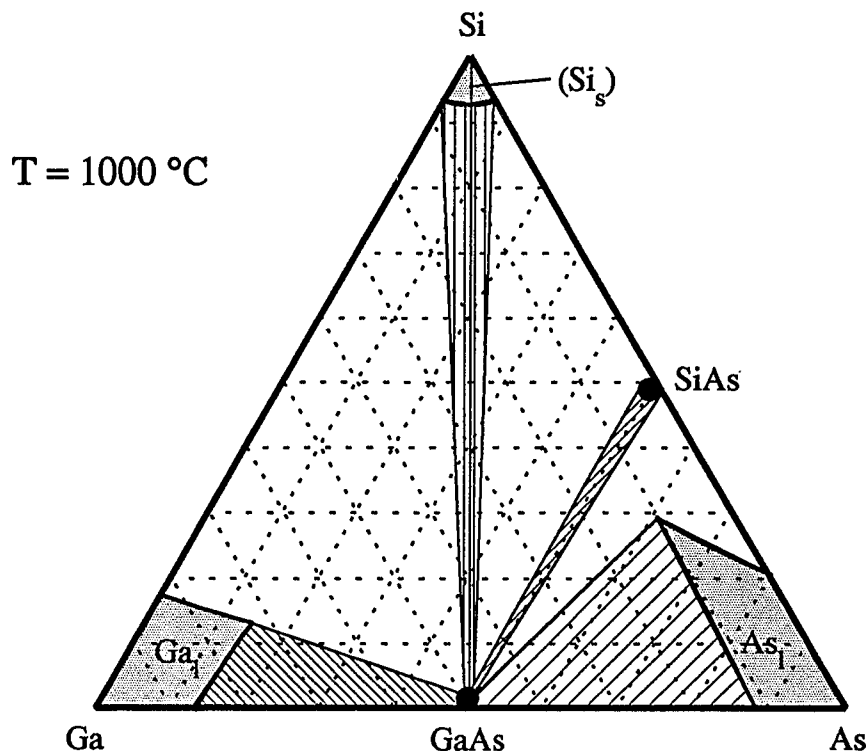


Bild 1-7: das ternäre System Ga-As-Si bei 1000 °C mit einer schematischen Darstellung der Konoden und der hypothetischen Phasengebiete

Bei rund 1000 °C erwartet man Koexistenzbereiche von nichtstöchiometrischem GaAsSi mit GaSiAs(l), Si(s), SiAs(s) und AsGaSi, wie im hypothetischen Phasendiagramm in Bild 1-7 dargestellt ist.

Das quasi-binäre System GaAs-Si ist in Bild 1-8 als einfaches eutektisches System gezeigt.

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, die Löslichkeitsgrenze (gestrichelte Linie in Bild 1-8) von Silizium in GaAs für die verschiedenen Koexistenzbereiche zu bestimmen, um die maximale Sättigungskonzentration von Silizium in GaAs als Dotierstoff festlegen und mit den experimentellen Werten vergleichen zu können. Wegen der unklaren Stöchiometriebereiche der Phase GaAs war dabei auch die Bildung von SiAs und SiAs₂ zu beachten.

Als wichtige Methoden zur Gefügeuntersuchung von Ga-As-Si-Mischkristallen wurden die Transmissionselektronenmikroskopie und die Sekundärionenmassenspektroskopie eingesetzt. Diese Verfahren werden zunächst in den folgenden Kapiteln dargestellt. In Kapitel 4 wird die Probenpräparation diskutiert; die nachfolgende Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der verwendeten Proben.

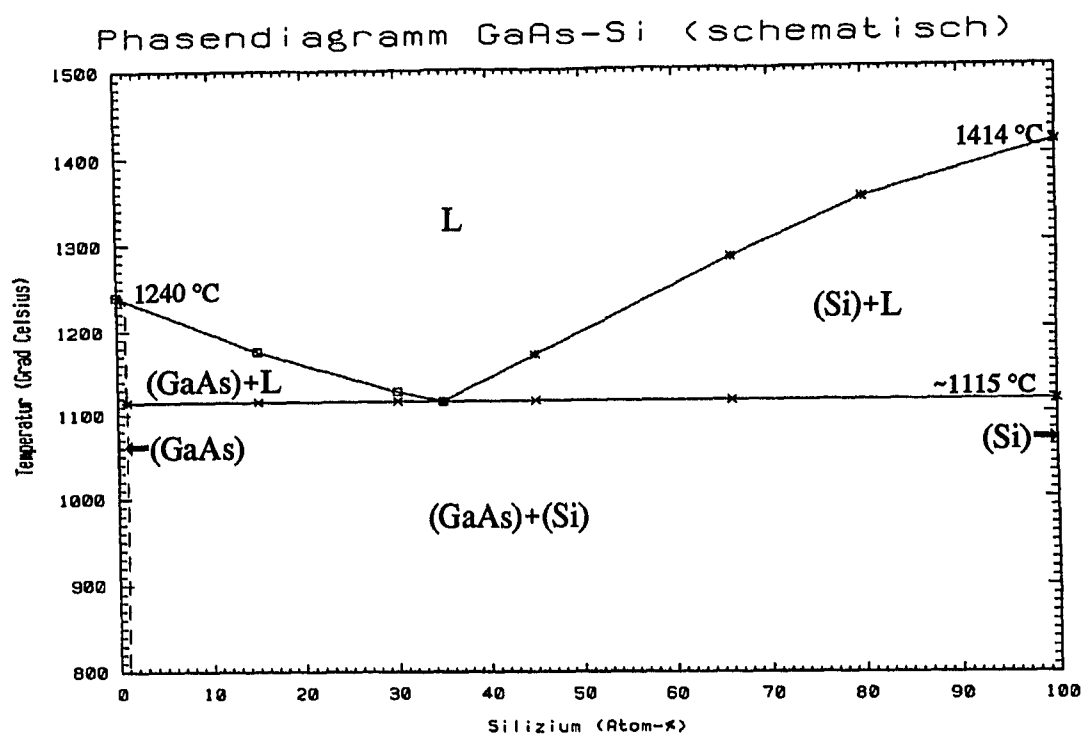


Bild 1-8: das quasi-binäre Phasendiagramm GaAs-Si

Nr.	Zuchtverfahren	Quelle	Anzahl	SIMS	TEM	Bestimmung
1	Bridgman	IFF	6	Bulk	-	Si-Verunreinigung
2	LEC	IFF	2	Bulk	ja	Si-Verunreinigung
3	LEC	Wacker	3	Bulk	ja	Si-Verunreinigung
4	Bridgman	IFF	2	TP	-	Si-Verunreinigung
5	Ga-As-Si-Schmelzen	IFF	3	Bulk	ja	Si-Gehalt; Defektstruktur
6	Gremmelmaier	IFF	1	Bulk	ja	Si-Gehalt; Defektstruktur
7	Bridgman	CSM	1	Bulk	ja	Si-Gehalt; Defektstruktur
8	"deep"-LEC	HP	1	Bulk	ja	Si-Gehalt; Defektstruktur
9	Si-bedampfte Wafer	IFF	3	TP	ja	Si-Diffusion; Defektstruktur
10	Si-implantierte Wafer	HMW	1	TP	ja	Si-Diffusion; Defektstruktur
11	Si-implantierte Wafer	ISI	3	TP	ja	Si-Diffusion; Defektstruktur; laterale Si-Verteilung

IFF = Institut für Festkörperforschung, KFA

Wacker = Fa. Wacker Chemitronic, Burghausen

HP = Hewlett Packard, Forschungslabor USA

ISI = Institut für Schicht- und Ionentechnik, KFA

CSM = Fa. Compound Semiconductor Materials, USA

HMW = Fa. Harris Microwave Semiconductor, USA

Tabelle 1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit mittels SIMS und TEM charakterisierten Proben des Systems Si-Ga-As.

2.1. Sekundärionen-Massenspektroskopie

Das Verfahren der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) hat sich zu einem wichtigen Instrument in der Analytik besonders von Halbleiterwerkstoffen entwickelt. Um eine massenspektrometrische Analyse an einer Festkörperprobe durchführen zu können, müssen die Atome aus dem Festkörper herausgelöst (Atomisierung) und in Ionenform (Ionisierung) gebracht werden. Beides geschieht bei SIMS gleichzeitig durch Beschuß der Probe mit einem Ionenstrahl von 1 bis 15 keV Energie. Die in der Probe ausgelösten, zur Probenoberfläche gerichteten Stoßkaskaden führen zum Sputtern von

- neutralen Targetatomen und Molekülen,
- Sekundärelektronen,
- positiven und negativen Ionen und Molekülionen,
- Photonen.

Dabei wird die zu untersuchende Probe im Laufe der Zeit abgetragen; es entsteht ein Sputterkrater (Bild 2-1).

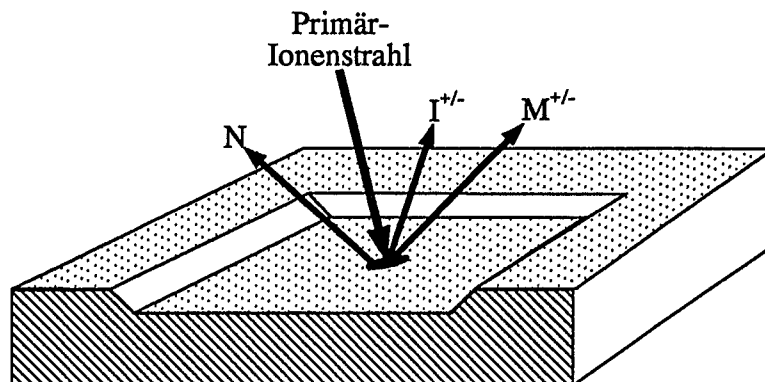


Bild 2-1: Wechselwirkung des Primärionenstrahls mit der Probe

Wie der Name SIMS schon andeutet, werden in dem hier beschriebenen Verfahren die entstehenden Sekundärionen zum Nachweis von Elementen benutzt. Dabei stammt die Analyseninformation nur aus den ein bis zwei jeweils obersten Atomlagen.

Zum Nachweis von Sekundärionen haben sich Massenspektrometer dreier verschiedener Typen durchgesetzt (2.1):

- **Quadrupol-Massenspektrometer:**

Hierbei werden die entstehenden Sekundärionen durch vier parallel zueinander angeordnete Metallstäbe geleitet, an denen eine hochfrequente Wechselspannung

und eine Gleichspannung gleichzeitig angelegt sind. Dabei werden alle Sekundärionen, die nicht ein bestimmtes Masse/Ladungsverhältnis besitzen, ausgefiltert.

• **Magnetische Sektorfeldspektrometer:**

Bei diesem Typ von Massenspektrometer werden die Sekundärionen nacheinander durch ein elektrisches und ein magnetisches Feld abgelenkt. Daraus ergibt sich ebenfalls eine Trennung der Sekundärionen nach dem Verhältnis Masse/Ladung.

• **Flugzeit-Massenspektrometer (Time of Flight-Massenspektrometer):**

In diesem Verfahren werden gepulst Sekundärionen erzeugt, wobei die Zeit gemessen wird, die die Sekundärionen benötigen, um ein elektrisches Feld zu durchlaufen. Diese Flugzeit ist wiederum vom Verhältnis Masse/Ladung abhängig.

Allen Massenspektrometern ist gemeinsam, daß alle Elemente, von Wasserstoff bis Uran, und ihre Isotope bis hin zu kleinsten Mengen (teilweise im ppb-Bereich) nachgewiesen werden können. Neben den Atomionen können auch Molekülionen zur Analyse benutzt werden.

Die vorliegenden SIMS-Messungen wurden an einer Ionenmikrosonde vom Typ IMS 4f der Fa. CAMECA im Zentralen Institut für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Der schematische Aufbau des Geräts ist der Abbildung 2-2 zu entnehmen.

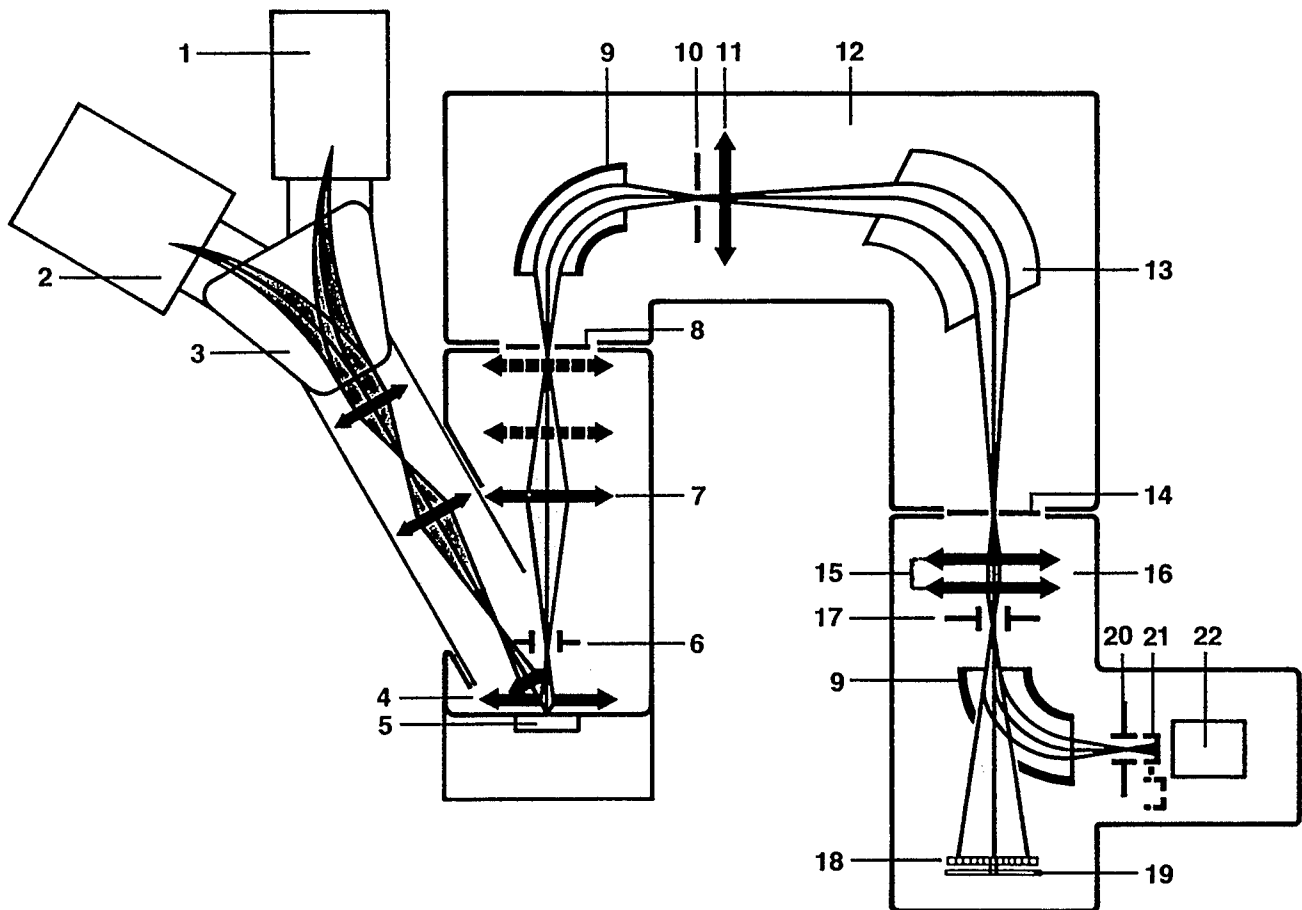
Die wichtigsten Komponenten des SIMS sind:

- primäre Ionenquelle
- Strahlführungssysteme
- Probenmanipulator
- Massenspektrometer für Sekundärionen
- Ionennachweissysteme
- Versorgungs- und Steuersysteme, sowie die notwendige Datenverarbeitung.

Das IMS 4f des ZCH ist ein Sekundärionen-Massenspektrometer, das besonders für den Einsatz im wissenschaftlich-analytischen Bereich geeignet ist (Bild 2-3). Das Gerät kann aufgrund seiner speziellen Ionenoptik als "Ionenmikroskop" eingesetzt werden. Damit können Elementverteilungen innerhalb der Analysenfläche (max. 250 μm Ø) bildlich dargestellt werden (siehe Kapitel 2.3.1)

Ein weiteres herausragendes Merkmal des IMS 4f ist die hohe Massenauflösung des Geräts. Darunter versteht man die Fähigkeit eines Massenspektrometers, zwei Ionen oder Molekülionen mit annähernd gleichen Massen, z.B. $^{28}\text{Si}^+$ und $^{56}\text{Fe}^+$, getrennt voneinander nachweisen zu können. Am IMS 4f ist eine Massenauflösung, definiert als das Verhältnis von $M/\Delta M$, von 300 bis maximal 10000 erreichbar.

The ion optical system



- | | |
|----------------------------|--|
| 1 Cesium ion source | 12 Spectrometer |
| 2 Duoplasmatron ion source | 13 Electromagnet |
| 3 Primary beam mass filter | 14 Exit slit |
| 4 Immersion lens | 15 Projection lenses |
| 5 Specimen | 16 Projection display and detection system |
| 6 Dynamic transfer system | 17 Deflector |
| 7 Transfer optical system | 18 Channel-plate |
| 8 Entrance slit | 19 Fluorescent screen |
| 9 Electrostatic sector | 20 Deflector |
| 10 Energy slit | 21 Remote controlled Faraday cup |
| 11 Spectrometer lens | 22 Electron multiplier |

Bild 2-2: schematischer Aufbau der Ionenmikrosonde Cameca IMS 4f (2.2)

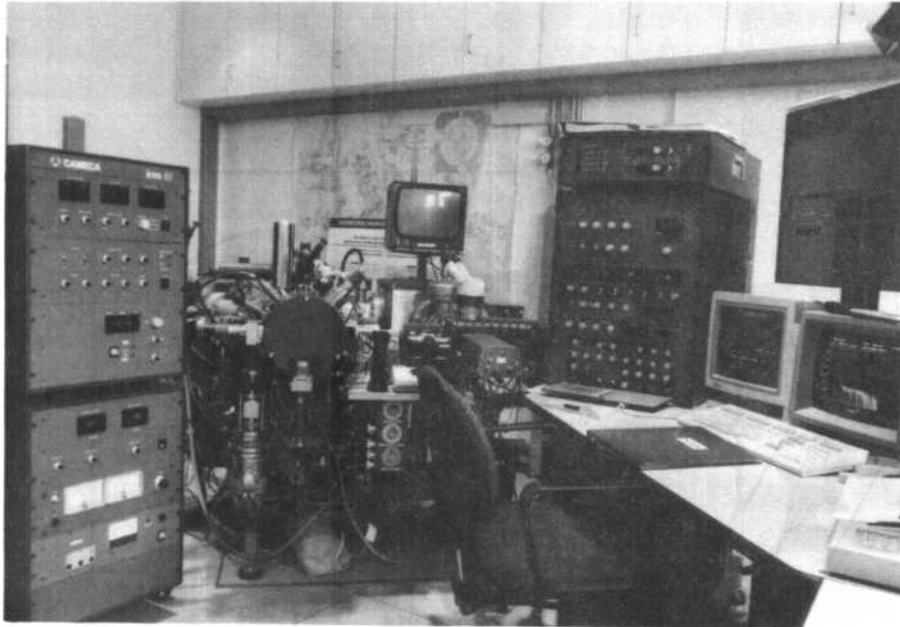


Bild 2-3: Die Cameca IMS 4f des ZCH des Forschungszentrums Jülich

2.2 Auswahl des Primärionenstrahls

Für die Erzeugung der Sekundärionen werden bei SIMS hauptsächlich O_2^+ - bzw. O^- -Ionen verwendet. Für spezielle Anwendungen werden noch Ar^+ - und Ga^+ -Ionen eingesetzt. Welche Primärionenart letztlich verwendet wird, hängt von der analytischen Fragestellung, der lateralen Auflösung, der Tiefenauflösung, der gewünschten Nachweisgrenze und einer möglichen Vermeidung von Interferenzen ab. Das wichtigste Auswahlkriterium ist sicherlich die Sekundärionen-Ausbeute (*secondary ion yield*) $Y_i^\pm$ des Elementes i, der wie folgt definiert ist

$$Y_i^\pm = \gamma_i^\pm Y_i^0$$

mit: $Y_i^\pm = \text{secondary ion yield}$

$\gamma_i^\pm = \text{Ionisierungsrate}$

$Y_i^0 = \text{partieller Sputter Yield (Atome/Primärion)}$

mit:

$$\gamma_i^\pm = n_i^\pm / (n_i^\pm + n_i^0)$$

mit: $n_i^\pm = \text{Anzahl der gesputterten Ionen}$

$n_i^0 = \text{Anzahl der gesputterten Atome}$

In Bild 2-4a sind die Sekundärionen-Ausbeuten für positive Sekundärionen mit O^- -Beschuß, in Bild 2-4b für negative Sekundärionen mit Cs^+ -Beschuß über die Ordnungszahl der Elemente dargestellt. Die Sekundärionen-Ausbeuten der verschiedenen Elemente zeigen Unterschiede über mehrere Dekaden. Für den analytischen Anwender von SIMS ist es auffällig, daß die Elemente, die hohe Ionenausbeuten mit Sauerstoffbeschuß haben, kleine Sekundärionen-Ausbeuten bei Cs -Beschuß zeigen und umgekehrt.

Das Hauptkriterium für die Wahl der Primärionenart ist sicherlich, mit welchen Primärionen ein maximaler *secondary ion yield* zum Nachweis auch geringster Spuren eines Elements erzielt werden kann.

Ist zur Analyse einer Probe ein besonders großer *secondary ion yield* nötig, finden solche Primärionen Verwendung, die ein reaktives Sputtern der Probe ermöglichen. Besonders die Primärionenarten Cs^+ , O_2^+ und O^- finden beim reaktiven (chemischen) Sputtern Verwendung.

Der Beschuß einer Probe mit Sauerstoff-Primärionen bewirkt eine Oxidation der Probenoberfläche. Diese Reaktion des Sauerstoffs mit der Probe bewirkt eine Veränderung des Ionisierungspotentials, mit der Folge, daß vor allem positive Ionen erzeugt werden.

Die Verwendung eines Cäsium-Primärionenstrahls ist gerade bei den Elementen sinnvoll, bei denen eine Steigerung des *secondary ion yield* durch den Beschuß mit Sauerstoffionen nur gering war. Die implantierten Cäsiumionen reagieren ebenfalls mit der Probenoberfläche, wodurch eine Absenkung der Austrittsarbeit negativer Ionen erfolgt.

Ob von einem Element bevorzugt positive Sekundärionen mit einem Sauerstoff-Primärionenstrahl oder negative Sekundärionen mit einem Cäsium-Primärionenstrahl erzeugt werden können, kann der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden (Bild 2-4, 2.2, 2.6). Als einfache Regel gilt dabei, daß die Elemente der linken Hälfte des Periodensystems besser mit einem Sauerstoff-Primärionenstrahl, die der rechten Hälfte mit einem Cäsium-Primärionenstrahl nachgewiesen werden können.

Der Einsatz von Edelgasen als Primärionen hat den Vorteil, daß die Probenoberfläche durch die Implantation der Primärionen chemisch nicht verändert wird, da die Edelgasionen nicht mit der Probe reagieren. Daher eignen sich inerte Gase als Primärionen besonders für die Untersuchung von Oxidschichten, da hier Veränderungen des Restgaspartialdrucks im SIMS keine Auswirkungen auf den *secondary ion yield* des nachzuweisenden Elements haben.

Welche Primärionenart letztendlich verwendet wird, ist jedoch nicht nur vom maximal erreichbaren *secondary ion yield* abhängig. Der Beschuß mit neutralen Teilchen (Edelgasen) ist für die Untersuchung von Oxidschichten interessant, da hier die Abtragung der Oberfläche langsam vor sich geht. Der Einsatz der reaktiven Primärionenarten ist dann sinnvoll, wenn große Tiefen oder hohe Nachweisgrenzen erzielt werden sollen.

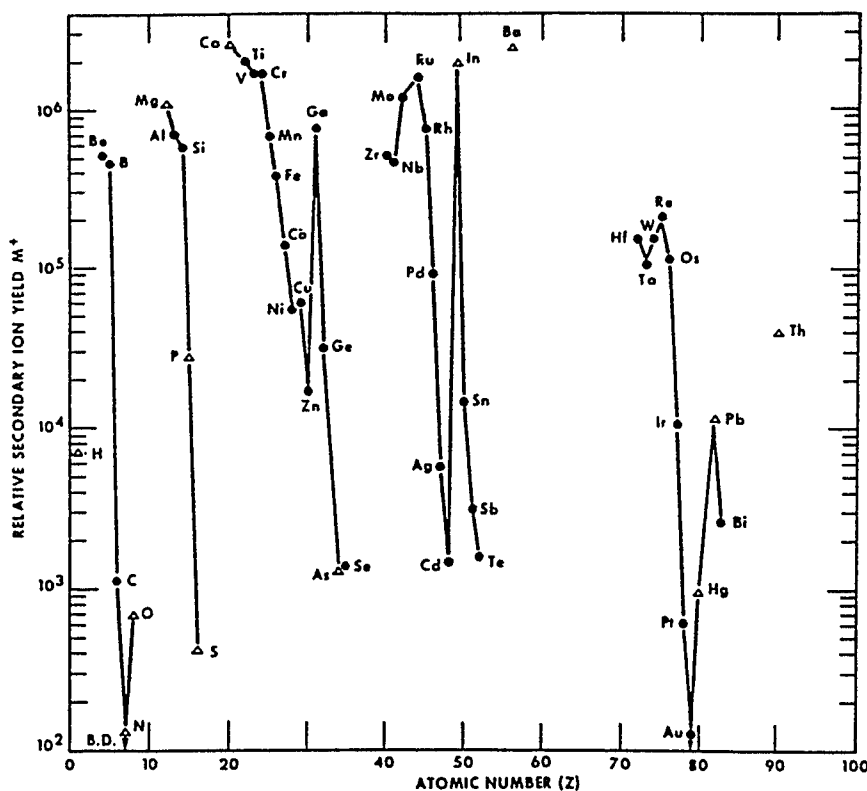


Bild 2-4a:
Ausbeute an positiven Sekundärionen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente bei O⁻-Ionenbeschuss

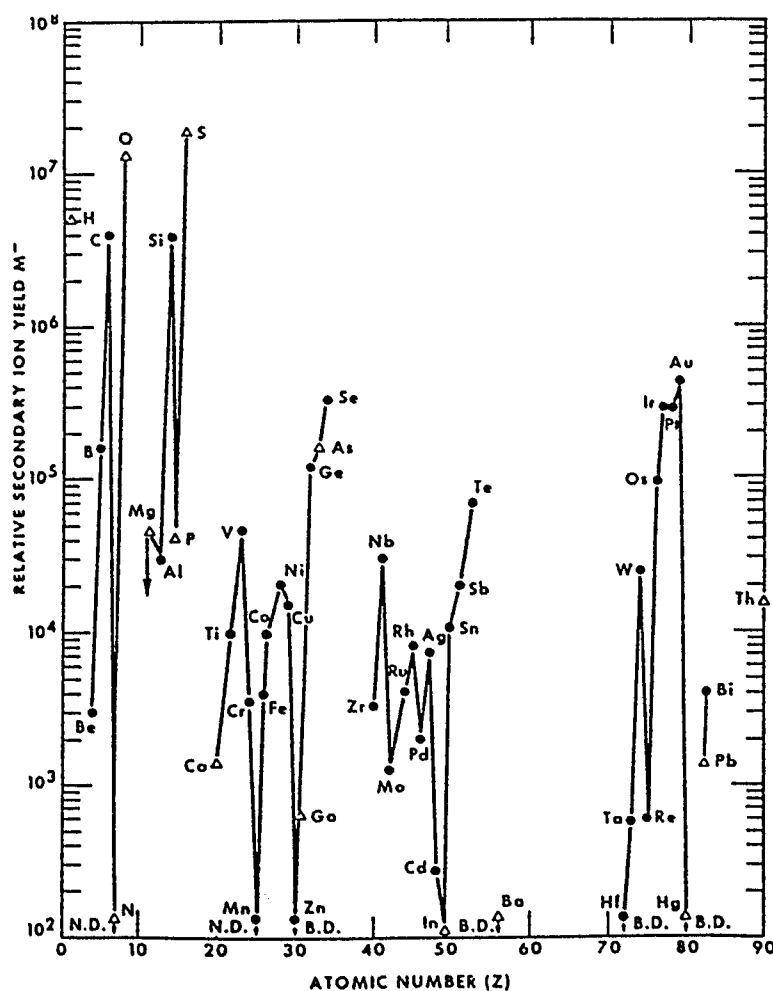


Bild 2-4b:
Ausbeute an negativen Sekundärionen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente bei Cs⁺-Ionenbeschuss

2.3 Durchführung von SIMS-Messungen

Grundsätzlich stehen bei der Durchführung einer SIMS-Messung zwei verschiedene Meßverfahren zur Klärung einer analytischen Fragestellung zur Verfügung. Der Microscope-Modus ermöglicht die Messung der lateralen Elementverteilung auf einer Probenoberfläche. Durch eine Tiefenprofilmessung kann der Konzentrationsverlauf eines oder mehrerer Elemente in die Tiefe der Probe hinein dargestellt werden.

2.3.1 Der Microscope-Modus der CAMECA IMS 4f

Der Microscope-Modus ermöglicht die Abbildung einer Probenoberfläche mit den Möglichkeiten der Sekundärionen-Massenspektroskopie und stellt eine Besonderheit der *Cameca IMS*-Serie dar.

Die Probe wird dabei mit einem gerasterten Primärionenstrahl so beleuchtet, daß jeder Punkt der Probenoberfläche als Emissionsort von Sekundärionen fungiert. Der Primärionenstrahl kann dabei einen Durchmesser von 3-200 μm haben, wobei die Abbildung einer Probenoberfläche von 400 μm^2 möglich ist. Da der Primärionenstrahl gerastert wird, ist die Größe des abgebildeten Bereichs vom Durchmesser des Primärionenstrahl unabhängig. Im magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometer werden die verschiedenen Sekundärionen getrennt und ein vergrößertes, massen aufgelöstes Bild kann dann als Elementverteilungsbild auf einem Monitor dargestellt und abfotografiert werden. Eine schematische Darstellung des Strahlengangs ist in Bild 2-5 wiedergegeben.

Die Möglichkeit, mit dem Microscope-Modus des IMS 4f eine Elementverteilungsanalyse durchzuführen, ist besonders dann von Nutzen, wenn Elemente in einer Probe lateral ungleichmäßig verteilt sind und eine Darstellung dieser Verteilung für verschiedene Elemente erfolgen soll. Ein Beispiel für eine Elementverteilungsanalyse ist in Bild 2-6 dargestellt.

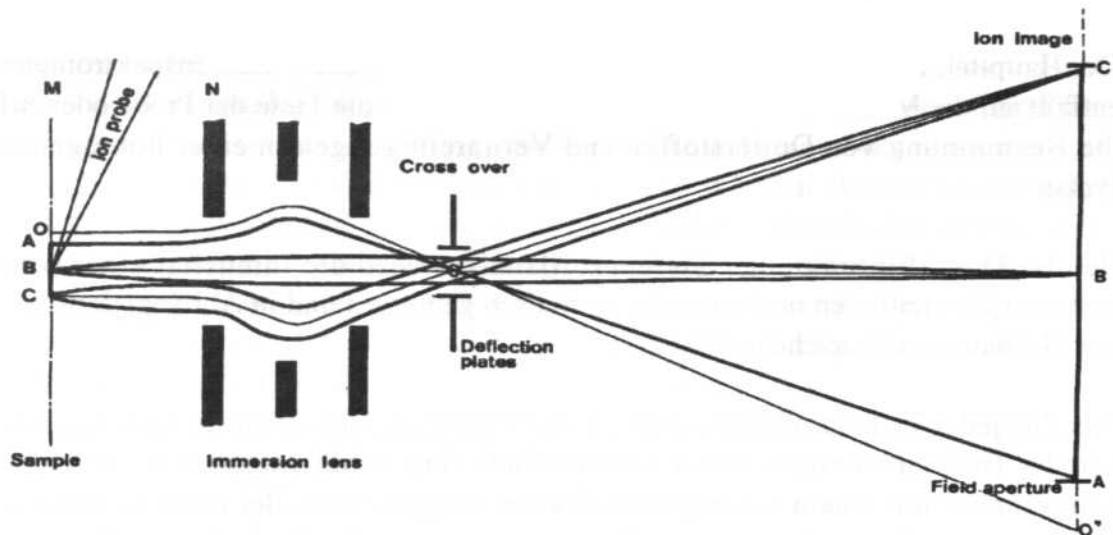


Bild 2-5: Der Strahlengang im Microscope-Modus des IMS 4f (schematisch)

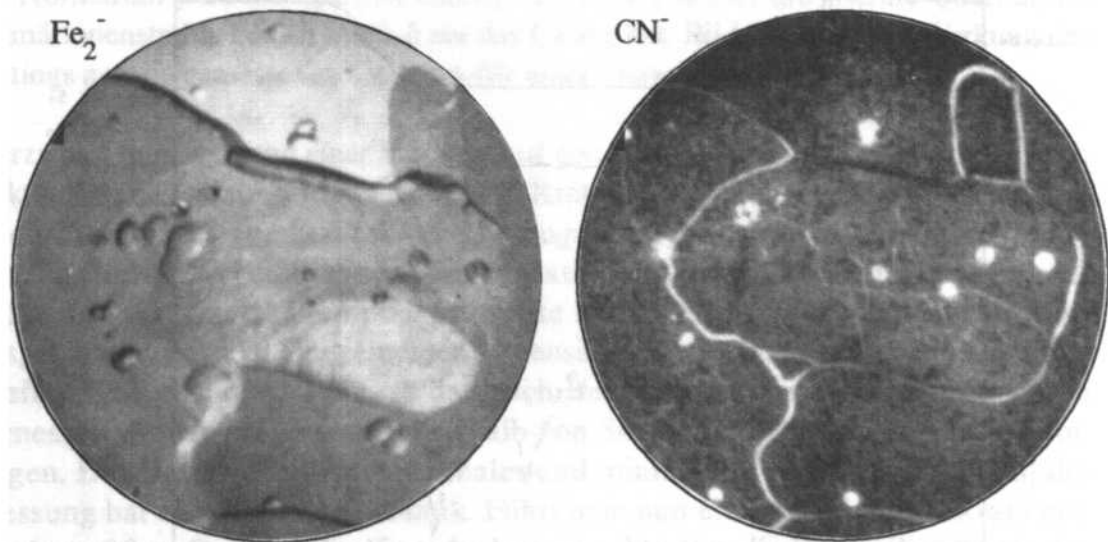


Bild 2-6: Microscope-Modus mit Cäsium-Primärionen. Darstellung der Elementverteilung an den Korngrenzen einer Edelstahl-Probe mit 50 ppm Kohlenstoff und 40 ppm Stickstoff (2.8)

2.3.2 Tiefenprofilmessungen

Der Hauptteil aller Untersuchungen an einem Sekundärionen-Massenspektrometer entfällt auf die Messung von Konzentrationsverläufen in die Tiefe der Probe oder auf die Bestimmung von Dotierstoffen und Verunreinigungen in einer homogenen Probe.

Bei der Durchführung einer Tiefenprofilanalyse wird die Intensität einer oder mehrerer Massenlinien nacheinander periodisch gemessen und in Abhängigkeit von der Meßdauer aufgezeichnet (Bild 2-7).

Das Ziel jeder Tiefenprofilanalyse ist es, den Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Tiefe aufzutragen. Daher wird am Ende einer SIMS-Messung der erzeugte Sputterkrater mit einem Tiefenprofilschreiber ausgemessen. Bei einer konstanten Sputterraten und einer homogenen Zusammensetzung der Probe läßt sich so die Meßzeitskala in eine Tiefenskala umrechnen.

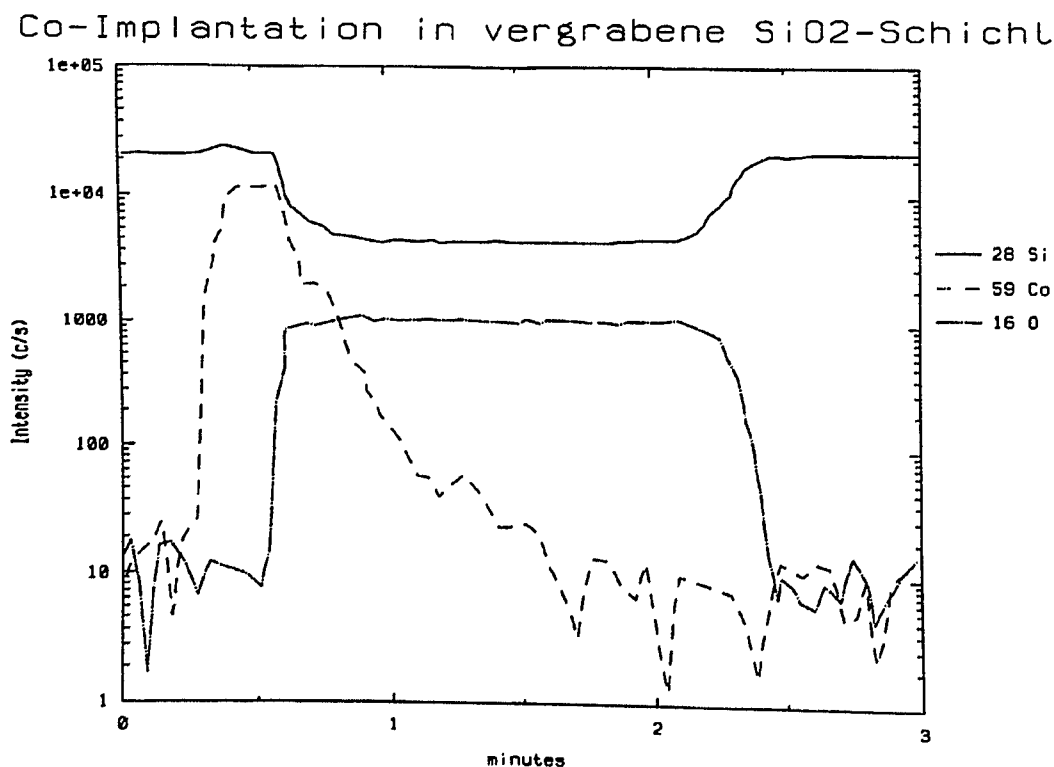


Bild 2-7: Meßplot einer Tiefenprofilmessung. Untersucht werden sollte der Co-Konzentrationsverlauf in einer vergrabenen SiO₂-Schicht nach dem Tempern. Das Kobalt wurde in das Substrat implantiert.

2.3.2.1 Gating

Das weitreichendste Anwendungsgebiet der SIMS ist die Messung von Tiefenprofilen. Voraussetzung dafür ist, daß die Messung mit einer konstanten Sputterraten durchgeführt wird. Weiterhin muß gewährleistet sein, daß keine Sekundärionen vom Kraterrand, von der Probenoberfläche oder von den Wänden des Geräts detektiert werden. Aus diesem Grund muß die gesputterte Fläche größer als der Bereich sein, der analysiert wird. Um dies zu erreichen, kann aus dem während der Messung entstehenden Krater ein Bereich ausgewählt werden, der zur Analyse zugelassen wird. Die Ausblendung des restlichen Kraters nennt man Gating. Dabei werden bei SIMS zwei verschiedene Arten des Gatings unterschieden:

- elektronisches Gating:

Es wird nur dann die Intensität der Sekundärionen gemessen, wenn sich bei der Strahlführung der Primärionenstrahl in einem definierten Bereich befindet.

- optisches Gating:

Durch Einführen einer Blende in den Strahlengang der Sekundärionen werden alle Sekundärionen in einem definierten Abstand zur optischen Achse des Geräts ausgeblendet.

Im Normalfall wird das optische Gating verwendet, da hier die laterale Qualität des Primärionenstrahls keinen Einfluß auf das Gating hat. Bild 2-8 zeigt die Wirkung des Gatings auf die gemessenen Tiefenprofile einer Probe.

Verzichtet man während einer Messung auf den Einsatz eines Gates, so werden auch Sekundärionen gemessen, die nicht vom Kraterboden stammen. Dies bedeutet bei allen Tiefenprofilen, die nicht von homogenen Proben (Bulks) stammen, eine Verfälschung der gemessenen Konzentrationen. Wird jedoch ein Gate bei der Messung benutzt, können unerwünschte Bereiche, wie z.B. der Kraterrand, ausgeblendet werden. Die gemessene Intensität bezieht sich dann auf die aktuelle Tiefe während der Messung, so daß auch Bereiche mit geringer Konzentration gemessen werden können, die unterhalb von Schichten mit hoher Konzentration liegen. Der Unterschied von maximaler und minimaler Intensität nimmt zu, die Messung hat eine größere Dynamik. Führt man nun ein noch kleineres Gate ein, werden größere Bereiche des Kraterbodens ausgeblendet, die Dynamik sinkt, da das Intensitätsmaximum zu niedrigeren Werten verschoben wird.

Das Gating ist folglich dann von großer Bedeutung, wenn es gilt, benachbarte Tiefenstrukturen ohne gegenseitige Beeinflussung messen zu können.

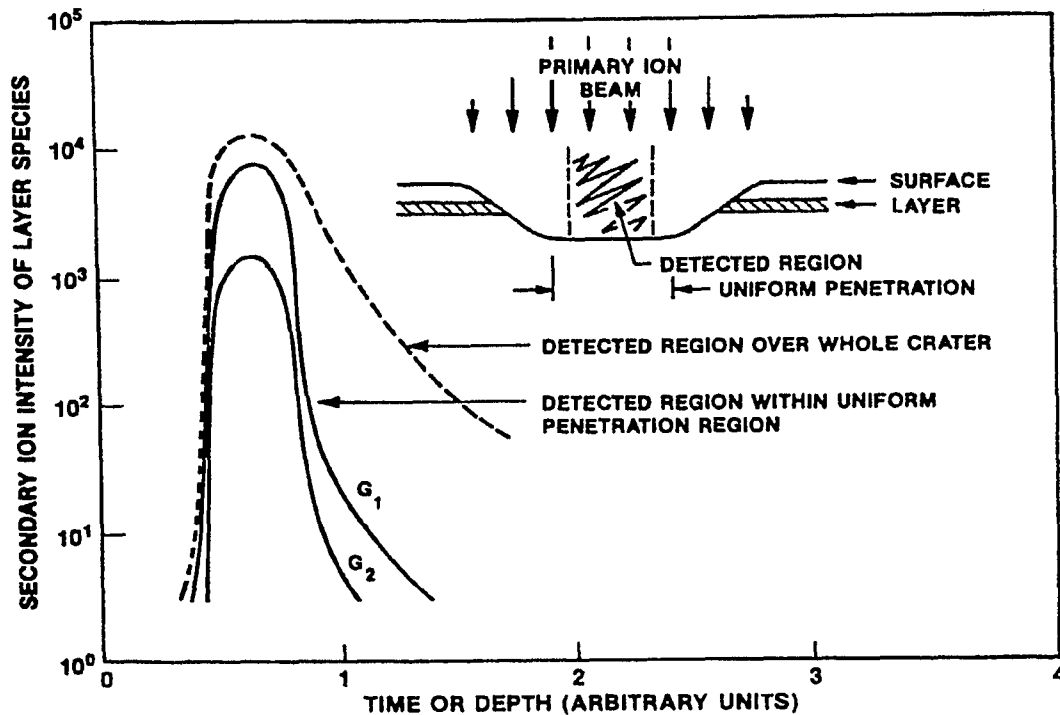


Bild 2-8: Auswirkungen des Gatings auf das Tiefenprofil mit $G_1 > G_2$

2.3.2.2 Quantifizierung von SIMS-Messungen

Für die Quantifizierung von SIMS-Messungen ist es notwendig, eine Umrechnung von gemessenen Intensitäten in Konzentrationen vornehmen zu können. Da die Meßbedingungen jedoch starken Schwankungen unterliegen, werden vergleichende Messungen an den zu untersuchenden Proben und an einem Standard in unmittelbarer Folge vorgenommen.

Bei den für SIMS-Messungen üblichen Standards handelt es sich um Ionen-Implantationen, von denen die Implantationsdosis und die Implantationsenergie und damit der Konzentrationsverlauf bekannt ist. Voraussetzung für eine exakte Quantifizierung ist, daß es sich bei dem Standard um die gleiche Matrix wie bei der zu untersuchenden Probe und das gleiche nachzuweisende Element handelt. Ist die Messung der zu untersuchenden Probe und des Standards erfolgt, kann die Umrechnung der Intensitäts- und der Zeitachse auf dem Meßplot erfolgen.

Um die Intensitätsskala in eine Konzentrationsskala umrechnen zu können, ist die Integration der Fläche unterhalb der Meßkurve des Standards notwendig. Das Integral steht in direktem Verhältnis zu der implantierten Dosis des Standards (Bild 2-9).

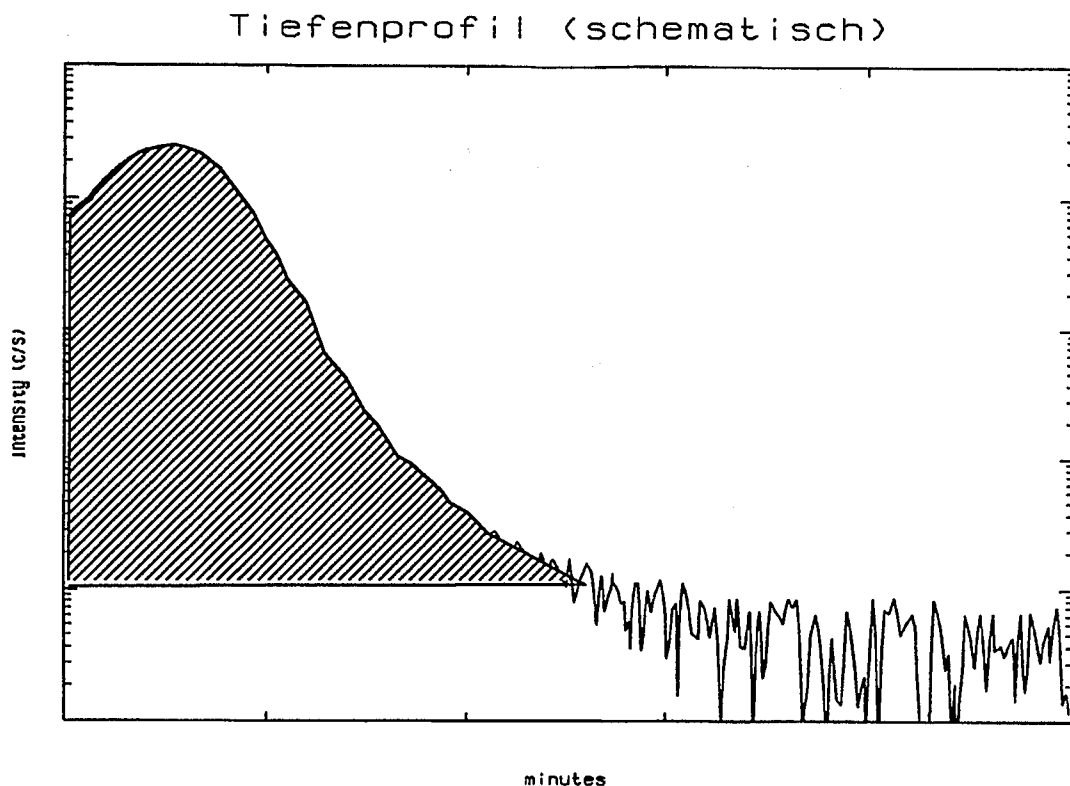


Bild 2-9: Schematische Darstellung einer Tiefenprofilmessung

Es ist

$$\phi = \frac{1}{A_{\emptyset} \tau} \int I(t) dt$$

ϕ = implantierte Dosis

$A_{\emptyset}$ = Fläche des Gates

τ = *useful yield*

$I(t)$ = zeitabhängige gemessene Intensität

Die Berechnung des Integrals erfolgt numerisch durch die im SIMS integrierte Datenverarbeitung. Ist die Berechnung erfolgt, kann zu jeder Intensität des Tiefenprofils die entsprechende Konzentration angegeben werden.

Die Zeitachse wird in eine Tiefenskala umgerechnet, indem man den während der Messung entstehenden Sputterkrater mit einem Tiefenprofilschreiber ausmißt. Eine konstante Sputterrata vorausgesetzt, kann eine lineare Beziehung zwischen Tiefe und Meßzeit hergestellt werden.

Um nun die Konzentration eines Elements in einer Probe bestimmen zu können, ist die erneute Messung des Standards notwendig. Bei dieser Messung wird jedoch nicht nur das Signal des implantierten Elements sondern auch ein Referenzsignal der Matrix des Standards gemessen. Da aus der vorhergehenden Messung des Standards die Konzentration im Implantationsmaximum bekannt ist, kann ein Eichfaktor K bestimmt werden:

$$K = \frac{I_{\text{Matrix}} \cdot C_{\text{max}}}{I_{\text{Dotierung, max}}}$$

Zur Bestimmung der Konzentration des Dotierstoffs in der Probe ist nur noch die Messung des Referenzmatrixsignals und des Signals des Dotierstoffs nötig. Unter Verwendung des Eichfaktors K ergibt sich die Konzentration des Dotierstoffs in der Probe zu

$$C = \frac{I_{\text{Dotierung}} \cdot K}{I_{\text{Matrix}}}$$

Dabei muß beachtet werden, daß Standards in der Regel nur ein Isotop eines Elements enthalten und auch nur dieses Isotop während einer Messung an einer Probe nachgewiesen wird. Silizium besteht beispielsweise zu 92% aus dem Isotop Si^{28} und zu 8% aus dem Isotop Si^{29} . Dotierte Halbleiter enthalten hingegen alle Isotope eines Elements in ihrem natürlichen Verhältnis.

Unter optimalen Bedingungen ist mit der Methode der Konzentrationsbestimmung durch Standards eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ erreichbar (2.6).

2.3.2.3 Bestimmung der theoretischen Nachweisgrenze

Um die theoretische Nachweisgrenze eines Dotierstoffs in einer Matrix, hier Si in GaAs, angeben zu können, ist es nötig, sich nochmals die Grundlagen der Sekundärionen-Massenspektroskopie vor Augen zu führen.

Bei SIMS werden Ionen, Molekülonen und Neutralteilchen durch einen Primärionenstrahl aus der Probe herausgeschossen. Nachgewiesen werden können jedoch nur die Ionen der Polarität, auf die das Gerät durch seinen Betriebsmodus eingestellt ist.

Das Verhältnis

$$\tau = \frac{\text{nachgewiesene Ionen}}{\text{gesputterte Atome}}$$

wird als *useful yield* bezeichnet und kann durch Messung eines Standards direkt bestimmt werden. Es ist

$$\tau = \frac{I_{(c)}}{C \cdot A_{\varnothing} \cdot S}$$

mit: $I_{(c)}$ = Intensität bei der Konzentration C

C = Konzentration (Atome/cm³)

$A_{\varnothing}$ = Fläche des Gates

S = Sputterrate (cm/s)

Bezogen auf eine an der Cameca IMS 4f durchgeführte Messung ergibt sich τ für die Messung von Si in GaAs zu $\tau_{\text{Si}} = 3 \cdot 10^{-5}$ unter der Voraussetzung, daß mit einem Cäsium-Primärionenstrahl, negativen Sekundärionen und einem Gate von 60 μm $\varnothing$ gemessen wurde. Dieser Wert ist allerdings von sehr vielen schwer meßbaren Parametern, wie z.B. dem Sauerstoffpartialdruck über der Probe, abhängig, so daß er nur als Anhaltswert dienen kann.

Ist der *useful yield* jedoch für eine bestimmte Konfiguration bekannt, läßt sich sofort die theoretische Nachweisgrenze für einen Dotierstoff angeben. Liegt die vom Detektor gemessene Intensität bei 1 count/s, ist die technische Nachweisgrenze erreicht. Dies bedeutet für einen *useful yield* von $\tau_{\text{Si}} = 3 \cdot 10^{-5}$

$$C_{\text{Si, min}} = \frac{I_{(\text{min})}}{\tau_{\text{Si}} \cdot A_{\varnothing} \cdot S}$$

$$= \frac{1 \text{ s}^{-1}}{3 \cdot 10^{-5} \cdot \pi/4 \cdot 60^2 \mu\text{m}^2 \cdot 2.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m s}^{-1}} \cong 1 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^3$$

Dieser Wert entspricht einer theoretischen Nachweisgrenze von 2.3 ppb at.

2.4 SIMS-Messungen von Silizium in GaAs

Da im Rahmen dieser Arbeit SIMS-Messungen an verschiedenen Arten von Proben und in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen erfolgen sollten, war es notwendig, durch Voruntersuchungen die günstigsten Meßparameter zu ermitteln und eine Abschätzung des Meßfehlers vorzunehmen.

In vorbereitenden Meßreihen wurden die Parameter so optimiert, daß Messungen der Si-Konzentration von $c_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{20} \text{ Atome/cm}^3$ möglich waren und dabei Tiefenprofile bis zu $5 \mu\text{m}$ aufgenommen werden konnten. Als Meßparameter wurden bis auf wenige Ausnahmen folgende Einstellungen verwendet:

Primärionenstrahl: 130 - 170 nA Cs^+
 Rasterweite des Primärstrahls: $200 \times 200 \mu\text{m}^2$
 optisches Gate: $60 \mu\text{m } \varnothing$

Untersuchungen unter Verwendung des Microscope-Modus konnten mit den gleichen Einstellungen des SIMS erfolgen; die Verwendung eines Gates von $150 \mu\text{m } \varnothing$ erfolgte in diesem Modus. Mit diesen Parametern waren Abbildungen der Probenoberfläche in eine Tiefe von bis zu $16 \mu\text{m}$ durchführbar.

Da die Probe während einer SIMS-Messung Ladungen in Form von Ionen aufnimmt und Sekundärionen sowie Sekundärelektronen die Probenoberfläche verlassen, ist die Ladungsbilanz in der Regel ungleich Null. Lädt sich die Probe während einer Messung auf, kann dies zur Verfälschung der Meßergebnisse führen. Das kann nur dann vermieden werden, wenn die Probe elektrisch leitend ist oder durch die Auftragung einer leitenden Deckschicht von Gold oder Graphit ein Ladungsaustausch ermöglicht wird. Ist keine dieser Möglichkeiten gegeben, muß die Probe mit einem Elektronenstrahl so beschossen werden, daß eine Ladungskompensation erfolgt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigten durch die Dotierung mit Silizium

eine so große Leitfähigkeit, daß keine elektrische Aufladung der Proben beobachtet und darum auf eine Elektronenkompensation verzichtet werden konnte.

2.4.1 Vergleich der nachweisbaren Sekundärionenarten

Beim Sputtern einer Probe werden nicht nur Ionen, sondern auch Molekülionen emittiert. Daher kann der Nachweis eines Dotierstoffs durch die Messung verschiedener Arten von geladenen Teilchen erfolgen.

Bei einer Voruntersuchung wurden dabei folgende Ionen und Molekülionen vergleichend gemessen: Si^- , AsSi^- und CsSi^- .

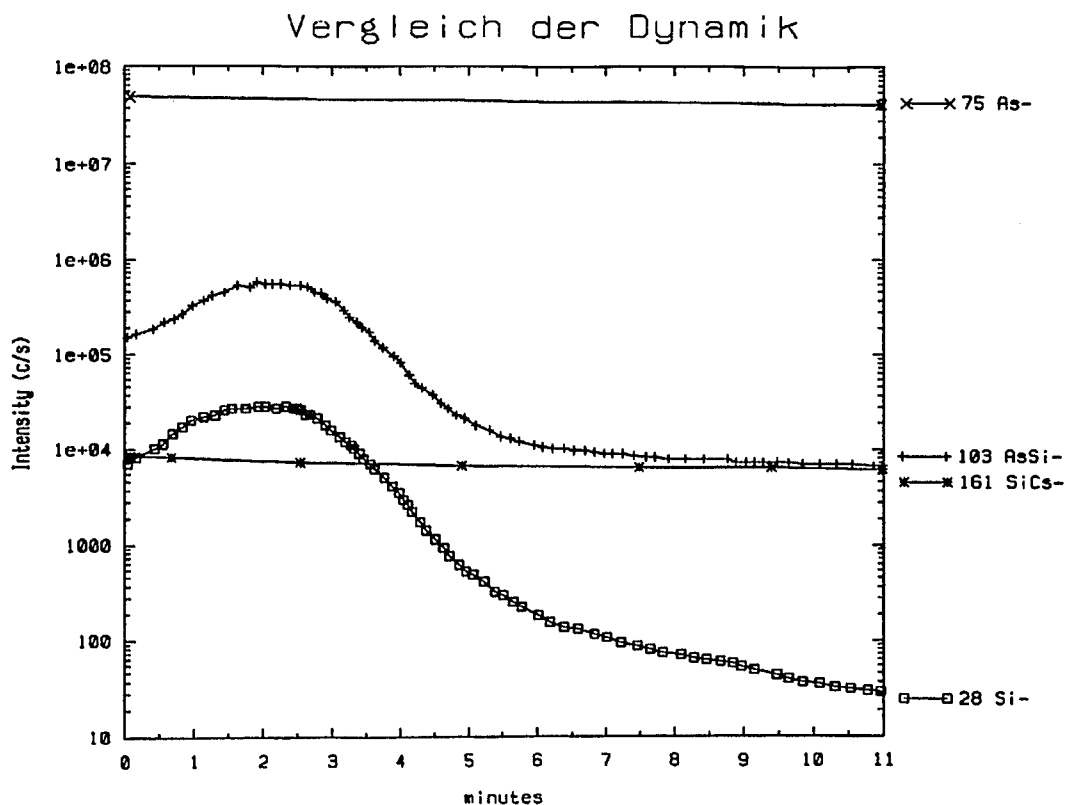


Bild 2-10: Vergleich der Dynamik verschiedener geladener Teilchen bei der Messung eines Silizium-Standards

Wie aus Bild 2-10 ersichtlich ist, zeigt das Ion Si^- die beste Dynamik, während die Messung des Molekülions CsSi^- keinerlei Dynamik aufweist. Eine weitere Möglichkeit zum Nachweis von Silizium in GaAs ist die Messung des Molekülions AsSi^- .

Da die Bestimmung der Konzentration eines Elements in einer Probe nur dann

zulässig ist, wenn der Standard und die Probe gleiche Matrix-Eigenschaften aufweisen (2.4, 2.5), ist eine Eichung mittels eines Standards durch Extrapolation nur in einem nach oben begrenzten Konzentrationsbereich zulässig. Dieser *Matrix-Effekt* (2.6) beeinflusst die Messung, wenn die Summe der Dotierstoffe mehr als 1 % der Matrix ausmacht.

In einer Veröffentlichung von (2.7) wird die Verwendung von AsSi^- für den Konzentrationsbereich vorgeschlagen, in dem eine Wirkung des Matrix-Effekts auf die Messung erfolgt. Da das Molekülion AsSi^- jedoch eine kleinere Dynamik als das Ion Si^- aufweist und Messungen von mehr als 1 Atom-% Silizium in GaAs mittels SIMS nicht durchgeführt werden sollten, wurden alle Messungen von Silizium in GaAs durch den Nachweis von Si^- vorgenommen.

2.4.2 Messung der Konzentration von Si in GaAs

Die Bestimmung der Silizium-Konzentration in GaAs erfolgte durch Messungen eines Silizium-Standards (2.3) und anschließend der zu untersuchenden GaAs-Probe.

Bild 2-11 zeigt die Messung der Intensität des Signals Si^- über die Meßzeit für einen Standard von Silizium in GaAs.

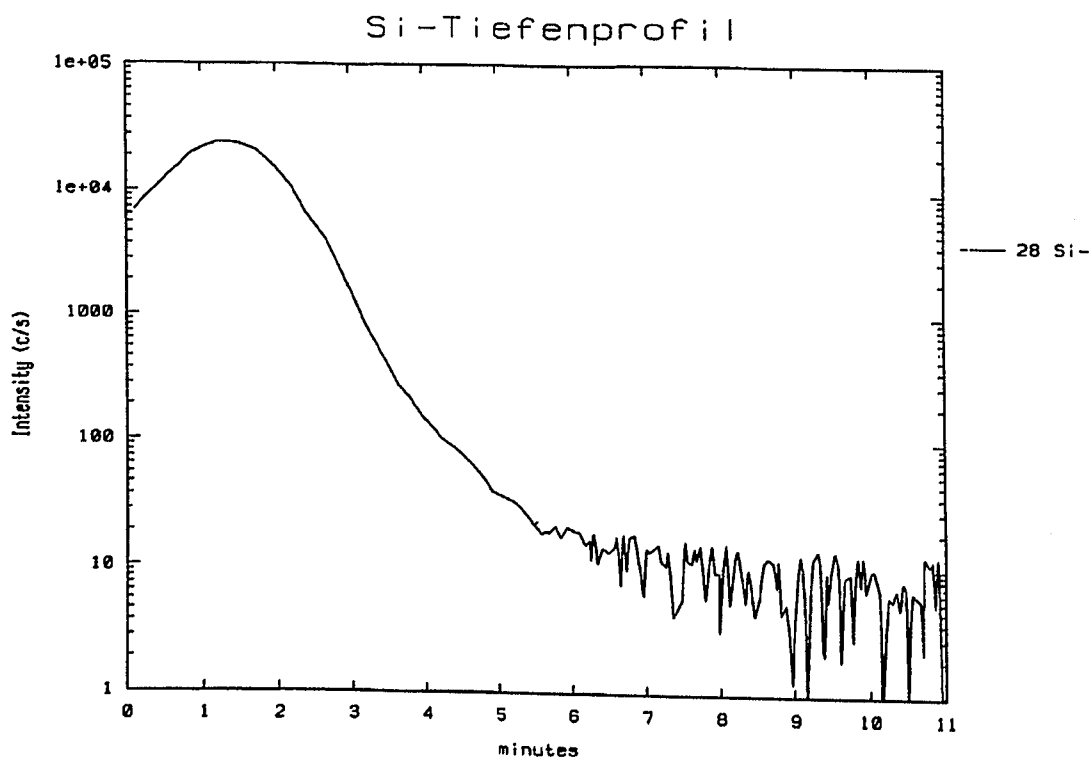


Bild 2-11: Meßplot eines Silizium-Standards

Mit der durch das SIMS bereitgestellten Datenverarbeitung läßt sich der Meßplot eines Standards so umrechnen, daß der Konzentrationsverlauf über die Tiefe der Probe aufgetragen wird. Dabei erfolgt die Umrechnung der Intensität in eine Konzentration über die Eingabe der implantierten Dosis, die Umrechnung der Meßzeit in eine Tiefenskala durch die Eingabe der Tiefe des Implantationsmaximums (Bild 2-12). Die Werte für die implantierte Dosis und die Tiefe des Implantationsmaximums können der Dokumentation des Standards entnommen werden.

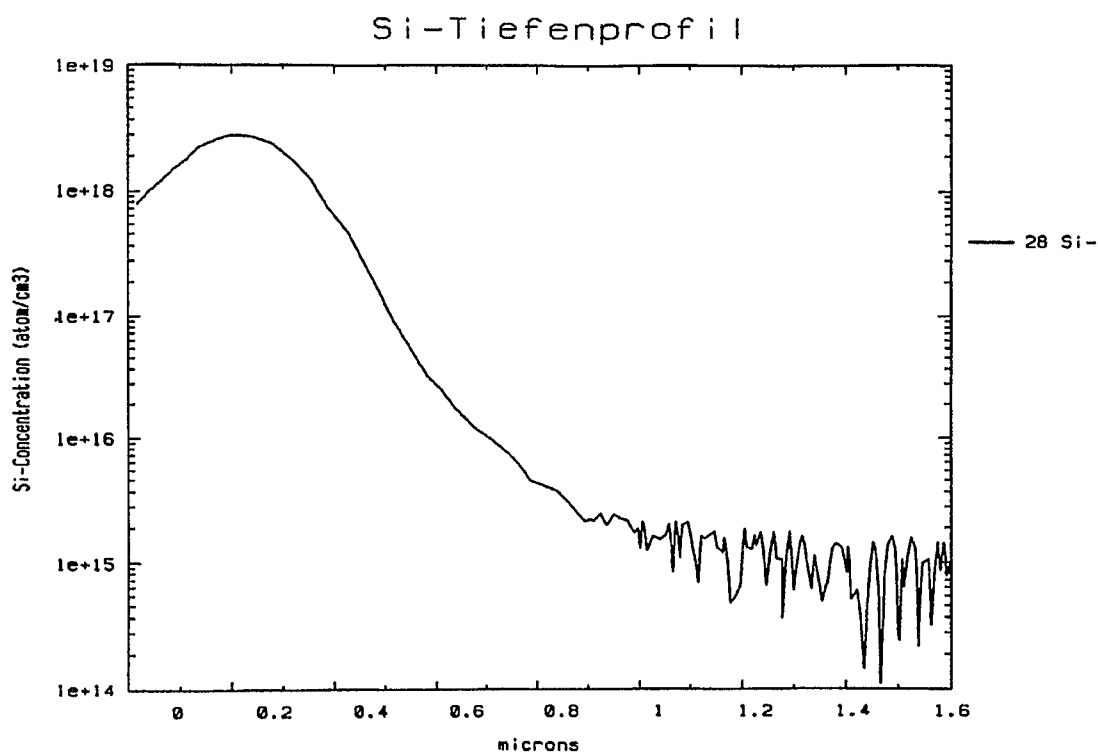


Bild 2-12: Umgerechneter Meßplot eines Silizium-Standards

Nachdem der Standard auf diese Weise umgerechnet worden ist, kann dem Meßplot die Siliziumkonzentration im Implantationsmaximum entnommen werden. Damit die Bedingungen bei der Messung des Standards und der Probe vollkommen identisch sind, wird der Standard anschließend noch einmal gemessen, wobei das Signal As^- als Referenzsignal der Matrix mit aufgezeichnet wird.

Abschließend erfolgt dann die Messung der zu untersuchenden Proben, indem das Signal des Dotierstoffs und das Referenzsignal der Matrix aufgezeichnet werden.

Eine Umrechnung der gemessenen Intensität in eine Konzentration für die Probe erfolgt mit den in Kapitel 2.3.2.2 angegebenen Formeln. Die Umwandlung der Meßzeit in eine Tiefenskala erfolgt bei der zu untersuchenden Probe durch die Vermessung des beim Sputtern entstehenden Kraters mit einem Tiefenprofilschreiber

(Fa. Veeco, Typ Dektak 3030). In Bild 2-13 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Sputterkraters dargestellt.

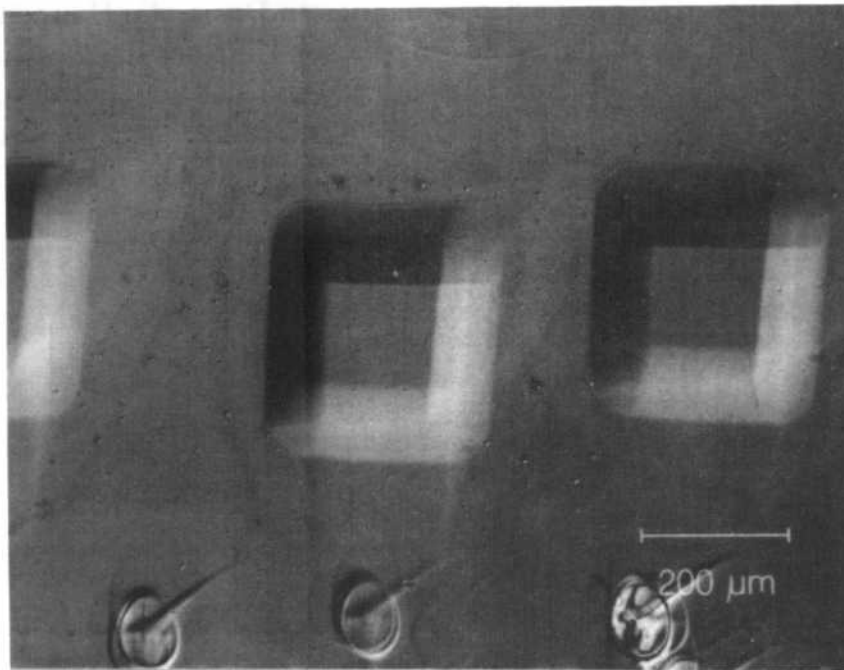


Bild 2-14: Lichtmikroskopische Aufnahme von SIMS-Sputterkratern

In der Darstellung einer Tiefenprofilmessung eines Sputterkraters (Bild 2-14) ist erkennbar, daß die Größe der Bodenfläche des Sputterkraters mit fortschreitender Tiefe abnimmt. Dieser Effekt ist der Grund für die Verwendung eines Gates bei der Messung eines Tiefenprofils. Für eine zuverlässige Messung sollte der Kraterboden

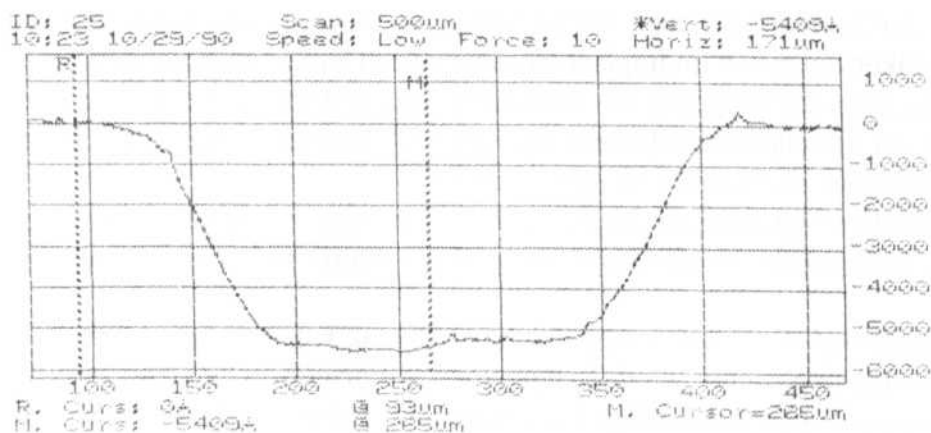


Bild 2-13: Tiefenprofilmessung eines Sputterkraters

deutlich größer sein als das bei der Messung verwendete Gate. Ebenfalls erkennbar ist die Rauigkeit des Kraterbodens am Ende einer SIMS-Messung. Diese Rauigkeit wird durch ein inhomogenes Sputtern der Probe verursacht, die ihre Ursache in veränderlichen Matriceigenschaften (z.B. unterschiedlich orientierten Körnern) der Probe hat. Zeigt der Boden des Sputterkraters eine starke Rauigkeit, ist eine Umrechnung der Meßzeit in die Probentiefe nicht mehr möglich oder mit einem großen Fehler behaftet.

Bei Proben mit einer homogenen Matrix, als solche können GaAs-Einkristalle bezeichnet werden, kann von einem linearen Zusammenhang von Meßzeit und Kratertiefe ausgegangen werden.

2.4.3 Bestimmung der Nachweisgrenze von Si in GaAs

Ein weiteres Ziel der vorbereitenden Messungen war es, den minimalen Gehalt von Silizium in GaAs anzugeben, der mit den Möglichkeiten der SIMS noch nachgewiesen werden kann.

Nachdem in Kapitel 2.3.2.3 die theoretische Nachweisgrenze zu $\sim 1 \cdot 10^{14}$ Atome/cm³ bestimmt wurde, erfolgte eine Optimierung der Meßparameter in der Weise, daß auch bei Messungen des Silizium-Standards eine vergleichbare Nachweisgrenze erreicht werden konnte. Da bei der Tiefenprofilmessung an einem Standard von Bereichen mit hohen Konzentrationen in tieferliegende Bereiche mit niedrigen Konzentrationen gemessen wird, war eine sorgfältige Justierung des Primärionenstrahls und die Wahl des geeigneten optischen Gates notwendig. Wird das Gate zu klein gewählt, können nur wenige Sekundärionen zum Detektor gelangen. Wird das Gate hingegen zu groß gewählt, werden auch Sekundärionen der Kraterwände detektiert, wodurch sich das Untergrundrauschen stark erhöht.

Bild 2-15 zeigt den umgerechneten Meßplot einer Messung des Silizium-Standards bei optimalen Meßbedingungen. Wie dem Meßplot zu entnehmen ist, liegt die Nachweisgrenze für Silizium in GaAs bei Tiefenprofilmessungen bei $\sim 1 \cdot 10^{14}$ Atome/cm³.

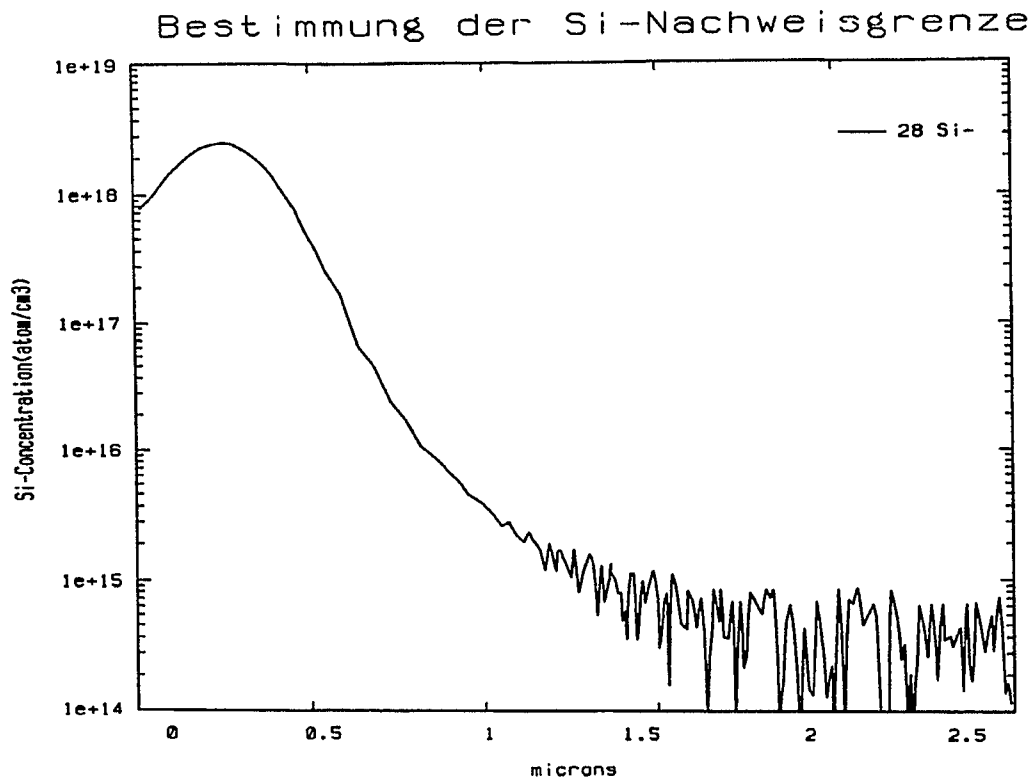


Bild 2-15: Messung des Silizium-Standards zur Feststellung der praktischen Nachweisgrenze

2.4.4 Statistische Analyse eigener SIMS-Messungen

Da zur Bestimmung der Konzentration eines Dotierstoffes in einer Probe Messungen des Standards und der Probe nötig sind, ergibt sich der Fehler in der Konzentrationsangabe aus der Summe der Einzelfehler.

Schon die zur Eichung einer SIMS-Messung verwendeten Standards sind mit einem werkseitigen Fehler in der Konzentrationsangabe behaftet, da die mitgelieferte Dokumentation ebenfalls durch SIMS-Messungen erstellt wurde. Durch Vergleichsmessungen kann hier von einem absoluten Fehler von $\pm 10\%$ ausgegangen werden.

Doch auch die SIMS-Messungen an einer Probe und dem jeweiligen Standard unterliegen Schwankungen, die durch die Probe, z.B. die Beschaffenheit der Probenoberfläche, oder durch apparative Gegebenheiten verursacht werden.

Zur Bestimmung der Standardabweichung s vom Mittelwert $\bar{X}$, mit

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

n = Anzahl der Messungen

X_i = Wert der Messung i

und

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

wurde eine Meßreihe von 20 Messungen an einer Si-dotierten GaAs-Probe vorgenommen. Die Messungen erfolgten dabei mit denselben Analyseparametern, mit denen auch die in dieser Arbeit untersuchten Proben gemessen wurden.

Dabei wurde folgende Verteilung gemessen:

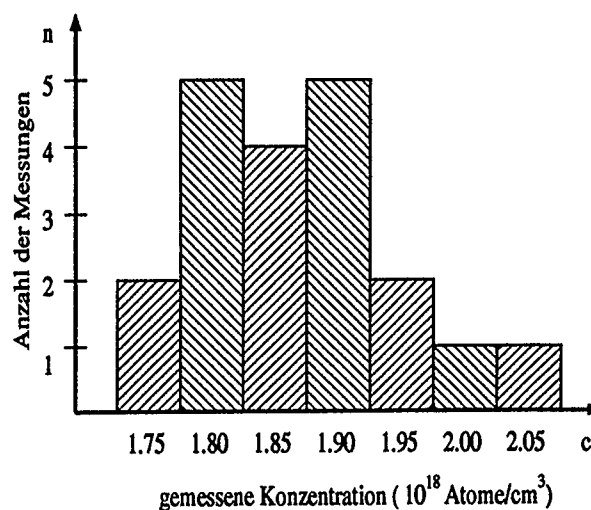


Bild 2-16: Schwankungen in der gemessenen Konzentration bei einer SIMS-Messung

Bei einer mittleren Konzentration $\bar{X} = 1.87 \cdot 10^{18} \text{ Atome/cm}^3$ ergab sich die Standardabweichung zu $s = 1.8 \cdot 10^{16} \text{ Atome/cm}^3$.

Eine Standardabweichung dieser Größe kann als Anhaltswert für die Beurteilung von SIMS-Messungen gelten.

3.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird ähnlich einem Lichtmikroskop durch verschiedene Linsensysteme ein Bild oder ein Beugungsbild eines Objekts erzeugt. Dabei wird ausgenutzt, daß Elektronen eine kleinere Wellenlänge als das Licht haben. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten TEM vom Typ Philips EM 430 T, das mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV arbeitet, ist eine Wellenlänge λ mit

$$\lambda = \frac{h}{2 \cdot m_0 \cdot e_0 \cdot U \cdot \left(1 + \frac{e_0 \cdot U}{2 \cdot m_0 \cdot c^2}\right)}$$

von 0,0197 Å erreichbar. Diese Auflösung ist jedoch praktisch nicht nutzbar, da die in einem TEM eingesetzten magnetischen Linsen Linsenfehler aufweisen.

Als Elektronenquelle wird im EM 430 T eine LaB₆-Kathode verwendet, die sich durch eine hohe Emission von Elektronen auszeichnet. Damit läßt sich eine GaAs-Probe mit bis zu 2 µm Dicke durchstrahlen, so das in einer Probe große Bereiche zur Analyse zur Verfügung stehen. Der schematische Aufbau eines TEM ist in Bild 3-1 dargestellt.

Aus dem Bild ist der große Vorteil der Transmissions-Elektronenmikroskopie ersichtlich. Durch den Einsatz von Hellfeldabbildung und Feinbereichsbeugung (SAD) kann sowohl die geometrische, als auch die Kristallstruktur ermittelt werden, wobei ein Umschalten zwischen beiden Darstellungsmodi problemlos möglich ist. Bei der SAD-Modus macht man sich den Umstand zunutze, daß die Elektronenwellen nach dem Bragg'schen Gesetz an den Netzebenen des Kristalls (sofern es sich nicht um eine amorphe Probe handelt) gebeugt werden. Aus dem Beugungsbild lassen sich dann Informationen über die Gitterabstände und den kristallinen Aufbau ableiten (Bild 3-2).

Eine Beziehung zwischen den gebeugten Strahlen und den realen Netzebenen-scharen einer Probe kann dabei durch die Projektion einer Ewald-Kugel in einen reziproken Raum hergestellt werden. Aus dem Kontrastverhalten struktureller Defekte eines Kristalls lassen sich Aussagen über die Art des Defekts erzielen. So ist es möglich, aus der Deutung des Kontrastverhaltens unter verschiedenen Abbildungsbedingungen den Typ von Versetzungen, Versetzungsringen, Stapelfehlern und Ausscheidungen zu bestimmen.

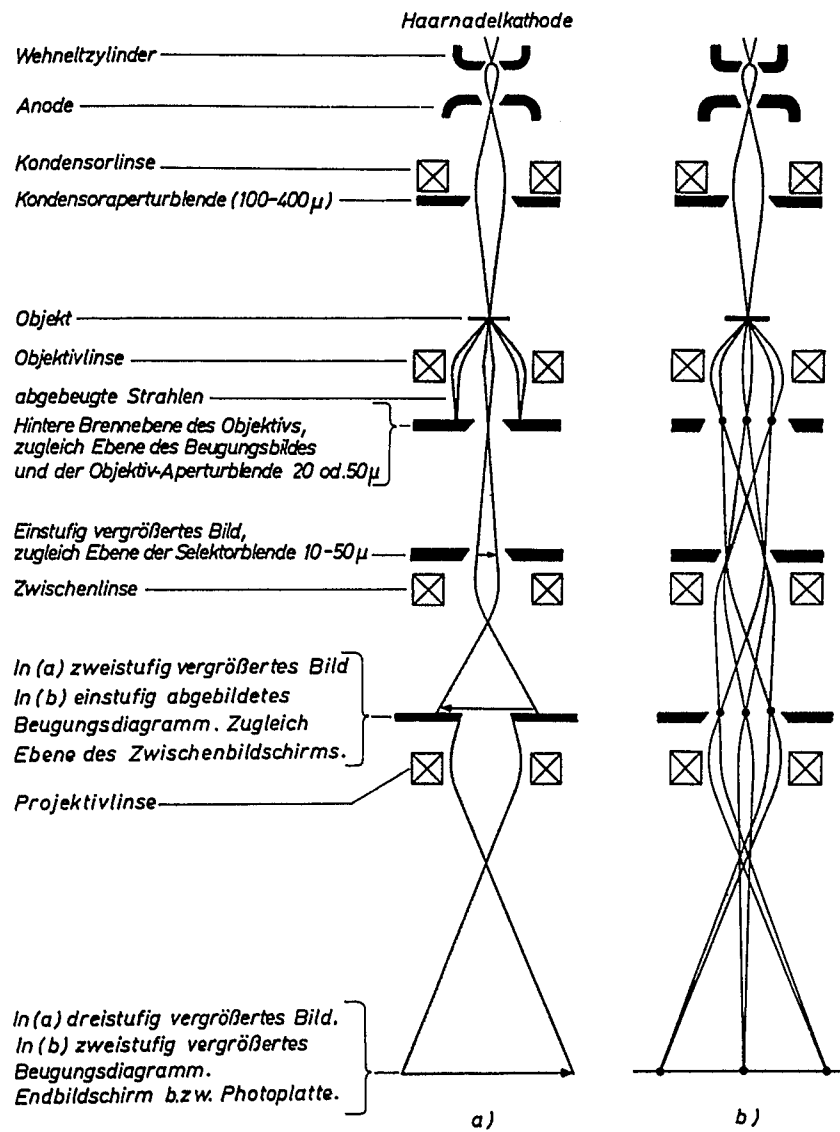


Bild 3-1: schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops
a: Hellfeldabbildung
b: Feinbereichsbeugung (SAD) (3.1)

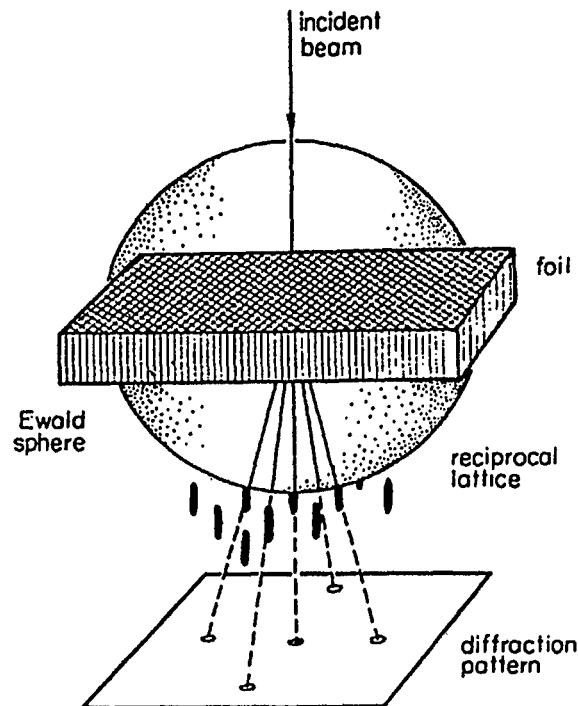


Bild 3-2: Darstellung des transmittierten Strahls und der abgebeugten Strahlen bei der Durchstrahlung einer Probe (3.2)

3.2 Bestimmung des Typs von Versetzungsringen mit dem Inside - Outside Kontrastverfahren

Bei der Bestimmung des Typs von Versetzungsringen, also bei der Klärung der Frage, ob der Versetzungsring durch das Einschieben oder das Fehlen von Atomlagen hervorgerufen wird, macht man sich den Umstand zunutze, daß der Versetzungskern eine Verspannung der umliegenden Netzebenen hervorruft. Diese Verspannung erzeugt unter definierten Abbildungsbedingungen einen schwarzen Ring entweder außerhalb (outside-Kontrast) oder innerhalb des Versetzungsringes (inside-Kontrast). Bild 3-3 stellt einen Querschnitt durch eine Probe mit Versetzungsringen dar. Dabei sind schon die vier möglichen Fälle, die im TEM beobachtet werden können, aufgezeigt worden. Die Positionen a und b zeigen das Kontrastverhalten eines Zwischengitterrings, c und d die eines Leerstellenrings.

Um nun eindeutige Aussagen machen zu können, ist es nötig, den Versetzungsring im Zweistrahlfall im Licht eines Reflexes g_{hkl} abzubilden, wobei der Anregungsfehler s immer positiv sein muß.

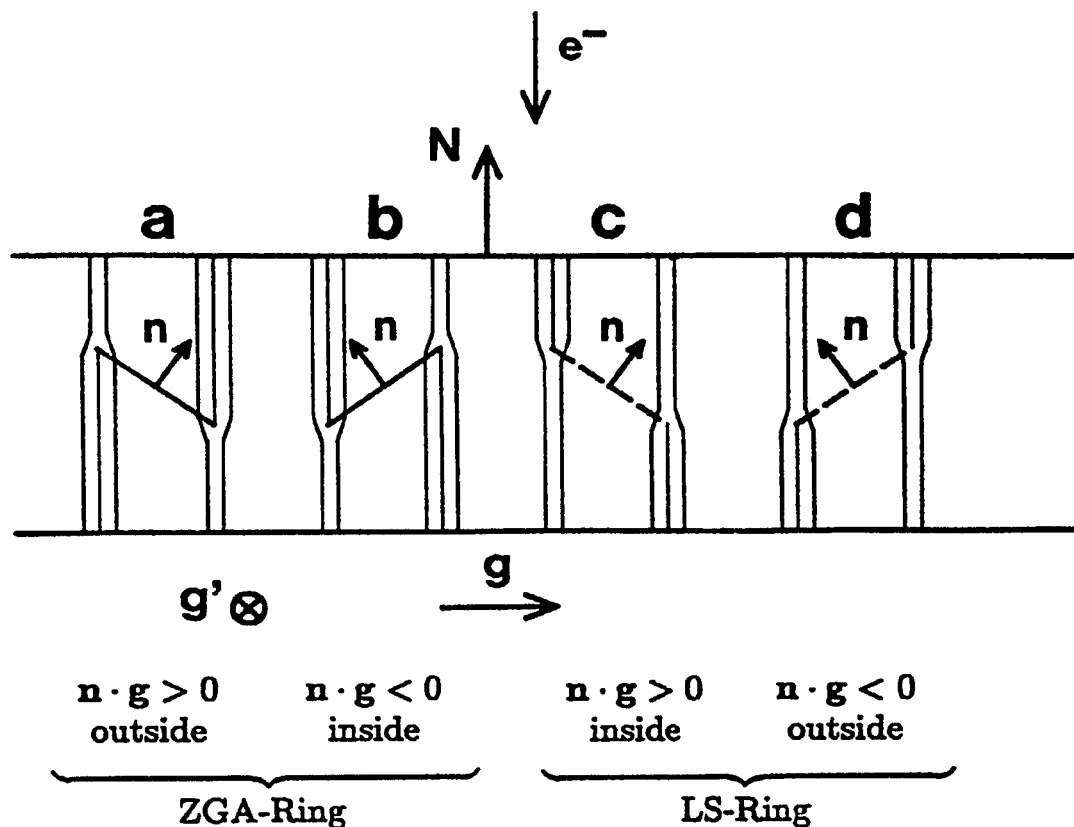


Bild 3-3: mögliche Lagen eines Versetzungsringes in einer TEM-Probe (3.3)

Wie in Bild 3-3 gezeigt ist, werden die (hkl) -Ebenen durch den Versetzungsring verbogen. Bei Abbildung mit $+g_{hkl}$ und $s>0$ sind dabei die äußeren Netzebenen in Bragg-Lage (outside-Kontrast), bei einer Abbildung mit $-g_{hkl}$ die innerhalb des Ringes liegenden Netzebenen (inside-Kontrast). Für einen Leerstellenring ist die Kontrastbildung genau umgekehrt. Die Orientierung von g_{hkl} ist dabei in der Richtung positiv, in der auch die Ebenennormale des Versetzungsringes zeigt. Dabei wird die Ringnormale so definiert, daß sie dem Elektronenstrahl immer entgegenzeigt. Ist also das Produkt von $n \cdot g > 0$ und der Anregungsfehler $s > 0$, so läßt sich aus dem Kontrastverhalten des Versetzungsringes sofort sein Typ bestimmen. In der Praxis läßt sich dieses Verfahren besonders dann gut einsetzen, wenn die Versetzungsringe eine Größe von 40 nm oder mehr haben. Liegt die Größe der Ringe weit unter diesem Wert, ist die Beurteilung des Kontrastverhaltens und die Bestimmung der Ringnormale n äußerst schwierig (3.4).

3.3 Analyse von Ausscheidungen

Zur Analyse von Ausscheidungen werden in der Regel zwei sich gegenseitig ergänzende Wege beschritten. Erst die Kombination von chemischer Analyse mittels EDX (energiedispersiver Röntgenanalyse) und struktureller Analyse durch Auswertung von Feinbereichsbeugungsdiagrammen verhilft der Analyse von Ausscheidungen am TEM zu einer hohen Genauigkeit.

Die EDX macht sich den Umstand zunutze, daß bei der Durchstrahlung einer Probe mit dem Elektronenstrahl eine Emission von Röntgenquanten erfolgt, die für die in der Probe enthaltenen Elemente charakteristisch ist. Die Aufnahme dieses Röntgenspektrums mittels eines Detektors ermöglicht sowohl eine qualitative Aussage über die chemische Zusammensetzung als auch eine quantitative Aussage über die Konzentrationen der Elemente. Um jedoch die Eindeutigkeit einer EDX-Analyse richtig einschätzen zu können, muß der lateralen Auflösung dieser Methode besondere Aufmerksamkeit gelten. Wie in Bild 3-4 sichtbar ist, werden von dem Bereich der Probe Röntgenquanten ausgesandt, der vom Elektronenstrahl angeregt wird. Dieser Bereich kann bei einer dicken Probe ein weitaus größeres Probenvolumen umfassen, als der Durchmesser des Elektronenstrahls vermuten läßt. Das Ergebnis einer EDX-Analyse sollte also als ein erster Hinweis bei der Analyse einer Ausscheidung gelten.

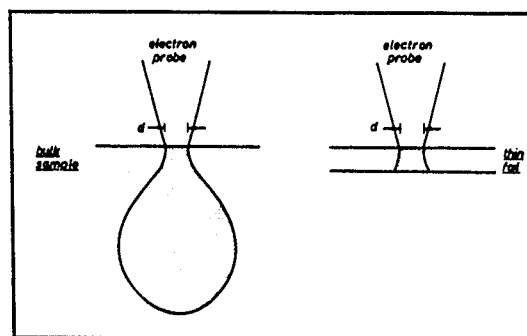


Bild 3-4: Vergleich der Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls in einer dicken Probe und einer dünnen Folie (3.5)

Zeigen jedoch EDX-Analysen einen signifikanten Unterschied in den Gehalten der Elemente bei einem Vergleich von Matrix und Ausscheidung, so besteht die Möglichkeit, die Ausscheidung mittels der Feinbereichsbeugung zu identifizieren. Notwendige Voraussetzung hierfür ist, daß die Ausscheidung kristalliner Natur und von ausreichender Größe ist (>100 nm). Außerdem muß sie natürlich durchstrahlbar sein. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann ein Feinbereichsbeugungsbild erzeugt werden.

Durch Auswahl einer in der Größe angepaßten Feinbereichsbeugungsblende können die Bereiche, die zur Beugung beitragen, ausgewählt werden. Um nun im Beugungsbild diejenigen Reflexe identifizieren zu können, die von der Ausscheidung verursacht werden, kann mit einem abgelenkten Strahl mittels Strahlverkipfung eine Dunkelfeldabbildung erzeugt werden. Dabei entsteht eine Abbildung, in der die Bereiche hell erscheinen, die einen Beugungsreflex dieses Typs erzeugen.

Eine Auswertung der Beugungsbilder erfolgt durch das Ausmessen der Abstände R der Reflexe vom Primärstrahl. Durch Verwendung der Linsenformel $\lambda \cdot L = d \cdot R$, die nur einen Spezialfall der Bragg'schen Formel darstellt, können dann die Abstände der Netzebenen direkt bestimmt werden. Die Kamerakonstante $K = \lambda \cdot L$ ist ein vom verwendeten TEM-Typ abhängiger Wert und kann durch Ausmessen eines bekannten Matrixreflexes geeicht werden.

Ist nach einer Analyse bekannt, welche Elemente eine Ausscheidung enthält und welche Gitterstruktur sie hat, kann durch den Vergleich mit Literaturwerten eine endgültige Bestimmung der Ausscheidung erfolgen.

3.4 TEM-Probenpräparation

Gegenstand der Untersuchungen am TEM ist eine Probe von 3 mm Durchmesser, die in der Mitte ein Loch aufweist. Der Rand dieses Loches ist der Bereich, der dann vom Elektronenstrahl durchleuchtet wird (Bild 3-5).

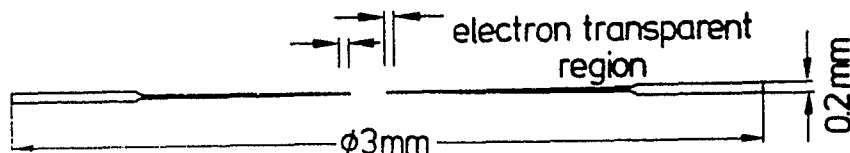


Bild 3-5: Schematischer Querschnitt einer TEM-Probe (3.6)

Ziel der Probenpräparation sollte es daher sein, dieses Loch an eine für die Untersuchung relevante Stelle in der Probe zu plazieren und die Probe dabei so zu dünnen, daß der durchstrahlbare Bereich ein Plateau darstellt. Dabei wird vorausgesetzt, daß beim Präparieren der Probe keine Defekte, wie z.B. Versetzungen, erzeugt werden.

3.4.1 Konventionelle TEM-Probenpräparation

Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben aus erstarrten GaAs- Schmelzen, gezogenen Kristallen oder aus LEC-Wafern stammten, wurden die Probenstücke entsprechend ihrer Geometrie mit einer Innenlochsäge in 2 mm dicke Scheiben geschnitten. Aus diesen Scheiben wurden dann mit einem Ultraschallbohrer (Fa. Gatan, Typ 601) kreisförmige Stücke mit 3 mm Durchmesser herausgebohrt. Anschließend wurden diese Stücke mit Schmelzkleber auf einem Disc-Grinder (Fa. Gatan, Typ 623) befestigt und danach beidseitig mit SiC-Papier auf 120 μm Dicke abgeschliffen. Dabei wurden Körnungen von 35-3 μm verwendet.

Die so behandelten Proben konnten nach Erwärmen des Schmelzklebers von der Halterung abgelöst werden. Der verbleibende Schmelzkleber wurde durch ein Bad in Aceton von der Probe entfernt.

Im nächsten Schritt wurden die Proben wieder mit Schmelzkleber auf einem Metallzylinder befestigt und in einen Disc-Grinder (Fa. Gatan, Typ 656) eingebaut. Mit dem Disc-Grinder kann durch ein rotierendes Schleifrad von 15 mm Durchmesser eine Seite der Probe konkav eingeschliffen werden (Bild 3-6d). Dabei dreht sich der Probenhalter selbst senkrecht zum Schleifrad, wodurch eine rotations-symmetrische Vertiefung in der Probe entsteht. Als Schleifmittel wurde dabei

Diamantpaste mit einer Körnung von 3 μm verwendet. Waren die Proben soweit abgeschliffen, daß sie an der dünnsten Stelle noch eine Restdicke von 25 bis 50 μm aufwiesen, wurde das Schleifrad durch ein Polierrad ersetzt. Mit Hilfe des Polierrades wurde die Probe mit einer Suspension aus Aluminiumoxid und Wasser für 5 Minuten bei hoher Drehzahl des Polierrades poliert. Die abschließende Bearbeitung der Probe, nämlich das Dünnen bis zur Perforation, erfolgte durch zwei alternative Verfahren: durch chemisches Dünnen oder durch das physikalische Verfahren mittels Ionenzerstäubung.

Chemisches Dünnen:

Zu Beginn dieser Arbeit wurden GaAs-Proben mit einer Lösung von 5 % Brom in Methanol gedünnt. Dazu wurden die Proben auf einen Glaslöffel montiert, der in der Mitte ein Loch von 3 mm Durchmesser hatte. Dieses Loch diente der Aufnahme der Probe, wobei die Ränder der Probe mit einem organischen Lack vor der Zersetzung geschützt wurden. Während des Dünnens wurden die Proben in der Lösung ständig bewegt und von der Unterseite mit Licht angestrahlt. Sobald die Probe in der Mitte lichtdurchlässig war, wurde das Dünnen der Probe durch Eintauchen in destilliertes Wasser gestoppt. Mit dieser Methode konnte eine TEM-Probe innerhalb von 2 Minuten bis zur Perforation gedünnt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens lag in der Tatsache, daß nur etwa 20 % der gedünnten Proben durchstrahlbare Bereiche aufwiesen, die für das TEM nutzbar waren. Weiterhin sprach gegen dieses Verfahren, daß von der Lösung eine potentielle Gesundheitsgefährdung ausgeht.

Dünnen durch Ionenbeschuß:

Da das chemische Dünnen nur eine geringen Ausbeute an verwertbaren TEM-Proben erbrachte, wurde im Verlauf der Arbeit eine Ionendünnungsanlage der Firma Gatan, Modell 600, angeschafft.

Während der Inbetriebnahme der Ionendünnung konnte festgestellt werden, daß der Ionendünnungsprozeß selektiv auf Oberflächenrauigkeiten von GaAs-TEM-Proben reagiert. Deshalb wurden alle Proben vor dem eigentlichen Ionendünnen mit einer Lösung von H_2SO_4 (98 %ig), Wasserstoffperoxid (33 %ig) und destilliertem Wasser im Verhältnis 3:1:1 für zwei bis drei Minuten chemisch poliert.

In die Ionendünnungsanlage eingebaut, wurden die Proben mit Ar^+ -Ionen von 5 keV Energie beschossen. Der Einfallswinkel der Ionen betrug 10 bis 15°, wobei die Proben bis zur Perforation mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Die Kühlung der Proben konnte die Schädigung der Probenoberfläche auf vernachlässigbare Werte reduzieren (3.7). Der Prozeß der Ionendünnung bis zur Perforation dauerte zwischen

zwei und zehn Stunden, wobei die Abschaltung der Ionendünnung durch einen Laser-Autoterminator erfolgte. Anschließend wurden die Proben ebenfalls durch Ionenbeschuß mit einer Energie von 2 keV und einem Einfallswinkel von 9° noch für einen Zeitraum von zwei Stunden poliert.

Ein Vergleich von chemisch gedünnten Proben und Proben, die durch Ionenbeschuß gedünnt wurden, zeigte, daß die Ionendünnung keine zusätzlichen Defekte in eine GaAs-Probe einbrachte, wobei die Erfolgsquote des Ionendünnungsprozesses wesentlich höher war und TEM-Proben reproduzierbarer hergestellt werden konnten.

3.4.2 Querschnittspräparation

Für die Untersuchung von Implantations- und Diffusionsprofilen in GaAs-Proben war es notwendig, eine Probenpräparationstechnik zu entwickeln, die es ermöglichte, den Konzentrationsgradienten im Profil zu übersehen.

Dazu wurden, wie aus Abbildung 3-6a ersichtlich ist, jeweils zwei Wafer mit der zu untersuchenden Seite zusammengeklebt. Anschließend wurden auf dieses Paket an beiden Seiten noch Stücke von GaAs angeklebt, so daß das ganze Schichtpaket eine Dicke von 3 mm hatte (Bild 3-6b). Als Kleber wurde teilweise eine Mischung aus Araldit-Harz und einem Härter verwendet, die bei 100°C für 10 Minuten ausgehärtet wurde. Aufgrund der geringen Beständigkeit des Klebstoffes gegenüber dem Elektronenstrahl und dem Ultrahochvakuum im TEM wurde dieser Kleber allerdings nur dann verwendet, wenn Proben eine raue Oberfläche aufwiesen und eine Verbindung mit einem anderen Klebstoff keinen Erfolg versprach.

Der weitaus größte Anteil der Querschnittsproben wurde mit einem Lösungsmittelkleber vom Typ M-Bond 610 geklebt, der bei einer Temperatur von 180°C für eine Stunde ausgehärtet wurde. Das so hergestellte Schichtpaket wurde dann in Scheiben von 1,5 mm Dicke geschnitten. Aus diesen Scheiben wurden mit einem Ultraschallbohrer TEM-Proben mit einem Durchmesser von 3 mm so herausgebohrt, daß der zu untersuchende Bereich in der Mitte lag (Bild 3-6c). Die anschließende Präparation der Proben erfolgte in gleicher Weise wie bei der konventionellen TEM-Präparationstechnik.

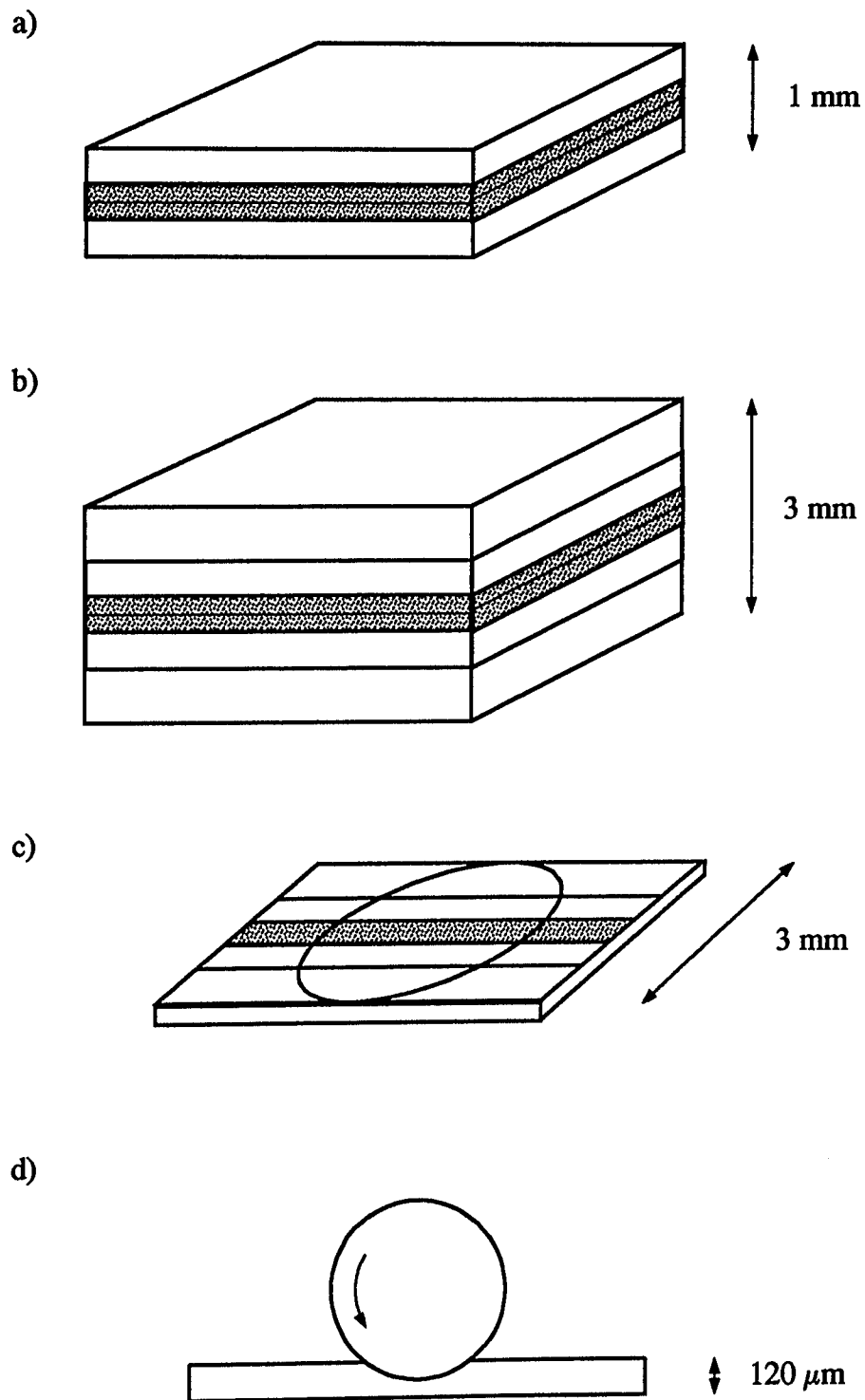


Bild 3-6: Präparation einer GaAs-Querschnittsprobe

4 Kristallzuchtverfahren

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben waren im Ausgangszustand entweder Teile eines einkristallinen *Liquid Encapsulated Czochralski* (LEC)-Wafers der Fa. Wacker Chemitronic, Burghausen, oder Stücke eines Kristalls, der nach dem Bridgman-Verfahren hergestellt wurde. Die Bridgman-Kristalle wurden im IFF des Forschungszentrums Jülich in einer Pilotanlage gezüchtet.

4.1 Einkristallzucht nach dem LEC-Verfahren

Das LEC-Verfahren ist eine Weiterentwicklung des nach seinem Erfinder benannten Czochralski-Verfahrens (4.1), bei dem ein Kristall mittels eines Impfkristalls aus einer Schmelze gezogen wird.

Beim LEC-Verfahren wird ebenfalls mit einem rotierenden Impfkristall ein Kristall aus einer Schmelze gezogen, die jedoch in Abänderung des Czochralski-Verfahrens mit einer B_2O_3 -Schmelze abgedeckt ist. Die Abdeckung der Schmelze mit dem zähflüssigen B_2O_3 verhindert den Verlust der flüchtigen Komponente As bei der GaAs-Kristallzucht (Bild 4-1).

Durch das Ziehen eines Kristalls aus der Schmelze mittels eines einkristallinen Impfkristalls kann dem gezogenen Kristall eine Orientierung vorgegeben und gleichzeitig ein unkontrolliertes Wachsen eines Polykristalls vermieden werden.

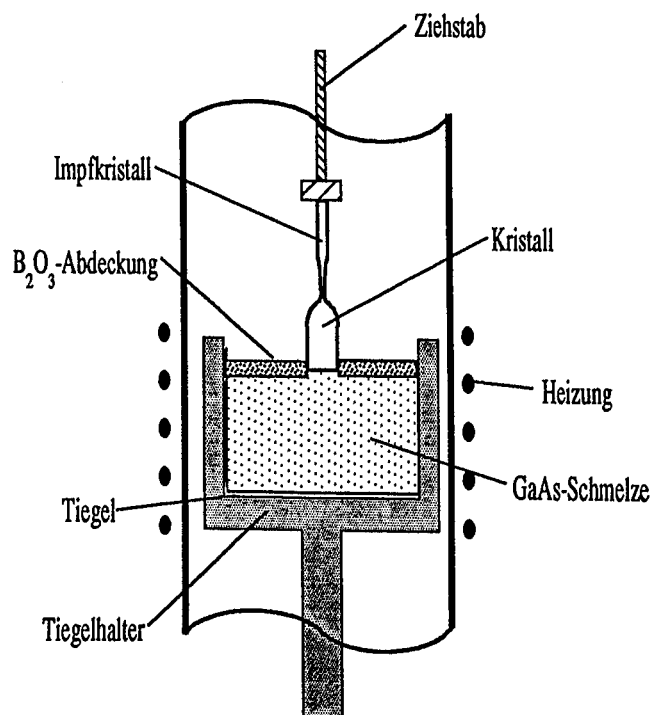


Bild 4-1: Schematische Darstellung einer LEC-Anlage

Auch das Gremmelmaier-Verfahren (4.2) ist eine Weiterentwicklung des Czochralski-Verfahrens, wobei die Kristallzucht, vergleichbar zum LEC-Verfahren, in einem geschlossenen Gefäß stattfindet.

Beim Gremmelmaier-Verfahren wird der As-Verlust bei der GaAs-Zucht dadurch vermieden, daß mit einer zusätzlichen As-Quelle gearbeitet wird. Durch diese separat beheizbare As-Quelle kann im Rezipienten der As-Gleichgewichtsdampfdruck eingestellt werden, womit der As-Verlust aus der Schmelze und dem Kristall verhindert wird.

4.2 Einkristallzucht mit dem Bridgman-Verfahren

Beim Bridgman-Verfahren (4.3) wird, genau wie beim Czochralski-Verfahren, dem zu züchtenden Kristall eine Orientierung beim Wachsen vorgegeben, indem er an einem Impfkristall angekeimt wird.

Hierbei befindet sich die Schmelze jedoch in einem Tiegel oberhalb des Impfkristalls. Dabei kann der Tiegel samt dem Impfkristall im Temperaturfeld der Heizer gedreht werden, um radiale Temperaturunterschiede auszugleichen. Um nun ein kontrolliertes Wachstum des Kristalls zu erreichen, wird der Tiegel im vertikalen Temperaturgradienten der Heizung solange bewegt, bis die gesamte Schmelze als Einkristall erstarrt ist. Dabei entspricht die Absenkgeschwindigkeit des Tiegels der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls. (Bild 4-2).

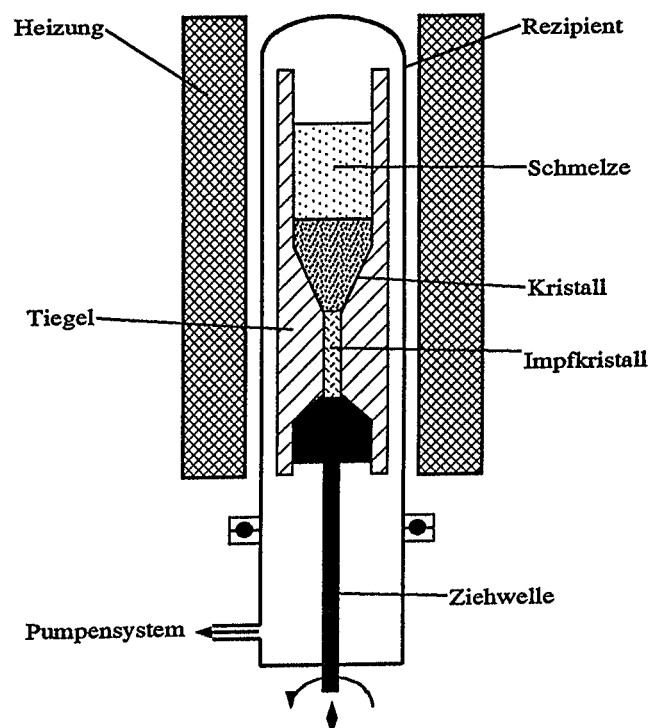


Bild 4-2: Schematische Darstellung einer Bridgman-Anlage

Im Gegensatz zum LEC-Verfahren stehen beim Bridgman-Verfahren die Schmelze und der gezogene Kristall während des gesamten Ziehvorgangs mit dem Tiegel in Kontakt, so daß Tiegelreaktionen und Keimbildungsvorgänge an den Tiegelwänden schwer zu kontrollieren sind. Um diese unerwünschten Keimbildungsvorgänge zu unterdrücken und den in diesen Verfahren entstehenden Verlust von Arsen aus der Schmelze zu reduzieren, wird auch beim Bridgman-Verfahren zur Züchtung von GaAs teilweise mit einer B_2O_3 -Abdeckung gearbeitet.

5.1 Vergleich der Konzentration von Si in GaAs bei verschiedenen Kristallzuchtverfahren

Aufgrund der hohen Anforderungen der Halbleiterindustrie an das Substratmaterial, ist es das Ziel aller Kristallzuchtverfahren, GaAs-Scheiben zur Verfügung zu stellen, die möglichst frei von Gitterbaufehlern und unerwünschten Dotierstoffen sind.

Nimmt das GaAs während der Zucht Silizium auf, ist es nicht möglich, einen Kristall mit semiisolierenden Eigenschaften herzustellen, wenn die Si-Konzentration einen Wert von $5 \cdot 10^{16}$ Atome/cm³ überschreitet.

Besonders beim Gremmelmaier- und beim LEC-Verfahren ist der Kontakt der Schmelze über die Gasphase mit dem Rezipienten aus Quarz möglich. Nur das Bridgman-Verfahren, welches mit pBN-Tiegeln und B₂O₃-Abdeckung arbeitet, kann eine verfahrensbedingte Verunreinigung von GaAs mit Si vermeiden.

SIMS-Messungen an sechs verschiedenen Bridgman-Kristallen, die in pBN-Tiegeln gezüchtet wurden, und an fünf Kristallen, die mit dem Gremmelmaier-Verfahren hergestellt wurden, zeigten jedoch, daß alle Proben einen Silizium-Gehalt von $8 \cdot 10^{14}$ bis $5 \cdot 10^{15}$ Atome/cm³ aufwiesen, wobei es keinen Unterschied machte, mit welchem Verfahren sie hergestellt worden waren.

Als Ergebnis dieser Messungen kann festgehalten werden:

- Beim Gremmelmaier- und beim LEC-Verfahren wird bei der GaAs-Kristallzucht kein Si über die Gasphase aufgenommen.
- Der Si-Grundgehalt von $8 \cdot 10^{14}$ bis $5 \cdot 10^{15}$ Atome/cm³ ist schon im vorsynthetisierten Ausgangsmaterial enthalten. Eine Reduzierung des Si-Gehalts unter diesen Grundgehalt ist durch Veränderungen des Kristallzuchtverfahrens nicht möglich.

Bild 5-1 zeigt nun den Verlauf der Silizium-Konzentration der Bridgman-Kristalle *B9102010 (B10)* und *B9105015 (B15)*, die unter B₂O₃-Abdeckung im Quarztiegel gezogen wurden. Die SIMS-Messung erfolgte dabei als Tiefenprofilmessung von der Oberfläche in die Tiefe des Kristalls.

Die untersuchten Proben stammten von Tellur-dotierten Kristallen, die unter identischen Züchtungsbedingungen hergestellt worden waren, nur der [OH]-Gehalt der B₂O₃-Abdeckung variierte.

Die B₂O₃-Abdeckung des Kristalls mit der Bezeichnung *B10* hatte einen [OH]-Gehalt von ~215 ppm, die des Kristalls mit der Bezeichnung *B15* einen Gehalt von ~1250 ppm. Dabei zeigt der Kristall *B10* im Oberflächenbereich eine Si-Konzentration von $\sim 4 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³. Eine Si-Konzentration dieser Größe kann dabei als der Grenzbereich der Löslichkeit von Silizium in GaAs angesehen werden.

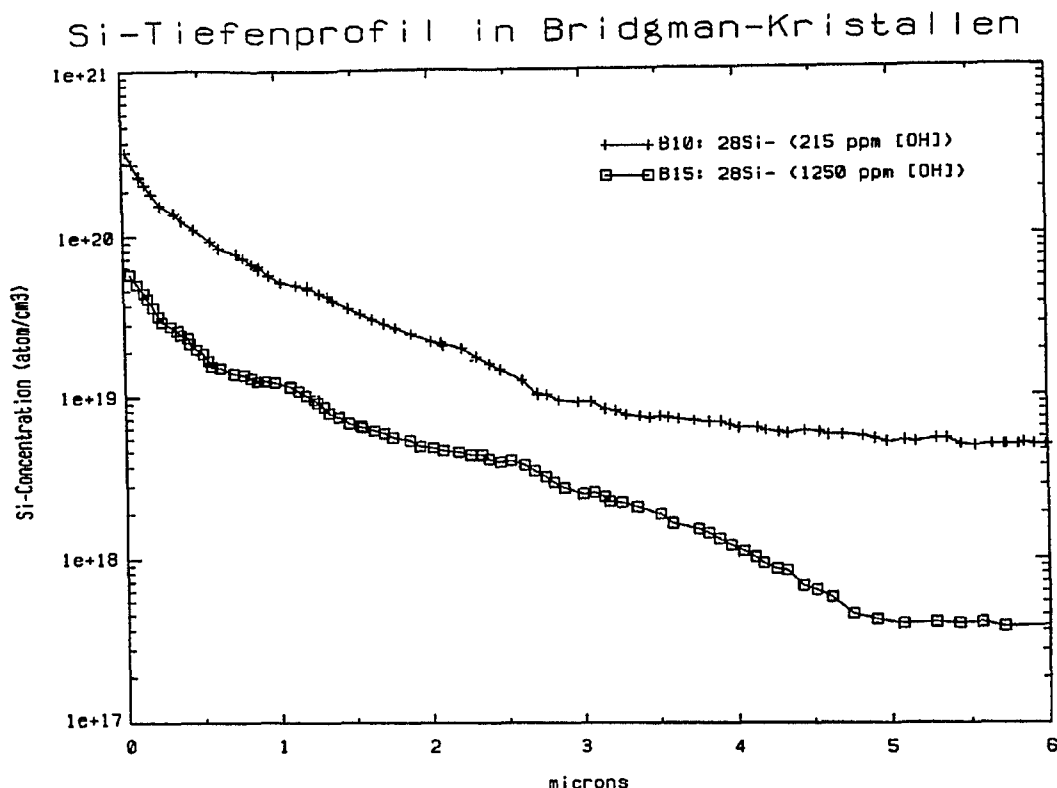


Bild 5-1: SIMS-Tiefenprofilmessung an zwei Bridgman-Proben mit unterschiedlichem [OH]-Gehalt der B_2O_3 -Abdeckung
 B10: [OH] ~215 ppm B15: [OH] ~1250 ppm

Der Si-Gehalt der Probe *B10* sinkt zur Mitte des Kristalls, der einen Durchmesser von 50 mm hatte, auf $\sim 2.5 \cdot 10^{17}$ Atome/cm³ ab, der Si-Gehalt der Probe *B15* auf $3 \cdot 10^{16}$ Atome/cm³.

Als Ursache für den stark differierenden Si-Gehalt kann nur der unterschiedliche [OH]-Gehalt der B_2O_3 -Abdeckung gelten.

Das geschmolzene B_2O_3 zeigt eine außerordentlich gute Benetzungsfähigkeit und bildet einen zähflüssigen Film zwischen dem Quarz-Tiegel und der GaAs-Schmelze. Der mögliche Grund für die Reduzierung des Si-Gehalts könnte dabei die Reaktion des [OH] mit dem aus dem Quarz-Tiegel eindiffundierenden Silizium sein. Dabei wird Si zu SiO_2 oxidiert, wobei gleichzeitig H_2 freigesetzt wird. Das in SiO_2 umgewandelte Silizium steht dann für die Diffusion in den Kristall nicht mehr zur Verfügung.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Messungen von *Thomas et al.* (5.1), bei denen der Gehalt von Bor und Silizium in Abhängigkeit vom [OH]-Gehalt gemessen wurde (Bild 5-2).

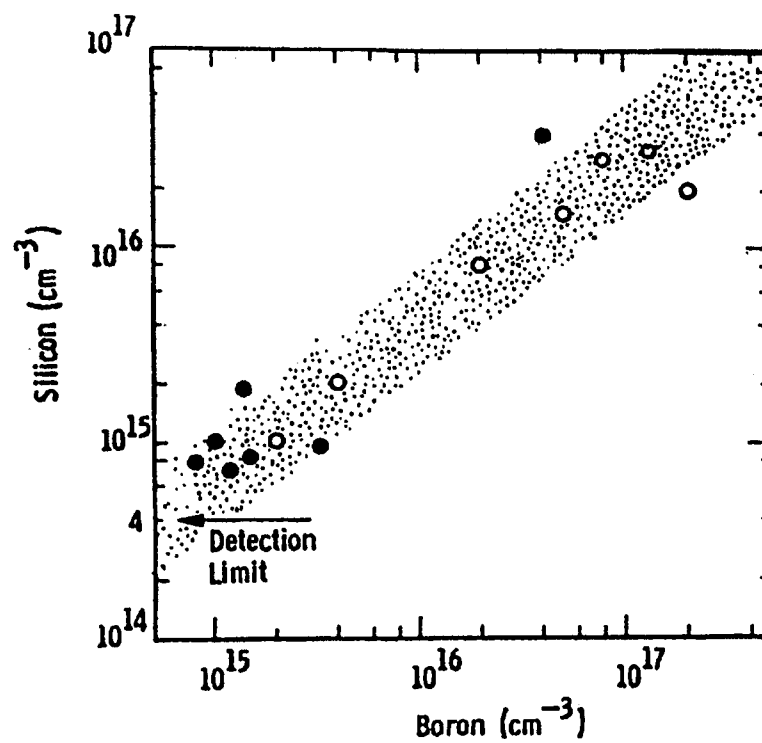


Bild 5-2: Auswirkung des [OH]-Gehalts der B₂O₃-Abdeckung auf den Silizium- und Borgehalt in undotiertem LEC-GaAs
O: [OH] < 500 ppm ●: [OH] > 1000 ppm

5.2 Untersuchung von GaAs-Schmelzen mit Si-Hochdotierung

Dem Versuch, einen Kristall aus einer GaAs-Schmelze mit Si-Hochdotierung zu ziehen, ging ein Experiment voraus, in dem die maximale Löslichkeit von Silizium in GaAs-Schmelzen bestimmt werden sollte.

Dazu wurde in einer Gremmelmaier-Anlage, die ohne As-Quelle und unter Schutzgasatmosphäre betrieben wurde, eine GaAs-Einwaage von ~50 g mit einem Silizium-Gehalt von 2 Atom-% bei einer Temperatur von 1450 °C erschmolzen (Schmelzpunkt von reinem Silizium: 1414 °C). Als Tiegelmateriale wurde ein Quarztiegel von 38 mm Innendurchmesser verwendet. Während des Aufheizens der Anlage konnte beobachtet werden, daß oberhalb von 1430 °C das in kleinen Stücken zugegebene Silizium vollständig erschmolzen wurde und sich auf der Oberfläche der Schmelze ein Schaum bildete.

Bei Erreichen einer Temperatur von 1450 °C wurde die Schmelze für den Zeitraum von etwa 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend im Verlauf von 3 Stunden wieder abgekühlt.

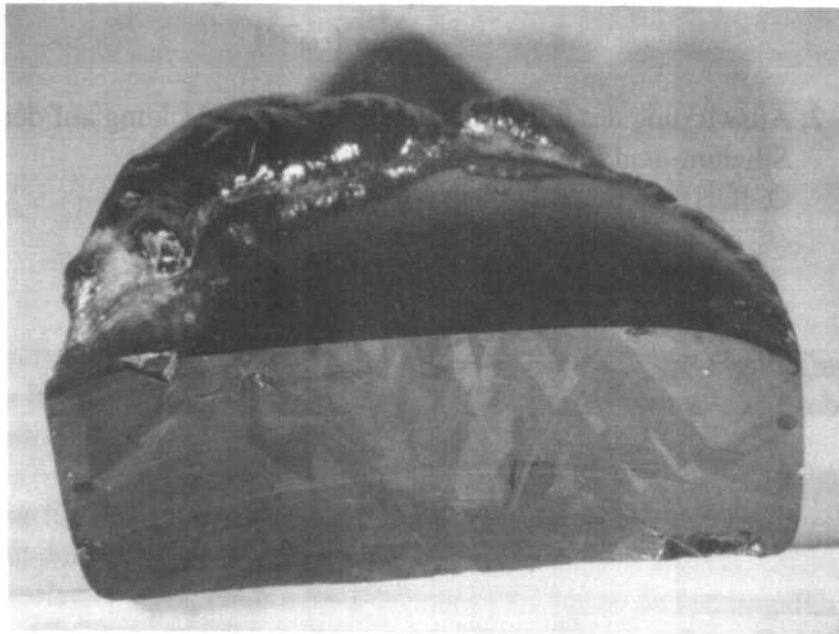


Bild 5-3: Querschnitt durch die erstarrte Schmelze 1 cm

Bild 5-3 zeigt einen Querschnitt durch die erstarrte Schmelze, wobei deutlich die Schaumbildung auf der Oberfläche der Schmelze erkennbar ist. Die Schmelze erstarrte während des Abkühlungsprozesses primär von den seitlichen Tiegelwänden aus und zu einem späteren Zeitpunkt vom Tiegelboden und der Schmelzenoberfläche in die Mitte der Schmelze hinein. Die Mitte der Schmelze erstarrte dabei ohne die Bildung von Hohlräumen zuletzt.

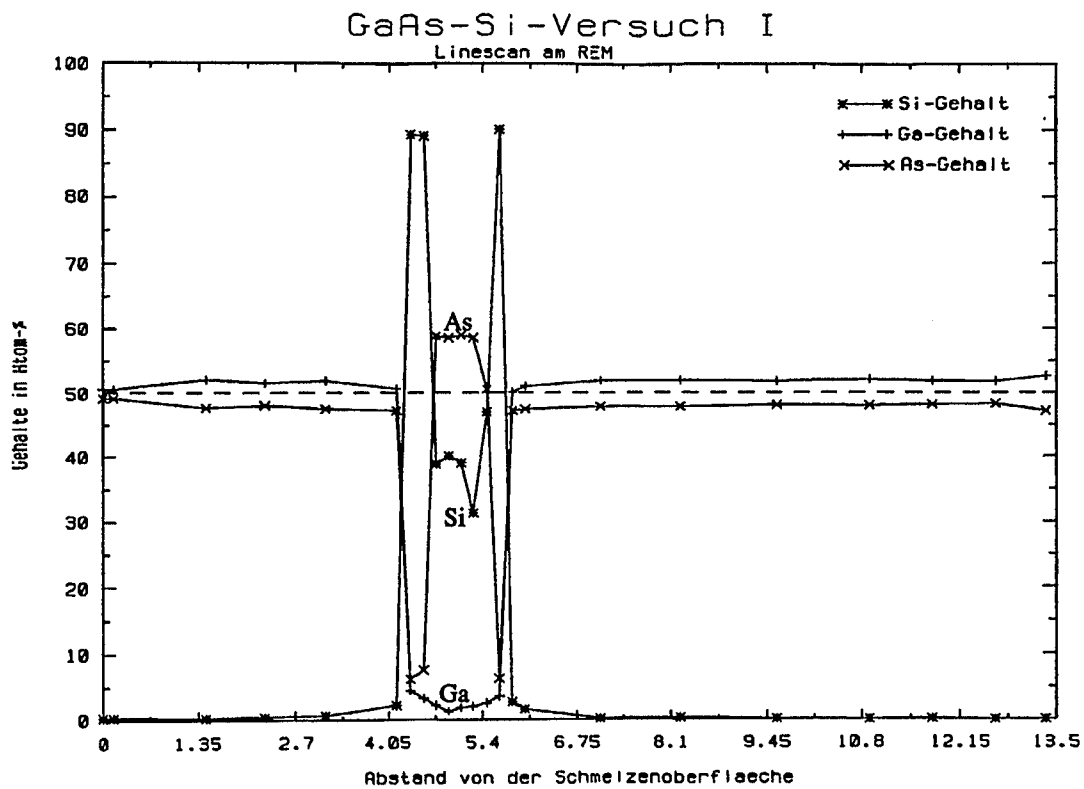


Bild 5-4: Quantitative Analyse der erstarrten GaAs-Si- Schmelze mittels EDX am REM

Nach dem Sägen und Schleifen der erstarrten Schmelze erfolgte eine Untersuchung mit einem Raster-Elektronenmikroskop (REM). Die quantitative Analyse mit dem EDX-System des REM ergab den in Bild 5-4 sichtbaren Konzentrationsverlauf von Arsen, Gallium und Silizium.

Bei einer Genauigkeit von ~ 0.5 Atom-% in der Gehaltsangabe kann Bild 5-4 entnommen werden, daß im Bereich des Tiegelbodens und der Schmelzenoberfläche GaAs gebildet wurde. Doch auch in diesen Bereichen der erstarrten Schmelze liegt, durch einen Unterschuß von ~ 1 Atom-% Arsen, eine erhebliche Stöchiometrieabweichung vor.

Im oberen Drittel der Schmelze, also dem Bereich, der zuletzt erstarrt ist, findet sich eine Makroausscheidung (Bild 5-5), die in der Mitte eine Zusammensetzung von 58.5 Atom-% Arsen, 40 Atom-% Silizium und 1.5 Atom-% Gallium hat. Flankiert wird diese Ausscheidung von einem Bereich mit Gehalten von ~ 90 Atom-% Silizium, 3.5 Atom-% Gallium und 6.5 Atom-% Arsen. Die quantitativen Analysen dieser Ausscheidung zeigen, daß es sich um die Bildung von SiAs_2 und SiAs handeln muß, eingeschlossen von der zuletzt erstarrten Restschmelze.

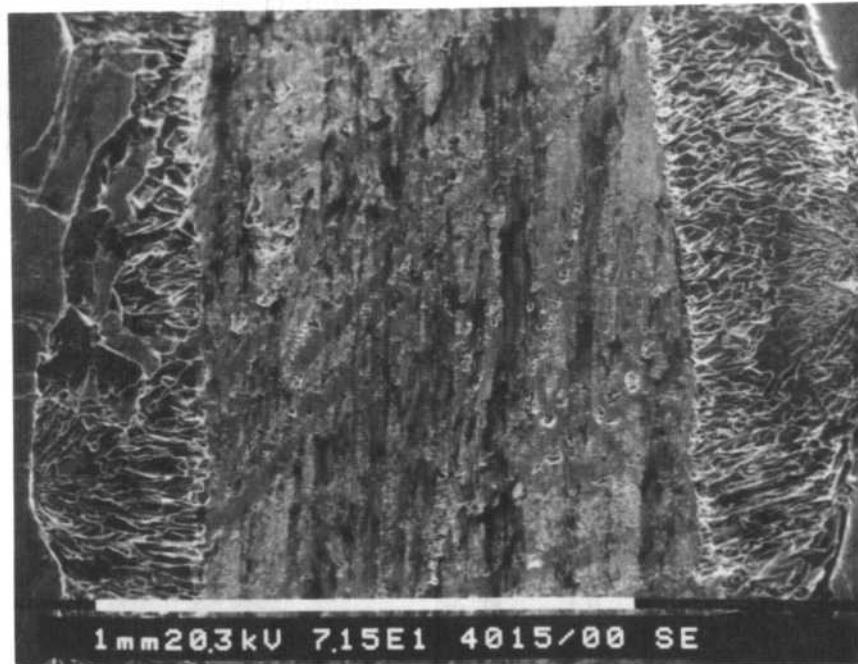


Bild 5-5: REM-Aufnahme einer Makroausscheidung im oberen Drittel der erstarrten Restschmelze

Die Untersuchung des erstarrten Schaums auf der Schmelzenoberfläche ergab eine Konzentration von 1 Atom-% Silizium und jeweils 49.5 Atom-% Arsen und Gallium.

SIMS-Untersuchungen der homogenen Randbereiche, in denen sich nichtstöchiometrisches GaAs gebildet hat, ergaben einen Si-Gehalt der Schmelze von $c_{\text{Si}} = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ Atome/cm}^3$. Dies entspricht einer maximalen Löslichkeit von 0.25 Atom-%.

Aus den Bereichen dieser Si-Konzentration wurden ebenfalls TEM-Proben entnommen und auf mögliche Ausscheidungen und Defektstrukturen untersucht. Bild 5-6 zeigt eine TEM-Aufnahme eines repräsentativen Bereichs der Probe.

Die deutlich erkennbaren Defektstrukturen haben eine Dichte von 10^{11} bis 10^{12} cm^{-3} und wurden im TEM mittels konvergenter Beugung auf etwaige Zusatzreflexe einer 2. Phase untersucht. Außerdem wurden Nanoprobe-EDX-Messungen an den Defekten durchgeführt.

Analysen mehrerer Defektstrukturen ergaben dabei keinen Hinweis auf eine Ausscheidung oder eine Anreicherung von Silizium. Da die Existenz einer Ausscheidung durch diese Messungen ausgeschlossen werden konnte, wurden die Defektstrukturen als Versetzungsringe eingestuft.

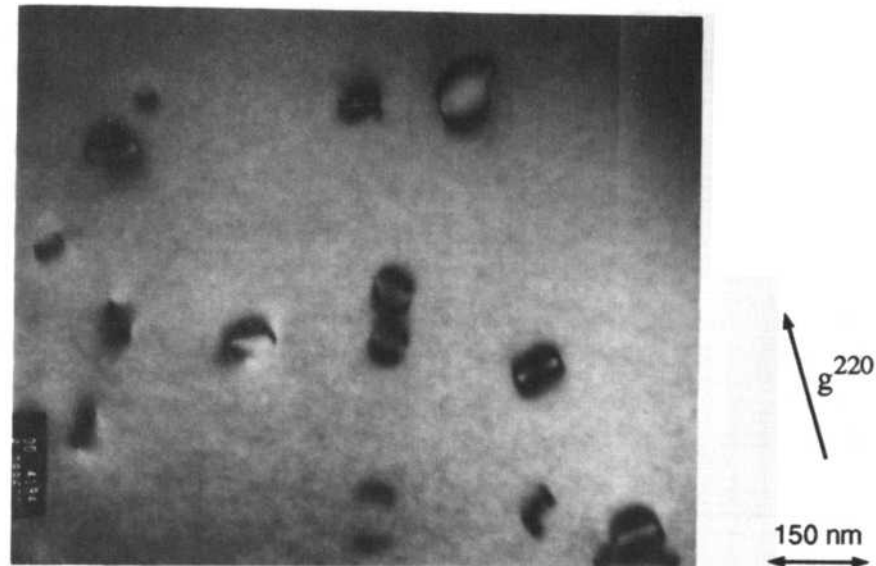


Bild 5-6: Hellfellaufabbildung im TEM. Die Probe wurde dem homogenen Randbereich der Schmelze des ersten Versuchs entnommen.

Eine Untersuchung der Versetzungsringe mit dem Inside/Outside-Kontrastverfahren erwies sich als schwierig, da die größeren Versetzungsringe einen Durchmesser von ≤ 40 nm hatten. Eine Typanalyse, also die Bestimmung, ob Zwischengitter- oder Leerstellentyp, war deshalb nur bei den großen Versetzungsringen möglich.

Die Auswertung von 3 Versetzungsringen ergab den Leerstellentyp.

Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurden zwei weitere Versuche mit Si-hochdotierten GaAs-Schmelzen durchgeführt. Dabei waren die Versuchsbedingungen des zweiten Versuchs mit den oben beschriebenen vollkommen identisch, nur daß beim zweiten Versuch ein Kristall aus der Si-dotierten Schmelze gezogen wurde. Untersucht wurde hier die erstarrte Restschmelze.

Eine Untersuchung der Restschmelze des zweiten Versuchs lieferte dieselben Ergebnisse wie die zuvor beschriebenen. SIMS-Messungen ergaben einen Si-Gehalt von $c_{\text{Si}} = 8.5 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³, so daß die Ergebnisse der ersten beiden Versuche mit Si-hochdotierten GaAs-Schmelzen als übereinstimmend bezeichnet werden können.

Im dritten Versuch wurden die Versuchsparameter insoweit modifiziert, als die Schmelze mit 10 Atom-% Silizium dotiert und eine separat beheizte Arsen-Quelle verwendet wurde. Die zur Reduzierung des Arsen-Verlusts aus der Schmelze benutzte Arsen-Quelle wurde während des Versuchs konstant auf einer Temperatur von 650 °C gehalten.

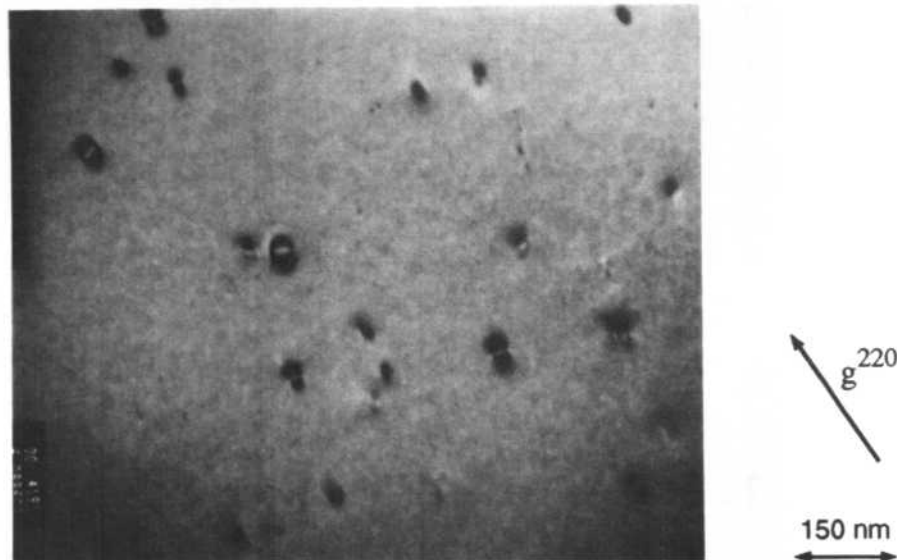


Bild 5-7: Hellfellaufabbildung im TEM. Die Probe wurde dem Oberflächenbereich der Schmelze des dritten Versuchs entnommen.

Im Gegensatz zu den ersten beiden Versuchen ist es jedoch beim dritten Versuch nicht gelungen, das gesamte Silizium in Lösung zu bringen. Auf der erstarrten Restschmelze befanden sich außer dem aus den Vorversuchen bekannten Schaum, noch Bruchstücke festen Siliziums.

TEM-Untersuchungen zeigten auch hier die von den ersten beiden Versuchen bekannten Defektstrukturen (Bild 5-7). Eine SIMS-Messung ergab eine Siliziumkonzentration der Restschmelze von $c_{\text{Si,max}} = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ Atome/cm}^3$. Dieser Wert entspricht exakt dem Siliziumgehalt, der mit SIMS im ersten Versuch gemessen wurde.

5.3 Kristallzucht aus Silizium-hochdotierten GaAs-Schmelzen

Nachdem durch die im vorherigen Kapitel beschriebenen Versuche nachgewiesen worden war, daß eine GaAs-Schmelze mit einem hohen Silizium-Gehalt in der zur Verfügung stehenden Anlage beherrschbar war, sollte in einem anschließenden Versuch die Zucht eines GaAs-Kristalls durchgeführt werden. Von einer Verwendung der separat beheizbaren Arsen-Quelle wurde bei diesem Versuch aus Sicherheitsgründen Abstand genommen.

Vor der eigentlichen Kristallzucht wurde erneut eine GaAs-Schmelze mit 2 Atom-% Silizium bei 1450 °C vollständig erschmolzen und für einen Zeitraum von 1 Stunde zur Homogenisierung der Schmelze auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde, durch Ankeimen an einen einkristallinen Impfkristall aus GaAs, ein Kristall aus der Schmelze gezogen (siehe Kapitel 4.1).

Da mit mehr als 1 Atom-% Silizium dotierte GaAs-Schmelzen immer von einem "Schaum" aus Gallium, Arsen und Silizium bedeckt sind (5.2), ist es auch nach mehreren Versuchen nicht gelungen, einen Silizium-dotierten GaAs-Einkristall zu züchten.

In Bild 5-8 ist im oberen Teil der Impfkristall deutlich erkennbar, an dem der gezogene Kristall polykristallin gewachsen ist. In der Anfangsphase des Kristall-

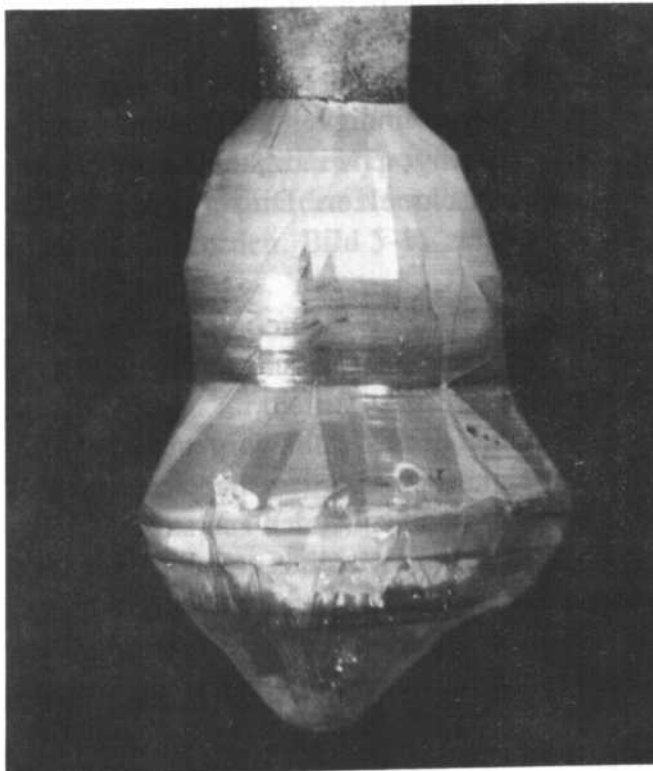


Bild 5-8:
Lichtmikroskopische Aufnahme
eines Kristalls, der aus einer mit
2 Atom-% Silizium dotierten
GaAs-Schmelze gezogen wurde.

0.5 cm

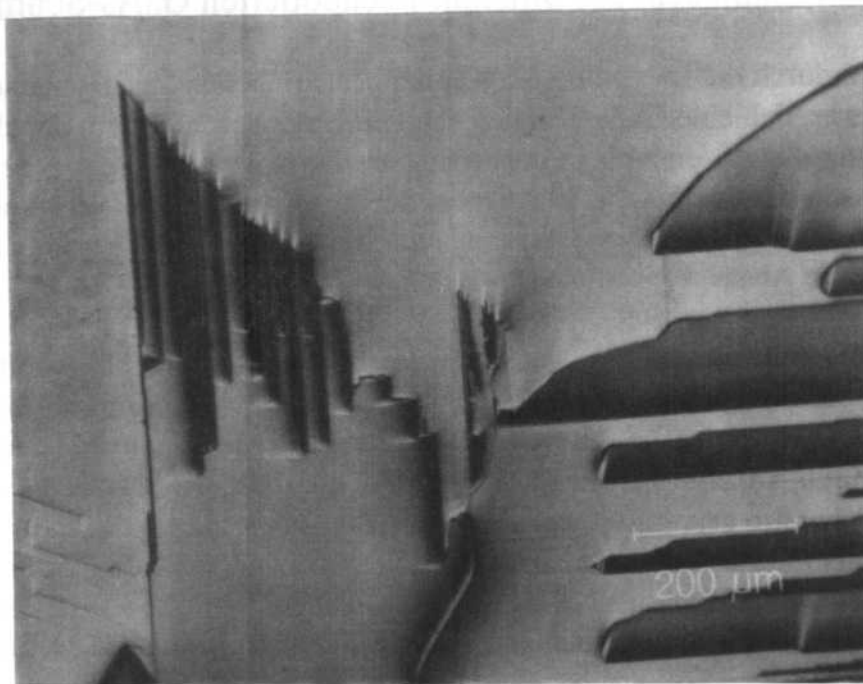


Bild 5-9: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristallgefüges aus dem Bereich des maximalen Kristalldurchmessers

zuchtversuchs wurde der Kristall mit einer Ziehgeschwindigkeit von 8 mm/Stunde gezogen, wobei sich der Kristalldurchmesser kontinuierlich vergrößerte (siehe Bild 5-8).

Nachdem der Kristall den gewünschten Durchmesser erreicht hatte, wurde der Kristallzuchtprozeß durch eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit auf 30 mm/Stunde kontrolliert beendet. Die Folge einer erhöhten Ziehgeschwindigkeit ist die Reduzierung des Kristalldurchmessers bis zum Abschmelzen. Dieser Vorgang ist ebenfalls in Bild 5-8 deutlich erkennbar.

Für weitere Untersuchungen wurde der Kristall in 13 Scheiben von etwa 1 mm Dicke geschnitten und für die geplanten Untersuchungen entsprechend präpariert.

Untersuchungen des Gefüges wurden an Scheiben des Kristalls vorgenommen, die aus dem Bereich des maximalen Kristalldurchmessers und dem Bereich kurz vor dem Abschmelzen des Kristalls stammen. Diese Scheiben wurden zuerst geschliffen und abschließend im Dunkeln selektiv geätzt. Dazu wurde eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser im Verhältnis 3:1:1 bei einer Temperatur von etwa 50 °C verwendet, wobei die Ätzrate dieser Ätzlösung von der kristallographischen Orientierung der Probe oder eines Probenbereichs abhängig und von der lokalen Ladungsträgerkonzentration oder Verunreinigungskonzentration unabhängig ist (5.3).

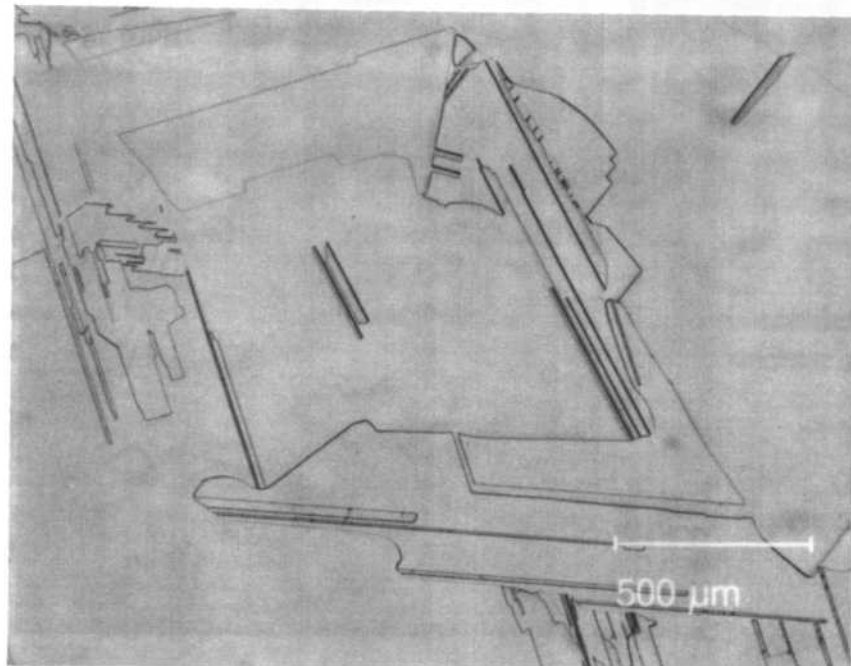


Bild 5-10: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristallgefüges aus dem Bereich kurz vor dem Abschmelzen des Kristalls

Die Bilder 5-9 und 5-10 zeigen charakteristische Bereiche des Gefüges beider Proben. Als dominierende Defektstruktur sind große Bereiche mit Zwillingsbildung in beiden Scheiben des Kristalls zu erkennen.

TEM-Untersuchungen an Proben des Kristalls zeigen auch hier die aus den Untersuchungen der Schmelzen bekannten Defektstrukturen. Außer den Versetzungsringen vom Leerstellentyp und einigen wenigen Versetzungen konnten keine weiteren Störungen des Kristallgefüges, im besonderen keine Ausscheidungen, festgestellt werden. Bild 5-11 zeigt einen repräsentativen Bereich des im TEM sichtbaren Gefüges.

Die Auszählung der Versetzungsringe ergab eine Dichte von $\sim 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einer Konzentration von 10^{14} - 10^{15} kondensierter Leerstellen/ cm^3 und liegt im Bereich der für die erstarrten Schmelzen ermittelten Werte.

Für die abschließenden Messungen der Silizium-Konzentration mit SIMS wurden alle Scheiben des Kristalls mit Silizium-Karbid Schleifpapier geschliffen und anschließend mit der vorher beschriebenen Lösung chemisch poliert. Der letzte Schritt der Probenpräparation für SIMS-Messungen ist immer eine chemische Behandlung der Probenoberfläche, da sonst Reste des Silizium-Karbid-Schleifpapiers die Bestimmung des Silizium-Gehalts stark verfälschen.

In Bild 5-12 ist das Ergebnis der SIMS-Messungen graphisch dargestellt. Dabei ist der Silizium-Gehalt der 13 Scheiben über die Länge des Kristalls aufgetragen.

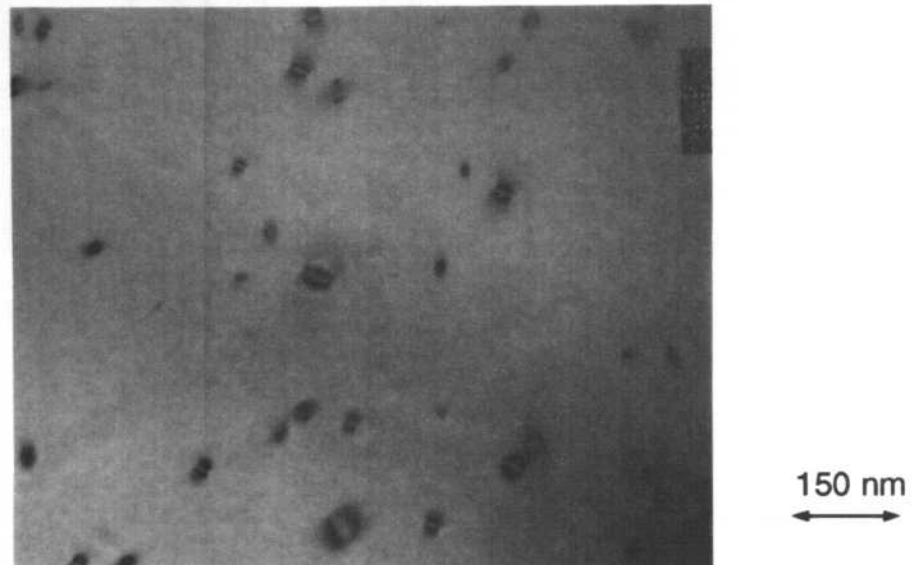


Bild 5-11: Hellfeldabbildung des Kristallgefüges im TEM. Das Gefüge ist von Versetzungsringen geprägt. Die mittlere Größe der Versetzungsringe beträgt ≤ 50 nm.

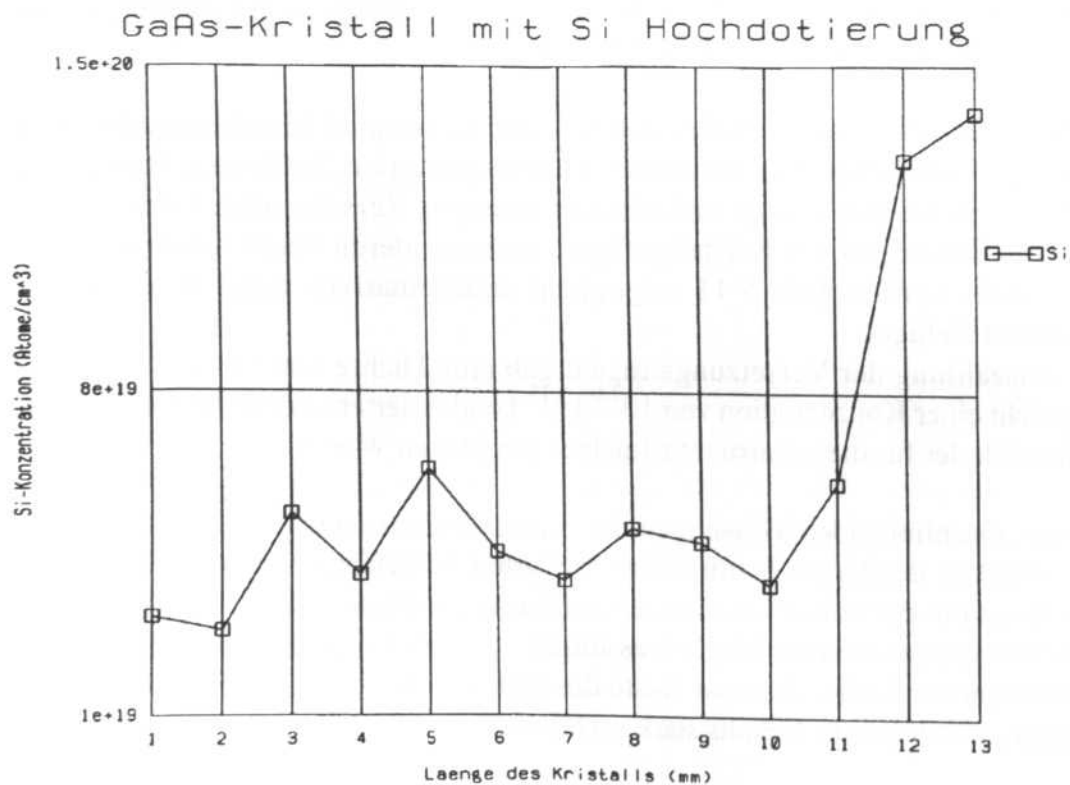


Bild 5-12: Verlauf des Silizium-Gehalts über die Länge des Kristalls. Die Silizium-Konzentration steigt am Ende des Kristalls um eine Größenordnung an.

Im Bereich von 1 bis 10 mm Länge erhöht sich die Silizium-Konzentration des Kristalls nur wenig, während der Silizium-Gehalt im Bereich von 10 bis 13 mm Länge stark zunimmt. Dabei kann der Bereich mit einer Silizium-Konzentration von $c_{\text{Si}} = 2\text{--}6 \cdot 10^{19} \text{ Atome/cm}^3$ mit dem Zeitintervall der Kristallzucht korreliert werden, in dem die Ziehgeschwindigkeit 8 mm/Stunde betrug. Ein Anstieg der Silizium-Konzentration auf einen Maximalwert von $c_{\text{Si}} = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ Atome/cm}^3$ ist hingegen in dem Bereich des Kristalls zu beobachten, der dem Zeitraum entspricht, in dem die Ziehgeschwindigkeit auf 30 mm/Stunde erhöht wurde.

Der Maximalwert des Silizium-Gehalts im Kristall ist dabei, im Rahmen der Meßgenauigkeit der SIMS, mit dem Silizium-Gehalt in der erstarrten Restschmelze vergleichbar.

Eine Abhängigkeit der maximalen Löslichkeit von Silizium in GaAs von der Ziehgeschwindigkeit bei Kristallzuchtversuchen kann durch diesen Versuch nachgewiesen werden.

5.4 Silizium-hochdotiertes GaAs der Fa. Compound Semiconductor Materials

Außer den im Institut für Festkörperforschung erschmolzenen hochdotierten GaAs-Schmelzen und dem nach dem Gremmelmaier-Verfahren gezogenen Kristall sollte auch ein kommerziell erhältlicher Wafer, der im Grenzbereich der Silizium-Löslichkeit dotiert war, untersucht werden.

Ein Lieferant für Silizium-hochdotiertes GaAs ist die Firma *Compound Semiconductor Materials Inc. (CSM)* (5.4), welche beidseitig polierte 3"-GaAs-Wafer vertreibt. Die Kristalle werden dabei mit einer Variante des Bridgman-Verfahrens (siehe Kapitel 4.2) gezüchtet.

Bei dem von CSM verwendeten horizontalen Bridgman-Verfahren erfolgt die Kristallzucht in einem waagerechten Tiegel, der mit Quarzmatten ausgelegt und dann mit vorsynthetisiertem GaAs gefüllt wird. Analog zum (vertikalen) Bridgman-Verfahren erfolgt die Vorgabe der Kristallorientierung durch Ankeimen der Schmelze an einen einkristallinen GaAs-Impfkristall. Die Dotierung der GaAs-Schmelze mit Silizium erfolgt bei CSM durch Dotierung mit 1 Gew.-% festem Silizium und durch die Diffusion von Silizium aus den Quarzmatten in die Schmelze. Wie von der Herstellerfirma mitgeteilt wurde, kann auch auf den Oberflächen des erstarrten Kristalls die Bildung eines "Schaums" beobachtet werden (siehe Kapitel 5.3).

TEM-Untersuchungen an Proben des Wafers von CSM zeigten ein vollständig ausscheidungsfreies Kristallgefüge, das keinerlei Versetzungsringe aufwies. Die Versetzungsdichte des Wafers wurde mit $D \leq 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ angegeben.

Die Bestimmung des Silizium-Gehalts mittels der SIMS an mehreren Stellen des Wafers ergab eine homogene Silizium-Verteilung. Die mittlere Silizium-Konzentration wurde zu $c_{\text{Si,CSM}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ Atome/cm}^3$ bestimmt.

Dieser Silizium-Gehalt liegt um eine bis zwei Größenordnungen über den Werten, die man für den Silizium-Gehalt von Kristallen mißt, die in Quarz-Tiegeln mit dem vertikalen-Bridgman-Verfahren gezüchtet wurden.

Da der von CSM gelieferte Wafer einkristallin war, wurden an einer Probe Hall-Messungen zur Bestimmung des Ladungsträgertyps, der Ladungsträgerdichte und der Beweglichkeit der Ladungsträger vorgenommen. Die Messungen ergaben, daß der Wafer n-Leitung (Elektronenleitung) zeigt und eine Nettoladungsträgerkonzentration von $c_{\text{Carrier}} = 8.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ hat. Die Beweglichkeit der Elektronen wurde zu $2720 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ bestimmt.

5.5 Silizium-dotiertes GaAs von Hewlett-Packard

In den Forschungseinrichtungen von *Hewlett-Packard* in San Jose, Californien, werden ebenfalls seit geraumer Zeit Untersuchungen am quasi-binären System GaAs-Si vorgenommen.

Ein Stück eines Kristalls, der mit einer Variante des LEC-Verfahrens (siehe Kapitel 4.1), dem "deep LEC"-Verfahren, gezüchtet worden war, wurde dem IFF für weitere Untersuchungen der Mikrostruktur überlassen. Beim "deep LEC"-Verfahren ist nicht nur die GaAs-Schmelze, sondern auch der gezogene Kristall vollständig mit flüssigem Boroxid bedeckt. Diese vollständige Boroxidabdeckung des Kristalls reduziert die thermischen Spannungen bei der Erstarrung und vermindert so die Versetzungsmultiplikation im Kristall.

Das von *Hewlett-Packard* zur Verfügung gestellte Kristallstück war aus einer GaAs-Schmelze gezogen worden, die auf einen Siliziumgehalt von $c_{\text{Si}} = 10^{19} \text{ Atome/cm}^3$ dotiert worden war. Der Kristalldurchmesser betrug 80 mm.

Da das Kristallstück in Form von 8 Wafern mit einer Dicke von $500 \mu\text{m}$ vorlag, konnten aus diesen Wafern direkt Proben für lichtmikroskopische, TEM- und SIMS-Untersuchungen präpariert werden.

Die Untersuchungen mit Lichtmikroskop und TEM ergaben ein ausscheidungsfreies einkristallines Gefüge des Kristalls. Die von *Hewlett-Packard* erwarteten Silizium-Ausscheidungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Abschließend erfolgte an allen Scheiben eine Bestimmung des Silizium-Gehalts mittels SIMS (Bild 5-13).

Silizium-dotierter Hewlett-Packard Kristall

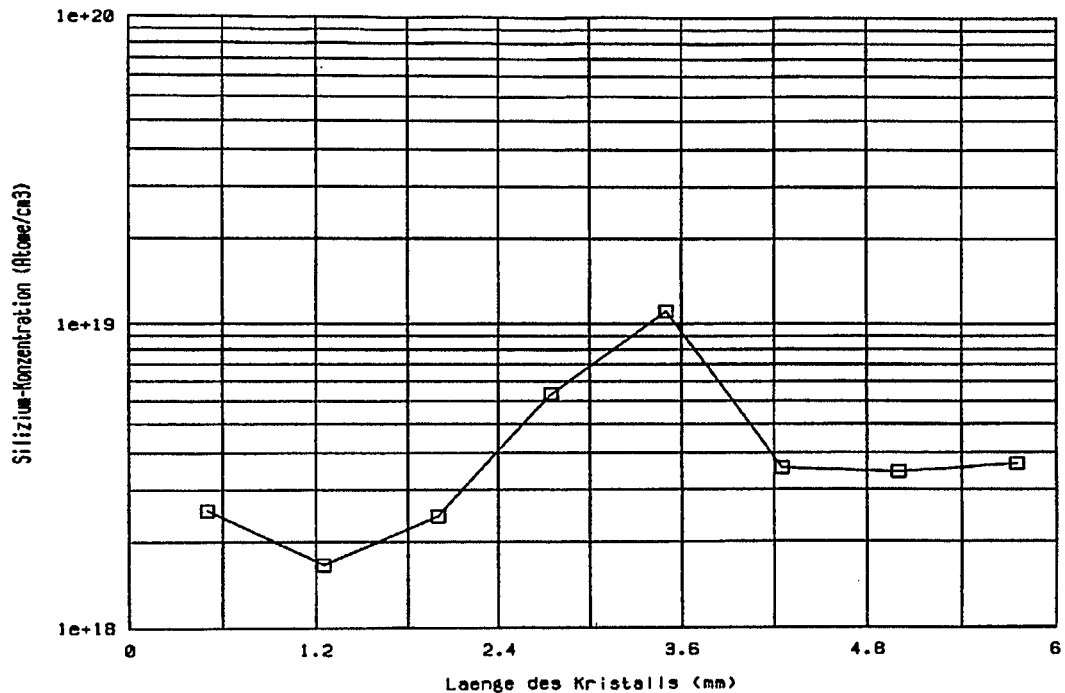


Bild 5-13: Verlauf der Silizium-Konzentration in einem "deep"-LEC-GaAs-Kristall des *Hewlett-Packard*-Forschungslabors

Der hier untersuchte Bereich des Kristalls, der aus der Mitte eines längeren Kristalls stammt, zeigt keine wesentliche Änderung der Silizium-Konzentration über die Länge des Kristalls. Da keine detaillierten Informationen zur Variation der Zuchtbedingungen während der Kristallzucht zu ermitteln waren, können keine Aussagen über die starke Erhöhung des Silizium-Gehalts in der Kristallmitte gemacht werden.

6 Diffusionsverhalten von Silizium in GaAs

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollte nicht nur die Thematik des Löslichkeits- und Ausscheidungsverhaltens untersucht werden, sondern auch das Diffusionsverhalten von Silizium in GaAs Gegenstand der Untersuchungen sein. Einen besonderen Schwerpunkt bildete das Diffusions- und Löslichkeitsverhalten bei hohen Silizium-Gehalten.

Als Substratmaterial wurden GaAs-Wafer der Fa. Wacker-Chemitronic, Burghausen, verwendet, die entweder mit einer Silizium-Schicht bedampft wurden oder in die Silizium mittels Ionenimplantation eingebracht wurde. Das Substratmaterial war mit dem LEC-Verfahren (siehe Kapitel 4.1) hergestellt worden und wies einen Silizium-Grundgehalt von $c_{\text{Si, bulk}} < 5 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^3$ auf (siehe Kapitel 5.1).

6.1 Messungen der Silizium-Diffusion in oberflächenbeschichteten GaAs-Wafern

Als Ergänzung zu den Untersuchungen des Diffusionsverhaltens von Silizium in GaAs in implantierten Wafern wurden ebenfalls oberflächenbeschichtete GaAs-Wafer für Untersuchungen im TEM und im REM präpariert. Trotz der eingeschränkten Aussagekraft dieser Versuche eignete sich dieser Versuchsaufbau aufgrund seiner schnellen Realisierbarkeit und seiner generellen Aussagekraft über das Ausscheidungsverhalten von Silizium in GaAs.

6.1.1 Präparation und Temperung von oberflächenbeschichteten GaAs-Proben

Ausgangspunkt der Diffusionsversuche von Silizium in GaAs waren LEC-GaAs-Wafer der Fa. Wacker-Chemitronic, die mit einer Schicht von $d \approx 500 \text{ nm}$ Silizium bedampft wurden. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit der aufgedampften Schicht wurden die Wafer zuvor chemisch poliert und anschließend sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült.

Die Haftfestigkeit der aufgetragenen Silizium-Schichten war nach dieser Vorbehandlung gut.

Um einen Arsen-Verlust aus der Probe bei einer anschließenden Temperung so gering wie möglich zu halten, wurden die Waferstücke in zwei aufeinander folgenden Schritten immer beidseitig bedampft.

In vergleichbaren Arbeiten zu diesem Thema (6.1, 6.2) wird die Siliziumschicht in der Regel noch einmal mit einer Siliziumoxidschicht (SiO_2) abgedeckt, um eine vollständige Versiegelung der Oberfläche zu erreichen (Bild 6-1).



Bild 6-1: schematische Darstellung einer mit Silizium bedampften und mit SiO_2 -gekapselten GaAs-Probe

Durch eine Einkapselung dieser Art kann der mögliche Arsen-Verlust des GaAs-Substrats, besonders bei Temperaturen über 1000°C , zwar weiter vermindert werden, es existieren jedoch auch Veröffentlichungen, die eine Beeinflussung des Diffusionsverhaltens durch eine SiO_2 -Schicht belegen.

Untersuchungen von *Kavanagh* et al. (6.3) zeigen, daß eine Diffusion von Arsen durch die SiO_2 -Deckschicht nicht stattfindet, Gallium-Atome jedoch ungestört durch die Deckschicht an die Oberfläche der Probe diffundieren können. Eine Folge dieser selektiven Diffusion ist eine Erhöhung der Gallium-Leerstellenkonzentration in der Probe mit einer sich daraus ergebenden Beeinflussung des Diffusionsverhaltens.

Gegenstand einer Untersuchung von *Katayama* et al. (6.4) sind die thermischen Spannungen, die sich zwischen den Deckschichten und dem Substrat beim Tempern der Probe aufbauen. Ursache dieser thermischen Spannungen sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die wiederum die Diffusion maßgeblich beeinflussen sollen.

Die Zahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema belegt, daß die Auswirkungen einer Verkapselung von GaAs-Proben durch Deckschichten nicht vollständig verstanden und die daraus resultierenden Beeinflussungen des Diffusionsverhaltens nicht vorhersagbar sind.

In Abwägung der Folgen eines geringen Arsen-Verlusts aus den zu untersuchenden Proben und der möglichen Beeinflussung des Diffusionsverhaltens durch eine SiO_2 -Deckschicht wurde auf eine zusätzliche Verkapselung der Proben verzichtet.

Vor dem Einbau der Proben in die Temperanlage (Bild 6-2) wurden die bedampften Proben in ein verschließbares Quarzgefäß von 20 mm Durchmesser gelegt, wobei darauf geachtet wurde, daß jeweils zwei zu untersuchende Seiten aufeinander lagen. Danach wurde das Quarzgefäß in ein Quarzrohr eingeführt, welches dreimal auf einen Druck von $p < 10^{-7}$ Torr evakuiert und anschließend mit einem Gemisch von Argon-Wasserstoff (92 % Argon, 8 % Wasserstoff) gespült wurde.

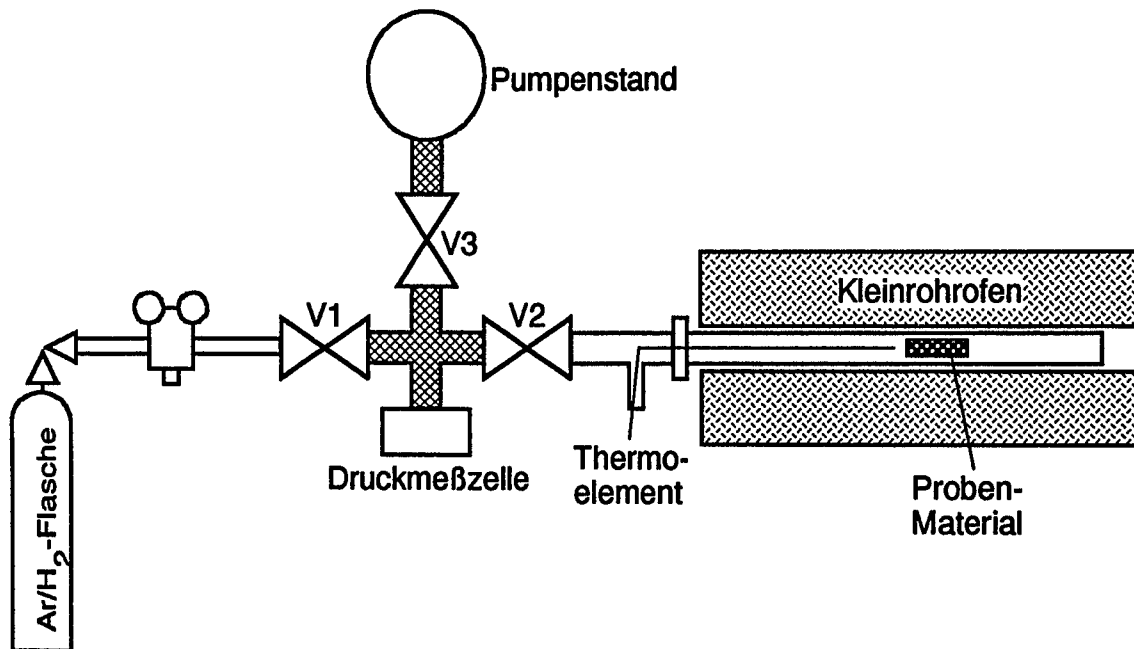


Bild 6-2: Schematische Darstellung der kombinierten Vakuum-Temperanlage

Unter diesen Rahmenbedingungen wurden drei Temperungen durchgeführt, deren Zeit-Temperatur-Behandlung der Tabelle I entnommen werden kann.

Tabelle 1:

Temperung	Temperatur	Dauer
I	800 °C	24 h
II	900 °C	100 h
III	850 °C	670 h

6.1.2 Charakterisierung der Proben mittels REM und TEM

Nach der Temperung wurden die mit Silizium beschichteten GaAs-Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Alle im folgenden geschilderten Ergebnisse sind auf die Proben der Temperungen I bis III übertragbar, da, trotz der erheblichen Unterschiede in den Temperbedingungen, kein signifikanter Unterschied in den GaAs-Si-Interfaces beobachtet werden konnte.

Entsprechend der Darstellung der Versuchsdurchführung in Kapitel 6.1.1, wurden die oberflächenbeschichteten Seiten der Proben mit den zu untersuchenden Seiten aufeinander gelegt. Nach Abschluß der Temperung zeigte sich jedoch, daß die Probenstücke an einigen Kontaktstellen eine haftende Verbindung eingegangen waren. Somit war es teilweise notwendig, zwei Proben mittels eines Skalpells voneinander zu trennen.

Bild 6-3 zeigt einen repräsentativen Oberflächenbereich einer Probe, die bei 900 °C für 100 Stunden getempert wurde.

Die aufgedampfte Silizium-Schicht ist glatt und frei von Rissen. Eine quantitative Untersuchung des Gehalts von Silizium, Gallium und Arsen ergab eine Oberflächenkonzentration der Elemente von 50.5 Atom-% Silizium, 28.0 Atom-% Gallium und 21.5 Atom-% Arsen. Diese Werte können jedoch nur als Anhaltswerte dienen, da bei einer quantitativen Röntgenanalyse die Größe des Anregungsvolumens in dünnen



Bild 6-3: REM-Aufnahme einer GaAs-Probe, die mit Silizium bedampft und bei 900 °C für 100 Stunden getempert wurde

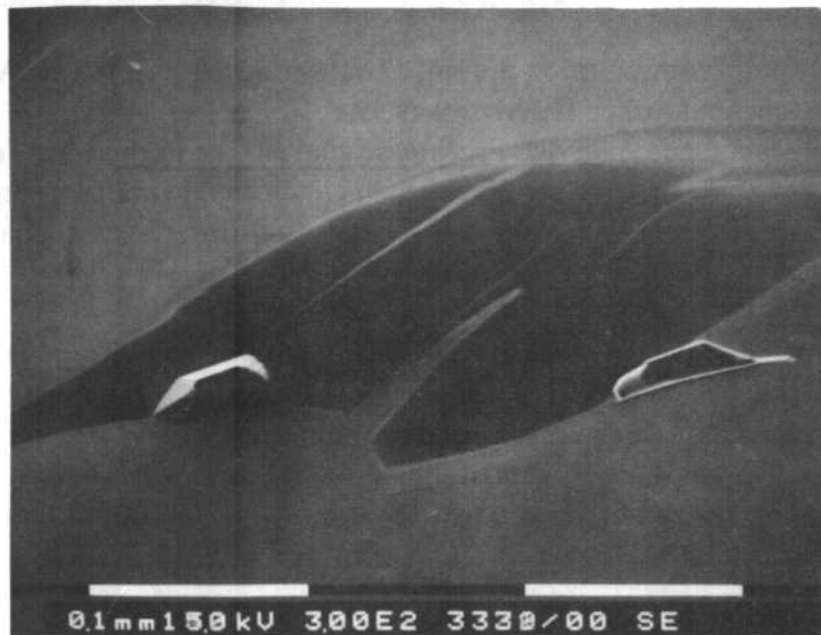


Bild 6-4: REM-Aufnahme eines Teilbereichs der in Bild 6-3 dargestellten Probenoberfläche. Die dunklen Bereiche des Bildes stellen Bereiche der Probenoberfläche dar, an denen die Silizium-Deckschicht beim mechanischen Trennen der Proben abgelöst wurde.

Schichten nicht abgeschätzt werden kann (siehe Kapitel 3.3). Die reale Siliziumkonzentration kann bei höheren Werten liegen, eine gegenseitige Durchdringung der Elemente durch Diffusion kann jedoch festgestellt werden.

In der oben dargestellten REM-Aufnahme (Bild 6-4) ist ein Bereich der Probenoberfläche zu erkennen, in dem die Silizium-Deckschicht durch das mechanische Trennen der Proben beschädigt worden ist. Quantitative Untersuchungen der im Bild dunklen Bereiche ergaben eine Konzentration von 0.7 Atom-% Silizium, 53 Atom-% Gallium und 46.3 Atom-% Arsen.

Eine Silizium-Konzentration von 0.7 Atom-% entspricht, im Rahmen der Meßgenauigkeit des EDX-Systems des REM, einem Silizium-Gehalt von $c_{\text{Si}} = 3.1 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³. Dieser Wert läßt sich mit dem Wert vergleichen, der mit SIMS als Maximalwert der Löslichkeit von Silizium in GaAs gemessen wurde.

Im Anschluß an die Untersuchung im REM wurde die Probe durch Querschnittspräparation so präpariert, daß die Probe senkrecht zum Konzentrationsgradienten durchstrahlbar war.

Bild 6-5 zeigt eine TEM-Aufnahme, in der die aufgedampfte Silizium-Deckschicht und ein Teil des GaAs-Substrats im Querschnitt dargestellt sind. Deutlich erkennbar sind Bereiche von rekristallisiertem Silizium in der Silizium-Deckschicht. Ein scharfes Interface zwischen Deckschicht und Substrat kann jedoch nicht mehr beobachtet werden.

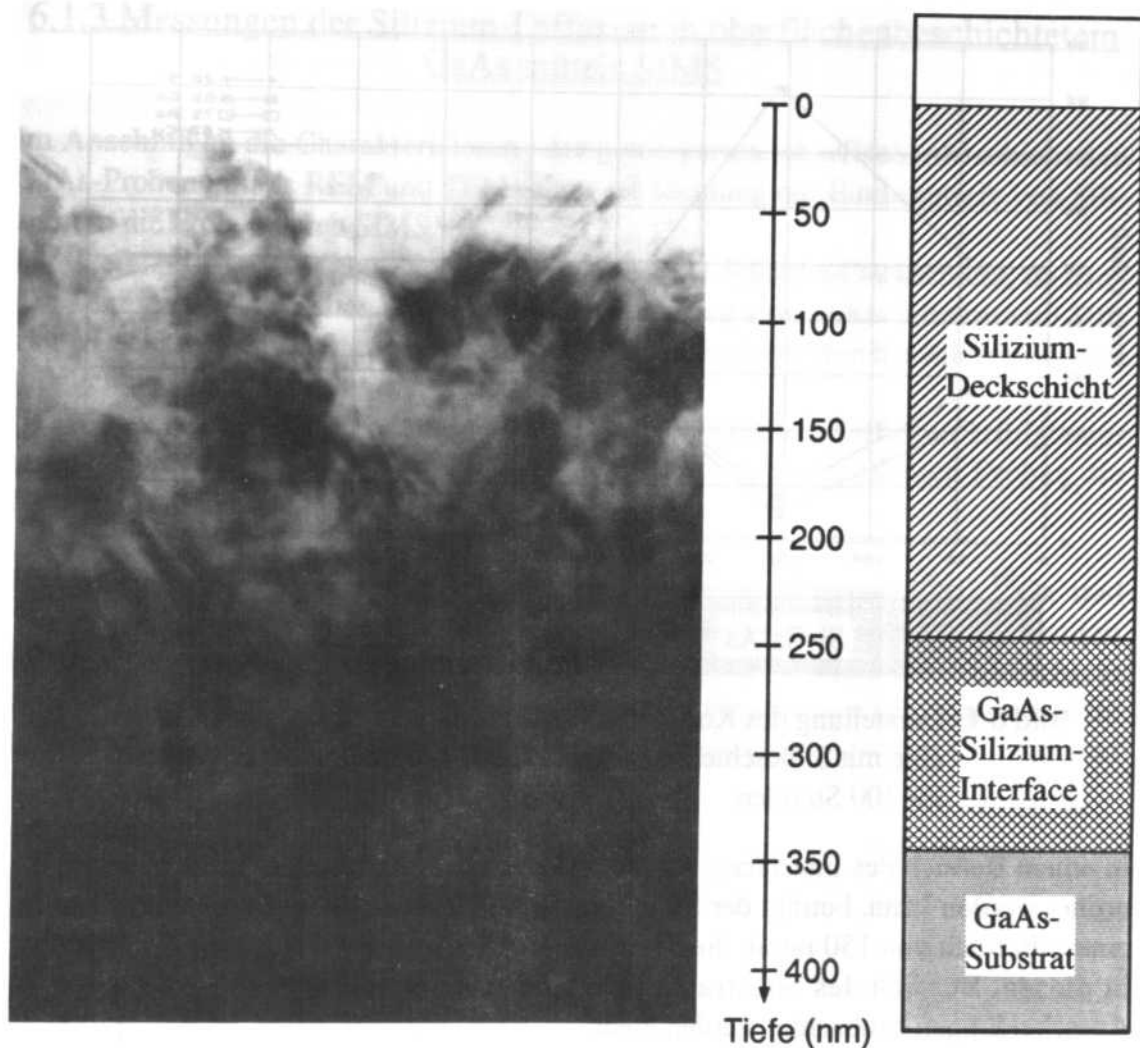


Bild 6-5: TEM-Aufnahme des GaAs-Silizium-Interfaces

Ein Stepscan mit dem EDX-System des EM 430 ergab den in Bild 6-6 dargestellten Konzentrationsverlauf.

Trotz der in Kapitel 6.1 geschilderten Anstrengungen, den Arsen-Verlust aus dem Substrat zu unterbinden, mußte bei der Auswertung der Versuche festgestellt werden, daß eine Silizium-Deckschicht Gallium und Arsen in großem Maße lösen kann und damit die Aussagen über das quasibinäre System GaAs-Si durch Ergebnisse zum ternären System Ga-As-Si ergänzt werden können.

Die Ergebnisse des Stepscan zeigen, daß schon im Bereich des Interfaces die Silizium-Konzentration so stark abnimmt, daß sie mit den Möglichkeiten des TEM nicht weiter untersucht werden kann. Ergänzende Messungen mit SIMS zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs von Silizium in GaAs bei Konzentrationen von $c_{\text{Si}} < 1$ Atom-% waren daher notwendig.

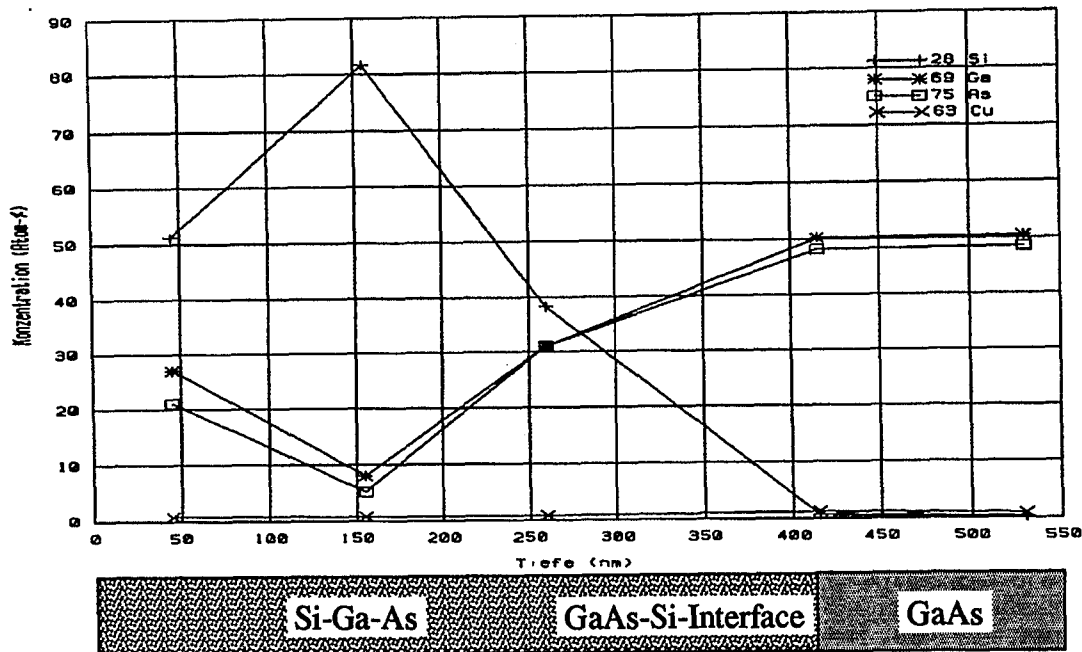


Bild 6-6: Darstellung des Konzentrationsverlaufs von Si, Ga, As und Kupfer für eine mit Si beschichtete GaAs Probe nach dem Tempern bei 900 °C für 100 Stunden

In einem Bereich des Interfaces, der mehr der aufgedampften Siliziumschicht zugeordnet werden kann, beträgt der Siliziumgehalt 38.2 Atom-% und sinkt dann in einem Bereich von 150 nm in die Tiefe der Probe hinein auf 0.6 Atom-%, ohne daß in diesem Bereich des Substrats eine Defektentstehung oder die Bildung von Ausscheidungen beobachtet werden kann.

Die Untersuchung der Siliziumdiffusion an oberflächenbeschichteten GaAs-Wafern wurde nach der Auswertung der Temperungen I - III nicht weiter verfolgt, da im TEM kein Unterschied im Konzentrationsverlauf und der Defektstruktur beobachtet werden konnte.

Als erheblicher Nachteil dieser Versuchsanordnung muß die Kupfer-Kontamination der Silizium-Schicht angesehen werden. Im Laufe der Untersuchungen der getemperten Proben wurde festgestellt, daß Kupfer mit bis zu 1.2 Atom-% während des Aufdampfens in die Siliziumschicht eingebracht wurde. Da Kupfer eine hohe Diffusionskonstante für GaAs aufweist, diffundiert es sehr schnell in das GaAs ein. Da jedoch eine Beeinflussung der Silizium-Diffusion durch eine gleichzeitige Kupfer-Diffusion angenommen werden kann, ist eine Bestimmung der Diffusionskonstante von Silizium in GaAs aus diesen Versuchen nur eingeschränkt möglich.

6.1.3 Messungen der Silizium-Diffusion in oberflächenbeschichtetem GaAs mittels SIMS

Im Anschluß an die Charakterisierung der getemperten, oberflächenbeschichteten GaAs-Proben mittels REM und TEM folgte die Messung der Eindringtiefe von Silizium in die Proben durch SIMS.

Die Tiefenprofilmessungen erfolgten dabei durch die Silizium-Deckschicht, da nach der Temperung der Proben keine eindeutige Trennung von GaAs-Substrat und Silizium-Deckschicht und damit eine Entfernen der Deckschicht durch selektives Ätzen, möglich war.

Die Messung der Tiefenprofile zur Bestimmung der Silizium-Diffusion erfolgte nur an den Proben der Temperung I (800 °C, 24 Stunden), da bei diesen Proben die Kupfer-Kontamination unter 0.3 Atom-% lag.

Bild 6-7 zeigt den Meßplot einer Tiefenprofilmessung der Elemente $^{28}\text{Si}^-$, $^{69}\text{Ga}^-$ und $^{75}\text{As}^-$. Am Verlauf der Intensitäten läßt sich, im Gegensatz zu entsprechenden Hellfeldaufnahmen im TEM, deutlich der Übergang von der Silizium-Deckschicht zum GaAs-Substrat verfolgen. Vergleichbar mit den Ergebnissen des Stepscan (Bild 6-6), sind auch in der Tiefenprofilmessung eine Konzentrationen von Gallium und

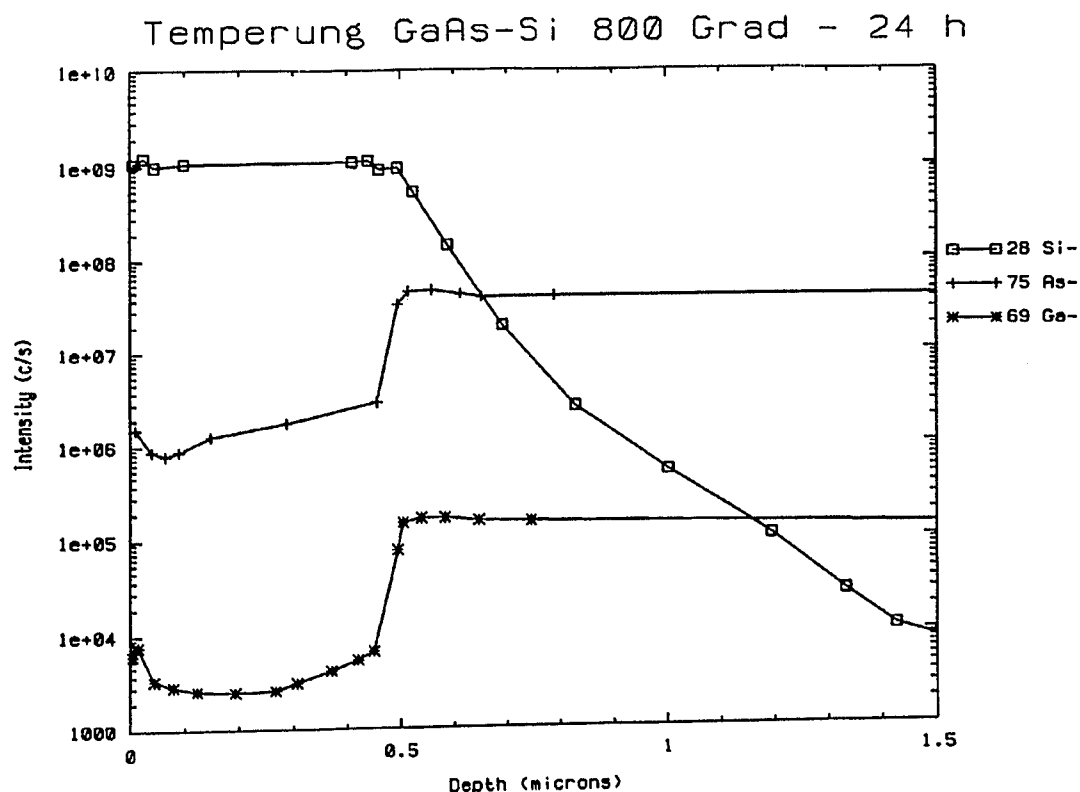


Bild 6-7: Tiefenprofilmessung einer mit Silizium oberflächenbeschichteten GaAs-Probe am SIMS nach dem Tempern bei 800 °C für 24 Stunden

Arsen an der Oberfläche der Probe meßbar, die nach Durchlaufen eines Minimums in der Tiefe von 100-200 nm bis zum Bulk-Wert ansteigen. Nach Eichung der Tiefenskala durch Ausmessen des Sputterkraters kann die Dicke der Silizium-Deckschicht zu $d \approx 500$ nm bestimmt werden. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus den REM- und TEM-Untersuchungen der Temperungen I bis III.

Ab einer Tiefe von 500 nm kann dann deutlich die Diffusion des Siliziums in das GaAs-Substrat gemessen werden. Eine Erhöhung der Intensitäten der Elemente Gallium und Arsen über den Bulk-Wert im Bereich des Interfaces ist einer Störung des Kristallgefüges zuzuordnen und bedeutet nicht ein Ansteigen des Gehalts über einen Wert von 50 Atom-%.

Tiefenprofilmessungen von sehr hohen Konzentrationen zu niedrigen Konzentrationen eines Elements in einem Substrat haben jedoch den Nachteil, daß sich das zu analysierende Element beim Sputtern in der Anlage anreichert (Memory-Effekt). Die Messung eines abrupten Übergangs von hohen zu niedrigen Konzentrationen bewirkt ein hohes Signalrauschen und ein Verschmieren des Übergangs.

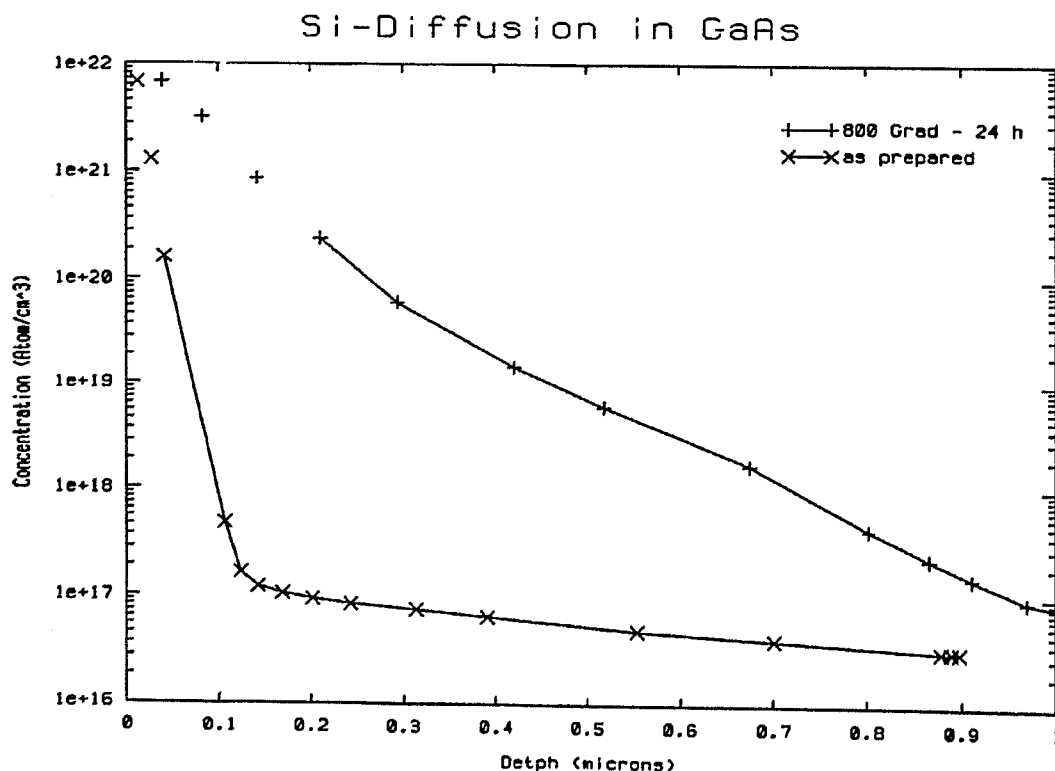


Bild 6-8: Vergleichende Messung des Silizium-Konzentrationsverlaufs für eine ungetemperte und eine bei 800 °C für 24 Stunden getemperte Probe. Die Tiefenskala beginnt mit $x=0$ μm an der Stelle des Übergangs Silizium-GaAs.

Um den Memory-Effekt bei der Messung der Diffusion quantifizieren zu können, wurden Tiefenprofile an getemperten und ungetemperten Proben gemessen. In Bild 6-8 sind die umgerechneten Meßplots für eine getemperte und eine ungetemperte Probe vergleichend dargestellt. Der Bereich der Kurven, in dem quantitative Aussagen einer Messung mittels SIMS nicht zulässig sind (Matrix-Effekt, siehe Kapitel 2.4.1), ist in der Grafik durch nicht miteinander verbundene Punkte gekennzeichnet.

Da als effektive Diffusionslänge nur die Differenz beider Konzentrationsprofile berücksichtigt werden kann, ergibt sich der Diffusionsweg zu $x \approx 800$ nm. Unter der Annahme eines $\sqrt{(D \cdot t)}$ -Gesetzes für den Diffusionsweg ergibt sich die Diffusionskonstante zu $D_{\text{Si}, 800^\circ\text{C}} = 7.4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit den aus der Literatur bekannten Werten der Diffusionskonstanten für Silizium in GaAs.

6.2 Silizium-Diffusion in Silizium-implantierten GaAs-Wafern

Da eine exakte Quantifizierung der Silizium-Diffusion durch die Untersuchung von oberflächenbeschichteten GaAs-Wafern nicht mit der gewünschten Genauigkeit möglich war, wurden die wesentlichen Diffusionsexperimente an GaAs-Wafern durchgeführt, in die Silizium mittels Ionenimplantation eingebracht worden war.

Der Vorteil der Ionenimplantation gegenüber einem Diffusionsexperiment mit beschichteten Oberflächen liegt in der genauen Kenntnis des Konzentrationsverlaufs des Dotierstoffs im Substrat und der sehr exakten Nachweisbarkeit des Konzentrationsverlaufs nach der Temperung mittels SIMS.

Auch bei den Versuchen mit Silizium-implantierten GaAs-Wafern lag wieder ein Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Löslichkeits- und Ausscheidungsverhalten von Silizium in GaAs bei hohen Silizium-Konzentrationen.

6.2.1 Herstellung und Präparation ionenimplantierter Wafer

Ein in der Halbleitertechnik zur Strukturierung von integrierten Bauteilen häufig angewandtes Verfahren zur kontrollierten Dotierung von Halbleitersubstraten ist die Ionenimplantation. Dazu werden Atome eines Dotierstoffs in einer Ionenquelle ionisiert und anschließend in einem Hochspannungsfeld in Richtung der Probe beschleunigt (Bild 6-9). Am Ende der Beschleunigungsstrecke befindet sich das zu

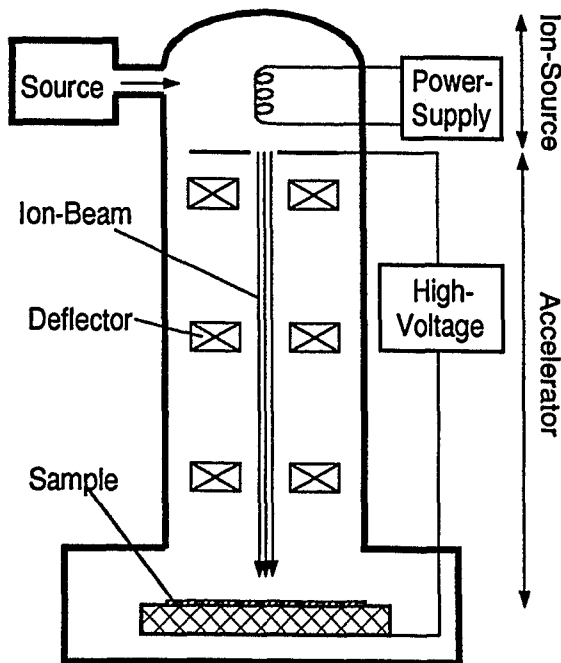


Bild 6-9: Schematische Darstellung einer Ionenimplantationsanlage

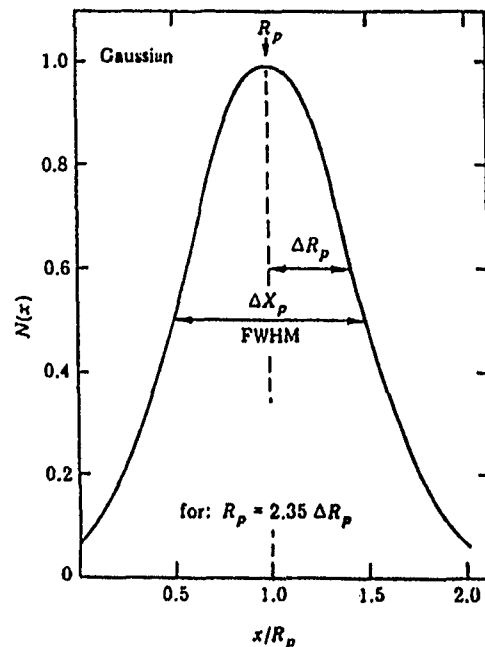


Bild 6-10: Gaußprofil für implantierte Ionen mit der mittleren Eindringtiefe R_p und der Breite ΔR_p (6.5)

implantierende Substrat, in das die beschleunigten Ionen eingeschossen werden. Eine Strukturierung des Substrats ist bei diesem Verfahren durch Verwendung einer Blende einfach zu realisieren.

Die Tiefenverteilung der deponierten Ionen entspricht einem Gauß-Profil mit der mittleren Eindringtiefe R_p und der Breite ΔR_p (Bild 6-10).

Der große Vorteil der Ionenimplantation liegt in der einfachen Durchführbarkeit bei niedrigen Temperaturen und der Unabhängigkeit von einer möglichen Lösungsgrenze des Dotierstoffs im Substrat. Zur Aktivierung der implantierten Ionen und zur Ausheilung der eingebrachten Gitterdefekte ist im Anschluß an die Ionenimplantation jedoch ein Anlassen des Substrats notwendig.

Zur Bestimmung der Silizium-Diffusion wurde ^{28}Si in vier LEC-GaAs-Wafer mit unterschiedlichen Dosisleistungen implantiert. Die verwendete Beschleunigungsspannung und die implantierte Dosis kann Tabelle II entnommen werden.

Implantation	Beschleunigungsspannung (keV)	Dosisleistung (cm^{-2})	R_p (μm)
H1	150	$1.25 \cdot 10^{15}$	0.13
B1	200	$5.00 \cdot 10^{15}$	0.24
B2	200	$7.50 \cdot 10^{15}$	0.24
B3	200	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.24

Tabelle II: Übersicht über die Implantationen von Silizium in LEC-GaAs-Wafer

Im Anschluß an die Implantation wurden die Substratwafer in $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Stücke gesägt. Nach einer Reinigung wurden einzelne Proben dann zur Durchführung der eigentlichen Versuche entsprechend der in Kapitel 6.1.1 dargestellten Vorgehensweise getempert.

6.2.2 Messung der Silizium-Diffusion in ionenimplantiertem GaAs

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Silizium in GaAs wurden Proben der Implantation H1 (siehe Tabelle II, Kapitel 6.2.1) bei Temperaturen von 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C für jeweils eine Stunde unter Argon-Wasserstoff-Atmosphäre (92% Argon, 8% Wasserstoff) getempert.

Im Anschluß an die Temperungen erfolgte die Messung der Silizium-Konzentrationsprofile im SIMS. Die Auswertung der Probe, die bei 1200 °C für eine Stunde getempert wurde, war nicht möglich, da die Probe einen erheblichen Gewichtsverlust (>30%) aufwies.

Bild 6-11 zeigt den Verlauf der Silizium-Konzentration für die getemperten Proben im Vergleich zu einer Probe, die keiner Temperaturbehandlung unterzogen wurde (as implanted).

Das Silizium-Konzentrationsprofil der bei 900 °C getemperten Probe entspricht bis auf eine geringe Abweichung dem Konzentrationsverlauf der ungetemperten Probe. Die Genauigkeit der Bestimmung des Diffusionswegs wird hier durch die Tiefenauflösung der Messung bestimmt.

Bei einer Erhöhung der Anlaßtemperatur auf 1000 °C bzw. 1100 °C ist schrittweise

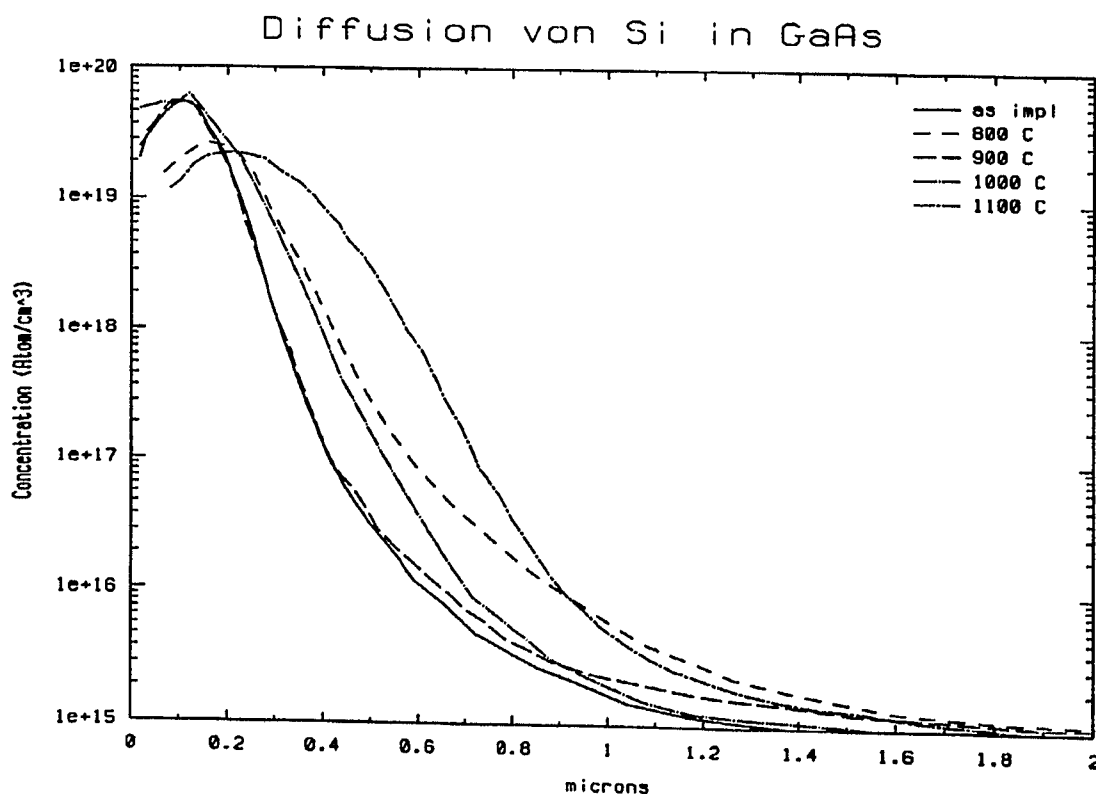


Bild 6-11: Darstellung des Konzentrationsverlaufs von implantiertem Si in GaAs nach dem Tempern im Temperaturbereich von 800-1100 °C im Vergleich zu einer nicht wärmebehandelten Probe (as implanted).

eine Verbreiterung des Gaußprofils des Silizium-Konzentrationsverlaufs erkennbar. Die Diffusion von Silizium in GaAs ist also im Temperaturbereich von 900 °C bis 1100 °C von der Temperatur abhängig.

Im Widerspruch zu diesem Ergebnis steht der Verlauf der Silizium- Konzentration für eine Temperung bei 800 °C. Im Gegensatz zum Silizium-Konzentrationsverlauf nach einer Temperung bei 900 °C zeigt der Kurvenverlauf eine deutliche Zunahme der Breite ΔS_p , die auf eine erhöhte Diffusion schließen läßt. Da dieses Resultat nicht mit der ^pAnnahme in Einklang zu bringen ist, daß die Silizium-Diffusion entsprechend einer Arrhenius-Funktion über die Temperatur aktivierbar ist, wurden die Temperungen bei 800 °C und 900 °C in einem zweiten Versuch wiederholt. Die nachfolgenden Messungen am SIMS ergaben genau die gleichen Ergebnisse.

Eine Vermessung der Verbreiterung ΔS_p der Gaußprofile der getemperten Proben im Vergleich zur Breite ΔR_p des Gaußprofils der ungetemperten Probe ermöglicht die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{Si,eff}$ von Silizium in GaAs. Messungen der Breite ΔR_p der ungetemperten Proben mittels SIMS ergaben eine Breite $\Delta R_p = 0.21 \mu m$, die Werte für die Breite ΔS_p und die daraus berechneten Diffusionskonstanten können Tabelle III entnommen werden.

Temperatur (°C)	Anlaßdauer (s)	ΔS (μm)	$D_{eff, T}$ (cm^2/s)
800	3600	0.28	$2.4 \cdot 10^{-14}$
900	3600	0.22	$< 0.3 \cdot 10^{-14}$
1000	3600	0.28	$2.4 \cdot 10^{-14}$
1100	3600	0.42	$9.2 \cdot 10^{-14}$

Tabelle III: Übersicht über die Ergebnisse der Vermessung der Konzentrationsprofile und der berechneten effektiven Diffusionskonstanten von implantiertem Silizium in GaAs

6.2.3 Löslichkeitsverhalten von Silizium in hochdotierten, ionenimplantierten GaAs-Wafern

Grundlage für die Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens von ionenimplantiertem Silizium in GaAs waren die GaAs-Wafer der Silizium-Ionenimplantationen B1, B2 und B3 (siehe Kapitel 6.2.1).

Vor den Untersuchungen an getemperten Proben wurde der Silizium-Konzentrationsverlauf von Proben der Ionenimplantationen B1, B2 und B3 in der Form "as implanted" im SIMS bestimmt. Bild 6-12 zeigt einen Plot der Silizium-Konzentrationsverläufe. Die Werte der Silizium-Konzentrationen in den Implantations-Maxima können Tabelle IV entnommen werden.

Tabelle IV:

Implantation	$C_{\text{Si, max}}$ (Atome/cm ³)
B1	$8 \cdot 10^{19}$
B2	$1.5 \cdot 10^{20}$
B3	$3.5 \cdot 10^{20}$

Die Tiefe ΔR_p des Implantationsmaximums entspricht dem rechnerisch ermittelten Wert von $\Delta R_p = 0.24 \mu\text{m}$.

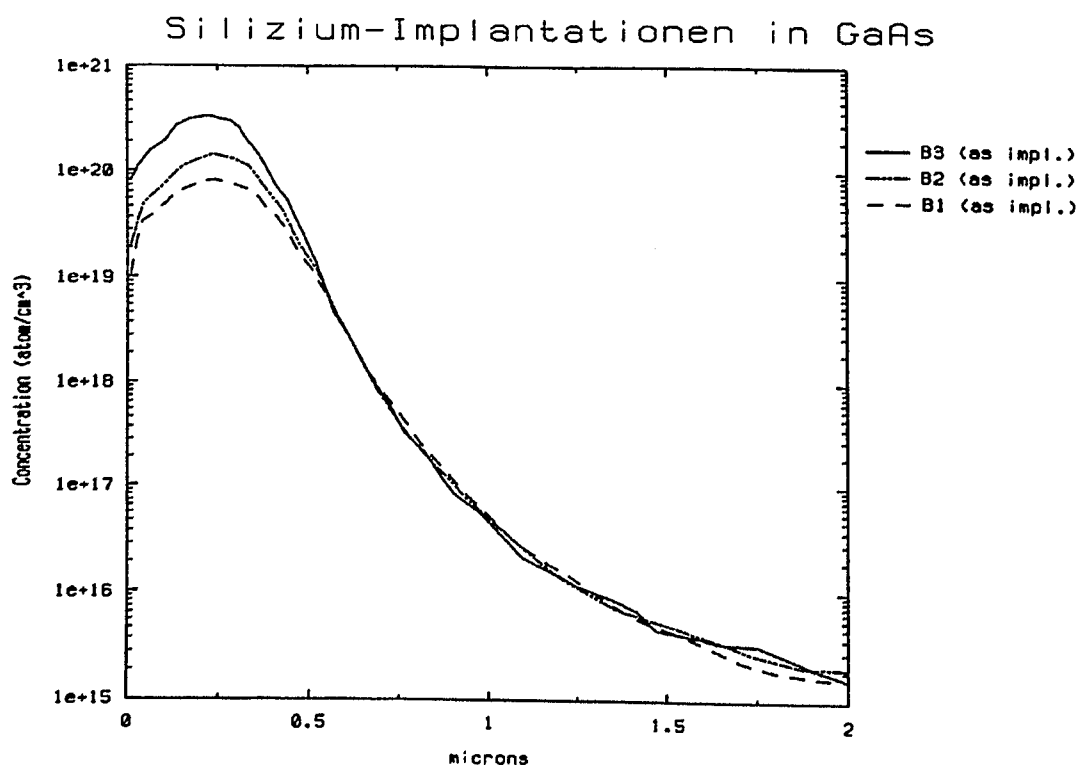


Bild 6-12: Silizium-Konzentrationsverlauf für die Ionenimplantationen B1, B2 und B3

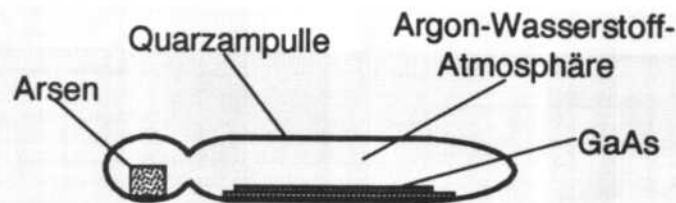


Bild 6-13: Ampulle zur Temperung von GaAs mit fester Arsen-Quelle. Durch Verwendung einer räumlich abgetrennten Arsen-Quelle kann ein Arsen-Verlust der GaAs-Proben vermieden werden.

Für Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens wurden Proben der Ionenimplantationen B1, B2 und B3 (siehe Kapitel 6.2.1) für 10 Stunden, entsprechend dem im Kapitel 6.1.1 geschilderten Versuchsaufbau, bei 800 °C getempert. Ein veränderlicher Parameter war die Temperung der Proben mit und ohne Arsen-Quelle.

Die Temperbedingungen wurden daher beim zweiten Versuchsdurchgang insoweit modifiziert, als die ionenimplantierten GaAs-Substrate in geschlossene Quarzampullen eingeschweißt wurden, in denen sich eine Überschussmenge von festem, elementarem Arsen befand. Dabei wurde darauf geachtet, daß sich das feste Arsen und die GaAs-Substrate nicht berührten, um die Bildung eines niedrig schmelzenden Eutektikas zu vermeiden (Bild 6-13).

Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist darin zu sehen, daß ein Arsenverlust aus der Oberfläche der GaAs-Substrate vermieden oder zumindest stark reduziert werden

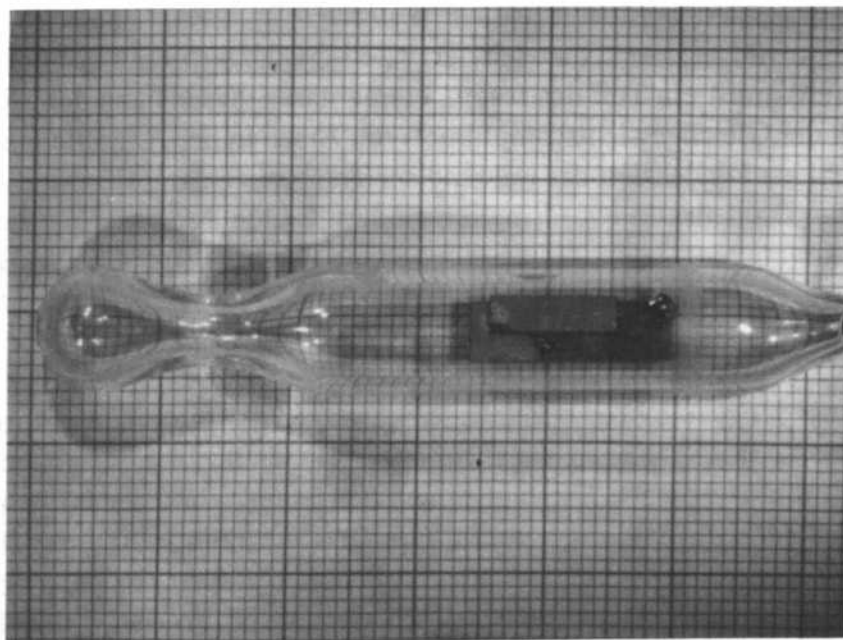


Bild 6-14: Aufnahme einer Quarzampulle zur Temperung von GaAs mit einer Arsen-Quelle. Das Bild zeigt Proben der Implantation B1 nach der Temperung bei 800 °C für 10 Stunden.

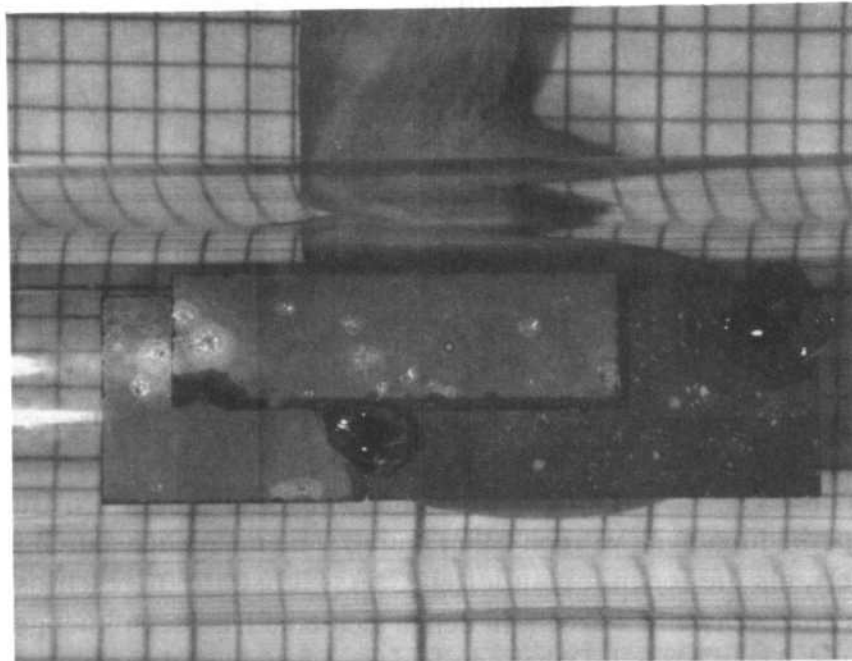
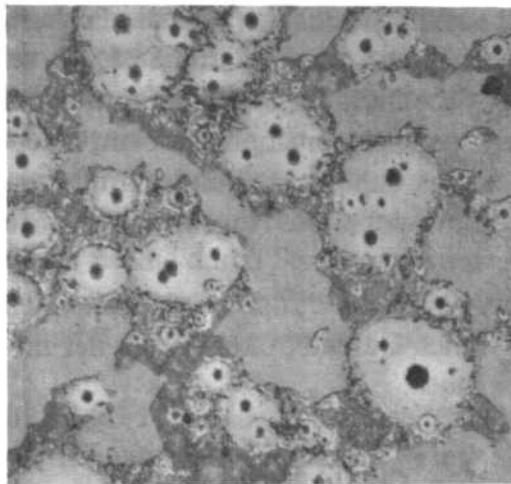


Bild 6-15: Aufnahme der getemperten, Silizium-Ionenimplantierten GaAs-Proben nach der Temperung mit Arsen-Quelle. Deutlich erkennbar sind zwei Körner von rekristallisiertem Arsen an den Kanten der Proben. (Ausschnittsvergrößerung von Bild 6-14)

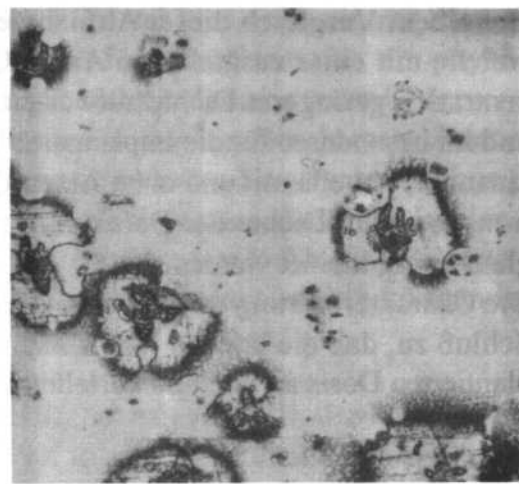
kann. Bild 6-14 zeigt eine Quarzampulle, in der Silizium-Ionenimplantierte GaAs-Substrate getempert wurden.

Wird die in Bild 6-13 schematisch dargestellte Quarzampulle bei der Temperung erhitzt, verdampft ein Teil des festen, elementaren Arsens aus dem Reservoir; es stellt sich der Gleichgewichtsdampfdruck von Arsen in der Ampulle ein. Im Verlauf der Abkühlung kondensiert das während der Temperung dampfförmige Arsen. Dabei erfolgt die Kondensation vordringlich an den Kanten der getemperten Proben, da hier eine heterogene Keimbildung möglich ist. Dieser Vorgang ist in Bild 6-15 gut zu beobachten. Bild 6-15 stellt dabei eine Ausschnittsvergrößerung von Bild 6-14 dar.

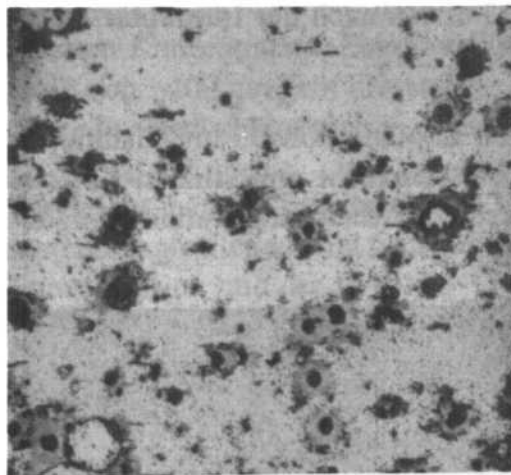
Im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen der getemperten Proben erfolgte zuerst eine Charakterisierung der Probenoberflächen im Lichtmikroskop. Bild 6-16 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von den Oberflächen der Implantationen B1, B2 und B3 für die Temperungen mit und ohne zusätzliche Arsenquelle. Ein Vergleich der Aufnahmen zeigt, daß alle Probenoberflächen mit punktförmigen Defekten überzogen sind, wobei ein Teil der Defekte noch einmal mit einem kreisförmigen Hof umgeben sind. Besonders deutlich wird diese Oberflächenstruktur bei den Aufnahmen der Implantation B1 für die Temperungen mit und ohne Arsen-Quelle.



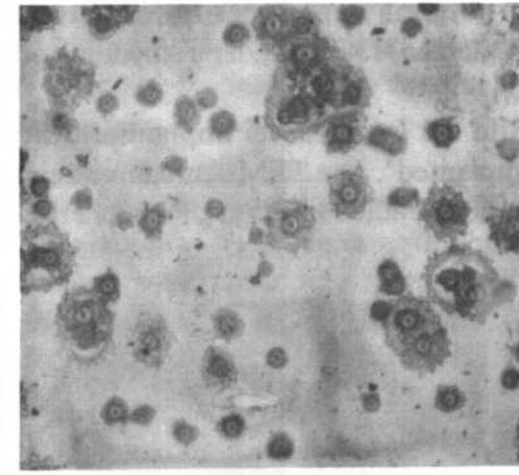
B1 (ohne Arsenquelle)



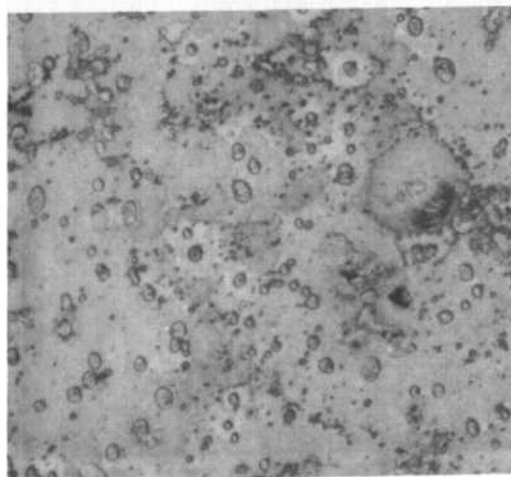
B1 (mit Arsenquelle)



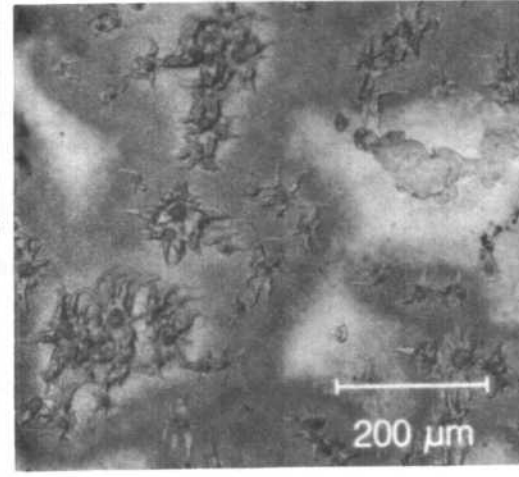
B2 (ohne Arsenquelle)



B2 (mit Arsenquelle)



B3 (ohne Arsenquelle)



B3 (mit Arsenquelle)

steigender Si- Gehalt

Bild 6-16: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen nach dem Tempern bei 800 °C für 10 Stunden.

200 μm

Bei einem Vergleich dieser Aufnahmen ist ebenfalls erkennbar, daß die Proben, welche mit einer zusätzlichen Arsen-Quelle getempert wurden, eine Defektkonzentration geringerer Dichte aufweisen. Dies gilt ebenfalls für die Implantation B2 und im besonderen für die Implantation B3. Der Vergleich der Implantationen untereinander, jeweils mit und ohne Arsen-Quelle, ergibt, daß mit steigender Implantationsdosis die Dichte der Defektstruktur zunimmt, wobei die ringförmigen Höfe gleichzeitig kleiner werden.

Die Charakterisierung der Probenoberflächen mittels Lichtmikroskopie läßt also den Schluß zu, daß die in allen Aufnahmen beobachteten Defektstrukturen mit der implantierten Dosis an Silizium korreliert werden können.

Zur weiteren Untersuchung der oben geschilderten Defektstruktur wurden Proben für die Charakterisierung im TEM präpariert. Zum Vergleich der beobachteten Defektstrukturen wurden der Implantationen B1-B3 direkt nach der Implantation (as implanted) und nach der Temperung präpariert.

Bild 6-17 zeigt zwei implantierte Bereiche der Implantation B3 im Zustand "as implanted". Die TEM-Aufnahme zeigt die Proben senkrecht zum Silizium-Konzentrationsgradienten, da die Probenherstellung durch Querschnittspräparation erfolgte.

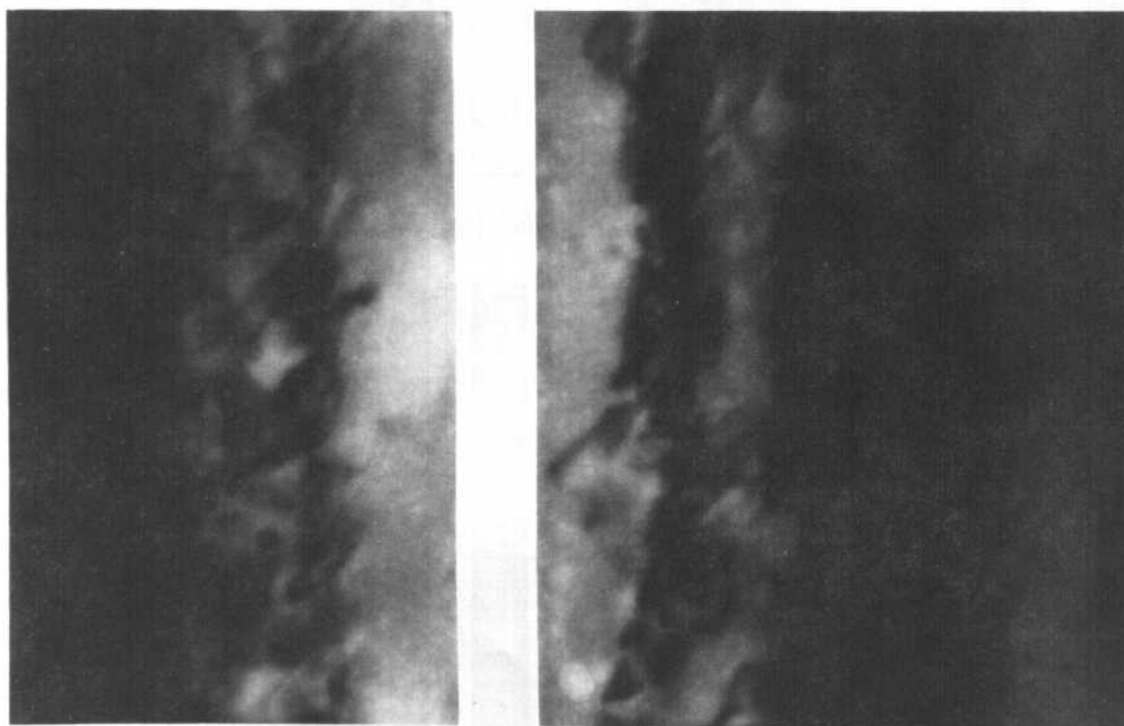


Bild 6-17: TEM-Hellfeldaufnahme von Proben der Implantation B3 im Querschnitt. Die Aufnahme zeigt die Gefügestruktur direkt nach der Ionenimplantation.

125 nm

Zum Verständnis der Kontrastentstehung im TEM sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß der Einbau von Atomen durch Ionenimplantation ein physikalischer Prozeß ist, wobei die zusätzlich eingebrachten Atome starke Gitterverzerrungen verursachen. Diese Gitterverzerrungen sind umso größer, je mehr Atome eingebracht werden. Entsprechend den Mechanismen der Kontrastentstehung erscheinen diese Bereiche im TEM dunkler. Zusätzlich werden durch die Implantation Atome durch Stoßprozesse aus ihrem Gitterplatz herausgeschlagen; es entstehen ein Zwischengitteratom und eine Leerstelle. Diese Gitterdefekte können in hohen Konzentrationen ebenfalls zur Kontrastentstehung beitragen.

In Bild 6-17 ist deutlich sichtbar, daß der oberflächennahe Bereich der Probe nach der Implantation bis zu einer Tiefe von ~70 nm nahezu defektfrei ist. Auf diesen nahezu defektfreien Bereich folgt dann ein Gebiet hoher Defektkonzentration; an verschiedenen Stellen haben sich Versetzungen gebildet. Der darauf folgende dunkle Bereich kennzeichnet den Ort des Implantationsmaximums und damit der höchsten Silizium-Konzentration. Eine Defektstruktur ist hier nicht mehr erkennbar. In einer Tiefe von ~400 nm geht dieser Bereich hoher Silizium-Konzentration dann sehr abrupt in einen makroskopisch defektfreien Bereich über.

Vergleicht man die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen mit den Silizium-Konzentrationsprofilen in Bild 6-12, so kann eine gute Übereinstimmung der Silizium-Konzentration und der in Bild 6-17 beobachteten Defektstrukturen festgestellt werden. Nicht erklärbar ist die Tatsache, daß der Bereich maximaler Silizium-Konzentration sehr scharf in einen defektfreien Bereich übergeht, obwohl die implantierte Silizium-Konzentration immer noch mehr als $1 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³ beträgt.

Bild 6-18 zeigt zum Vergleich eine Probe derselben Implantation nach der Temperung mit Arsen-Quelle, die ebenfalls durch Querschnittspräparation präpariert wurde.

Deutlich erkennbar ist, daß die in Bild 6-17 sichtbare Defektstruktur während der Temperung weitgehend abgebaut worden ist. Im oberflächennahen Bereich haben sich Versetzungsringe gebildet; ab einer Tiefe von ~200 nm ist das Gefüge, bis auf einzelne Versetzungsringe in größerer Tiefe, vollkommen defektfrei. Die Bildung von Silizium-Ausscheidungen konnte in keiner der untersuchten Proben beobachtet werden. Bild 6-19 zeigt noch einmal eine getemperte Probe der Implantation B3, die durch konventionelle TEM-Präparationstechnik so präpariert wurde, daß der oberflächennahe Bereich untersucht werden konnte.

Die dargestellte Defektstruktur besteht aus Versetzungsringen von 20-200 nm Durchmesser deren Dichte zu $3 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ bestimmt wurde. Eine Bestimmung des Typs der Versetzungsringe ergab in mehreren Fällen den Zwischengittertyp. Eine eindeutige Bestimmung war aufgrund der hohen Defektkonzentration nur bei den größeren Versetzungsringen möglich und ist deshalb auf diese beschränkt.

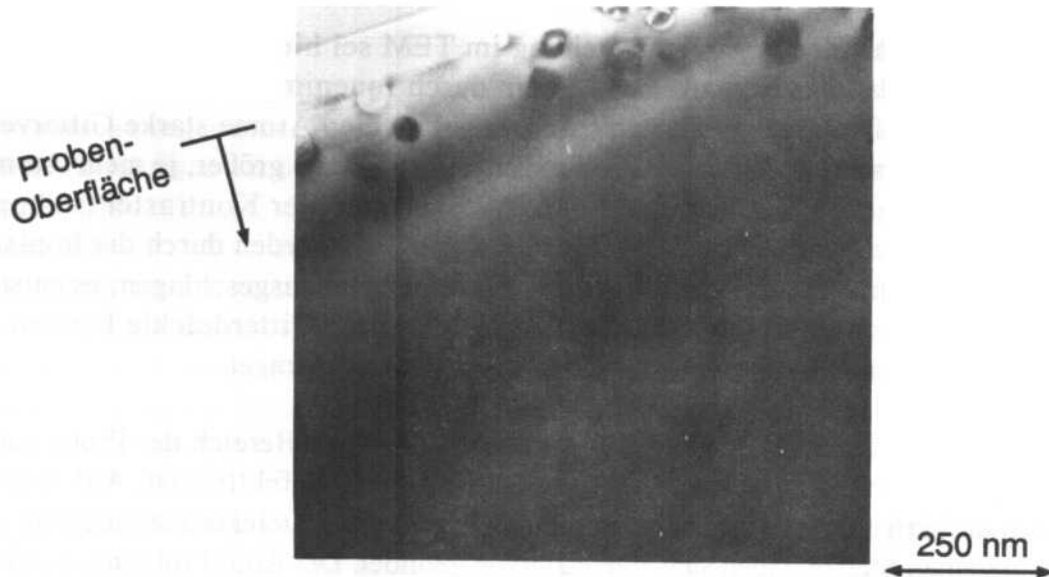


Bild 6-18: TEM-Hellfeldaufnahme einer Probe der Implantation B3 nach der Temperung bei 800 °C für 10 Stunden (mit Arsen-Quelle).

Eine Aussage über die in die Versetzungsringe eingebaute Atomsorte ist mittels TEM nicht möglich, jedoch läßt die hohe Konzentration von implantiertem Silizium den Schluß zu, daß es sich um Silizium handelt. Geht man jedoch davon aus, daß alle Versetzungsringe durch die Kondensation von interstitiellem Silizium entstanden

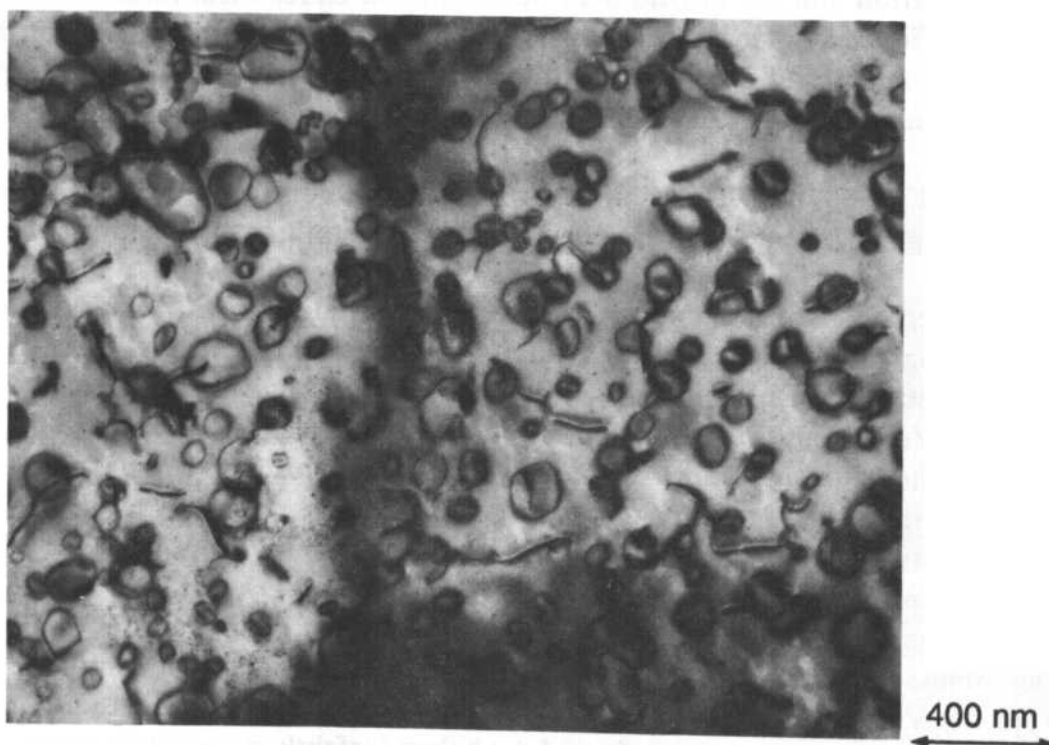


Bild 6-19: TEM-Hellfeldaufnahme von Proben der Implantation B3 nach dem Tempern. Der dargestellte oberflächennahe Bereich der Probe ist durch eine hohe Dichte von Versetzungsringen gekennzeichnet.

sind, kann durch eine Abschätzung errechnet werden, daß in den Versetzungsringen nur eine Silizium-Konzentration von $c_{\text{Si,VR}} < 10^{18}$ Atome/cm³ eingebaut werden kann.

Die Versetzungsringe können also nicht das ganze implantierte Silizium gebunden haben, so daß es zum Abbau des überschüssigen Siliziums einen weiteren, wesentlich effektiveren Mechanismus geben muß. Da diese Defektstrukturen jedoch im TEM in keiner untersuchten Probe nachgewiesen werden konnten, müssen sie eine Größe haben, die für TEM-Präparationstechniken nicht zugänglich ist.

Zur weiteren Charakterisierung der implantierten, getemperten Proben erfolgte in einem nächsten Schritt die Untersuchung mittels SIMS.

Da die Proben der Implantationen B1 bis B3 nach der Temperung eine Oberfläche mit einer hohen, ungleichmäßig verteilten Defektstruktur aufwiesen, war der Silizium-Konzentrationsverlauf bei mehreren Messungen an einer Probe nicht exakt reproduzierbar. Die nachfolgend dargestellten Meßplots müssen daher als eine repräsentative Auswahl einer großen Anzahl von gemessenen Silizium-Konzentrationsverläufen angesehen werden.

Die Bilder 6-20a+b zeigen vergleichend die massenspektroskopischen Messungen des Silizium-Konzentrationsverlaufs für die Implantationen B1 bis B3, die ohne

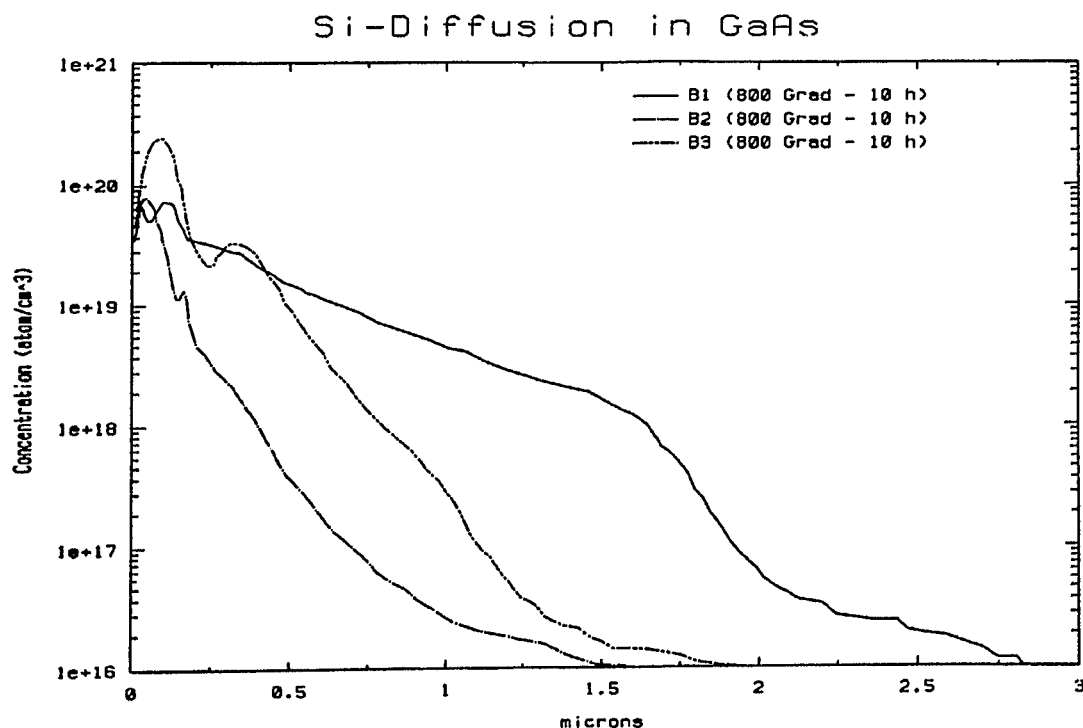


Bild 6-20a: Bestimmung der Silizium-Konzentrationsverläufe mittels SIMS an Proben der Implantationen B1 bis B3 nach der Temperung ohne Arsen-Quelle

Arsen-Quelle getempert wurden. Beim Vergleich der Silizium-Konzentrationsverläufe sind zwei wesentliche Unterschiede feststellbar:

Im oberflächennahen Bereich zeigen alle drei Kurven ein Maximum der Silizium-Konzentration, das in seiner Höhe von der implantierten Dosis an Silizium abhängig ist. Bei der Implantation B3 ist sogar eine Silizium-Konzentration meßbar, die mit einem Wert von $c_{\text{Si,max}} = 2.5 \cdot 10^{20}$ Atomen/cm³ oberhalb der Löslichkeitsgrenze von Silizium in GaAs liegt.

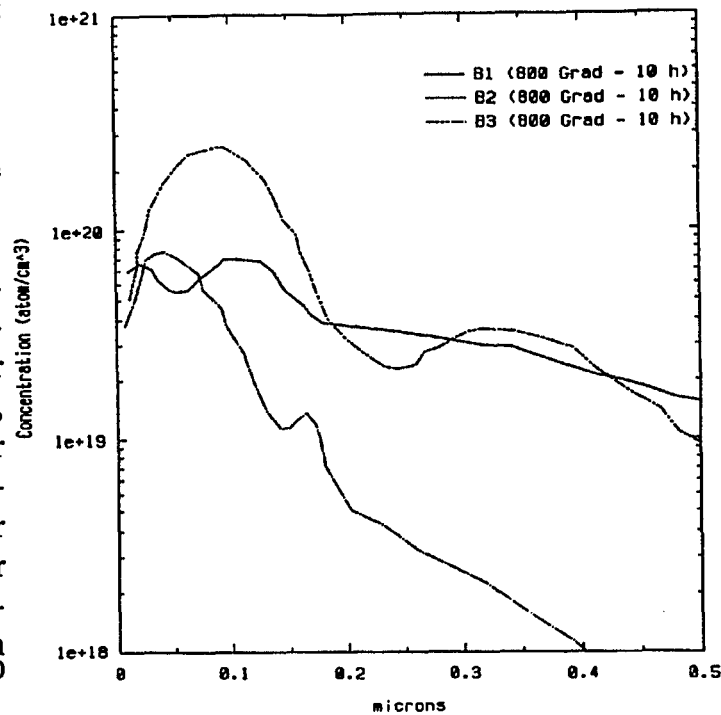


Bild 6-20b: Ausschnittsvergrößerung von Bild 6-20a

Trotz der eingeschränkten Aussagekraft von SIMS-Messungen in diesem Konzentrationsbereich ("Matrix-Effekt", siehe Kapitel 2.4.1), kann als einzige Erklärung für diese hohe Silizium-Konzentration die lokale Bildung von Silizium-Ausscheidungen im oberflächennahen Bereich (< 500 nm) herangezogen werden.

Als weiteres Indiz für die Bildung von Silizium-Ausscheidungen in den Proben der Implantationen B2 und B3 kann die Messung eines sekundären Konzentrationsmaximums gelten (Bild 6-20b). Entsprechend dem Mechanismus der Bildung von diskontinuierlichen Ausscheidungen (6.6) hat die Bildung von Silizium-Ausscheidungen zu einer lokalen Absenkung der Silizium-Konzentration geführt, die erst in größerer Entfernung von den Ausscheidungen wieder zu einem Ansteigen der Silizium-Konzentration führt.

Der zweite sichtbare Effekt in Bild 6-20a ist, daß die Probe der Implantation B1, in die die kleinste Dosis an Silizium implantiert wurde, den größten Weg der Silizium-Diffusion aufweist. Da die maximale Silizium-Konzentration in diesen Proben mit einem Wert von $c_{\text{Si,max}} = 8 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³ jedoch deutlich unter dem Wert der Löslichkeitsgrenze liegt, ist hier keine Bildung von Silizium-Ausscheidungen erfolgt. Im Meßplot liegt die Silizium-Konzentration daher immer unterhalb einer Silizium-Konzentration von 10^{20} Atomen/cm³; ein sekundäres Maximum der Silizium-Konzentration ist nicht meßbar.

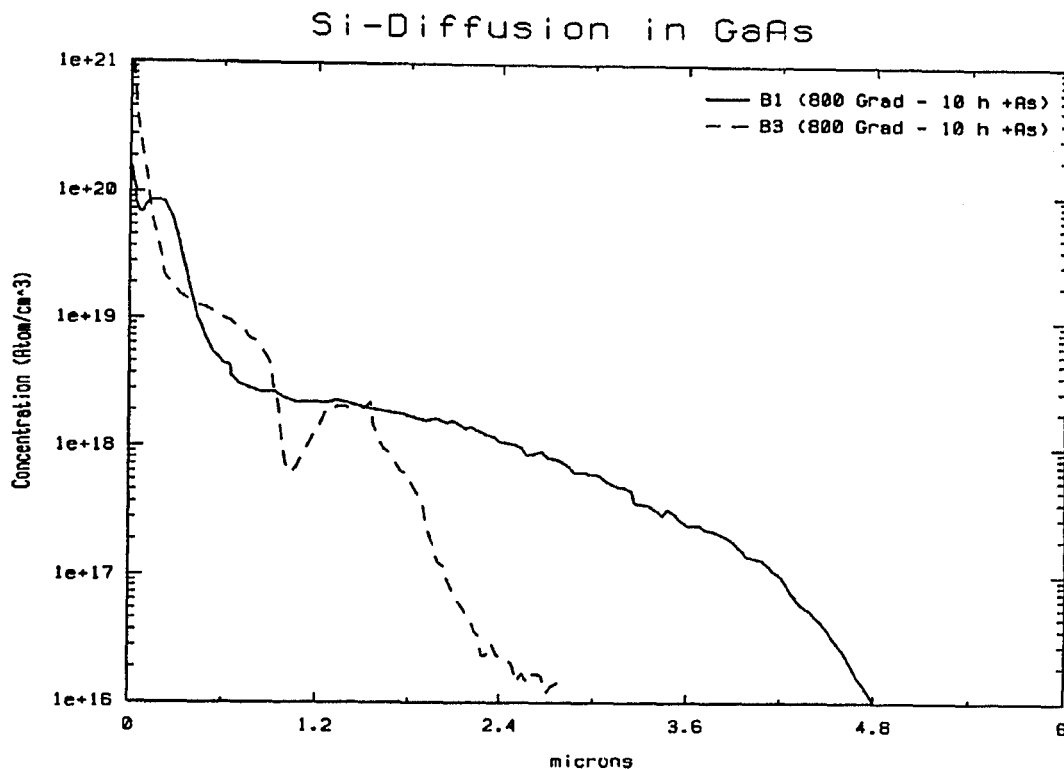


Bild 6-21: Bestimmung der Silizium-Konzentrationsverläufe mittels SIMS an Proben der Implantationen B1 und B3 nach der Temperung mit Arsen-Quelle

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen an Proben, die ohne Arsen-Quelle getempert wurden, mit den Silizium-Konzentrationsverläufen in Bild 6-21, die an Proben gemessen wurden, die mit Arsen-Quelle getempert wurden, so läßt sich eine Übertragbarkeit feststellen.

Auch bei den hier untersuchten Proben zeigt die Probe der Implantation B3 einen hohen Wert der Silizium-Konzentration im oberflächennahen Bereich, der mit einem Wert von $c_{\text{Si}} > 10^{20}$ Atomen/cm³ deutlich über dem Wert der maximalen Löslichkeit liegt. Der bei dieser Probe sehr ausgeprägte Bereich eines sekundären Maximums der Silizium-Konzentration ist auch hier meßbar.

Entsprechend den Ergebnissen der Temperungen ohne Arsen-Quelle zeigt die Probe der Implantation B1 bei einer Temperung mit Arsen-Quelle, ohne die Bildung eines sekundären Maximums, ebenfalls den größten Diffusionsweg.

Ein absoluter Vergleich der gemessenen Diffusionswege zeigt aber, daß bei den Proben, die mit Arsen-Quelle getempert wurden, der Diffusionsweg etwa doppelt so groß ist, wie bei den Proben, die ohne Arsen-Quelle unter sonst gleichen Bedingungen getempert wurden. Ein Einfluß des Arsen-Dampfdrucks auf den Diffusionsmechanismus kann also durch die oben geschilderten Messungen belegt werden.

6.2.4 Bestimmung der lateralen, tiefenaufgelösten Silizium-Verteilung mittels SIMS

Den Abschluß der Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten von Silizium in ionenimplantierten GaAs-Wafern bildete die Messung der lateralen Siliziumverteilung mittels SIMS. Für diese Messungen eignet sich besonders der Microscope-Modus (siehe Kapitel 2.3.1) des IMS 4f, da bei der Messung eines normalen Tiefenprofils die gemessene Intensität immer der integrale Wert der Konzentration eines Elements in der Fläche des Gates ist. Eine Aussage über eine laterale Verteilung ist daher bei einer regulären Tiefenprofilmessung nicht möglich.

Bei der lateral aufgelösten Darstellung der aktuellen Oberfläche eines Sputterkraters im Microscope-Modus entspricht die Intensität eines Bildpunkts der lokalen Konzentration eines Elements. Da jedoch eine Eichung durch eine vergleichende Messung eines Standards in diesem Modus nicht realisierbar ist, kann keine quantitative Aussage über eine Konzentration eines Elements an einer Stelle einer Probe gemacht werden. Entsprechend der Tiefe des entstandenen Sputterkraters ist im Microscope-Modus sowohl eine qualitative, laterale als auch eine tiefenaufgelöste Darstellung einer Elementkonzentration möglich.

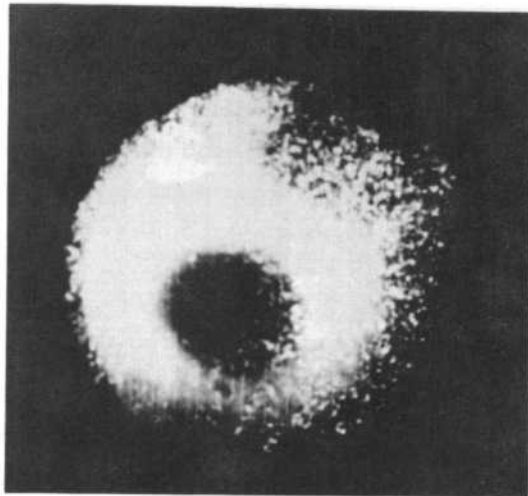
Die Abfolge der Aufnahmen in Bild 6-22 zeigt die laterale Verteilung des Elements Silizium in einer Probe der Implantation B2 nach der Temperung mit einer Arsen-Quelle.

Zu Beginn der Messung ist die Siliziumverteilung im oberflächennahen Bereich der Probe bis auf zwei Bereiche unten links und oben rechts homogen. Entsprechend der hohen Intensität ist die Silizium-Konzentration hoch (Bild 6-22a).

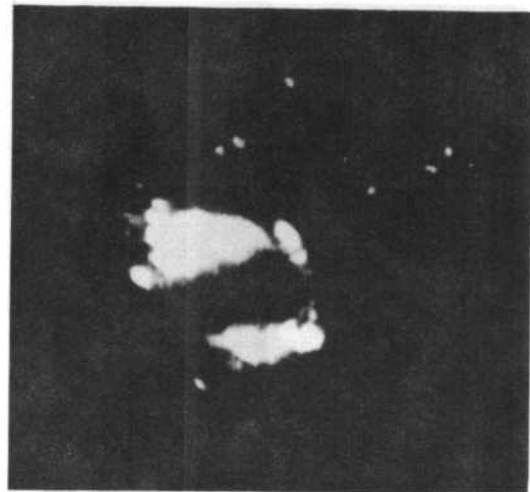
Mit zunehmender Tiefe nimmt die Silizium-Konzentration dann stark ab. Der Bereich mit niedriger Silizium-Konzentration in Bild 6-22a wird in einer Tiefe von 220 nm von Bereichen hoher Silizium-Konzentration flankiert (Bild 6-22b). Die in Bild 6-22c als helle Stellen erscheinenden Bereiche müssen als Silizium-Ausscheidungen eingestuft werden.

Analog zu den Tiefenprofilmessungen, die in Bild 6-20b dargestellt sind, ist auch in den in Bild 6-22d-f dargestellten Aufnahmen eine Steigerung der gemessenen Intensität in größerer Tiefe feststellbar, die in einer Tiefe von $\sim 1.1 \mu\text{m}$ ihr Maximum erreicht. Diese Aufnahmen zeigen jedoch auch, daß die Zunahme der Silizium-Konzentration nicht gleichmäßig ist. Diejenigen Bereiche, die in Bild 6-22a durch eine niedrige Silizium-Konzentration gekennzeichnet sind, zeigen in dieser Tiefe der Probe eine starke Anreicherung an Silizium. Hier scheint also lokal eine Diffusion von Silizium in die Tiefe der Probe hinein erfolgt zu sein, die die Bildung von Silizium-Ausscheidungen ermöglicht hat.

Der mittlere Abstand der Silizium-Ausscheidungen beträgt $\sim 80\text{-}100 \mu\text{m}$ bei einem maximalen Durchmesser von $\sim 50 \mu\text{m}$.



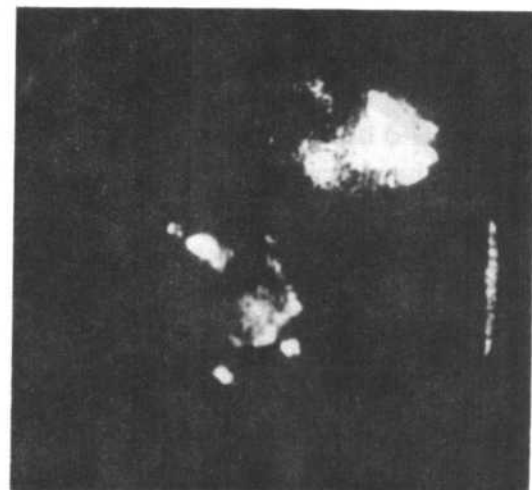
a) Element: Si Tiefe 90 nm



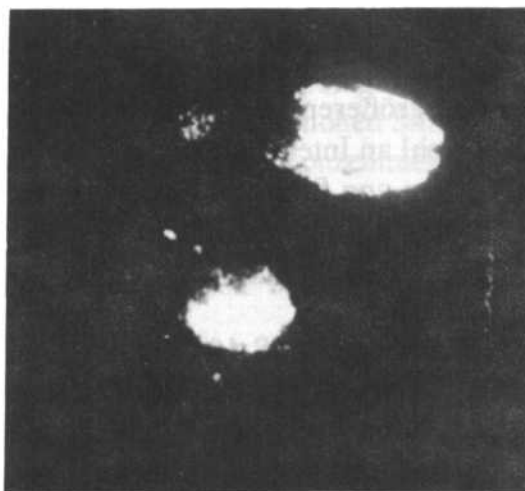
b) Element: Si Tiefe 220 nm



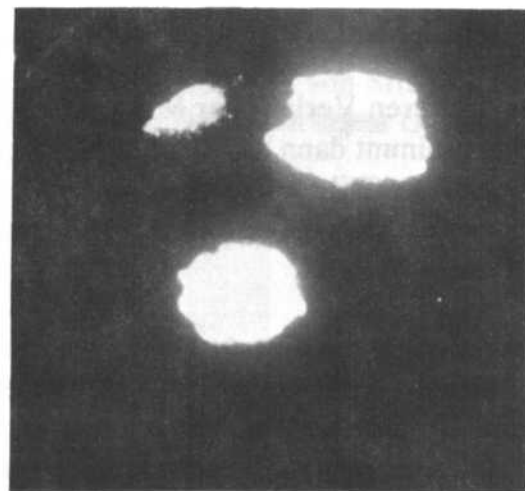
c) Element: Si Tiefe 270 nm



d) Element: Si Tiefe 540 nm



e) Element: Si Tiefe 760 nm



f) Element: Si Tiefe 1.1 μm

Bild 6-22: Aufnahmen der Probenoberfläche von Proben der Implantation B2 nach der Temperung mit Arsen. (SIMS-Microscope-Modus)

50 μm

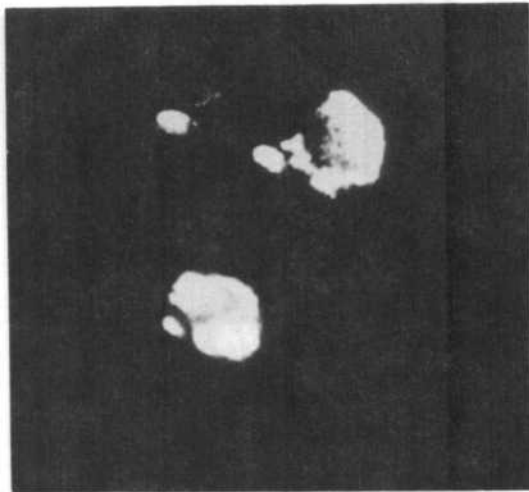
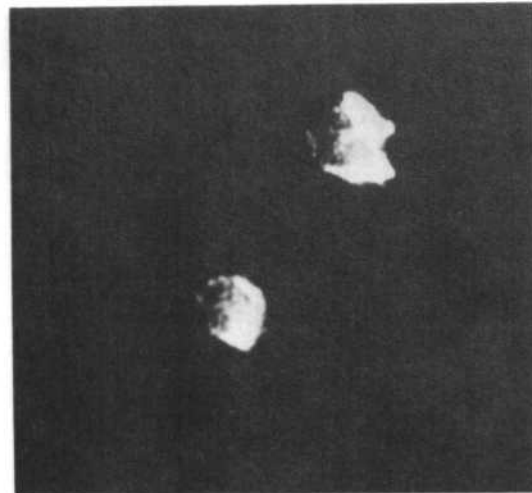
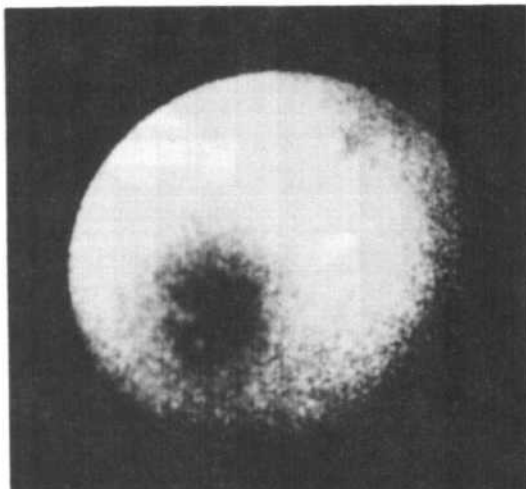
g) Element: Si Tiefe 1.5 μm h) Element: Si Tiefe 1.9 μm i) Element: As Tiefe 9.1 μm

Bild 6-22: Aufnahmen der Probenoberfläche von Proben der Implantation B2 nach der Temperung mit Arsen. (SIMS-Microscope-Modus)

75 μm

Im weiteren Verlauf der Microscope-Messung zu größeren Tiefen in die Probe hinein nimmt dann die Silizium-Anreicherung sowohl an Intensität als auch in der Anzahl ab (Bild 6-22g+h). Die lokale Anreicherung von Silizium konnte in der durchgeführten Messung jedoch bis zu einer Probentiefe von $\sim 9.1 \mu\text{m}$ verfolgt werden.

Bild 6-22i zeigt eine Aufnahme im Microscope-Modus des IMS 4f, wobei für die Abbildung das Element $^{75}\text{As}^-$ verwendet wurde. Dabei wurde ebenfalls die Verstärkung der Intensität verändert, so daß ein Vergleich von dargestellter Intensität und realer Konzentration in bezug zu den vorher gezeigten Aufnahmen nicht möglich ist. Bild 6-22i zeigt die Konzentrationsverteilung von Arsen auf der Oberfläche des Sputterkraters in einer Tiefe von $\sim 9.1 \mu\text{m}$; eine nachweisbare Silizium-Konzentration konnte in dieser Tiefe nicht mehr festgestellt werden. Der Bereich geringerer

Arsenkonzentration kann dabei einwandfrei mit dem Bereich hoher Silizium-Konzentration in Bild 6-22f korreliert werden. Da in diesen Bereichen ebenfalls kein Silizium im Microscope-Modus des IMS 4f nachweisbar ist, muß in diesen Bereichen eine erhöhte Konzentration von Gallium angenommen werden. Um diese Annahme zu erhärten, wurde im Anschluß an die Messung mittels SIMS eine Untersuchung des Sputterkraters mittels REM vorgenommen.

Bild 6-23 zeigt REM-Aufnahmen des Sputterkraters, der bei der zuvor geschilderten Untersuchung der Probe mittels SIMS entstanden ist.

Da der Ionenstrahl des SIMS Bereiche unterschiedlicher Kristallstruktur oder Zusammensetzung mit wechselnder Intensität abträgt, bleiben Bereiche größerer Härte am Ende des Sputterprozesses als Erhebungen zurück. Die in Bild 6-23a sichtbaren Strukturen müssen also als Gebiete mit veränderter Stöchiometrie oder Kristallstruktur sein. Dabei entsprechen die drei Erhebungen in Bild 6-23a den Bereichen in Bild 6-22f, die lokal eine besonders hohe Silizium-Konzentration aufwiesen.

Bild 6-23b zeigt eine Detailaufnahme einer Erhebung, die mit einem Durchmesser von $\sim 15 \mu\text{m}$ wesentlich kleiner ist, als der entsprechende Bereich in Bild 6-22f. Der Bereich einer lokalen Anreicherung an Silizium muß also eine größere Ausdehnung haben, als die in Bild 6-23b sichtbare Struktur.

Quantitative Messungen des Gehalts von Gallium, Arsen und Silizium mit dem EDX-System des REM ergaben in der Matrix eine Konzentration von ~ 50 Atom-% Arsen und Gallium. Gehalte an Silizium waren mit den Möglichkeiten des EDX-System an keiner Stelle nachweisbar. EDX-Messungen des Gehalts an Arsen und Gallium zeigten jedoch an allen Erhebungen einen Gallium-Gehalt von etwa 97 Atom-% Gallium und 3 Atom-% Arsen. Diese Abweichungen in der Stöchiometrie sind in guter Übereinstimmung mit der Darstellung der Arsen-Verteilung in Bild 6-22i.

Der Vergleich von SIMS-Messungen im Microscope-Modus und quantitativen EDX-Messungen im REM belegt, daß bei einer lokalen Anreicherung von Silizium in GaAs, Bereiche einer hohen Silizium-Konzentration mit Bereichen hoher Gallium- und niedriger Arsen-Konzentration korreliert werden können.

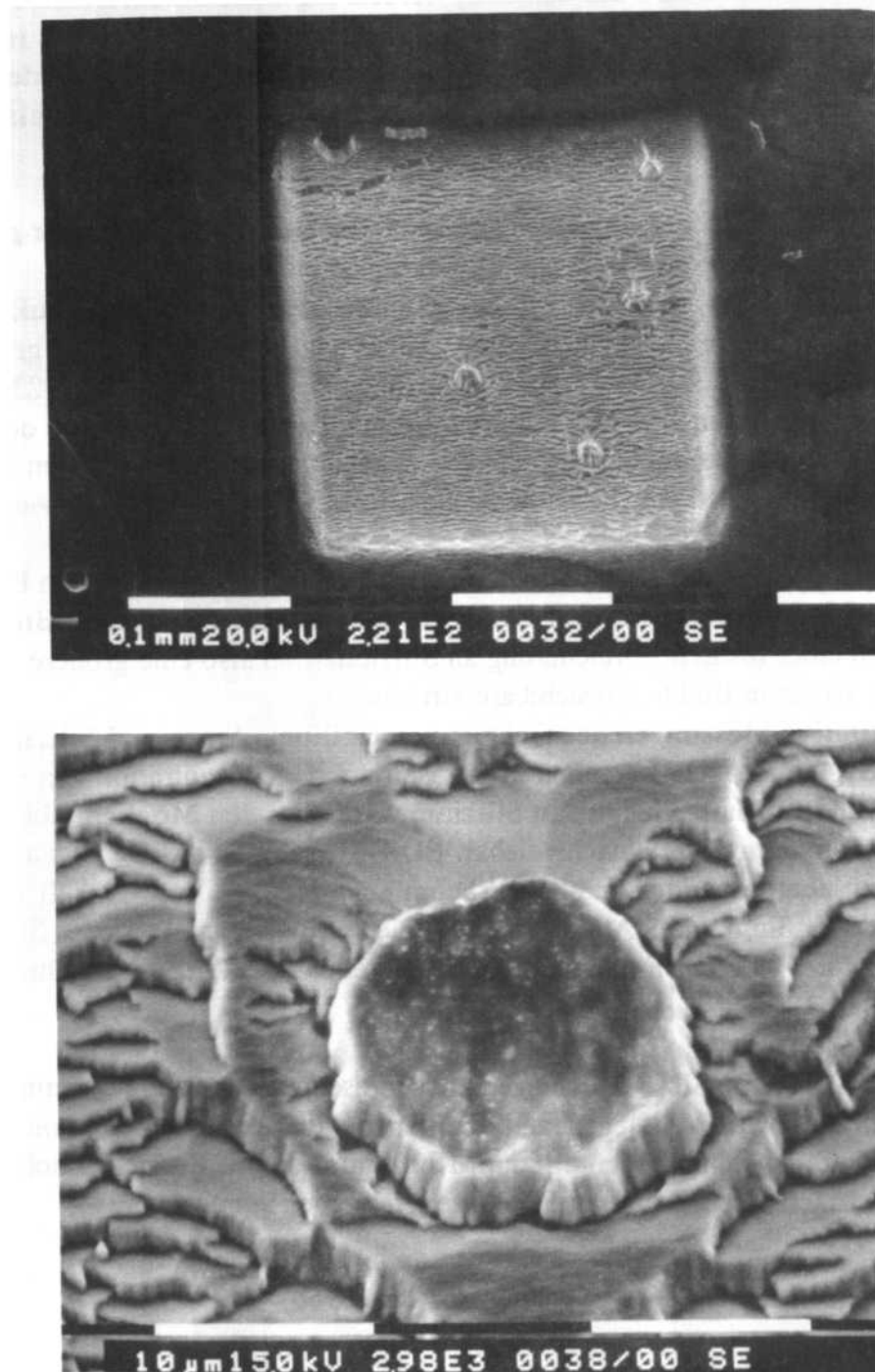


Bild 6-23: REM-Aufnahme des SIMS-Kraters, der bei den Untersuchungen im Microscope-Modus entstanden ist (Implantation B2; Temperung mit Arsen-Quelle)

oben: a) Übersichtsdarstellung

unten: b) REM-Detailaufnahme eines Bereichs, der in Bild 6-22f eine hohe Silizium-Konzentration aufwies

7 Diskussion

Die große Zahl der wissenschaftlichen Publikationen, die sich mit der Zucht von GaAs-Kristallen und den dabei entstehenden Defektstrukturen befassen, ist ein aussagekräftiges Indiz für die Bedeutung, die GaAs schon jetzt und zukünftig in steigendem Maße, besonders in den Bereichen der Hochfrequenz- und Optoelektronik, zukommt.

Doch trotz der bisher unternommenen Anstrengungen ist das wissenschaftliche Defizit auf dem Gebiet der GaAs-Kristallzucht, der Beschreibung der thermischen Vorgeschichte eines Kristalls und des Einflusses der mikroskopischen Defekte auf die elektronischen Eigenschaften noch groß, was durch die große Zahl der z. T. widersprüchlichen Veröffentlichungen Ausdruck findet.

Vor diesem Hintergrund war es nicht das Ziel dieser Arbeit, eine umfassende Beschreibung des quasi-binären Systems Si-GaAs zu leisten, sondern eine weitere notwendige Untersuchung zum Dotierungsverhalten bei hohen Silizium-Konzentrationen und zur Defektstruktur im Hinblick auf die gezielte Einstellung elektrischer Eigenschaften vorzunehmen.

Der Übersicht halber werden die Ergebnisse der zuvor dargestellten Experimente nicht für jeden Versuch oder jede Probe einzeln, sondern thematisch in Abschnitten zusammengefaßt.

7.1 Hochdotierung und Kristallzucht von GaAs

Die Untersuchungen zur Silizium-Hochdotierung von GaAs verfolgten das Ziel, den Existenzbereich der Phase (GaAs) zu bestimmen, indem erstarrte Schmelzen und Kristalle mit hoher Silizium-Dotierung bezüglich ihres Silizium-Gehalts und ihrer Defektstruktur charakterisiert wurden.

Dabei unterteilten sich die Untersuchungen in zwei wesentliche Schritte:

- 1) die Bestimmung des Silizium-Gehalts verschiedener erstarrter Schmelzen, gezogener Kristalle und zweier kommerziell erhältlicher Wafer mittels SIMS sowie die Identifizierung solcher Parameter, die den Silizium-Gehalt in GaAs beeinflussen

- 2) Analyse der durch Silizium-Hochdotierung verursachten Defektstrukturen, insbesondere der Nachweis der Existenz von Silizium-Ausscheidungen, die den Übergang vom Phasendiagramm (GaAs) in den quasi-binären Phasenraum (GaAs)+(Si) anzeigen.

Probenbezeichnung	Si-Konzentration
Schmelze I (Randbereich)	$1.1 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
Schmelze II	$0.85 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
Schmelze III (mit As-Quelle)	$1.1 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
Kristall I ($v_z = 8$ mm/h)	$(2 - 6) \cdot 10^{19}$ Atome/cm ³
Kristall II ($v_z = 30$ mm/h)	$1.2 \cdot 10^{20}$ Atome/cm ³
CSM-Wafer	$3.0 \cdot 10^{18}$ Atome/cm ³
HP-Wafer	$(0.2 - 1) \cdot 10^{19}$ Atome/cm ³

Tabelle V: mittels SIMS bestimmte Silizium-Konzentrationen
(siehe Kapitel 5 ff.).

Die Ergebnisse der quantitativen SIMS-Untersuchungen wurden in Kapitel 5 ff. beschrieben und sind in Tabelle V zusammengefaßt dargestellt.

Erkennbar ist, daß die Schmelzen I und III und mit geringer Abweichung auch die Schmelze II sowie der mit dem Gremmelmaier-Verfahren gezogene Kristall II die höchsten Silizium-Gehalte von $c_{\text{Si,max}} = (1.1 - 1.2) \cdot 10^{20}$ Atome/cm³ aufweisen. Dies entspricht einem Silizium-Gehalt von 0.25 Atom-%.

Dieser Silizium-Gehalt kann als die Löslichkeitsgrenze von Silizium in GaAs angesehen werden und kennzeichnet somit die Ausdehnung des Existenzbereichs der Phase (GaAs) im ternären System Si-GaAs auf der Konode GaAs-Si.

Wie die Untersuchung der Schmelze I gezeigt hat, schließt sich an die Erstarrung der Phase (GaAs) bei weiterer Abkühlung die Bildung der kongruent schmelzenden Verbindungen SiAs und später SiAs₂ an. Die Koexistenz dieser drei Phasen ist in Übereinstimmung mit dem ternären Phasendiagramm Si-Ga-As für As-reiche, Silizium-dotierte GaAs-Schmelzen. Abweichungen von diesem Phasendiagramm müssen mit der inhomogenen, raschen Erstarrung der Schmelze erklärt werden.

Eine Einordnung des hier bestimmten Wertes für die maximale Löslichkeit von Silizium in GaAs ist insofern schwierig, als bisher nur wenige Veröffentlichungen zu diesem Thema erschienen sind.

In einer Untersuchung von *Schloßmacher* (7.1) zu Gitterbaufehlern in GaAs wurde ein Silizium-dotierter Kristall charakterisiert, dessen Silizium-Gehalt im Randbereich mit $c_{\text{Si,max}} = 1.0 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³ angegeben wurde und der somit in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten steht.

Ein Löslichkeitswert von $c_{\text{Si,max}} = 2.0 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³, wie er jedoch von *Kung et al.* (7.2) angegeben wird, muß jedoch in Frage gestellt werden, da in keiner hier

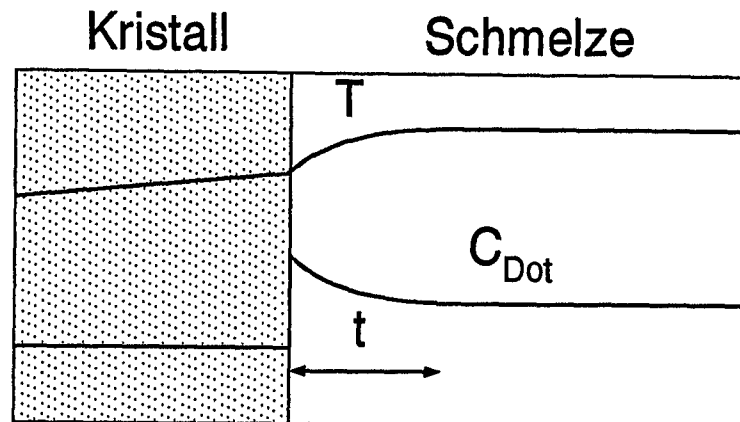


Bild 7-1: Temperaturverlauf (T) und Verlauf der Dotierstoffkonzentration (C_{Dot}) im Bereich der Erstarrungsfront

untersuchten Probe ein in etwa gleicher Wert gemessen werden konnte.

Eine Abweichung dieser Größe für die Löslichkeit von Silizium kann auch nicht mit einer Abhängigkeit der Schmelzstöchiometrie erklärt werden, da in einer Untersuchung von *Elliot et al.* (7.3) nachgewiesen wurde, daß für Silizium-Konzentrationen von $c_{\text{Si}} = 10^{16} - 10^{19} \text{ Atome/cm}^3$ und Ga/As-Verhältnisse von 0.75 bis 1.4 keine Abhängigkeit des Silizium-Einbaus von der Schmelzstöchiometrie feststellbar ist.

Dieses Ergebnis wird durch die Untersuchung der Schmelze III bestätigt, die den gleichen Silizium-Gehalt aufwies, obwohl sie mit externer As-Quelle erschmolzen wurde. Ein Vergleich der Silizium-Gehalte der Kristallbereiche I und II zeigt jedoch, daß die Kristallzuchtgeschwindigkeit v_z einen maßgeblichen Einfluß auf den Einbau von Silizium in das Kristallgitter hat. So zeigt der Bereich des gezogenen Kristalls die höchste Silizium-Konzentration, der mit 30 mm/h mehr als 3.5 mal so schnell aus der Schmelze gezogen wurde, als der Kristallbereich mit relativ niedriger Silizium-Konzentration.

Bei dem hier geschilderten Versuch muß also davon ausgegangen werden, daß der Einbau des Siliziums in das GaAs-Kristallgitter nicht im thermischen Gleichgewicht erfolgt ist und somit nicht der Verteilungskoeffizient des Gleichgewichts $K_0 = C_{\text{s(eq)}}/C_{\text{l(eq)}}$, sondern der *effektive Verteilungskoeffizient* K_{eff} den Silizium-Einbau bestimmt.

Die Ursache für einen nicht dem Phasengleichgewicht entsprechenden Einbau eines Dotierstoffs in den Kristall ist in der unterschiedlichen Löslichkeit des Dotierstoffs in der flüssigen Schmelze und im erstarrten Kristall zu sehen. Während der Erstarrung eines Kristalls reichert sich der Dotierstoff, der nicht in den Kristall eingebaut werden kann, vor der Erstarrungsfront in einer Segregationsschicht (t) an (Bild 7-1).

Aufgrund des Konzentrationsgefälles diffundiert der Dotierstoff in die Schmelze; es entsteht ein Gleichgewicht von Segregation und Abdiffusion, das wiederum den

Einbau des Dotierstoffs in den Kristall bestimmt.

Nach *Burton et al.* (7.4) besteht zwischen dem Verteilungskoeffizienten des Gleich-

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \cdot e^{(-v_z \cdot t / D)}}$$

gewichts K_0 und dem effektiven Verteilungskoeffizient K_{eff} folgende Beziehung:

Die Dotierstoffkonzentration $c_{s(\text{act})}$ ist demnach umso größer

- je geringer die Diffusivität (D) des Dotierstoffs in der Schmelze ist
- je größer die Kristallziehgeschwindigkeit (v_z) und je größer die Ausdehnung (t) der Segregationsschicht ist.

Außer den zuvor genannten Einflußgrößen sind bei der Kristallzucht weitere den effektiven Verteilungskoeffizienten beeinflussende Faktoren zu berücksichtigen.

So existieren bei jeder Kristallzucht Konvektionsströmungen, die durch thermisch oder solutal bedingte Dichteunterschiede hervorgerufen werden. Bei der Kristallzucht mit Rotation zwischen Kristall und Tiegel (Czochralski-Verfahren, Gremmelmaier-Verfahren) werden diese Strömungen noch durch rotationsbedingte, erzwungene Strömungen verstärkt, die die Ausbildung einer stabilen Segregationsschicht verhindern. Verbunden mit der Strömung der Schmelze ist ein inhomogenes Temperaturfeld, das ein diskontinuierliches Wachstum des Kristalls bewirkt, d.h., der Kristall unterliegt Zyklen von Wachstum und Rückschmelzen.

Carlson et al. (7.5) haben in einer Untersuchung des Segregationsverhaltens von Silizium in GaAs mittels NIR-Transmissionsspektroskopie nachgewiesen, daß in LEC-Wafern eine Mikrosegregation von Silizium stattfindet, die nicht durch die Kristallrotation verursacht wird ("non-rotational striations"), sondern ihre Ursache in der thermischen Inhomogenität der Schmelze hat.

Gemessen wurden Schwankungen der Silizium-Konzentration um den Faktor 10, wobei der mittlere Abstand der Segregationsbereiche $20 \mu\text{m}$ beträgt.

Eine Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten für den Kristall im Bereich geringer Wachstumsgeschwindigkeit ergibt einen Wert von $K_{\text{eff}} \approx 0.1$ und einen Wert von $K_{\text{eff}} \approx 1$ für den Bereich des Kristalls, in dem die Ziehgeschwindigkeit auf $v_z = 30 \text{ mm/h}$ erhöht wurde.

Für den von Hewlett-Packard gezüchteten Kristall ergibt sich ein Verteilungskoeffizient von $K_{\text{eff}} \approx 0.5$, was darauf schließen läßt, daß dieser Kristall mit hoher Ziehgeschwindigkeit gezüchtet wurde.

Eine Erklärung für die relativ geringe Silizium-Konzentration des von *Compound*

Semiconductor Materials bezogenen Wafers kann hier nicht gegeben werden, da über den Ablauf der Kristallzucht keine detaillierten Informationen vorliegen. Es muß jedoch angenommen werden, daß die Ausgangsdotierung der Schmelze an Silizium geringer gewesen ist, als vom Hersteller angegeben wurde, da ein Wert von $K_{\text{eff}} \approx 0.007$ unrealistisch klein ist und gleichwertig dotierte GaAs-Wafer mit Silizium-Konzentrationen in der Schmelze von $c_{\text{Si,melt}} = (2 - 4) \cdot 10^{19} \text{ Atome/cm}^3$ gezüchtet wurden (7.6).

Für einen Vergleich der hier bestimmten Werte von $K_{\text{eff}} = 0.1 - 1$ wurde eine Sichtung der einschlägigen Literatur durchgeführt, die Werte für K_{eff} von 0.02 bis 2.0 ergab, wobei der Wert 0.1 am häufigsten genannt wird (7.7 - 7.11).

Das breite Spektrum der Literaturwerte, in die sich die hier gemessenen Werte gut einordnen lassen, läßt sich durch die Vielzahl der verschiedenen Kristallzuchtverfahren und die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Dotierstoffkonzentration erklären.

Eine weitere Ursache für eine fehlerhafte Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Silizium in GaAs ist die Außerachtlassung des Einflusses der Boroxidabdeckung der Schmelze auf den effektiven Silizium-Gehalt der Schmelze. Wie schon in Kapitel 5.1 ausgeführt wurde, bindet das im Boroxid gelöste [OH] und der in der Kristallzuchtanlage vorhandene Restsauerstoff einen Teil des Siliziums ab, so daß es zur Dotierung nicht mehr zur Verfügung steht. Die Löslichkeit von Silizium in Boroxid reduziert den in der Schmelze verbleibenden Anteil an Silizium um ein weiteres, so daß die zur Dotierung bestimmte Einwaage von dem in der Schmelze gelösten Silizium z.T. erheblich abweichen kann (7.12).

Dieser Effekt tritt verstärkt bei Kristallzuchtverfahren mit großer Boroxidmenge, z.B. dem "deep LEC-Verfahren", und bei geringen Dotierstoffkonzentrationen auf.

7.2 Defektstrukturen in Si-hochdotiertem GaAs

Für eine Bewertung und Deutung der im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesenen Defektstrukturen in Si-hochdotiertem GaAs ist es notwendig, Vergleiche zu den intrinsischen Defektstrukturen anzustellen.

Umfangreiche Untersuchungen an undotiertem GaAs mit Si-Gehalten von $c_{\text{Si}} < 10^{15}$ Atome/cm³ zeigten, daß nur wenige Versetzungen und selten As-Ausscheidungen in GaAs beobachtet werden können, so daß GaAs-Kristalle kommerzieller Qualität in einem mikroskopischen Maßstab nahezu defektfrei sind. Eine umfassende Beschreibung der Defektstruktur von undotiertem GaAs wurde von Schloßmacher (7.1) erarbeitet.

Als konform mit der Literatur kann auch das Ergebnis angesehen werden, daß bei den hier untersuchten Kristallen mit Silizium-Konzentrationen von $\sim (1 - 5) \cdot 10^{19}$ Atomen/cm³ (siehe Kapitel 5.4 und 5.5) keine Defektstrukturen nachgewiesen werden konnten, die nicht auch im undotierten GaAs beobachtet werden. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von *Hutchinson et al* (7.13) bestätigt.

Ein Literaturvergleich (7.14, 7.15) zeigt, daß bei einer Silizium-Konzentration von $c_{\text{Si}} < 5 \cdot 10^{18}$ Atomen/cm³ in der Regel nur Stapelfehler auf {111}-Ebenen mit einer Größe bis zu einigen Mikrometern auftreten. Diese Stapelfehler konnten im Rahmen dieser Arbeit nur in einer Probe in größerem Umfang nachgewiesen werden. Eine Silizium-Gehaltsmessung an dieser kommerziellen GaAs-Probe ergab jedoch nur eine Silizium-Konzentration von $c_{\text{Si}} < 5 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm³; ein Einfluß der Siliziumkonzentration auf die Bildung ausgedehnter Stapelfehler muß für die hier untersuchten Proben verneint werden.

Völlig widersprüchliche Aussagen zur Defektstruktur in Si-hochdotiertem GaAs finden sich in der Literatur jedoch, wenn der Silizium-Gehalt in GaAs über die o. g. Grenze von $c_{\text{Si}} = (5-10) \cdot 10^{18}$ Atome/cm³ erhöht wird. *Hutchinson* (7.13) findet Stapelfehlerringe auf {111}-Ebenen neben großen Stapelfehlern und perfekte Versetzungsringe auf {110}-Ebenen, die vom Leerstellentyp sind. Dabei konnten die Größe und die Dichte der Versetzungsringe durch Temperungen bei Temperaturen zwischen 600 und 850 °C beeinflußt werden, ohne daß sich die Versetzungsringe vollständig auflösten.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt *Schloßmacher* (7.1) bei der Untersuchung eines GaAs-Wafers, der in einem Quarztiegel gezüchtet wurde. Der Randbereich des Wafers zeigte extrinsische Stapelfehler auf {111}-Ebenen mit einer Dichte von 10^{11} cm⁻³ und Versetzungsringe auf {111}-Ebenen vom Zwischengittertyp mit einem mittleren Durchmesser von < 50 nm und einer Dichte von $D = 10^{15}$ cm⁻³.

Etwas weiter vom Wafer-Rand entfernt konnten von *Schloßmacher* nur noch Versetzungsringe mit einer Dichte $D = 10^{12}$ cm⁻³ auf {111}-Ebenen beobachtet werden, die nun jedoch vom Leerstellentyp waren. Da diese Veränderung der Defektstruktur mit einer Änderung der Silizium-Konzentration korreliert werden

konnte, schlußfolgert *Schloßmacher*, daß es sich bei den Versetzungsringen vom Zwischengittertyp um eingebautes Silizium handelt.

Ergänzend muß hinzugefügt werden, daß *Schloßmacher* bei einer TEM-Untersuchung eines ebenfalls in einem Quarztiegel gezüchteten GaAs-Kristalls die zuvor beschriebenen Defektstrukturen nicht nachgewiesen konnte, so daß schon im Rahmen einer TEM-Untersuchung die Reproduzierbarkeit der Si-induzierten Defektstruktur in Frage gestellt werden muß.

Trotz der mangelnden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in der Arbeit von *Schloßmacher* kann eine fast vollständige Übereinstimmung der in dieser Arbeit beobachteten Defektstrukturen bei Si-hochdotierten Kristallen und Schmelzen und den Defektstrukturen festgestellt werden, die *Schloßmacher* in der etwas vom Waferrand entfernten Probe beobachtet hat. In allen Fällen wurden Versetzungsringe von 40-50 nm Durchmesser beobachtet, die vom Leerstellentyp sind und eindeutig von einer Hochdotierung von GaAs mit Silizium verursacht werden.

Eine der ausführlichsten Untersuchungen zur Defektstruktur in hoch Si-dotierten GaAs wurde von *Narayan et al* (7.16) durchgeführt, die die Veränderung der Defektstrukturen nach Temperungen zwischen 450 und 1100 °C beobachtet haben.

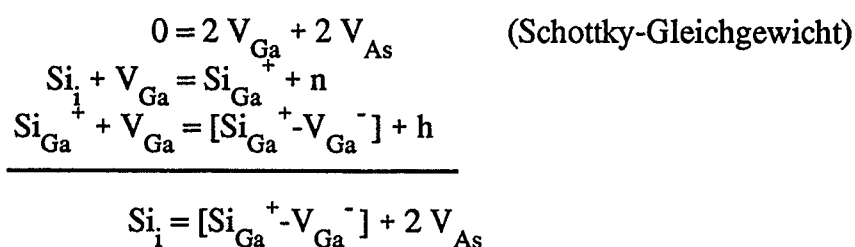
Auch hier konnte gezeigt werden, daß die Defektstrukturen einzig auf hohe Siliziumkonzentrationen zurückzuführen sind, wobei eine Temperung bei 1100 °C die im unbehandelten Kristall (as grown) beobachteten Stapelfehler auf {111}-Ebenen und die Leerstellenringe vollständig abbaut. *Narayan* führt die Bildung der Leerstellenringe darauf zurück, daß an der Bildung der Stapelfehler nicht nur substitutionell gelöstes Silizium, sondern auch Siliziumatome auf Gallium-Gitterplätzen beteiligt sind. Diese freiwerdenden Gitterplätze (V_{Ga}) kondensieren dann bei rascher Abkühlung des Kristalls zu Leerstellenringen, ohne daß die freiwerdenden Gallium-Untergitterplätze wieder von nachdiffundierendem Silizium besetzt werden können.

Eine Erklärung der Bildung von Leerstellenringen durch einen diffusionsbestimmten Prozeß kann jedoch nicht als vollständige Beschreibung des Entstehungsmechanismus dienen, da in den hier untersuchten Kristallen und Schmelzen kein Konzentrationsgefälle von Silizium vom Waferrand zur Wafermitte vorlag und auch die nach *Narayan* zur Bildung der Leerstellenringe notwendigen ausgedehnten Stapelfehler nicht beobachtet wurden.

Es muß also einen Entstehungsmechanismus für Leerstellenringe in Si-hochdotiertem GaAs geben, der auch ohne die o. g. Voraussetzungen ablaufen kann. Aus Untersuchungen der freien Ladungsträger in Si-hochdotiertem GaAs mittels Photolumineszenz von *Kung et al* (7.17) ist bekannt, daß durch Temperungen bei 400 bis 1100 °C verschiedene Donor-Akzeptor-Paare reversibel gebildet werden können, wobei nach Temperungen bei 1100 °C und anschließender rascher Erstarrung die Nettoladungsträgerkonzentration ein Maximum mit $n_e = [Si_{Ga}^+] - [Si_{As}^-]$ erreicht.

Erfolgt anschließend jedoch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 400 und 750 °C, reduziert sich die Nettoladungsträgerkonzentration n_e ; was auf die Bildung eines $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ -Komplexes zurückgeführt werden kann. Dieser Mechanismus würde jedoch die bei dem von *Narayan* vorgeschlagenen Mechanismus entstehenden Galliumleerstellen stabilisieren (trappen), so daß eine Kondensation von Galliumleerstellen nicht erfolgen kann.

Als ein Ergebnis dieser Untersuchung soll durch die nachfolgenden Gleichgewichtsreaktionen ein Bildungsmechanismus für die beobachteten Leerstellenringe vorgestellt werden, für dessen Ablauf die gleichzeitige Anwesenheit von Stapelfehlern keine notwendige Voraussetzung ist.



Desweiteren wird davon ausgegangen, daß bei Temperaturen von 400 bis 700 °C die Bildung von Si_{Ga}^+ energetisch günstiger ist, als ein interstitiell gelöstes Siliziumatom. Die bei der Bildung des $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ -Komplexes entstehenden Arsen-Leerstellen kondensieren dann bei der weiteren Abkühlung des Kristalls zu Leerstellenringen.

Der oben beschriebene Mechanismus ist also geeignet die Bildung der in dieser Arbeit beobachteten Leerstellenringe und die Abnahme der Nettoladungsträgerkonzentration zu schlüssig zu erklären, wobei die Entstehung dieser Defekte direkt von der Konzentration des interstitiell gelösten Siliziums abhängt.

Zur vollständigen Beschreibung der in der Literatur dargestellten Untersuchungen von Si-hochdotiertem GaAs gehören jedoch auch Arbeiten, die die Entstehung von Si-induzierten Leerstellenringen anzweifeln.

Gleichmann (7.18) findet in hoch Si-dotiertem GaAs nur Versetzungsringe vom Zwischengittertyp. Dieses erklärt er damit, daß bei hohen Silizium-Konzentrationen Silizium auch Arsen-Gitterplätze besetzt und das dabei entstehende interstitielle Arsen in Form von Zwischengitterringen kondensiert. Diese Erklärung muß jedoch aus zwei Gründen angezweifelt werden. Zum einen erfolgt die Ausscheidung von überschüssigem Arsen in GaAs in der Regel in Form von tetraedrischen Ausscheidungen (7.1), zum anderen wird nachgewiesenermaßen die Abnahme der Nettoladungsträgerkonzentration bei hohen Silizium-Konzentrationen durch die Bildung des Donor-Akzeptor-Paares $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ hervorgerufen (7.17).

7.3 Silizium-induzierte Defektstrukturen in ionenimplantiertem GaAs

Im Verlauf der systematischen Auswertung der Versuche zum Löslichkeitsverhalten von Silizium in GaAs zeigte sich, daß GaAs-Proben, die durch Silizium-Ionenimplantation dotiert wurden, ein andersartiges Löslichkeitsverhalten aufwiesen, als GaAs-Proben, die über eine hochdotierte Schmelze gezüchtet wurden. Damit mußte die Untersuchung des generellen Löslichkeitsverhaltens von Silizium in GaAs aufgeteilt werden in Versuche mit einem "klassischen" Löslichkeitsverhalten, daß sich aus der Wechselwirkung von erstarrtem Kristall und Schmelze ergibt, und Versuche mit einem "nichtklassischen" Löslichkeitsverhalten, bei dem das in Lösung durch Ionenimplantation erzwungen wird und mit einer weitreichenden Störung des Kristallgefüges einhergeht.

Obwohl eine Dotierung mittels Ionenimplantation einen Weg zur Hochdotierung und zur Übersättigung eines Kristalls mit einem Dotierstoff eröffnet, liegt ein Gleichgewicht verschiedener Phasen im thermodynamischen Sinn auch nach einer Wärmebehandlung in der Regel nicht vor, da ein vollständiger Abbau der nach einer Hochdotierung eingebrachten Defektstrukturen in der Regel nicht möglich ist.

Unter Berücksichtigung des oben ausgeführten Sachverhalts, sind bei der Bestimmung des Löslichkeitsverhaltens von Silizium in GaAs nur diejenigen Versuche herangezogen worden, bei denen die Dotierung über eine GaAs-Schmelze erfolgte (siehe Kapitel 7.1). Im folgenden wird daher nur noch auf solche Silizium-induzierte Defektstrukturen eingegangen, die eindeutig auf eine Dotierung durch Ionenimplantation zurückzuführen sind.

So zeigten Oberflächencharakterisierungen der ionenimplantierten GaAs-Proben, daß nach der Temperung eine signifikante, inhomogene Veränderung der Probenoberfläche auftrat, deren Intensität mit steigender Implantationsdosis zunahm (siehe Kapitel 6.3). Obwohl die Charakterisierung dieser Proben mittels TEM kein Indiz für die Existenz von Silizium-Ausscheidungen ergab, zeigten die Untersuchungen dieser Proben mittels lokal aufgelöster SIMS im Microscope-Modus punktuell starke Anreicherungen an Silizium mit einem Durchmesser bis zu 50 μm (siehe Kapitel 6.2.4).

Aufgrund der inhomogenen Verteilung des Siliziums und unter Berücksichtigung der quantitativen Bestimmung des Silizium-Gehalts in dieser Probe muß davon ausgegangen werden, daß es sich bei diesen Bereichen hoher Siliziumkonzentration um Ausscheidungen, Silizium-Cluster oder eine Silizium-Gallium-Phase handelt. Eine notwendige Voraussetzung für die Bildung dieser Silizium-Anreicherungen ist jedoch das Vorhandensein einer umfangreichen Störung des Kristallgefüges, da solche punktuellen Silizium-Anreicherungen nur in Silizium-implantierten GaAs-Proben beobachtet werden konnten, während GaAs-Proben mit vergleichbarem Silizium-Gehalt, die aus einer Silizium-dotierten Schmelze gezüchtet wurden, eine homogene Silizium-Verteilung aufweisen.

Diese Ergebnisse werden durch Untersuchungen von *Freundlich et al* (7.19) bestätigt, in deren Verlauf GaAs mittels MOVPE auf Silizium epitaktisch bei 650 °C abgeschieden und anschließend die laterale Silizium-Verteilung mit SIMS bestimmt wurde. Dabei ergaben die Messungen, daß sich der größte Teil des eingebauten Siliziums in Clustern zusammenballt, wobei Versetzungen als Kristallisationskeime dienen. Diese Konzentrierung von Silizium an Versetzungen führt bei erhöhten Temperaturen zu einer verstärkten Diffusion entlang der Versetzung, was durch die eigenen experimentellen Ergebnisse (siehe Kapitel 6.2.4) bestätigt wird.

Ein weiteres Indiz für ein verändertes Löslichkeitsverhalten der Silizium-implantierten Proben ergibt sich aus der im TEM beobachteten Defektstruktur dieser Proben nach dem Tempern.

Während durch die Schmelze dotierte GaAs-Proben bei hohen Silizium-Gehalten Versetzungsringe vom Leerstellentyp aufweisen, zeigen die getemperten, Silizium-implantierten GaAs-Proben eine hohe Dichte von Versetzungsringen vom Zwischen-gittertyp. Obwohl eine rechnerische Abschätzung ergibt, daß in diesen Versetzungsringen nur geringe Mengen an Silizium eingebaut werden können (siehe Kapitel 6.2.3), liegt die Schlußfolgerung nahe, daß ein Teil des implantierten Siliziums in Bereichen des Kristalls kondensiert, die durch eine große Anzahl an Gitterstrukturdefekten, wie z. B. durch Ionenimplantation erzeugte Leerstellencluster, besonders geeignet sind.

Diese Ergebnisse werden durch Untersuchungen von *Frigeri et al* (7.20) gestützt. Auch hier ergaben die Charakterisierungen der Silizium-implantierten GaAs-Proben nach der Temperung eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von der Implantationsdosis und eine hohe Dichte von Versetzungsringen vom Zwischen-gittertyp, die *Frigeri et al* auf den Einbau von Gallium- und Arsenatomen zurückführen. Eine eindeutige Bestimmung der eingebauten Spezies war jedoch auch hier durch TEM-Untersuchungen nicht möglich, so daß diese Frage letztendlich nicht zweifelsfrei beantwortet werden kann.

7.4 Diffusion von Silizium in GaAs

Ein grundlegendes Prinzip der Fertigung von Halbleiterbauelementen ist die Erzeugung elektrisch aktiver Bereiche in einem halbleitenden Substrat. Diese gezielte lokale Veränderung des elektrischen Verhaltens erfolgt in der Regel durch eine Dotierung des Halbleitersubstrats, indem Dotierstoffe selektiv auf bestimmte Bereiche des Substrats aufgedampft werden oder indem durch eine Maskierung des halbleitenden Substrats gezielt in bestimmte Bereiche ein Dotierstoff durch Ionenimplantation eingebracht wird. Im ersten Fall erfolgt der Transport des Dotierstoffs über einen Diffusionsprozeß, im anderen Fall muß der Dotierstoff durch eine Temperung aktiviert werden, was meistens ebenfalls mit einer Diffusion verbunden ist. Bild 7-2 zeigt eine Übersicht über Selbst- und Verunreinigungs-Diffusionskoeffizienten in GaAs.

Ist die einzige treibende Kraft der Diffusion eines Elements oder eines Punktdefekts ein räumlicher Unterschied in der Konzentration einer Spezies, so gilt das zweite Fick'sche Gesetz mit

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) \quad , \quad (\#1)$$

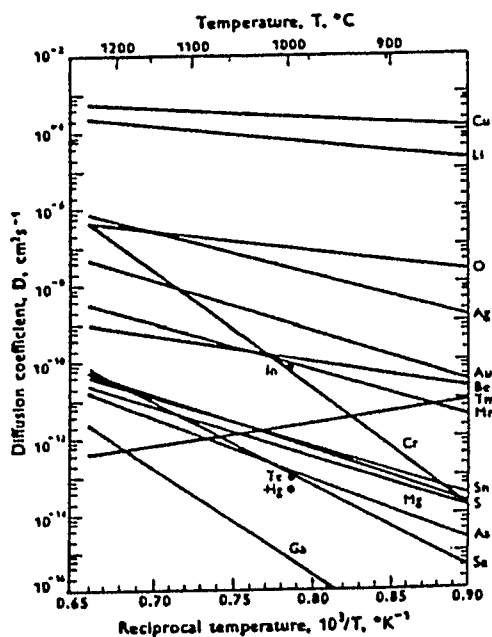


Bild 7-2: Selbst- und Verunreinigungs-Diffusionskoeffizienten in GaAs nach Casey (7.21)

wobei D als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. Ist der Diffusionskoeffizient konstant und erfolgt die Diffusion isotrop in alle Raumrichtungen, so kann der Konzentrationsverlauf einer Spezies zu jedem Zeitpunkt während einer Temperaturbehandlung durch Lösen der Diffusionsgleichung (#1) beschrieben werden.

Diffusionsversuche in Halbleitern haben jedoch schon frühzeitig gezeigt, daß der lokale Unterschied in der Konzentration einer Atom- oder Defekt-Spezies nicht die einzige treibende Kraft der Diffusion darstellt und der Diffusionskoeffizient D nicht nur eine Funktion der Temperatur, entsprechend einer Arrhenius-Funktion, ist.

Zur Beschreibung des komplexen Diffusionsverhaltens kann Gleichung (#2) dienen, wobei der Fluß j einer Spezies k beschrieben wird durch

$$j_k = \underbrace{-D_k \nabla c_k}_{\text{I}} + \underbrace{\frac{D_k}{k_B T} c_k \sum_l F_l}_{\text{II}} \quad , \quad (\#2)$$

wobei c_k die Volumenkonzentration der Spezies k ist, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, D_k der Diffusionstensor und F_l die l -te Kraft auf die Spezies k . Als Beispiele für Kräfte, die auf die Spezies k wirken, seien beispielhaft Potentialunterschiede im Halbleiter durch Gradienten in der Dotierung und Spannungsfelder im Kristall, hervorgerufen durch Versetzungen und Ausscheidungen, genannt. Wie aus der Definition des Flusses j hervorgeht, setzt sich der Fluß aus einem *Diffusionsterm* (I) und einem *Drift- oder Feld-Term* (II) zusammen.

Da alle Dotierstoffe eine gemeinsame Eigenschaft aufweisen, nämlich, daß sie elektrisch aktiv sind, muß davon ausgegangen werden, daß der Diffusionskoeffizient von der Lage des Fermi-Niveaus, der Konzentration des Dotierstoffs und der gleichzeitigen Anwesenheit weiterer elektrisch aktiver Spezies beeinflusst wird. Bei der analytischen Auswertung von Diffusionsexperimenten bedeutet dies, daß der Konzentrationsverlauf einer Spezies nach erfolgter Diffusion nicht einer Fehlerfunktion folgt, und der Diffusionskoeffizient, der eine Funktion des Ortes wird, nur durch numerische Verfahren bestimmt werden kann. Der Einfluß eines nicht konstanten Diffusionskoeffizienten auf den Konzentrationsverlauf einer Spezies kann Bild 7-3 entnommen werden.

Daß die Diffusion von Silizium in GaAs nicht einer Fehlerfunktion folgt und damit der Diffusionskoeffizient D_{Si} nicht nur eine Funktion der Temperatur sein kann, wurde schon frühzeitig durch Experimente von *Antell* (7.22) nachgewiesen, ohne daß der die Diffusion bestimmende Mechanismus identifiziert werden konnte. Messungen der Tiefe des p-n-Übergangs nach erfolgter Diffusion zeigten jedoch, daß der Diffusionskoeffizient D_{Si} vom Arsen-Dampfdruck während der Temperung abhängig ist, was die Schlußfolgerung nahelegte, daß eine weitere Spezies bei der Diffusion von Silizium in GaAs involviert ist.

Weiterführende Experimente von *Greiner et al.* (7.23) zeigten dann, daß die Diffusivität D_{Si} ebenfalls von der Siliziumkonzentration abhängig ist. Unter Berücksichtigung dieser beiden Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten D_{Si} und der Tatsache, daß die Nettoladungsträgerkonzentration n in hoch Si-dotiertem GaAs den Wert von $n = (4-5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nicht überschreitet, nach *Greiner et al.* ein Indiz, daß bei hohen Silizium-Konzentrationen eine Selbstkompensation in Form des

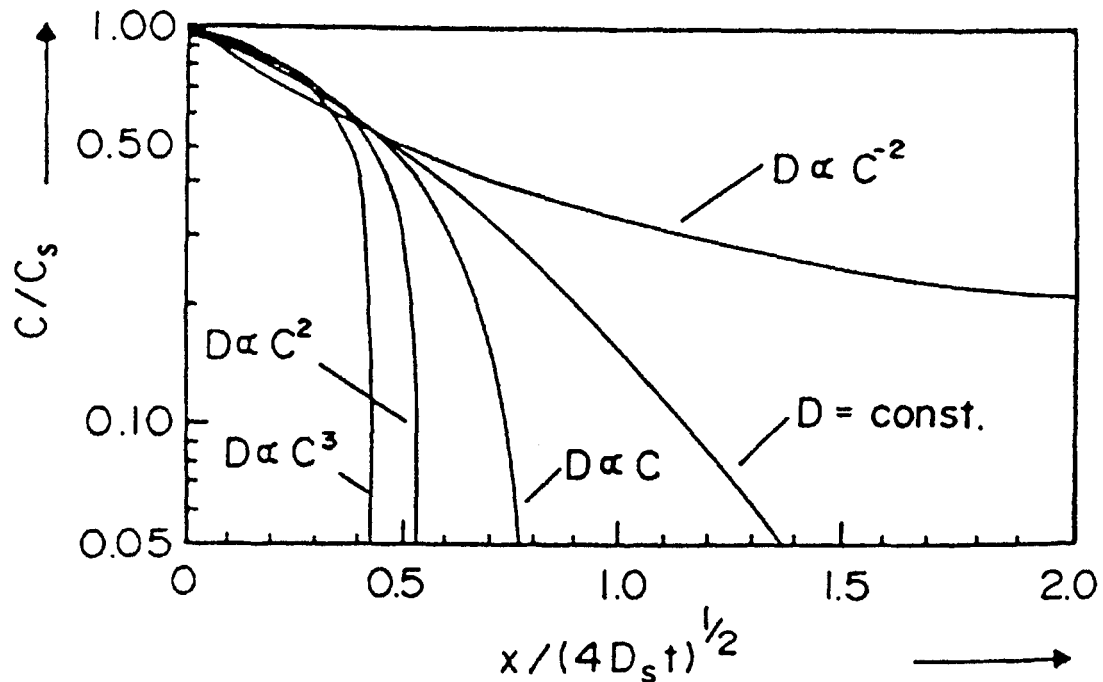
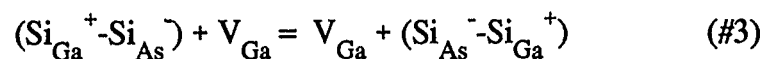


Bild 7-3: Normalisierte Diffusionsprofile für Diffusionskoeffizienten, die von der Konzentration der diffundierenden Spezies abhängen (7.24)

Komplexes ($\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{Si}_{\text{As}}^-$) vorliegt, wurde von Greiner *et al.* das Modell der Silizium-Paardiffusion entwickelt. Hierbei tauschen die gepaarten Silizium-Atome über eine substitutionelle Bewegung den Gitterplatz mit einer Gallium- oder Arsen-Leerstelle. Schematisch ist dieser Mechanismus in Gleichung (#3) dargestellt.



Unter der Randbedingung, daß bei hohen Silizium-Konzentrationen eine nahezu vollständige Kompensation der Ladungsträger vorliegt und somit angenommen werden kann, daß $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+] = [\text{Si}_{\text{As}}^-]$, errechneten Greiner *et al.* eine Konzentrationsabhängigkeit des effektiven Silizium-Diffusionskoeffizienten von

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{complex}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2 [\text{Si}]/K}} \right) \quad (\#4)$$

$$\text{mit: } K = \frac{[\text{Si}_{\text{Ga}}^+][\text{Si}_{\text{As}}^-]}{[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{Si}_{\text{As}}^-]} .$$

$[\text{Si}]$ = lokale Siliziumkonzentration

Auf dieser Konzentrationsabhängigkeit des effektiven Silizium-Diffusionskoeffizienten aufbauend, konnten die Silizium-Konzentrationsverläufe nach einer Temperaturbehandlung befriedigend mathematisch beschrieben werden. Eine Veröffentlichung von *Vawter et al.* (7.25) aus dem Jahre 1990 zeigt, daß die Silizium-Diffusion grundsätzlich über den von *Greiner et al.* vorgeschlagenen Mechanismus der Silizium-Paardiffusion beschrieben werden kann.

Weitere experimentelle Untersuchungen der Siliziumdiffusion ergaben jedoch, daß der effektive Silizium-Diffusionskoeffizient nicht nur von der lokalen Siliziumkonzentration und der Temperatur bestimmt wird, sondern daß die Silizium-Diffusion auch durch eine Erhöhung des Arsen-Dampfdrucks während der Temperung und die Wahl einer geeigneten Kapselung der GaAs-Proben (in der Regel Einkapselung in Deckschichten aus SiO_2 oder Si_3N_4) gesteuert werden kann. Dies läßt sich nur erklären, wenn für die Silizium-Diffusion die Konzentration eines intrinsischen Punktdefekts ausschlaggebend ist, wobei aus den Ergebnissen der Experimente die Gallium-Leerstellenkonzentration als geschwindigkeitsbestimmende Spezies identifiziert werden konnte.

Aufbauend auf dem Modell der Paardiffusion wurde von *Kavanagh et al.* (7.26) und später von *Kahen et al.* (7.27) das Modell der Paardiffusion eines Silizium-Atoms auf einem Gallium-Gitterplatz mit einer Gallium-Leerstelle entwickelt ($\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-$), wobei davon ausgegangen wird, daß für die Silizium-Diffusion die Diffusion der Gallium-Leerstelle geschwindigkeitsbestimmend ist.

Nach dem Modell der Paardiffusion eines ($\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-$)-Komplexes bestimmt sich der effektive Silizium-Diffusionskoeffizient zu

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{complex}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4 [\text{Si}]/K}} \right), \quad (\#5)$$

wobei der Paardiffusionskoeffizient D_{complex} nach *Kahen et al.* etwa halb so groß ist, wie der Wert des Galliumleerstellendiffusionskoeffizienten.

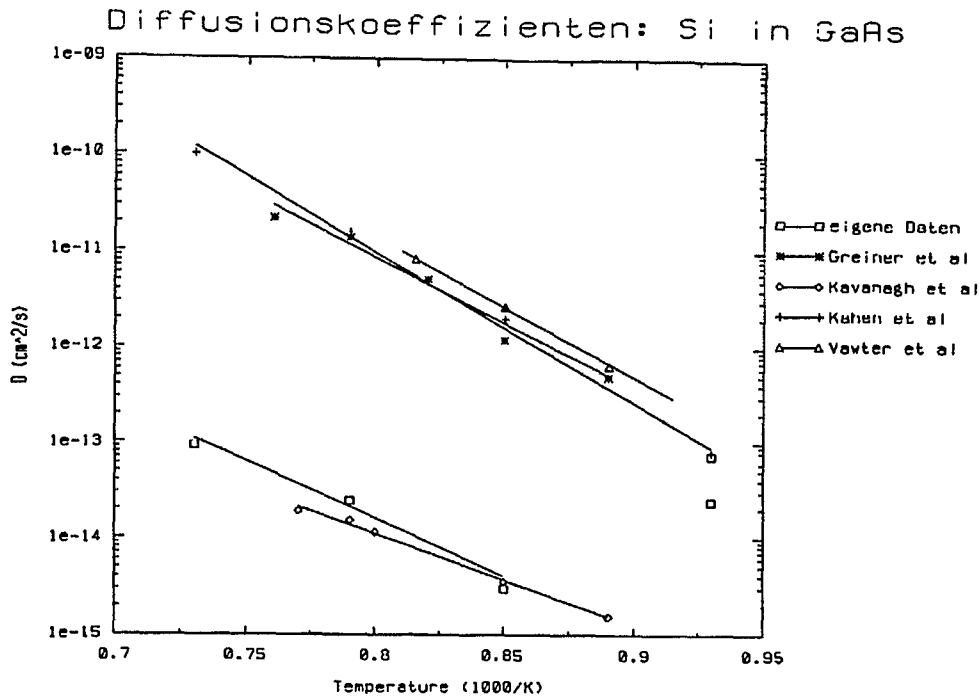


Bild 7-4: Vergleich der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_{Si} mit Literaturwerten (Quelle: siehe Text).

Bild 7-4 zeigt vergleichend Werte für den Paar- oder Komplex-Diffusionskoeffizienten, die der zitierten Literatur entnommen sind, und den aus den eigenen Experimenten bestimmten Silizium-Diffusionskoeffizienten. Unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient nach Gleichung (#6)

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (\#6)$$

von der absoluten Temperatur abhängt, ergibt sich aus den eigenen Experimenten die Aktivierungsenergie zu $E_a = 2.3 \text{ eV}$, ein Wert, der sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten von $E_a = 2.6 \pm 0.3 \text{ eV}$ übereinstimmt.

Der Grund für den großen absoluten Unterschied von drei Größenordnungen in der Höhe des Diffusionskoeffizienten ist in der unterschiedlichen experimentellen Vorgehensweise zu sehen. So wurden von *Greiner et al.* und von *Vawter et al.* Cr-dotierte semi-isolierende GaAs-Wafer, in die Silizium implantiert wurde, verwendet, während *Kavanagh et al.* eine dotierte Si-Deckschicht als Diffusionsquelle heranzogen.

Die mangelnde Vergleichbarkeit der ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigt aber auch, daß es eine Reihe weiterer den Diffusionskoeffizienten beeinflussenden Parameter geben muß, deren Auswirkungen zumindest theoretisch in dem die Diffusion beschreibenden Modell berücksichtigt werden müssen. So konnte in einer Untersuchung von *Deppe et al.* (7.28) qualitativ gezeigt werden, daß die Diffusion von Silizium in n-dotiertem GaAs größer ist, als in p-dotiertem GaAs. Als Ursache wurde eine Abhängigkeit der Galliumleerstellen-Konzentration von der Lage des Fermi-Niveaus angenommen, ein Ergebnis, das durch eine Veröffentlichung von *Murray et al.* (7.29) bestätigt werden konnte, ohne daß ein erklärendes Diffusionsmodell aufgezeigt wurde.

Das von *Tan et al.* (7.30) entwickelte Modell zur Beschreibung der Diffusion von intrinsischen und extrinsischen Punktdefekten in Halbleitern hat das Potential, alle mit der Lage des Fermi-Niveaus verknüpften Einflüsse auf die Diffusion zu beschreiben. Ausgangspunkt des von *Tan et al.* aufgestellten Diffusionsmodells ist die experimentelle Feststellung, daß die Konzentration einer geladenen Spezies in einem Halbleiter von der Lage des Fermi-Niveaus bestimmt wird, mit

$$c_x^{k-} = c_x^{k-}(n_i) \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^k \quad (\#7)$$

und

$$c_x^{m+} = c_x^{m+}(n_i) \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^m \quad (\#8)$$

Hierbei stehen c_x^{k-} und c_x^{m+} für die Konzentration eines k-fach negativ oder eines m-fach positiv geladenen Punktdefekts der Spezies x , wobei $c_x^{k-}(n_i)$ und $c_x^{m+}(n_i)$ die Konzentration unter intrinsischen Bedingungen bezeichnen. Weiterhin entsprechen n und p den extrinsischen Ladungsträgerkonzentrationen an Elektronen und Löchern. Aus Gleichung (#7) und (#8) kann sofort abgeleitet werden, daß der Diffusionskoeffizient einer Spezies oder eines Elements von der Konzentration des intrinsischen Punktdefekts (hier: V_{Ga}^{k-} , V_{As}^{m+} , I_{As} , I_{Ga}) abhängt, sofern der entsprechende intrinsische Punktdefekt am Diffusionsmechanismus beteiligt ist. Damit gilt für die Diffusion in Halbleitern allgemein:

$$D(n, p) = \sum_x \left\{ D_x^0 + \sum_k D_x^{k-}(n_i) \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^k + \sum_m D_x^{m+}(n_i) \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^m \right\} \quad (\#9)$$

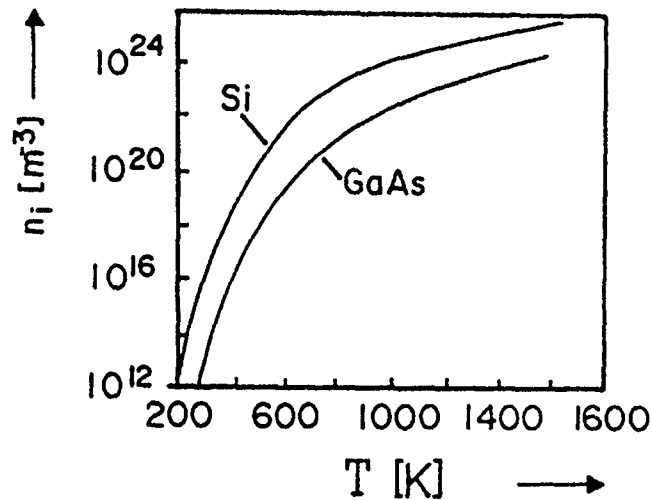


Bild 7-5: die intrinsische Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Temperatur (7.24).

Dabei muß berücksichtigt werden, daß die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_i eine Funktion der Temperatur ist. Der Verlauf der Konzentration an freien Ladungsträgern kann für Silizium und GaAs schematisch Bild 7-5 entnommen werden. Konkrete Werte für $n_i(T)$ für GaAs finden sich in einer Veröffentlichung von *Blakemore* (7.31).

Übertragen auf die Diffusion von Silizium in GaAs heißt dies, daß der Diffusionskoeffizient nicht direkt von der Siliziumkonzentration abhängt, sondern von der Konzentration des an der Paar-Diffusion beteiligten intrinsischen Punktdefekts V_{Ga}^k . Dabei wird dessen Konzentration indirekt durch die Silizium-Konzentration bestimmt, da diese für die Zahl der freien Ladungsträger n entscheidend ist.

In einem Vergleich von experimentellen Ergebnissen der Silizium-Diffusion in MBE-GaAs mit einer numerischen Simulation der Silizium-Diffusion konnten *Murray et al.* (7.32) zeigen, daß ein optimaler Fit beider Verläufe für

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T} \right) \quad (\#10)$$

mit $D_0 = 78 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $E_a = 4.0 \text{ eV}$ erreicht werden kann.

Unter der Voraussetzung, daß mit dem Modell von *Tan et al.* die Diffusion in Halbleitern vollständig beschrieben wird, muß aufgrund der Ergebnisse von *Murray*

et al. davon ausgegangen werden, daß die Diffusion von Silizium in GaAs durch Beteiligung einer zweifach geladenen Galliumleerstelle V_{Ga}^{2-} erfolgt, wahrscheinlich durch Diffusion des Komplexes $(\text{Si}_{\text{Ga}}^{+}-V_{\text{Ga}}^{2-})$.

Bei der Beschreibung eines realen Diffusionsexperiments mit dem Diffusions-Modell von *Tan et al.* muß jedoch in dem Maß eine Abweichung des Experiments vom Modell erwartet werden, wie das reale Halbleitersubstrat vom idealen Kristall abweicht. Eine Abweichung der Konzentration von intrinsischen Punktdefekten vom thermodynamischen Gleichgewicht ist dann zu erwarten, wenn eine große Zahl von Quellen und Senken für intrinsische Punktdefekte im realen Substrat vorliegt, wie dies z. B. für Versetzungen und Ausscheidungen gilt. Besonders bei Experimenten, bei denen der Dotierstoff implantiert wurde, ist mit einer hohen Konzentration aller intrinsischen Punktdefekte zu rechnen, die z. T. erhebliche Auswirkungen auf die Diffusivität haben. Für die Diffusion von Silizium in GaAs konnte dies in einer Untersuchung von *Chen et al.* (7.33) bereits gezeigt werden.

8 Zusammenfassung

Gegenstand der in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen sind das Löslichkeitsverhalten von Silizium in GaAs und die mit dem Einbau von Silizium in das GaAs-Kristallgitter verbundenen Defektstrukturen. Ausgangspunkt der Untersuchungen war eine Bestandsaufnahme der Thermodynamik des Systems Ga-As-Si.

Die Visualisierung der lateralen Siliziumverteilung in GaAs und die Bestimmung des Silizium-Gehalts erfolgten mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS), womit Silizium-Konzentrationen von minimal $1 \cdot 10^{-14}$ Atomen/cm³ nachgewiesen werden konnten. Zum Nachweis und zur Identifizierung von Defektstrukturen wurde Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt.

Für die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurden geeignete Methoden zur Probenpräparation entwickelt, wobei Dünnen durch Ionenbeschuß und chemisches Dünnen zum Einsatz kamen. Sowohl bei der konventionellen Probenpräparation als auch bei der Querschnittspräparation erwies sich das Dünnen durch Ionenbeschuß als die zweckmäßigere Methode.

Untersuchungen von Silizium-hochdotierten GaAs-Schmelzen und eines nach dem Gremmelmaier-Verfahren gezüchteten Kristalls zeigten, daß sich bei der Erstarrungstemperatur von etwa 1240 °C maximal $(1.1 - 1.2) \cdot 10^{20}$ Atome Silizium pro cm³ in GaAs lösen, wobei das Maß des Siliziumeinbaus über den *effektiven Verteilungskoeffizienten* k_{eff} stark von den Erstarrungsbedingungen abhängt. In einer erstarrten Schmelze konnte die Bildung von SiAs und SiAs₂ in Form einer Makroausscheidung nachgewiesen werden. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß bis zu einer Silizium-Dotierung von $c_{\text{Si}} = (1 - 5) \cdot 10^{19}$ Atomen/cm³ keine Phase von Ausscheidungen und keine Defektstrukturen beobachtet werden können, die nicht auch in undotiertem GaAs vorhanden sind. Oberhalb dieser kritischen Silizium-Konzentration konnten in allen hochdotierten Proben Versetzungsringe vom Leerstellentyp nachgewiesen werden. Dies wird auf die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes $[\text{Si}_{\text{Ga}}^+ - \text{V}_{\text{Ga}}^-]$ zurückgeführt, wobei die mit der Bildung von Gallium-Leerstellen verbundenen Arsen-Leerstellen V_{As} in Form von Versetzungsringen kondensieren. Die Bildung von mikroskopischen Silizium- und Silizium-Arsenid-Ausscheidungen konnte in keinem einzigen Fall nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Resultaten konnte in mittels Ionenimplantation hoch Silizium-dotierten GaAs-Wafern ein verändertes Löslichkeitsverhalten beobachtet werden. Lateral aufgelöste Sekundärionenmassenspektroskopie zeigte lokale Anreicherungen von Silizium. Transmissionselektronenmikroskopische Charakterisierungen ergaben eine Defektstruktur mit einer hohen Dichte ($> 10^{13}$ cm⁻³) von Versetzungsringen vom Zwischengittertyp. Bei Silizium-Implantationen mit

hohen Dosen muß also, aufgrund der hohen Konzentration von Punktdefekten, wie z.B. Versetzungen und Leerstellen, mit der Bildung von Silizium-Ausscheidungen und Silizium-Clustern an Versetzungslinien gerechnet werden.

Abschließende Untersuchungen des Diffusionsverhaltens von Silizium in GaAs zeigten, daß auch der intrinsische Punktdefekt V_{Ga}^{m-} ($m = 1, 2, 3$) in Form des Diffusionskomplexes $[Si_{Ga}^{+} - V_{Ga}^{2-}]$ die geschwindigkeitsbestimmende Spezies darstellt. Da die Konzentration von geladenen Gallium-Leerstellen von der Lage des Fermi-Niveaus abhängig ist, ergibt sich eine Abhängigkeit des Silizium-Diffusionskoeffizienten von der lokalen Konzentration und der Spezies der freien Ladungsträger und ist damit auch eine Funktion der lokalen Silizium-Konzentration.

Literaturverzeichnis

- 0.1 *H. Wenzl, D. Henkel*
Phase relation in GaAs and InP crystal growth
in der Veröffentlichung
- 0.2 *M.B. Panisch*
The Ga-As-Si Ternary Phase System
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 113, No. 11, p. 1226-28 (1966)
- 0.3 *G. H. Narayan, A. K. Kachare*
An Electron Microscopy Study of the Effects of Annealing on the Defect
Structure of Heavily Silicon-Doped Gallium Arsenide
Phys. Stat. Sol. (a) 26 (1974), p. 657-669
- 0.4 *Compound Semiconductor Materials, Inc.*
6501 W. Frye Road, Suite C-2, Chandler, AZ 85226
- 0.5 *J. A. Burton, R. C. Prime, W. P. Slichter*
J. Chem. Phys. 21 (1953), p. 1987-1991
- 0.6 *G. R. Antell*
The Diffusion of Silicon in Gallium Arsenide
Solid-State Electronics, Pergamon Press 1965, Vol. 8, p. 943-946
- 0.7 *M. E. Greiner, J. F. Gibbons*
Diffusion of silicon in gallium arsenide using rapid thermal processing:
Experiment and model
Appl. Phys. Lett. 44 (8), 15 April 1984, p. 750-752
- 0.8 Application of thin silicon films to closed-tube Si and Zn diffusion in GaAs
and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
J. Appl. Phys. 63 (11), June 1988, p. 5541-5547
- 0.9 *K. L. Kavanagh, C. W. Magee, J. Sheets, J. W. Mayer*
Interdiffusion of Si, P, and In at polysilicon/GaAs interfaces
J. Appl. Phys. 64 (4), August 1988, p. 1845-1854
- 0.10 *K. B. Kahen, D. J. Lawrence, D. L. Peterson, G. Rajeswaran*
Diffusion of Ga vacancies and Si in GaAs
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 163, p. 677-681

-
- 0.11 *T. Y. Tan, U. Gösele*
Diffusion Mechanisms and Superlattice Disordering in GaAs
Materials Science and Engineering, B1 (1988), p. 47-65
- 0.12 *J. J. Murray, M. D. Deal, D. A. Stevenson*
The role of charged defects on the diffusion behavior of silicon in GaAs
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 163, p. 691-694
- 1.1 *P. Marquardt, G. Nimtz*
Phys. Rev. B 40, 7996 (1989)
- 1.2 *F. Sajovec, R. Wolf, A. Fattah, K. Bickmann, H. Wenzl, G. Nagel, H. Rüfer, E. Tomzig, P. Bievre*
Defect Analysis on GaAs Crystals by Precision Measurements of Density and Lattice Parameter
Phys. stat. sol. (a) 122, p. 139 (1990)
- 1.3 *H. Wenzl, D. Henkel*
Phase relation in GaAs and InP crystal growth
in der Veröffentlichung
- 1.4 *H. S. Rubrecht, R. Diehl*
Galliumarsenid-Elektronik - ein Hochtechnologiebereich der Informations-
elektronik
Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg i. Br.
- 1.5 *E. Corcoran*
Nanotechnik
Spektrum der Wissenschaft, Januar 1991
- 1.6 *J. K. Kung, W. G. Spitzer*
Defect concentration in heavily Si-doped GaAs: Changes induced by
annealing
J. Appl. Phys. , Vol. 45, No. 10, Octobre 1974
- 1.7 *J. Hansen, F. Beiner*
Heterogene Gleichgewichte
Verlag Walter de Gruyter, Berlin - New York (1974)
ISBN 3110048299
- 1.8 *M. Hansen*
Constitution of Binary Alloys
Mc Graw-Hill Book Co., New York (1958)

-
- 1.9 *R.W Olesinski, G. J. Abbaschian*
Bull. Alloy Phase Diagrams, 6(3), June 1985
- 1.10 *R.W Olesinski, N. Kanani , G. J. Abbaschian*
Bull. Alloy Phase Diagrams, 6(4), August 1985
- 1.11 *M.B. Panisch*
The Ga-As-Si Ternary Phase System
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 113, No. 11, p. 1226-28 (1966)
- 1.12 *B. Tuck*
Introduction to diffusion in semiconductors
IEE Monograph Series 16; Nottingham, England
- 2.1 *Rolf von Criegern*
Sekundärionen-Massenspektroskopie
VDI-Bildungswerk; BW 204
- 2.2 *H. E. Beske*
Sekundärionen-Massenspektrometer in der Zentralabteilung für Chemische
Analysen
Jül-Spez-509; Juni 1989; ISSN 0343-7639
- 2.3 *Charles Evans & Associates*
301 Chesapeake Drive, Redwood City, California 94063
- 2.4 *Benninghoven, Rüdenauer, Werner*
Secondary Ion Mass Spectrometry
Vol. 86; ISBN 0-471-01056-1
- 2.5 *J.C. Vickerman, A. Brown, N.M. Reed*
Secondary Ion Mass Spectrometry
ISBN 0-19-855625-X
- 2.6 *R.C. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee*
Secondary Ion Mass Spectrometry
ISBN 0-471-51945-6
- 2.7 *Y. Gao*
Use of Molecular Ions in Cs-SIMS Elemental Analysis
Surface and Interface Analysis, Vol. 14, 552-554 (1989)

-
- 2.8 *Cameca Germany*
Manual zur Cameca IMS 4f
Fritz-Ludwigstr. 1, Postfach 442, 5400 Koblenz
- 3.1 *M. v. Heimendahl*
Einführung in die Elektronenmikroskopie
Vieweg; ISBN 3-528-07700-X
- 3.2 *J.W. Edington*
Practical Electron Microscopy in Material Science
Monograph 2; ISBN 333 18292 8
- 3.3 *M. Luysberg*
Untersuchung diffusionsinduzierter Kristallbaufehler in GaAs
Diplomarbeit November 1989; IFF der KFA Jülich
- 3.4 *J.W. Edington*
Interpretation of Transmission Electron Micrographs
Monograph 3; ISBN 333 18575 7
- 3.5 *W. Jäger*
Transmissions-Elektronenmikroskopie in der Festkörperforschung
Manuskript eines anlässlich des IFF-Ferienkurses der KFA Jülich gehaltenen
Vortrags (1986)
- 3.6 *T. Schober*
The System Iron-Titanium-Hydrogen: Selected Electron and Optical
Micrographs
KFA Jülich; Jül-Spez-22; ISSN 0343-7639
- 3.7 *B.-T. Lee, R. Gronsky, E.D. Bourret*
Dislocation loops and precipitates associated with excess arsenic in GaAs
J. Appl. Phys. 64(1), 1 July 1988
- 4.1 *J. Czochralski*
Zeitschrift für phys. Chemie 92, (1918), 219
- 4.2 *R. Gremmelmaier*
Z. Naturforschung 11a, (1956), 511
- 4.3 *P.W. Bridgman*
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, (1925), 303-383

-
- 5.1 *R.N. Thomas, H.M. Hobgood, G.E. Elridge, D.L. Barrett, T.T. Braggins, L.B. Ta, S.K. Wang*
Semiconductors and Semimetals Vol. 20, 30-32
Eds. R.K. Willardson and A.C. Beer (Academic Press, Orlando, FL., 1984)
- 5.2 *J. B. Mullin, A. Royle, S. Benn*
A study on the relationship between growth technique and dopants on the electrical properties of GaAs with special reference to LEC growth
J. Crystal Growth 50 (1980), p. 625-637
- 5.3 *S. Iida, K. Ito*
Selective Etching of Gallium Arsenide Crystals in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ System
J. Electrochem. Soc. 118 (1971), p. 768
- 5.4 *Compound Semiconductor Materials, Inc.*
6501 W. Frye Road, Suite C-2, Chandler, AZ 85226
- 6.1 *M. E. Greiner, J. F. Gibbons*
Diffusion of silicon in galliumarsenide using rapid thermal processing: Experimental and model
Appl. Phys. Lett. 44(8), April 1984, p. 750-752
- 6.2 *G. A. Vawter, E. Omura, X. S. Wu, J. L. Merz, L. Coldren, E. Hu*
Application of thin silicon films to closed-tube Si and Zn diffusion in GaAs and $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$
J. Appl. Phys. 63, (11), June 1988, p. 5541-5547
- 6.3 *K. L. Kavanagh, C. W. Magee, J. Sheets, J. W. Mayer*
The interdiffusion of Si, P, and In at polysilicon/GaAs interfaces
J. Appl. Phys. 64, 4, August 1988, p. 1845-1854
- 6.4 *M. Katayama, Y. Tokuda, Y. Inoue, A. Usami, T. Wada*
Ga out-diffusion in rapid-thermal-processed GaAs with SiO_2 encapsulants
J. Appl. Phys. 69 (6), 1991, p. 3541-3546
- 6.5 *K. Schroeder*
Dotierung und Diffusion
Manuskript eines anlässlich des IFF-Ferienkurses des Forschungszentrum-Jülich gehaltenen Vortrags (1990)

-
- 6.6 *H. Böhm*
Einführung in die Metallkunde
BI Hochschultaschenbücher, Band 196; ISBN 3-411-00196-8
- 7.1 *P. Schloßmacher*
Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Gitterbaufehlern in GaAs
Bericht des Forschungszentrums Jülich; 2430; ISSN 0366-0885
- 7.2 *J. K. Kung, W. G. Spitzer*
Defect concentrations in heavily Si-doped GaAs: Changes induced by annealing
J. Appl. Phys. 45 (10), 1974, p. 4477-4485
- 7.3 *A. G. Elliot, A. Flat, D. A. Vanderwater*
Silicon incorporation in LEC growth of single crystal gallium arsenide
J. Cryst. Growth 121 (1992), p. 349-359
- 7.4 *J. A. Burton, R. C. Prime, W. P. Slichter*
J. Chem. Phys. 21 (1953), p. 1987-1991
- 7.5 *D. J. Carlson, A. F. Witt*
Microsegregation in conventional LEC GaAs
J. Cryst. Growth 108 (1991), p. 508-518
- 7.6 *F. Moravec, B. Stepanek, V. Sestakova*
Silicon doping of GaAs Single crystals
Crys. Res. Technol. 27 (1992), 4, p. 477-479
- 7.7 *J. M. Whelan, J. D. Struthers, J. A. Ditzenberger*
Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Vol. 5
Interscience, New York, 1960, p. 275
- 7.8 *L.R. Weisberg, F. D. Rosi, D. G. Horkort*
Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Vol. 5
Interscience, New York, 1960, p. 25
- 7.9 *L. J. Vlieland*
J. Appl. Phys. 33 (1962), p. 2007
- 7.10 *P. D. Green*
J. Crystal Growth 50 (1980), p. 612

-
- 7.11 *J. C. Brice*
Growth of Crystals from Liquids
(North-Holland, Amsterdam, 1972), Kap. 2
- 7.12 *A. Flat*
Silicon incorporation anomaly in LEC grown GaAs
J. Crystal Growth 109 (1991), p. 224-227
- 7.13 *P. W. Hutchinson, R. K. Ball*
A study of the effects of annealing, zinc diffusion and copper diffusion on the defect structure of silicon-doped gallium arsenide
J. Mat. Science, 17 (1982), p. 406-416
- 7.14 *D. B. Darby*
Dissertation, University of Oxford 1979
- 7.15 *D. B. Darby, P. D. Augustus, G. R. Booker, D. J. Stirland*
J. Microscopy, 118 (1980), p. 343
- 7.16 *G. H. Narayan, A. K. Kachare*
An Electron Microscopy Study of the Effects of Annealing on the Defect Structure of Heavily Silicon-Doped Gallium Arsenide
Phys. Stat. Sol. (a) 26 (1974), p. 657-669
- 7.17 *J. K. Kung, W. G. Spitzer*
Si-defect concentrations in heavily Si-doped GaAs: Changes induced by annealing
J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 10, Oct 1974, p. 4477-4486
- 7.18 *R. Gleichmann*
in der Veröffentlichung
- 7.19 *A. Freundlich, A. Leycuras, J. C. Grenet, C. Grattepain*
Defect related Si diffusion in GaAs on Si
Appl. Phys. Lett. 53 (26), Dez. 1988, p. 2635-2637
- 7.20 *C. Frigeri, J. L. Weyher, M. De Potter*
TEM study of the origin of the surface microroughness in DSL photoetched Si-implanted GaAs wafers
Appl. Surface Science; in der Veröffentlichung

-
- 7.21 *H. C. Casey*
Atomic Diffusion in Solids
Hrsg. : D. Shaw, Plenum Press, New York 1973, Chap. 6, p. 351-430
- 7.22 *G. R. Antell*
The Diffusion of Silicon in Gallium Arsenide
Solid-State Electronics, Pergamon Press 1965, Vol. 8, p. 943-946
- 7.23 *M. E. Greiner, J. F. Gibbons*
Diffusion of silicon in gallium arsenide using rapid thermal processing:
Experiment and model
Appl. Phys. Lett. 44 (8), 15 April 1984, p. 750-752
- 7.24 *U. Gösele*
Diffusion in Semiconductors
Hrsg.: R. A. Levy, Microelectronic Materials and Processes, Kluwer
Academic Publishers, Chap. 12, p. 583-634
G. A. Vawter, E. Omura, X. S. Wu, J. L. Merz, L. Coldren, E. Hu
- 7.25 Application of thin silicon films to closed-tube Si and Zn diffusion in GaAs
and $\text{Al Ga}_{1-x}\text{As}$
J. Appl. Phys. 63 (11), June 1988, p. 5541-5547
- 7.26 *K. L. Kavanagh, C. W. Magee, J. Sheets, J. W. Mayer*
Interdiffusion of Si, P, and In at polysilicon/GaAs interfaces
J. Appl. Phys. 64 (4), August 1988, p. 1845-1854
- 7.27 *K. B. Kahan, D. J. Lawrence, D. L. Peterson, G. Rajeswaran*
Diffusion of Ga vacancies and Si in GaAs
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 163, p. 677-681
- 7.28 *D. G. Deppe, N. Holonyak, J. E. Baker*
Sensitivity of Si diffusion in GaAs to column IV and VI donor species
Appl. Phys. Lett. 52 (2), January 1988, p. 129-131
- 7.29 *J. J. Murray, M. D. Deal, D. A. Stevenson*
Influence of background doping and implant damage on the diffusion of
implanted silicon in GaAs
Appl. Phys. Lett. 56 (5), January 1990, p. 472-474
- 7.30 *T. Y. Tan, U. Gösele*
Diffusion Mechanisms and Superlattice Disorder in GaAs
Materials Science and Engineering, B1 (1988), p. 47-65

-
- 7.31 *J. S. Blakemore*
Intrinsic density $n_i(T)$ in GaAs: Deduced from band gap and effective mass parameters and derived independently from Cr acceptor capture and emission coefficients
J. Appl. Phys. 53 (1), January 1982, p. 520-531
- 7.32 *J. J. Murray, M. D. Deal, D. A. Stevenson*
The role of charged defects on the diffusion behavior of silicon in GaAs
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 163, p. 691-694
- 7.33 *S. Chen, S.-Tong Lee, G. Braunstein, K.-Y. Ko, L. R. Zheng, T. Y. Tan*
Void Formation and its Effect on Dopant Diffusion and Carrier Activation in Si-Implanted GaAs
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, No. 11, Novembre 1990, p. L1950-L1953

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. H. Wenzl und Herrn Prof. Dr. T. Schober bedanke ich mich ganz herzlich für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit selbstständig am Institut für Festkörperforschung durchführen zu können.

Bei Herrn Prof. P. R. Sahm bedanke ich mich für die Betreuung seitens des Gießerei-Institutes der RWTH Aachen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Speier und Herrn H. Holzbrecher, die mir durch eine geduldige Einweisung in die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) und bei der Bewältigung vieler praktischer Probleme eine große Hilfe gewesen sind.

Ferner möchte ich Frau E. Würtz und Herrn A. Fattah für die vielen Hilfestellungen bei der Probenpräparation und den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop danksagen.

Außerdem danke ich:

- Frau D. Mertens, Herrn Dr. W. Kesternich und Herrn Dr. P. Schloßmacher, für die vielen Hilfestellungen bei den Untersuchungen am Philips EM 430,
- meinen Promotionskollegen Herrn Dipl.-Phys. A. Dahlen, Herrn Dipl.-Phys. R. Naeven, Herrn Dipl.-Phys. F. Sajovec, Herrn Dipl.-Ing. S. Petersen, Frau Dipl.-Ing. A. Altmann und Herrn Dr. P. Meuffels für die fruchtbaren Diskussionen und viele große und kleine erwiesene Dienste.

Jül-2937

Juli 1994

ISSN 0944-2952