

Bernhard Nell, BSc

Zeitabhängige Laser-Dilatometrie an hochdotiertem Silizium

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Assoc.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Wolfgang Sprengel

Institut für Materialphysik

Graz, Juni 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Kurzfassung

Die Bildung und Wanderung thermischer Leerstellen in Silizium ist seit vielen Jahren von großem Interesse. Aufgrund der niedrigen Leerstellenkonzentration in undotiertem Silizium ist eine Untersuchung jedoch schwierig. In hochdotiertem Silizium ist die Leerstellenkonzentration deutlich erhöht, sodass eine Charakterisierung der Leerstellen möglich scheint. Ziel dieser Arbeit war es nun herauszufinden, ob die Untersuchung thermischer Leerstellen mit einem hochauflösenden Laser-Dilatometer durchführbar ist. Dazu wurde hoch Phosphor-dotiertes Silizium mit einer Phosphorkonzentration von rund $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ untersucht. Für die Herstellung von Proben unterschiedlicher Orientierung wurde die Ausrichtung des Silizium-Einkristalls im Wafer mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Es wurden isotherme Messungen mit zwei unterschiedlichen Methoden zur Temperaturmessung durchgeführt und ein zusätzlicher Ofen für eine verbesserte Temperatursteuerung installiert. Die Messungen zeigen eine zeitabhängige Längenzunahme nach sprunghafter Temperaturerhöhung im Bereich von 300°C bis 650°C , was die Bildung thermischer Leerstellen vermuten lässt. Jedoch deutet die Zeitabhängigkeit der Längenänderung auf einen zweiten zusätzlichen Prozess hin. Der Grund dafür ist noch unklar und macht weitere Messungen erforderlich. Die Wanderungsenthalpie der beiden Prozesse konnte mit $(0.6 \pm 0.1) \text{ eV}$ und $(0.3 \pm 0.1) \text{ eV}$ bestimmt werden.

Abstract

Formation and migration of thermal vacancies in silicon has been a matter of particular interest for many years. Since the vacancy concentration in undoped silicon is very low, an investigation is difficult. However, because of an increased vacancy concentration a characterization in highly-doped silicon seems to be possible. It was the aim of this work to find out whether the investigation of thermal vacancies in highly-doped silicon is possible using high-resolution laser-dilatometry. In this work highly phosphorus-doped silicon with a phosphorus-concentration of $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ was used. For the preparation of samples with different orientation, the alignment of the silicon crystal in the wafer was determined by x-ray diffraction. Isothermal measurements were performed using two different approaches for temperature measurement and an additional furnace was installed to improve the temperature control. The results clearly show a time-dependent length change after fast quenching in the temperature range from 300°C to 650°C , which is an indication for the formation of thermal vacancies. The time-dependance of the length change indicates, however, that there is a second process involved. The reason for the second process is still unclear and further investigations are necessary. The enthalpies of migration of this two processes were determined as $(0.6 \pm 0.1) \text{ eV}$ and $(0.3 \pm 0.1) \text{ eV}$, respectively.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Kinetische Eigenschaften von Punktdefekten	3
2.2 Konzentration von Punktdefekten im thermodynamischen Gleichgewicht	5
2.3 Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Punktdefekten	8
2.4 Punktdefekte in intrinsischem Silizium	12
2.5 Punktdefekte in n-dotiertem Silizium	21
3 Material und Methoden	25
3.1 Aufbau des Laser-Dilatometers	25
3.2 Probenherstellung	36
3.3 Vorbereitung der Probe	42
3.4 Auswertung der Messkurven	43
4 Ergebnisse	47
4.1 Messungen	47
4.2 Zeitlicher Verlauf der Längenänderung	52

4.3 Anpassen der Messungen	56
5 Diskussion	59
Literaturverzeichnis	63

1 Einleitung

Silizium ist aufgrund seiner technologischen Bedeutung wohl eines der meist untersuchten Elemente. Durch die hohe Verfügbarkeit und die Möglichkeit, große Einkristalle zu erzeugen, bildet es die Grundlage für den Aufstieg der Halbleiterindustrie. Erst das Dotieren mit Fremdatomen unterschiedlicher Valenz und das Aufdampfen metallischer Schichten ermöglichen jedoch die Realisierung verschiedenster elektronischer Schaltungen und Bauteile.

Über die Jahre wurden diese immer kleiner, wodurch eine genau Charakterisierung der im Silizium auftretenden Defekte immer mehr an Bedeutung gewann, bestimmen diese doch die Wanderung von Fremdatomen und damit die Stabilität der aufgebrauchten Strukturen. Daneben erfordert die fortschreitende Miniaturisierung immer höhere Dotierkonzentration für eine Steigerung der Leitfähigkeit, damit die erforderlichen Ströme erreicht werden können. Beim Übergang zu Dotierkonzentrationen über 10^{20} cm^{-3} zeigt sich jedoch, dass sich die Leitfähigkeit nicht in gleichem Maße erhöht. Hierfür wurden Leerstellen-Komplexe verantwortlich gemacht, die sogenannten E-Zentren. Die Bildung und Auflösung dieser Komplexe zu verstehen, auch um eine Anpassung der Fertigungsprozesse zu ermöglichen, ist daher von großem technologischem Interesse.

Obwohl die ersten Untersuchungen schon über fünfzig Jahre zurückliegen, gibt es zur Bildung und Wanderung von Leerstellen in intrinsischem Silizium bis heute unterschiedliche Meinungen. Das liegt vor allem an widersprüchlichen Ergebnissen für die Wanderung bei hohen und bei tiefen Temperaturen. Diese konnten nicht mit den einfachen Modellen, die für Metalle sehr gut funktionieren, erklärt werden.

Eine zur Identifikation und Charakterisierung von Leerstellen geeignete, jedoch wenig beachtete Methode ist die zeitabhängige differentielle Dilatometrie. Diese konnte bereits in komplexen Systemen wie FeAl oder metallischen Gläsern wichtige Beiträge liefern und erscheint daher auch für die Untersuchungen an Silizium als sehr geeignet.

2 Grundlagen

Maßgeblich für die Diffusion in Festkörpern sind häufig Defekte wie Leerstellen oder Zwischengitteratome. Diese schaffen die Möglichkeit, dass ein Atom im Kristall wandert. Um die Prozesse, die für die Diffusion verantwortlich sind, zu verstehen, ist eine genaue Charakterisierung dieser Defekte unerlässlich. Besonderes Interesse gilt dabei der Wanderungsgeschwindigkeit und der Konzentration von Defekten, da diese beiden Größen die Diffusion sehr stark beeinflussen. Im Folgenden wird daher kurz auf die Beschreibung dieser Größen eingegangen und erklärt, wie die zeitabhängige Dilatometrie deren experimentelle Bestimmung ermöglicht. Zum Abschluss des Kapitels folgt noch ein Überblick über die aktuellen Erkenntnisse über Punktdefekte in Silizium.

2.1 Kinetische Eigenschaften von Punktdefekten

Im Gleichgewicht sitzen Atome im Kristallgitter auf Positionen mit der geringsten freien Enthalpie G . Dabei kann es sich um einen Gitterplatz oder um einen Zwischengitterplatz handeln. Um von einer Gleichgewichtsposition auf die nächste zu springen, muss eine Energiebarriere G^M überwunden werden. Die Höhe der

Energiebarriere wird von der Wanderungsenthalpie H^M , der Wanderungsentropie S^M und der Temperatur T bestimmt und kann geschrieben werden als

$$G^M = H^M - TS^M. \quad (2.1)$$

Damit sind diese Größen für die kinetischen Eigenschaften der Defekte verantwortlich. Die Diffusion, die Wanderung von Atomen im Kristallgitter über längere Distanzen, kann als Aneinanderreihung einzelner Sprungprozesse gesehen werden. Eine Beschreibung ist im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik möglich, die sowohl für Zwischengitterdiffusion als auch für die Diffusion über Leerstellen gilt. Entwickelt wurde dieses Modell von Wert [1] zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Eisen.

Durch thermische Anregungen treten Gitterschwingungen im Kristall auf. Diese Schwingungen sind durch die Debye-Frequenz charakterisiert und liegen in der Größenordnung von 10^{12} bis 10^{13} Hz. Die mittlere thermische Energie ist dabei in der Größenordnung von $k_B T$ und damit meist deutlich niedriger als die Energie die notwendig ist, um die Energiebarriere zu überwinden. Jedoch besitzt ein Atom mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine ausreichend hohe Energie für den Sprung auf einen anderen Platz. Die Sprungfrequenz ν folgt dabei einem Arrhenius-Verhalten [2] der Form

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{G^M}{k_B T}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H^M}{k_B T}\right). \quad (2.2)$$

Dabei steht ν_0 für die Schwingfrequenz um die Gleichgewichtslage in Richtung des Sprungs. Viele solcher Sprünge bewirken ein Wandern eines Atoms durch das Kristallgitter, bis wieder ein Gleichgewichtsplatz besetzt ist. Da die Sprungdistanz durch das Kristallgitter vorgegeben ist, bestimmt die Sprungfrequenz auch, wie schnell ein Atom im Gitter wandert.

2.2 Konzentration von Punktdefekten im thermodynamischen Gleichgewicht

Für die Diffusion ist neben der Kinetik auch die Konzentration von Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht von großer Bedeutung. Zur Abschätzung der Leerstellenkonzentration bedient man sich wieder der statistischen Thermodynamik. Die folgenden Betrachtungen gelten genau genommen nur unter der Einschränkung, dass ausschließlich ungeladene Leerstellen auftreten, wie es zum Beispiel bei Metallen der Fall ist. Außerdem muss die Leerstellenkonzentration gering genug sein, damit Wechselwirkungen zwischen den Leerstellen vernachlässigt werden können. In vielen Fällen ist diese einfache Betrachtung jedoch ausreichend.

Bilden sich in einem Kristallgitter mit N Plätzen Leerstellen durch thermische Anregung, nehmen die aus dem Gitter herausgesprungenen Atome im thermodynamischen Gleichgewicht wieder einen stabilen Platz ein. Dabei ist es für die Betrachtung zunächst unerheblich, ob es sich um einen neu besetzten Gitterplatz an der Oberfläche des Kristalls oder um einen Zwischengitterplatz handelt, so lange lediglich eine Art von Defekt auftritt. In beiden Fällen erhöht sich die Anzahl der verfügbaren Plätze im Kristall N' um die Anzahl an Leerstellen ΔN :

$$N' = N + \Delta N \quad (2.3)$$

Durch die Bildung der Leerstellen ändert sich die freie Enthalpie des ungestörten Kristallgitters $G^0(p, T)$ bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T

$$G(p, T) = G_0(p, T) + \Delta G \quad (2.4)$$

um einen Betrag ΔG .

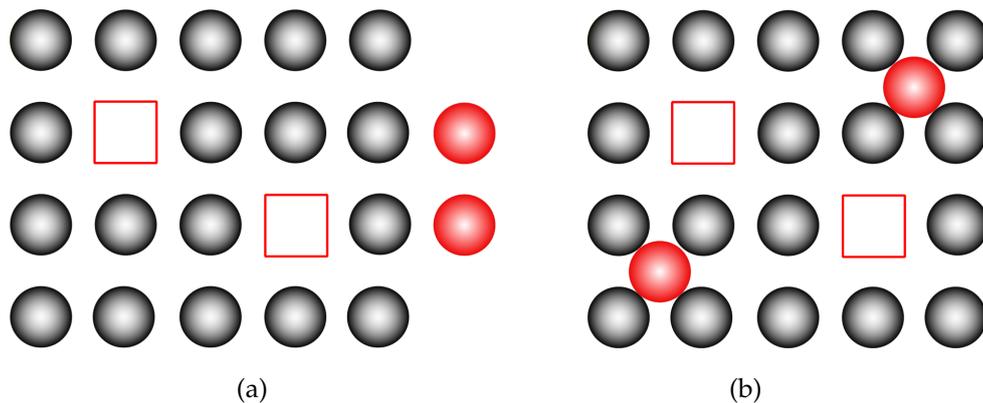


Abbildung 2.1: Nach der Bildung der Leerstellen besetzen die aus dem Gitterplatz gewanderten Atome im thermodynamischen Gleichgewicht einen unbesetzten Platz (a) an der Oberfläche des Kristalls oder (b) im Zwischengitter

Die Änderung der freien Enthalpie setzt sich aus der freien Enthalpie der Bildung von Leerstellen G_V^F und der Konfigurationsentropie S_{conf} zusammen:

$$\Delta G = \Delta N G_V^F - T S_{conf} \quad (2.5)$$

Die freie Enthalpie der Bildung von Leerstellen G_V^F entspricht dabei der Energie, die notwendig ist, um ein Atom von einem Gitterplatz auf einen Oberflächenplatz oder auf einen Zwischengitterplatz zu verlagern. Sie setzt sich aus der Bildungsenthalpie H_V^F und der Bildungsentropie S_V^F zusammen:

$$G_V^F = H_V^F - T S_V^F \quad (2.6)$$

Die Konfigurationsentropie S_{conf} hängt von der Anzahl an Möglichkeiten W_V ab, die ΔN Leerstellen auf das Kristallgitter mit N' Plätzen zu verteilen. Bleiben Ladung und Wechselwirkung der Leerstellen unberücksichtigt, besitzen alle möglichen

Konfigurationen die selbe Energie und die Konfigurationsentropie kann über die Boltzmann-Formel

$$S_{conf} = k_B \ln W_V. \quad (2.7)$$

berechnet werden. Da die Leerstellen untereinander ununterscheidbar sind, ist die Anzahl der Möglichkeiten diese auf das Kristallgitter zu verteilen über den Binomialkoeffizienten bestimmt:

$$W_V = \frac{N!}{\Delta N! N!} \quad (2.8)$$

Die in der Konfigurationsentropie auftretenden Fakultäten können über die Stirling-Formel für große x

$$\ln x! \approx x \ln x \quad (2.9)$$

eliminiert werden. Da ein realer Kristall aus etwa 10^{22} bis 10^{23} Atomen pro Kubikzentimeter besteht, ist diese Näherung durchaus gerechtfertigt. Damit kann die Konfigurationsentropie zu

$$k_B \ln W_V \approx k_B((N + \Delta N) \ln(N + \Delta N) - \Delta N \ln \Delta N - N \ln N) \quad (2.10)$$

umgeschrieben werden. Dieser Ausdruck ist im Gegensatz zur Darstellung über den Binomialkoeffizienten differenzierbar.

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich der Zustand mit der minimalen freien Enthalpie ein. Bildet man die Ableitung der freien Enthalpie G nach der Anzahl der Leerstellen, verschwindet diese im Minimum. Dabei fällt der von

der Leerstellenkonzentration unabhängige Term $G_0(p, T)$ weg, da dieser nur das ungestörte Kristallgitter beschreibt. Man erhält

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta N} = 0 \quad (2.11)$$

als notwendige Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht. Die Ableitung von Gleichung 2.5 unter Verwendung von Gleichung 2.10 lautet somit

$$H_V^F - TS_V^F + k_B T \ln \frac{\Delta N}{N + \Delta N} = 0. \quad (2.12)$$

Für die Leerstellenkonzentration C_V ergibt sich daraus das Arrhenius-Verhalten

$$C_V = \frac{\Delta N}{N + \Delta N} = \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right). \quad (2.13)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration ist durch die Bildungsenthalpie bestimmt. Damit kann durch eine Bestimmung der Änderung der Gleichgewichtskonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen die Bildungsenthalpie bestimmt werden.

2.3 Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Punktdefekten

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, können Bildungsenthalpie und Bildungsentropie über die Leerstellenkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht und Wanderungsenthalpie und Wanderungsentropie über die Sprungfrequenz der Atome bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung dieser Größen ist mittels Dilatometrie, also mittels Ausdehnungsmessung, möglich.

Ändert sich die Temperatur eines Kristalls, ändert sich in der Regel auch sein Volumen V . Diese Volumenänderung ΔV setzt sich zum einen aus der instantanen thermischen Ausdehnung ΔV_{therm} , zum anderen aus der Bildung von Leerstellen und der nachfolgenden Besetzung zusätzlicher Gitterplätze ΔV_V zusammen. Begleitet wird die Bildung von Leerstellen oftmals mit einer Relaxation der umliegenden Atome, wodurch ebenfalls eine Volumenänderung ΔV_{rel} hervorgerufen wird. Dieser Effekt ist in der Regel sehr viel kleiner als die beiden zuvor genannten.

Die relative Volumenänderung beim Übergang von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen ist die Summe dieser Beiträge:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta V_{therm}}{V} + \frac{\Delta V_V}{V} + \frac{\Delta V_{rel}}{V} \quad (2.14)$$

Die größte thermische Ausdehnung ist durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt. Dieser ist in einigen Fällen auch negativ. In diesem Fall nimmt das Volumen bei einer Temperaturerhöhung ab. Lässt man Relaxationseffekte und Zwischengitteratome außer Acht, kann das zusätzliche Volumen, das durch die Bildung einer Leerstelle erzeugt wird, aus dem Verhältnis des Volumens der Einheitszelle zur Anzahl der Atome in der Einheitszelle berechnet werden.

Während die Bildung von Leerstellen selbst keine Volumenänderung mit sich bringt, tritt diese dann auf, wenn ein Atom seine neue Gleichgewichtsposition einnimmt. Es ist leicht vorstellbar, dass sich das Volumen vergrößert, wenn ein Atom nach der Bildung einer Leerstelle einen stabilen Platz an der Oberfläche des Kristalls einnimmt, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist.

Schwieriger ist die Situation bei der Bildung von Zwischengitteratom-Leerstellen-Paaren, den sogenannten Frenkel-Defekten. In der Regel kann dabei die Volumenzunahme durch die Bildung eines Zwischengitteratoms vernachlässigt werden, da diese

sehr gering ausfällt. Vielmehr ist zu erwarten, dass das Gesamtvolumen aufgrund von Relaxationseffekten um die gebildete Leerstelle sogar abnimmt.

Das relative Volumen nach einer Temperaturänderung kann somit in Abhängigkeit der Änderung der Gitterkonstante Δa durch thermische Ausdehnung und der Bildung zusätzlicher Gitterplätze ΔN dargestellt werden als

$$\frac{V + \Delta V}{V} = \left(\frac{a + \Delta a}{a} \right)^3 + \frac{N + \Delta N}{N}. \quad (2.15)$$

Diese Beziehung kann für isotrope Festkörper und kleine Volumenänderungen näherungsweise geschrieben werden als [3]

$$\frac{\Delta N}{N} \approx 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right). \quad (2.16)$$

Es zeigt sich, dass der Einfluss der Leerstellen auf die Volumenänderung direkt über die Längenmessung im thermodynamischen Gleichgewicht möglich ist. Wenn zusätzlich die Bildung von Zwischengitteratomen ausgeschlossen werden kann, gibt die Längenänderung sogar darüber Aufschluss, wie hoch die Leerstellenkonzentration ist. Dazu muss jedoch entweder die Leerstellenkonzentration im Ausgangszustand bekannt, oder sehr viel größer beziehungsweise sehr viel kleiner sein als im Endzustand. Der Effekt der Relaxation ist dabei oft vernachlässigbar.

Im Gegensatz dazu ist eine Bestimmung der Leerstellenkonzentration beim Auftreten von Zwischengitteratomen nur schwer möglich. Der Grund dafür liegt im Beitrag zur Volumenänderung von Zwischengitteratomen, der in den meisten Fällen nicht hinreichend bekannt ist. Ist die Leerstellenkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen bekannt, kann die Bildungsenthalpie mit Hilfe von Längenmessungen im thermodynamischen Gleichgewicht direkt bestimmt werden.

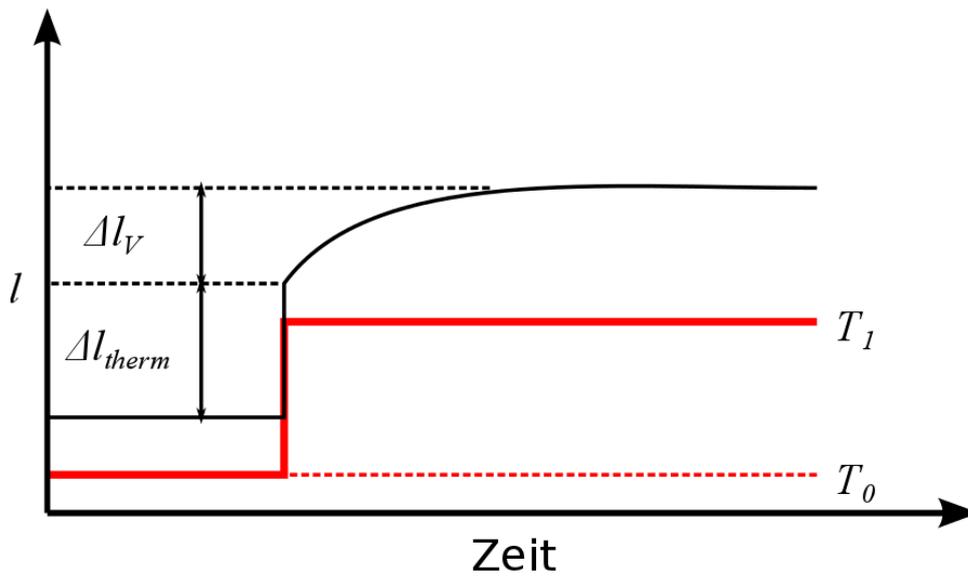


Abbildung 2.2: Nach einer instantanen Temperaturänderung von T_0 auf T_1 (rot) setzt sich die Längenänderung aus der thermischen Ausdehnung Δl_{therm} und der zeitabhängigen Längenänderung durch Leerstellen Δl_V zusammen (schwarz).

Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich bei der Bildung von Leerstellen erst nach einer gewissen Zeit ein, da dies über Diffusionsprozesse geschieht. Wie lang das dauert, hängt vom Material und der Temperatur ab. Diesen Umstand nutzt man in der zeitabhängigen Dilatometrie. Wird die Gleichgewichtstemperatur sehr viel schneller erreicht als das thermodynamische Gleichgewicht, können die Anteile der Längenänderung durch thermische Ausdehnung und durch die Bildung von Leerstellen deutlich getrennt werden. Wie bereits erwähnt, ist für die thermische Ausdehnung die Änderung der Gitterkonstante verantwortlich. Diese ändert sich im Vergleich zu den erreichbaren Temperaturänderungen instantan. Die durch Diffusion getragene Längenänderung auf Grund von Leerstellen ist jedoch zeitabhängig. Dieses Verhalten ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass sich zumindest in kleinen Bereichen die Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen einstellt, ergibt sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung ein Zusammenhang für die zeitliche Änderung der mittleren Konzentration von Leerstellen

auf einem Gleichgewichtspfad $C_V(t)$ und damit für die zeitliche Längenänderung zu [4]

$$\frac{C_V(t) - C_0}{C_V - C_0} \approx 1 - \exp(-\alpha^2 D_V t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.17)$$

Die Längenänderung hängt dabei zusätzlich von der Leerstellenkonzentration bei der Ausgangstemperatur C_0 und bei der Endtemperatur C_V ab. Die Konstante α ergibt sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung und D_V bestimmt den Diffusionskoeffizienten für Leerstellendiffusion. Aus der zeitabhängigen Längenänderung kann somit die Wanderungsenthalpie bestimmt werden, da die Zeitkonstante τ über

$$\frac{1}{\tau} = \alpha^2 D_V = \frac{1}{6} \alpha^2 d^2 Z \nu_0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H^M}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

bestimmt ist. Dieser Ausdruck enthält neben der bereits bekannten temperaturabhängigen Sprungfrequenz noch die Sprungweite d , die für Leerstellendiffusion über Gitterkonstante und die Kristallstruktur bestimmt ist, auch noch die Anzahl möglichen Sprungrichtungen Z .

2.4 Punktdefekte in intrinsischem Silizium

2.4.1 Leerstellen in intrinsischem Silizium

Das Auftreten von thermisch gebildeten Leerstellen in undotiertem Silizium wird seit vielen Jahren diskutiert. So liefern selbst für den Nachweis von Leerstellen besonders gut geeignete Verfahren wie die Positronenannihilation keinen Hinweis für deren Auftreten [5, 6]. Daraus lässt sich folgen, dass es entweder keine thermischen

Leerstellen in undotiertem Silizium gibt oder dass diese nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Aus diesem Grund beschränkte sich die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Leerstellen zunächst auf strahlungsinduzierte Defekte.

Eine erste Abschätzung der Wanderungsenthalpie von Leerstellen in undotiertem Silizium gelang mittels Elektronenspinresonanz an Bor-dotiertem Silizium ($\text{Si[B]} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) nach Elektronenbestrahlung bei 20 K [7]. Dabei kann ein isothermes Ausheilen der erzeugten Leerstellen zwischen 140 K und 160 K beobachtet werden, da die bei diesen Temperaturen beweglichen Leerstellen von vorhandenen Sauerstoffverunreinigungen eingefangen werden. Dieses Verhalten kann mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst werden und liefert eine Wanderungsenthalpie von $H^M = 0.33 \text{ eV}$. Für die Sprungfrequenz ν einer Leerstelle ergibt sich

$$\nu = 2 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{0.33 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ s}^{-1}. \quad (2.19)$$

Genauere Messungen mittels DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) [8] liefern ein ähnliches Ergebnis:

$$\nu = 7.6 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{0.32 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (2.20)$$

Die Leerstellen sind bei B-Botierung zwar zweifach positiv geladen, jedoch konnte die Wanderungsenthalpie von ungeladenen Leerstellen aus der Ausheilkinetik bei unterschiedlichen elektrischen Spannungen bestimmt werden. Die Abschätzungen der Diffusionskoeffizienten von zweifach positiv geladenen ($D_{V^{++}}$) und neutralen Leerstellen (D_{V^0}), wie sie in undotiertem Silizium auftreten, liefert

$$D_{V^{++}} = 6.5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{0.32 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2.21)$$

$$(2.22)$$

$$D_{V^0} = 1.2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{0.45 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (2.23)$$

Für zweifach negative Leerstellen konnte bei tiefen Temperaturen und n-Dotierung nach Elektronenbestrahlung hingegen eine Wanderungsenthalpie von 0.18 eV gefunden werden [9]. Das Ausheilen der Leerstellen erfolgt dabei an Sauerstoff, der von einem Zwischengitterplatz auf einen Gitterplatz wechselt und sich dort an zwei Silizium-Atome bindet. Dieser Komplex wird als A-Zentrum bezeichnet [10].

Diese bei niedrigen Temperaturen bestimmten Werte für die Wanderungsenthalpie der Selbstdiffusion über Leerstellen konnten mittels Ramanspektroskopie an $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ Heterostrukturen auch für Temperaturen im Bereich von 1000 K bis 1660 K bestätigt werden [11]. Nach dem Glühen der Proben tritt dabei eine von der Glühdauer und der Glüh Temperatur abhängige Verschiebung der Raman-Linien auf.

Es zeigt sich, dass im Bereich von 1000 K bis 1200 K die Selbstdiffusion über Leerstellen dominiert. Unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Aktivierungsenthalpie für die Diffusion über Eigenzwischengitteratome wurde diese mit $Q_V = 3.6 \text{ eV}$ bestimmt. Die deutlich unter 4 eV liegende Aktivierungsenthalpie legt eine niedrige Wanderungsenthalpie im Bereich von 0.5 eV bis 1 eV nahe. Aus den Messungen wurde der Selbstdiffusionskoeffizient für Leerstellendiffusion mit

$$D_V = 2.3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{3.6 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2.24)$$

bestimmt. Unterstützt werden diese Ergebnisse durch Monte-Carlo-Berechnungen, die mit 0.43 eV ebenfalls einen ähnlich niedrigen Wert für die Wanderungsenthalpie

liefern, auch wenn die dabei bestimmte Bildungsenthalpie mit 2.6 eV wohl zu niedrig abgeschätzt wird [12].

Eine Wanderungsenthalpie von rund 0.5 eV widerspricht jedoch dem aus Zink-Diffusionsuntersuchungen in Silizium gewonnenen Wert von 1.8 eV [13]. Es wurde zwar eine ähnliche Aktivierungsenthalpie mit 3.8 eV bestimmt, jedoch ist die Bildungsenthalpie mit 2 eV deutlich geringer. Auch wenn der bei diesen Untersuchungen gewonnene Wert für die Aktivierungsenthalpie von Eigenzwischengitterdiffusion gut akzeptiert ist, wurden die unterschiedlichen Ergebnisse für die Leerstellendiffusion viel diskutiert [8, 14]. Jedoch bestätigen Diffusionsuntersuchungen an isotonenangereicherten Doppel- und Mehrfachschichten die von Shimizu *et al.* erhaltenen Ergebnisse im Temperaturbereich von 920 K bis 1230 K [15]. Die Auswertung der Diffusionsprofile erfolgte dabei mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS).

Bis etwa 1070 K folgt dabei die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante einem einfach exponentiellen Verhalten und liefert eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Shimizu:

$$D_V = 1.1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{3.52 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2.25)$$

Die Aktivierungsenthalpie stimmt somit ebenfalls mit Modellen, die eine niedrige Wanderungsenthalpie von 0.5 eV annehmen, überein. Der Widerspruch zu Ergebnissen aus Diffusionsuntersuchungen von Dotieratomen in Silizium, die auf eine Aktivierungsenergie über 4 eV hinweisen [14] bleibt jedoch bestehen. Bracht schlägt daher vor, diesen Widerspruch zu beseitigen, indem man temperaturabhängige thermodynamische Eigenschaften für die Leerstellendiffusion annimmt, wie es von Seeger *et al.* [16] vermutet wurde. Diese Annahme beschreibt Leerstellen, die bei niedrigen Temperaturen stark lokalisiert sind und sich bei höheren Temperaturen

über einen weiteren Bereich ausdehnen. Unter der Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit der Bildungs- und Wanderungsenthalpie erhält man daher

$$H_V^{F,M}(T) = H_V^{F,M}(T_0) + \alpha_V^{F,M}(T - T_0). \quad (2.26)$$

$H_V^{F,M}(T_0)$ beschreibt dabei die Bildungs- bzw. Wanderungsenthalpie bei einer Referenztemperatur T_0 , α ist eine temperaturunabhängige Konstante. Für konstanten Druck ergibt sich daraus über die thermodynamische Relation

$$\left(\frac{\partial S_V^{F,M}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H_V^{F,M}}{\partial T} \right)_p \quad (2.27)$$

auch die Temperaturabhängigkeit der Bildungs- und Wanderungsentropie von Leerstellen S_V^F und S_V^M :

$$S_V^{F,M}(T) = S_V^{F,M}(T_0) + \alpha_V^{F,M} \ln(T/T_0) \quad (2.28)$$

Im Bereich von 970 K bis 1670 K erhöht sich damit die Bildungsenthalpie von 3.16 eV auf 3.86 eV und die Wanderungsenthalpie von 0.5 eV auf 0.85 eV. Das bedeutet für die Aktivierungsenthalpie Q_V im selben Temperaturbereich einen Anstieg von 3.66 eV auf 4.71 eV (siehe Abbildung 2.3).

Eine Abschätzung der Leerstellenkonzentration aus den Diffusionsexperimenten liefert bei 1140 K eine obere Grenze von $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, die damit unter der Nachweisgrenze von Positronen liegt. Die Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt liegt damit im Bereich von 10^{15} cm^{-3} .

Zu erwähnen sind weiter die Ergebnisse von Spiewak *et al.* [17], die mittels Dichtefunktionalstheorie die Wanderungsenthalpie der Selbstdiffusion von Silizium

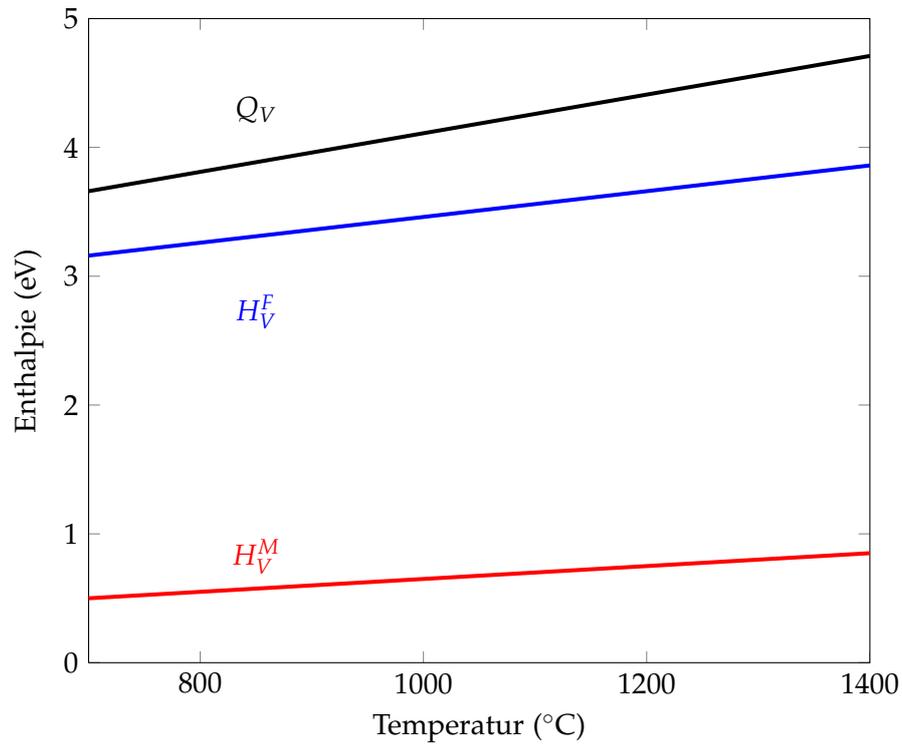


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen für die Leerstellendiffusion nach Kube *et al.*[15]

berechneten. Dazu wurde der VASP(Vienna-Ab-Initio-Simulation-Package)-Code verwendet. Die Berechnungen liefern eine vom Ladungszustand abhängige Wanderungsenthalpie. So ergibt sich für ein- und zweifach negativ geladene Defekte eine Wanderungsenthalpie von 0.04 eV und 0.24 eV, während für ungeladene Leerstellen 0.57 eV berechnet werden. Im Fall von ein- und zweifach positiver Ladung ergeben sich 0.35 eV und 0.52 eV. Die Ergebnisse stimmen damit sehr gut mit experimentellen Beobachtungen überein. Da bei zeitaufgelösten Messungen mit dem Dilatometer die Wanderungsenthalpie von Defekten direkt bestimmt werden kann, sind die dafür mit unterschiedlichen Methoden gewonnenen Werte in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Überblick über die in unterschiedlichen Arbeiten bestimmte Wanderungsenthalpie H_V^M von Leerstellen in unterschiedlichen Ladungszuständen.

Autor	Defekt	H_V^M	Methode
Watkins [7]	V^{++}	0.33 eV	ESR
Watkins [8]	V^{++}	0.32 eV	DLTS
	V^0	0.45 eV	DLTS
Watkins [9]	V^{--}	0.18 eV	ESR
Bracht [13]	V^0	1.8 eV	Zn-Diffusion
Shimizu [11]	V^0	0.5 eV	Si-Diffusion
Kube [15]	V^0	0.5 - 0.86 eV	Si-Diffusion
Maroudas [12]	V^0	0.43 eV	MC
Spiewak [17]	V^{++}	0.52 eV	DFT
	V^+	0.35 eV	DFT
	V^0	0.57 eV	DFT
	V^-	0.04 eV	DFT
	V^{--}	0.24 eV	DFT
Gao [18]	V^0	0.49 eV	DFT

2.4.2 Eigenzwischengitteratome in intrinsischem Silizium

Der Beitrag von Eigenzwischengitteratomen zur Selbstdiffusion von Silizium wurde lange vernachlässigt, da der direkte experimentelle Nachweis mittels ESR nicht möglich ist. Aus Diffusionsexperimenten zeigt sich jedoch, dass Zwischengitteratome sehr wohl zur Selbstdiffusion beitragen und bei hohen Temperaturen sogar dominieren [19]. Diese Beobachtung unterstützt ebenfalls das Konzept ausgedehnter Zwischengitteratome, wie es von Seeger *et al.* vorgeschlagen wurde [16].

Die thermodynamischen Eigenschaften der Eigenzwischengitteratome konnten mittels Zinkdiffusion in Silizium im Temperaturbereich von 1150 K bis 1480 K untersucht werden und liefern eine Aktivierungsenthalpie von 4.95 eV [13]. Die Bildungsenthalpie wurde dabei mit 3.18 eV bestimmt. Damit liefern die Zinkdif-

fusionsexperimente mit 1.77 eV eine ähnliche Wanderungsenthalpie wie für Leerstellendiffusion. Jedoch ist diese weit weniger kontrovers diskutiert. Vielmehr zeigt sich, dass der hohe Wert für die Aktivierungsenthalpie und die Wanderungsenthalpie gut mit Ergebnissen aus Diffusionsuntersuchungen an isotonenangereicherten Mehrfachschichten übereinstimmt. Mittels Ramanspektroskopie wurde dabei die der Diffusionskoeffizient im Bereich von 1000 K bis 1660 K mit

$$D_I = 2175.4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{4.95 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (2.29)$$

bestimmt. Die Aktivierungsenthalpie wurde aufgrund der guten Übereinstimmung direkt aus der Arbeit von Bracht *et al.* übernommen [11].

Eine Auswertung der Diffusionsprofile von isotonenangereicherten Heterostrukturen mittels SIMS bestätigt die durch Zink-Diffusion erhaltenen Ergebnisse im Temperaturbereich von 920 K bis 1230 K. [15] ebenfalls. Im Unterschied zur Diffusion über Leerstellen werden jedoch temperaturunabhängige thermodynamische Eigenschaften angenommen.

Mittels ESR können direkt keine isolierten Zwischengitteratome bei tiefen Temperaturen nach Elektronenbestrahlung beobachtet werden [9]. Jedoch werden in p-dotiertem Silizium bereits bei 4.2 K Zwischengitteratome gefunden, die von Fremdatomen eingefangen werden. Der Einfang findet sowohl an substitutionell gelösten Akzeptoratomen als auch an Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Wasserstoff und interstitiellem Sauerstoff statt. Dabei treten Leerstellen und Silizium-Zwischengitteratom zu gleichen Anteilen auf. Bei n-Dotierung ist das sehr viel schwieriger zu beobachten, da der Anteil an Zwischengitteratomen nach Elektronenbestrahlung sehr viel geringer ist. Jedoch treten auch hier bei 140 K bis 175 K eingefangene Zwischengitteratome auf. Das Einfangen der Zwischengitteratome an

Fremdatomen selbst bei tiefen Temperaturen deutet darauf hin, dass diese eine hohe Beweglichkeit besitzen.

Simulationen mittels Dichtefunktionaltheorie berechnen die Wanderungsenthalpie von Silizium-Zwischengitteratomen zwischen 0.25 eV und 0.47 eV und weisen damit ebenfalls auf sehr bewegliche Zwischengitteratome hin. Die ebenfalls berechnete Wanderungsenthalpie von Leerstellen wird mit Werten zwischen 0.39 eV und 0.51 eV angegeben [18].

Die Aktivierungsenthalpie für die Zwischengitterdiffusion wurde mit 4.69 eV berechnet und stimmt wie auch die Aktivierungsenthalpie für die Leerstellendiffusion von 4.86 eV mit Ergebnissen aus Diffusionsexperimenten von Ural *et al.* im Bereich von 1070 K bis 1370 K überein [20]. Jedoch sind diese Untersuchungen umstritten [21]. Alle Ergebnisse sind auch in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2: Überblick über die in unterschiedlichen Arbeiten bestimmte Wanderungsenthalpie H_I^M für die Zwischengitterdiffusion.

Autor	H_I^M	Methode
Bracht [13]	1.77 eV	Zn-Diffusion
Shimizu [11]	1.77 eV	Si-Diffusion
Watkins [9]	0.2 eV	ESR
Gao [18]	0.29 eV	DFT

2.5 Punktdefekte in n-dotiertem Silizium

2.5.1 Leerstellen in n-dotiertem Silizium

Erste Beobachtungen von Leerstellen in dotiertem Silizium wurden mittels ESR gemacht. Nach Elektronenbestrahlung von Phosphor-dotiertem Silizium $\text{Si}([\text{P}] \approx 10^{15} - 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ bei Raumtemperatur kann die Bildung von Phosphor-Leerstellen-Komplexen (V-P) beobachtet werden. Bei den gebildeten Defekten handelt es sich um Leerstellen, die an Phosphor-Atomen eingefangen werden. Die Bestimmung der Wanderungsenthalpie ist aus der Zeitabhängigkeit der Reorientierung dieser Komplexe nach anlegen einer mechanischen Spannung möglich. Im Temperaturbereich von 60 K bis 150 K beträgt diese 0.93 eV [22].

Eine Bestätigung der ESR-Ergebnisse liefern Untersuchungen des Elektronenemissionsverhaltens von p-n-Übergängen bei unterschiedlichen Spannungen im Bereich von 50 K bis 420 K. Das Ausheilen von ungeladenen Defekten konnte mit einer Aktivierungsenthalpie von 0.95 eV beobachtet werden, während diese im negativen Ladungszustand 1.25 eV beträgt [23]. Bei ähnlichen Untersuchungen konnte zusätzlich die Aktivierungsenthalpie für das Ausheilen von positiv geladenen Defekten mit 0.48 eV bestimmt werden [24]. Die auftretenden Defekte wurden als V-P Komplexe in unterschiedlichen Ladungszuständen identifiziert, da die Ausheilgeschwindigkeit von der angelegten Spannung abhängig ist.

Diese Komplexe können ebenfalls mittels Positronenzerstrahlung beobachtet werden. Nach Elektronenbestrahlung bilden sich unter 300 K sowohl bei Arsen(As)-Dotierung $\text{Si}([\text{As}] = 10^{19} \text{ cm}^{-3})$ als auch bei Phosphor-Dotierung $\text{Si}([\text{P}] = 10^{20} \text{ cm}^{-3})$ Leerstellen-Donor-Komplexe (V-D) [25]. Die Lebensdauer- und Dopplerverbreiterungsmessungen wurden dabei jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eine genauere Untersuchung der Defekte bei As-Dotierung zeigt, dass die V-As Komplexe sehr beweglich sind und bei 450 K zur Bildung von V-As₂ Komplexen beitragen. Die neu gebildeten Komplexe bleiben zunächst stationär und werden erst bei 700 K beweglich, wodurch dann mit einem weiteren As-Atom die Bildung von V-As₃ Komplexen möglich wird. Die V-As₃ Komplexe werden für die elektrische Deaktivierung bei hohen Dotierungen verantwortlich gemacht [26]. Die höhere Beweglichkeit der V-As Komplexe spiegelt sich auch in der Wanderungsenthalpie wieder, die mit 1.3 eV sehr viel geringer ist als die der V-As₂ Komplexe mit 2.0 eV. Die Bildung von V-As₃ Komplexen ist jedoch nur bei sehr hohen Dotierungen $N_{\text{Si}}([\text{As}] \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3})$ zu beobachten. Der Grund dafür findet sich im Verhalten der im Komplex eingefangenen Leerstellen. Diese befinden sich auf einem Gitterplatz innerhalb der drei nächsten Nachbarn eines Arsen-Atoms und sind hauptverantwortlich für die As-Diffusion. Befindet sich die Leerstelle auf einem Sattelpunkt, dem drittnächsten Nachbarplatz zu einem As-Atom, besteht die Möglichkeit, dass diese aus dem As-Komplex entkommt. Bei niedrigen Dotierungen ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Leerstelle aus dem Komplex entkommt, bevor ein weiteres As-Atom hinzu kommt, sehr viel größer als bei hohen Dotierungen, da sehr viel mehr Gittersprünge bis zum nächsten As-Atom notwendig sind.

Bei einer Erwärmung auf 1070 K bis 1170 K dissoziieren die V-As₃ und die zusätzlich auftretenden Doppelleerstellenkomplexe V₂-As₅ wieder in V, V-As, und V-As₂ [27]. Eine neuerliche Bildung von V-As₃ und V₂-As₅ ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit. Bei sehr hohen Abkühlraten kann somit die neuerliche Bildung elektrisch deaktivierender Komplexe verhindert werden. Die Leerstellenkonzentration nimmt ebenfalls ab, da ungebundene Leerstellen an der Oberfläche ausheilen können. Wie Röntgenabsorptionsmessungen zeigen, befinden sich die gebundenen As-Atome dabei auf Substitutionsplätzen [28]. Bei P-Dotierung sind dieselben Prozesse wie bei As-Dotierung zu beobachten [29].

Bei den bisher präsentierten Ergebnissen handelt es sich um das Verhalten von Leer-

stellen, die nach Elektronenbestrahlung erzeugt wurden. Jedoch kann im Gegensatz zu intrinsischem Silizium bei hohen Dotierungen auch die Bildung von thermischen Leerstellen mittels Positronenzerstrahlung beobachtet werden [30].

Es zeigt sich, dass bereits bei 700 K thermische Leerstellen bei hoher P und As-Dotierung ($\text{Si}([P]= 10^{20} \text{ cm}^{-3})$ und $\text{Si}([As]= 10^{20} \text{ cm}^{-3})$) gebildet werden. Bei Positronen-Lebensdauer- und Dopplerverbreiterungsmessungen kann außerdem beobachtet werden, dass nach schnellem Abschrecken die gebildeten Leerstellen in Leerstellen-Donor-Komplexen ($V\text{-D}_3$) eingefangen werden. Diese Defekte dissoziieren bei etwa 1100 K bei As-Dotierung und bei 900 K im Fall von P-Dotierung. Dieses Verhalten entspricht damit dem Ausheilen von Defekten nach Elektronenbestrahlung. Die Bildungsenthalpie von Leerstellen wurde mit 1.1 eV und die Wanderungsenthalpie mit 1.2 eV bestimmt. Die Bildung von Leerstellen wird durch die hohe Konzentration an Dotieratomen begünstigt, womit sich der im Vergleich zu intrinsischem Silizium niedrige Wert für die Bildungsenthalpie erklären lässt. Die Wanderungsenthalpie eines Leerstellenkomplexes bei hoher Dotierung ist deutlich höher als die einer isolierten negativ geladenen Leerstelle von 0.18 eV, wie sie bei tiefen Temperaturen und n-Dotierung gefunden wurde [9]. Dabei handelt es sich jedoch nicht um thermisch erzeugte Leerstellen.

Bei einer Analyse der Ergebnisse gilt es zu beachten, dass Messungen mittels Positronenzerstrahlung bei höheren Temperaturen in situ nicht möglich sind, da schon bei 400 K die meisten eingefangenen Positronen thermisch aus den Leerstellen entkommen, bevor sie zerstrahlen [31]. Die mit den unterschiedlichen Methoden bestimmten Wanderungsenthalpien für Leerstellenkomplexe sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Überblick über die in Unterschiedlichen Arbeiten bestimmte Wanderungsenthalpie H^M für Leerstellenkomplexe bei n-Dotierung.

Autor	Defekt	H^M	Methode
Watkins [10]	V-P	0.93 eV	ESR
Kimerling [23]	V-P	0.95 eV	p-n Kapazität
	V ⁻ -P	1.25 eV	p-n Kapazität
Barnes [24]	V ⁺ -P	0.48 eV	DLTS
Ranki [26]	V-As	1.3 eV	Positronen
	V-As ₂	2 eV	Positronen
Ranki [30]	V-P	1.2 eV	Positronen

2.5.2 Eigenzwischengitteratome in n-dotiertem Silizium

Da die experimentelle Beobachtung von Zwischengitteratomen schwierig ist, kann meist nur indirekt auf deren Existenz geschlossen werden.

Wie bereits erwähnt liefern ESR-Messungen Hinweise darauf, dass in n-dotiertem Silizium Eigenzwischengitteratome existieren. Bei Temperaturen von 140 K bis 175 K können diese beobachtet werden, nachdem sie an Fremdatomen eingefangen wurden [9].

Diese Beobachtung unterstützen Diffusionsuntersuchungen in oxidierender und nitrierender Atmosphäre. Dabei kommt es bei der Oxidation der Siliziumoberfläche zu einer Übersättigung an Eigenzwischengitteratomen, während unter Stickstoffatmosphäre Leerstellen im Silizium gebildet werden [20].

Es zeigt sich, dass die Phosphor-Diffusion unter Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen von 1073 K und 1173 K deutlich erhöht ist, während unter Stickstoffatmosphäre eine Abschwächung der Diffusion beobachtet werden kann. Daraus kann geschlossen werden, dass an der Phosphor-Diffusion Silizium-Zwischengitteratome maßgeblich beteiligt sind.

3 Material und Methoden

Zur Untersuchung auftretender Defekte wurde die Methode der zeitabhängigen Dilatometrie verwendet. Diese Methode eignet sich besonders dann, wenn eine Bildung von Leerstellen zu erwarten ist. Der Aufbau, der die isothermen Langzeitmessungen ermöglicht wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Am Ende des Kapitels wird schließlich auch noch auf die Probenherstellung eingegangen und erklärt, wie nachträglich unerwünschte Umwelteinflüsse auf die Messkurven korrigiert werden können.

3.1 Aufbau des Laser-Dilatometers

Die Messung der Längenänderung aufgrund von Defektbildung stellt höchste Ansprüche an die Genauigkeit und an die Langzeitstabilität der verwendeten Messmethode. Die zu erwartenden typischen Längenänderungen liegen im Bereich von wenigen hundert Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern.

Eine Möglichkeit, alle Anforderungen hinsichtlich Genauigkeit und Langzeitstabilität zu erfüllen, ist die Verwendung der Laser-Interferometrie, die auch den Vorteil

einer berührungslosen Längenmessung bietet. Jedoch müssen hier Maßnahmen getroffen werden, um den optischen Aufbau gegen Druck- und Temperaturänderungen abzusichern.

Der Grundaufbau des Dilatometers besteht aus einer zylinderförmigen Vakuumkammer. Der Betrieb im Vakuum dient dazu, unerwünschte Oberflächenreaktionen bei erhöhten Temperaturen zu verhindern. Zur Erzeugung des Vakuums steht ein Pumpstand, bestehend aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe, zur Verfügung. Im Betrieb wird damit ein Druck im Bereich von 10^{-6} mbar erreicht. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsvakuumeter. Da sich das Interferometer außerhalb des Rezipienten befindet, ermöglicht ein Sichtfenster dem Laserstrahl den Eintritt in die Vakuumkammer. Die Anschlüsse für die elektrische Stromversorgung des Ofens, der Kühlung sowie die Thermoelementdurchführungen sind an den Rezipienten angeflanscht.

3.1.1 Interferometer

Bei der Längenmessung ist die Probe Teil eines zweistrahligen Michelson-Interferometers. Dazu steht ein Miniaturinterferometer vom Typ SIOS SP 120 D zur Verfügung (siehe Abbildung 3.2). Dieses besitzt eine maximale Auflösung von 1.2 nm. Aufgrund von Temperatur- und Umwelteinflüssen ist die tatsächliche Auflösung von kurzfristigen Längenänderungen jedoch mit 10 nm begrenzt. Bei Langzeitmessungen ist für einfach exponentielle Verläufe eine Bestimmung der Zeitkonstante ab einem Hub von etwa 100 nm möglich.

Als Lichtquelle dient monochromatisches Laserlicht eines He-Ne-LASERS mit einer Wellenlänge von 632.8 nm. Die Frequenzstabilität beträgt in etwa $3 \cdot 10^{-7}$. Das Laserlicht ist linear polarisiert und wird durch einen Single-Mode-Lichtwellenleiter vom Resonator zum Interferometer geleitet. Dort wird es im Kollimator in zwei

Teilstrahlen gleicher Intensität aufgeteilt. Die Strahlen sind dabei jeweils auf Punkte, die 80 mm beziehungsweise 100 mm vor der Austrittsöffnung des Messstrahls außerhalb des Interferometergehäuses liegen, fokussiert. Vor dem Eintritt in das Interferometer wird das Laserlicht 45° zur Ausbreitungsrichtung polarisiert. Dadurch wird erreicht, dass die Teilstrahlen nach dem Auftrennen am Strahlteiler in einen Mess- und in einen Referenzstrahl die selbe Intensität besitzen. Der Strahlengang im Interferometer ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

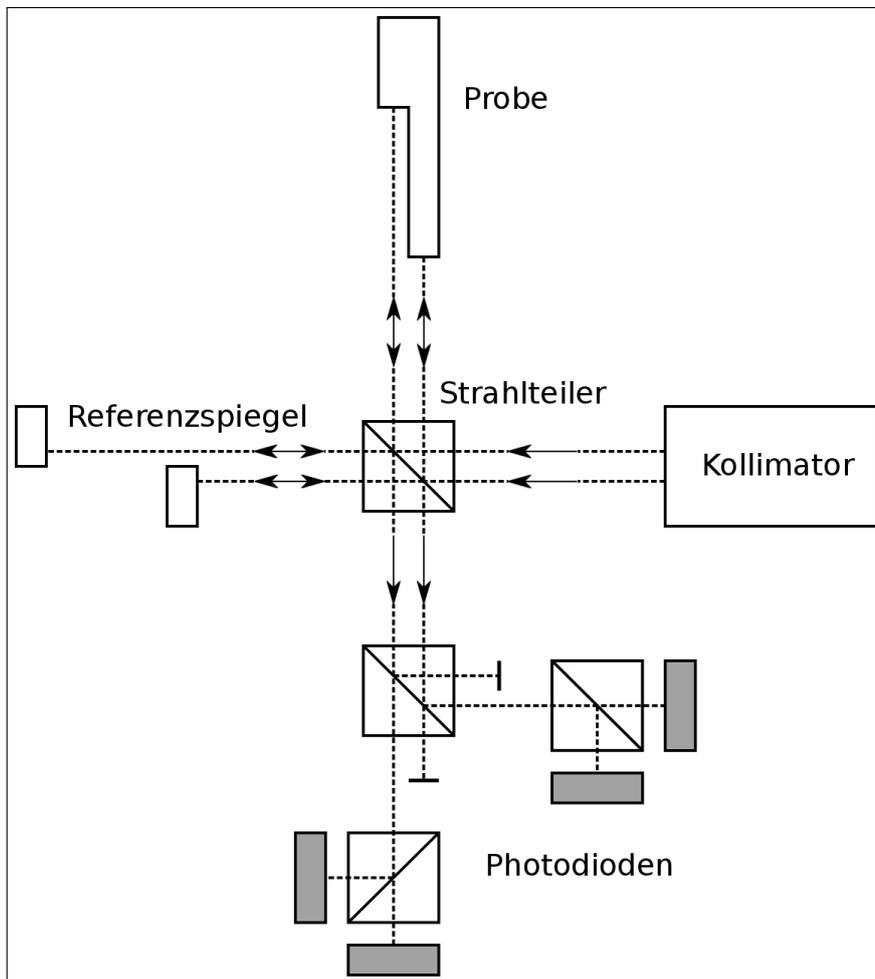


Abbildung 3.1: Schematischer Strahlengang durch das Miniaturinterferometer

Der Weg durch das Interferometer ist für die beiden am Kollimator erzeugten

Strahlen ident, jedoch sind die Referenzspiegel entsprechend der unterschiedlichen Fokussierung verschoben. Am Strahlteiler wird nur der vertikal polarisierte Anteil in Richtung der Probe reflektiert, während der horizontale Anteil zum Referenzspiegel durchgelassen wird. Als Messspiegel dienen dabei zwei planparallele polierte Flächen, die um die Differenz der Fokusse versetzt sind. Dadurch wird auch gleich eine Einschränkung dieser Methode ersichtlich. Eine Messung ist nur möglich, wenn die Probe so präpariert werden kann, dass sie eine ausreichende Reflektivität besitzt.



Abbildung 3.2: Miniaturinterferometer SIOS SP 120 D in der Mitte der Abbildung

Der horizontal polarisierte Anteil passiert den Strahlteiler unabgelenkt und bildet den Referenzstrahl, der am Referenzspiegel reflektiert wird. Durch eine Verschiebung des Messspiegel an der Probe entsteht ein Phasenunterschied der beiden Teilstrahlen. Um die Strahlen zu überlagern, wird durch zweimaliges Durchlaufen

einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte die Polarisationsrichtung von Mess- und Referenzstrahl um 90° gedreht, bevor diese wieder auf den Strahlteiler treffen. Dadurch wird der zuvor durchgelassene Referenzstrahl in Richtung der Photodioden reflektiert, während der an der Probe reflektierte Messstrahl nun durchgelassen wird. Durch die Überlagerung entsteht je nach Phasenwinkel eine linear, elliptisch oder zirkular polarisierte Welle. Diese wird nach dem Aufteilen an einem weiteren Strahlteiler analysiert. Misst man nur die Intensität des interferierenden Strahls, gibt das lediglich Aufschluss über den Betrag des Phasenwinkels und damit über den Betrag der Lageänderung des Messspiegels.

Die Verwendung zweier Laserstrahlen mit unterschiedlichem Fokus dient dazu, eine Volumenänderung der Probe von einer Verlagerung zu unterscheiden. Eine Änderung des Phasenwinkels aufgrund einer Verlagerung der ganzen Probe wird mit beiden Messstrahlen gleich gemessen und kann daher leicht identifiziert werden. Dies gilt jedoch nicht für die Längenänderung aufgrund von thermischer Ausdehnung oder Leerstellenbildung. Diese ist durch die versetzten Messpunkte unterschiedlich, da auch das beitragende Volumen unterschiedlich ist. Die volumenabhängige Längenänderung kann somit aus der Differenz der Verschiebung der beiden Messspiegel berechnet werden.

3.1.2 Probenhalter

Den Probenhalter (Abbildung 3.3) bildet ein 155 mm langes Keramikrohr aus Al_2O_3 mit einem Durchmesser von 10 mm. Dieses Material zeichnet sich besonders durch eine sehr hohe thermische und chemische Stabilität aus. Das ist wichtig, um bei Langzeitmessungen eine Verunreinigung der Proben zu vermeiden. Zusätzliche Vorteile bringen außerdem die geringe thermische Ausdehnung, was gleichzeitig eine geringere Längenänderung des Probenhalters bei Temperaturwechsels bedeutet, und die geringe thermische Leitfähigkeit.



Abbildung 3.3: Eingebauter Gradientenofen am hinteren (linken) Teil des Probenhalters

Dass letztere nicht zu groß ist, ist wichtig, um die Ableitung von Wärme im Bereich der Probenaufgabe möglichst gering zu halten. Dadurch kann auch die benötigte Heizleistung sehr gering gehalten werden. Um eine Bewegung des Probenhalters bei Temperaturänderungen zu verhindern, ist dieser am Befestigungspunkt isotherm gekühlt. Im Betrieb beträgt die Kühltemperatur konstant etwa $(23 \pm 0.01)^\circ\text{C}$.

Durch die rohrförmige Ausführung ist eine kräftefreie Lagerung der Probe während der Messung gewährleistet. Die Stabilisierung der Probe erfolgt nur durch ihr Eigengewicht. Für eine einfachere Handhabung beim Ein- und Ausbau ist das Rohr zusätzlich im Bereich der Probenaufgabe halbiert. Im mittleren Bereich befindet sich ein Gewinde, das als Führung für den Draht des dort installierten Gradientenofens dient. Die Geometrie des Probenhalters ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

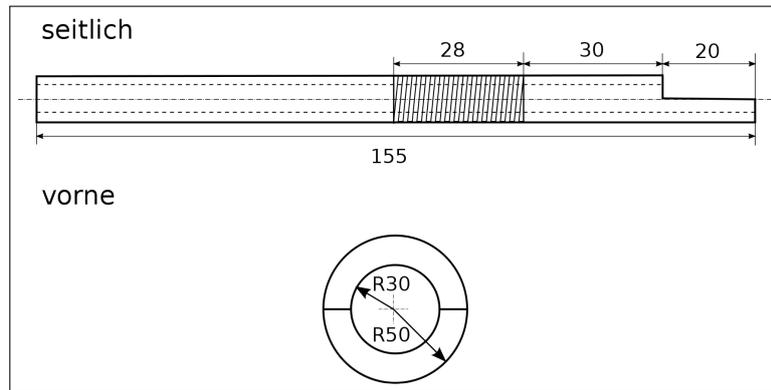


Abbildung 3.4: Zwei Ansichten und Abmessungen des Probenhalters mit eingefrästem Gewinde für die Aufnahme der Drahtwicklungen des Gradientenofens.

3.1.3 Temperaturregelung und Heizung

Bei einer isothermen Langzeitmessung ist der Heizkreis aus Ofen und Reglern besonders wichtig. Zum einen sollen über einen langen Zeitraum keine Temperaturänderungen auftreten, zum anderen ist gleichzeitig auch ein sehr schneller Wechsel der Betriebstemperatur erforderlich um die zeitabhängige Leerstellenbildung gut beobachten zu können.

Das Heizen zum Einstellen der Messtemperatur übernimmt ein Widerstandsrohrföfen (siehe Abbildung 3.5). Dieser besteht aus einem 60 mm langen Aluminiumoxid-Rohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm. In der 1.5 mm starken Außenwand befinden sich 24 Bohrungen in axialer Richtung, die als Durchführungen für einen Heizdraht aus Tantal dienen. Die axiale Drahtführung soll eine mögliche Beeinflussung der Probe durch Magnetfelder gering halten. Zur Abschirmung der Wärmeabstrahlung befindet sich das Aluminiumoxid-Rohr zusätzlich in einem Molybdän-Zylinder. Eine genaue Beschreibung der Ofenkennwerte ist in der Diplomarbeit von Martin Luckabauer zu finden [32].

Da der Probenhalter auf einer Seite isotherm eingespannt ist, bildet sich im Betrieb



Abbildung 3.5: Hauptofen in ausgebautem Zustand (vertikal aufgerichtet, fixiert)

mit nur einem Ofen ein Temperaturgradient aus. Dieser kann besonders bei der Bestimmung von Prozessen mit einer hohen Aktivierungsenthalpie zu Problemen bei der Auswertung führen, da sich dann die gemessene Längenänderung aus einer kontinuierlichen Überlagerung unterschiedlich schneller Prozesse zusammensetzt. Aus diesem Grund wurde ein zusätzlicher Ofen installiert, der die Bildung eines Gradienten verhindern oder zumindest minimieren soll. Montiert wurde dieser auf dem eigens dafür angefertigten Gewinde am Probehalter. Die Rillen dienen als Führung für die 21 Windungen des Heizdrahts aus Tantal. Als Heizdraht wurde ein 0.25 mm starker Draht verwendet. Zur mechanischen Stabilisierung sind die Windungen mit einer Aluminiumoxid-Manschette fixiert. Zusätzlich verhindert diese eine zu starke Abstrahlung in den Rezipienten.

Zur Stromversorgung dienen zwei baugleiche regelbare Gleichstromnetzteile mit einer Maximalspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 3 A. Die Parallelschaltung ist notwendig, da aufgrund der kompakten Bauform des Dilatometers auch die maximale Größe des Gradientenofens und damit auch der maximale Widerstand des Heizdrahtes beschränkt ist, der bei konstantem Drahtdurchmesser von der Drahtlänge abhängt. Mit den verwendeten Netzteilen kann nur so unter Einhaltung der Maximalspannung ein ausreichend großer Strom zur Verfügung gestellt werden. Bei einem Heizdraht mit 21 Windungen ergibt sich bei Raumtemperatur ein Gesamtwiderstand von 3.5Ω für den gesamten Heizkreis. Der am Probenhalter befestigte Gradientenofen ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

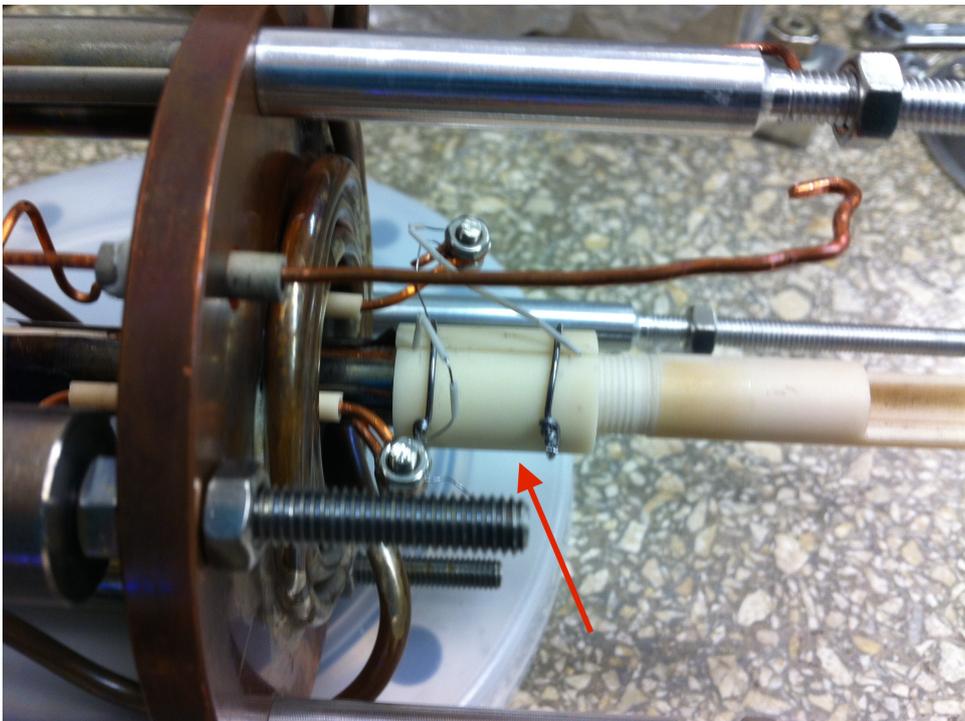


Abbildung 3.6: Gradientenofen (mit Pfeil gekennzeichnet)

Die Regelung erfolgt für beide Öfen unterschiedlich. Die Steuerung des Hauptofens und damit der Proben temperatur erfolgt mit einem PID-Regler, während für den

Gradientenofen eine konstante Leistung vorgegeben werden kann. Den Gradientenofen ebenfalls mittels PID-Regler zu steuern erweist sich als nicht zielführend, da dann die Einstellung der Gleichgewichtstemperatur langsamer erfolgt und auch die Langzeitstabilität schlechter ist. Dies liegt vor allem am komplizierteren Regelkreis, der die Wahl der Regelparameter deutlich erschwert.

Die Messung der Proben temperatur und des Gradienten erfolgt über 3 Typ K Thermoelemente. Jeweils ein Thermoelement befindet sich direkt hinter den beiden Reflexionsflächen der Probe. Das dritte befindet sich zwischen diesen beiden in der Mitte der Probe. Typ K Thermoelemente zeichnen sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit von ungefähr $41 \mu\Omega/K$ und einen weiten Einsatzbereich bis 1523 K aus. Das ermöglicht eine Langzeitstabilisierung bei hohen Temperaturen, auch wenn die absolute Genauigkeit etwa ± 2 K eher gering ausfällt. Da es sich dabei um einen konstanten Offset handelt, ist die absolute Genauigkeit weit weniger wichtig als die Empfindlichkeit. Diese legt fest, wie klein die minimale Temperaturänderung ist, die vom Regler wahrgenommen wird. Zusätzlich können Typ K Thermoelemente im Fall von metallischen Proben einfach durch Punktschweißen an der Probe befestigt werden. Im Fall von Silizium fällt dieser Vorteil jedoch weg.

3.1.4 Stabilisierung gegenüber Umwelteinflüssen

Bei Messinstrumenten mit einer sehr hohen Auflösung ist es wichtig Störeinflüsse zu minimieren, da diese hier einen besonders hohen Einfluss auf die Messung haben. Der Betrieb in einem klimatisiertem Labor ist daher selbstverständlich. Zusätzlich befindet sich der gesamte Aufbau zur Abschwächung von mechanischen Erschütterungen auf einem schwingungsentkoppelten Tisch.

Weitere Maßnahmen betreffen speziell das Interferometer, das sich besonders empfindlich gegenüber Temperatur-, Luftdruck- und Luftfeuchteänderungen zeigt, da

sich dadurch der Brechungsindex der Luft ändert. Über das am Interferometer verbaute Umweltmodul sind zwar eine Temperatur- und Luftfeuchtekorrektur sowie eine Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Laser-Wellenlänge über die Edlén-Formel realisiert, jedoch haben diese Korrekturen ihre Grenzen.

Beim Luftdruck zeigen sich diese besonders bei sehr schnellen Luftdruckänderungen, die durch Luftströmungen (wie sie etwa durch das Gebläse der Klimaanlage auftreten) verursacht werden. Da sich die Drücke dabei schnell ändern und außerdem lokal unterschiedlich sind, ist eine Korrektur kaum möglich. Aus diesem Grund ist es notwendig den Strahlweg des Lasers vor Luftbewegungen zu schützen, ohne die Kühlung zu beeinflussen. Denn eine Temperaturerhöhung hat auch zur Folge, dass sich die Aluminiumplatte auf dem sich der optische Aufbau des Interferometers befindet, ausdehnt und eine virtuelle Verkürzung der Probe bewirkt. Umgekehrt verhält es sich bei einer Abkühlung. Hier nimmt die Probenlänge scheinbar zu. Ändert sich die Interferometertemperatur nur langsam, ist eine Korrektur möglich, indem man über den thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Ausdehnung der Bodenplatte des Interferometers und damit die Veränderung der Position der Referenzspiegel berücksichtigt. Jedoch gilt auch für diese Korrektur, dass die auftretenden Temperaturschwankungen möglichst klein sein sollten. Für die Korrektur $\Delta l(t)$ einer zeitabhängigen Änderung der Interferometertemperatur $T(t)$ ausgehend von einer Anfangstemperatur T_0 gilt:

$$\Delta l(t) = 2 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha \cdot (T(t) - T_0) \text{ m} \quad (3.1)$$

Diese ist vom Abstand der Referenzspiegel 20 mm und vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten α abhängig. Für Aluminium beträgt dieser rund $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Aus den genannten Gründen befindet sich das Interferometer zusätzlich in einem transparenten Kühlgehäuse. Dieses ist mit der Kühlanlage verbunden, die auch für eine konstante Temperatur am Einspannpunkt des Probenhalters sorgt.

Zusätzlich ist der Lichtweg zwischen dem Kühlgehäuse und dem Rezipienten mit einer passend gearbeiteten Blende abgedeckt. Diese dient zur Vermeidung von Luftbewegungen im Strahlweg. Durch diese Maßnahmen kann das umweltbedingte Signalrauschen von ursprünglich 60 nm ohne Abschirmung auf lediglich 10 nm reduziert werden. Eine Abdeckung des gesamten Dilatometers zur Abschirmung der Luftbewegung ist dabei nicht zielführend, da dadurch die Kühlung verschlechtert wird. Es ist noch anzumerken, dass diese Korrekturen speziell für die bei dieser Arbeit durchgeführten Langzeitmessungen notwendig sind. Das verwendete Interferometer ist ursprünglich für punktuelle Kurzzeitmessungen ausgelegt, wo diese Einflüsse keine Rolle spielen.

3.2 Probenherstellung

Ausgangsmaterial für die verwendeten Proben ist ein einkristalliner 150 mm Silizium-Wafer mit einer Dicke von 5 mm, der von der Firma Siltronic zur Verfügung gestellt wurde. Dabei handelt es sich um Phosphor-dotiertes Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 1.37 bis 1.46 m Ω cm . Das entspricht einer Phosphorkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ziel war es daraus zwei Proben unterschiedlicher kristallographischer Orientierung herzustellen. Da der Wafer bereits in der Mitte durchgeschnitten war konnte die Orientierungsmarkierung, die sogenannte Flat, nicht mehr eindeutig identifiziert werden. Aus diesem Grund wurde zunächst mittels Röntgendiffraktometrie die Ausrichtung des Siliziumeinkristalls im Wafer bestimmt.

3.2.1 Bestimmung der Kristallorientierung

In einer ersten Messung wurde die Orientierung parallel zur Oberfläche des Wafers bestimmt. Zu diesem Zweck wurde mit einer Drahtsäge am Institut für Elektronenmi-

kroskopie ein Stück abgeschnitten und anschließend mit einem Pulverdiffraktometer vom Typ Bruker D8 Advance vermessen. Dieses verwendet die Röntgenstrahlung einer Kupfer-Anode mit den charakteristischen Wellenlängen $\text{Cu-K}_{\alpha_1} = 1.541 \text{ \AA}$ und $\text{Cu-K}_{\alpha_2} = 1.544 \text{ \AA}$. Die Waferoberfläche wurde normal zum Beugungsvektor ausgerichtet.

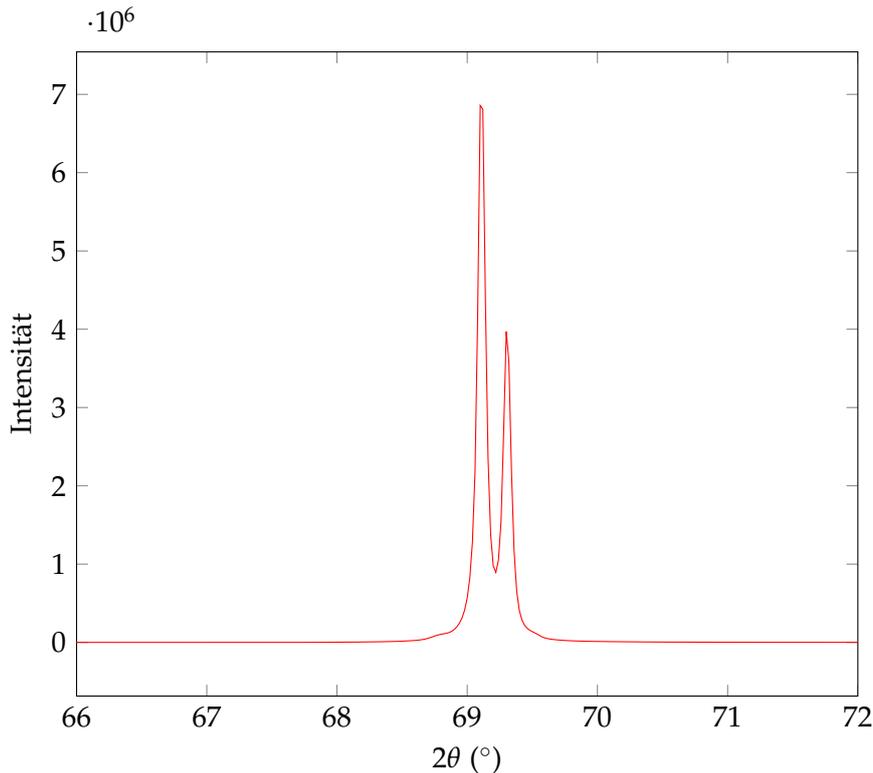


Abbildung 3.7: Röntgendiffrakogramm der Waferoberfläche. Deutlich zu erkennen ist der $\text{Cu-K}_{\alpha_{1,2}}$ Doppelreflex der (400)-Ebene.

Das Röntgendiffraktorgramm (Abbildung 3.7) wurde mit Hilfe der Diffraktometersoftware ausgewertet und zeigt deutlich den 400-Doppelreflex bei einem 2θ -Winkel von 69.1° und 69.5° . Da es sich beim verwendeten Wafer um einen Einkristall handelt, treten keine weiteren Peaks auf. Ist die Ausrichtung zur Oberfläche bekannt, kann über die Aufnahme einer Polfigur auch die Ausrichtung der restlichen Ebenen bestimmt werden.

Zur Aufnahme der Polfigur wurde ein Philips-Diffraktometer mit einer Cr-Anode des Instituts für Festkörperphysik verwendet. Die charakteristische Röntgenstrahlung besitzt eine Wellenlänge $\text{Cr-K}_{\alpha_1} = 2.290 \text{ \AA}$ und $\text{Cr-K}_{\alpha_2} = 2.294 \text{ \AA}$. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software Stereopole. Bei diesem Diffraktometer ist die Probenauflage frei beweglich auf einem Goniometer mit Euler-Wiege gelagert. In der kreisförmigen Darstellung, besser bekannt als stereographische Projektion, bestimmt Ψ den Abstand des Peaks P vom Kreismittelpunkt M , während Φ den Winkel zwischen einer Gerade von M nach P und einer ausgewählten Achse beschreibt. In der gewählten Darstellung beschreibt Φ den Winkel zur rechten horizontalen Achse.

Bei der Aufnahme einer Polfigur wird ein fester 2θ -Winkel eingestellt und die Probe während der Messung um die Winkel Φ und Ψ gedreht. Dabei beschreibt Φ eine Drehung um die Goniometerachse und durchläuft während der Messung den Bereich von 0° bis 360° , während Ψ ein Kippen der Probe beschreibt und von 0° bis 90° läuft. Ein Reflex ist dann zu erkennen, wenn ein reziproker Gittervektor parallel zum Beugungsvektor ist und der 2θ -Winkel passend für diese Ebene eingestellt ist. Dieser Zusammenhang ist auch in der Laue-Bedingung ersichtlich, aus der auch die bekannte Bragg-Bedingung hergeleitet werden kann. Diese sagt aus, dass eine Beugung dann auftritt, wenn die Differenz des Wellenvektors von einfallendem und des austretendem Röntgenstrahl $\Delta\vec{k}$ einem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht. $\Delta\vec{k}$ ist äquivalent zum Beugungsvektor.

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (3.2)$$

Durch richtiges Einstellen von Φ und Ψ wird erreicht, dass $\Delta\vec{k}$ und \vec{G} parallel sind. Der Winkel 2θ sorgt dafür, dass die beiden Vektoren auch die gleiche Länge besitzen. Das Waferstück wurde wieder so eingebaut, dass die Waferoberfläche und damit der reziproke Gittervektor der normal auf die $\{400\}$ -Ebenen steht, parallel

zum Beugungsvektor ausgerichtet ist. Dies ist auch in der Polfigur ersichtlich, wenn jener 2θ -Winkel eingestellt ist, der die Bragg-Bedingung für diese Ebene erfüllt. Durch die verwendete Cr-Anode beträgt dieser hier 114.996° . Der einzige zu beobachtende Reflex liegt bei $\Psi = 0^\circ$ und wird für alle Φ gemessen werden (siehe Abbildung 3.8).

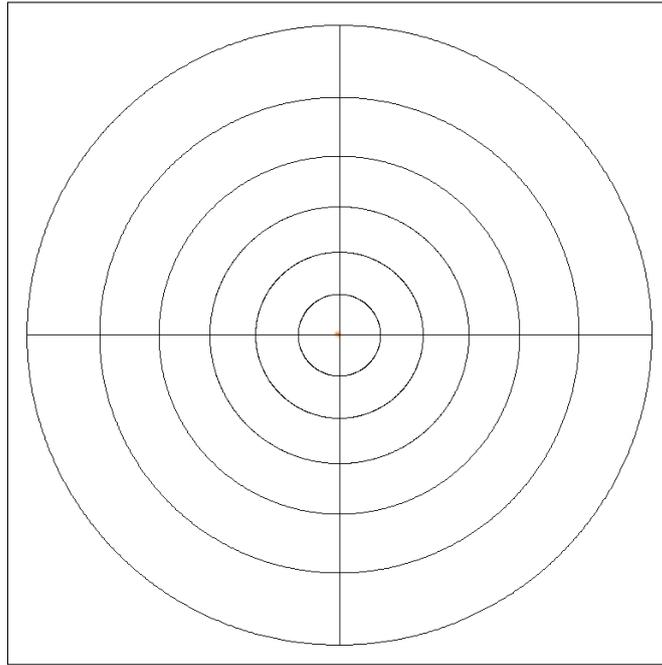


Abbildung 3.8: Polfigur bei einem 2θ -Winkel von 114.996° . Der einzige Reflex tritt bei $\Psi = 0^\circ$ auf.

Im Gegensatz dazu treten in Abbildung 3.9 bei einem 2θ -Winkel von 42.83° vier Reflexe bei $\Psi = 55.5^\circ$ und $\Phi = \{59^\circ, 149^\circ, 239^\circ, 329^\circ\}$ auf, die zu den $\{111\}$ -Ebenen gehören. Die entsprechenden Ebenen sind also jeweils um 90° zueinander versetzt. Die Reflexe der vier $\{220\}$ -Ebenen aus Abbildung 3.10 sind bei einem 2θ -Winkel von 73.204° zu beobachten und treten bei $\Psi = 45^\circ$ und $\Phi = \{14^\circ, 104^\circ, 194^\circ, 284^\circ\}$ auf. Wie erwartet sind die $\{111\}$ -Ebenen und die $\{220\}$ -Ebenen zueinander um 45° verdreht.

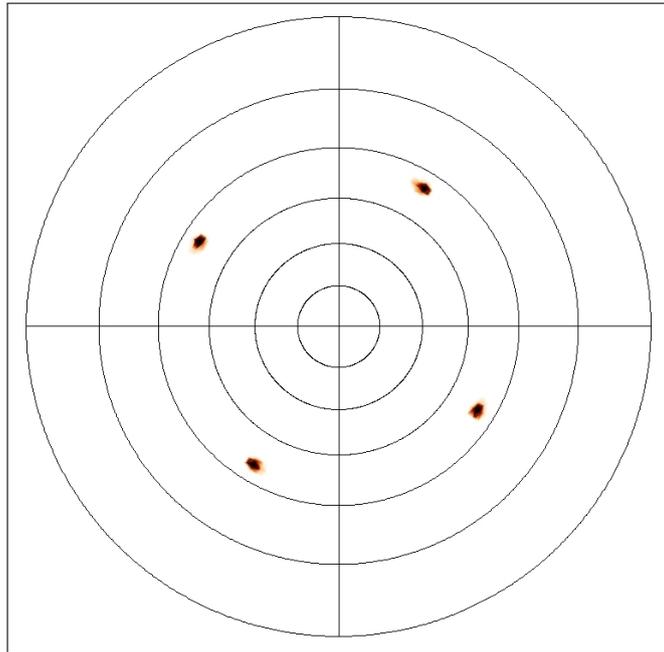


Abbildung 3.9: Polfigur bei einem 2θ -Winkel von 42.83° . Die vier Reflexe treten bei $\Psi = 55.5^\circ$ und $\Phi = \{59^\circ, 149^\circ, 239^\circ, 329^\circ\}$ auf.

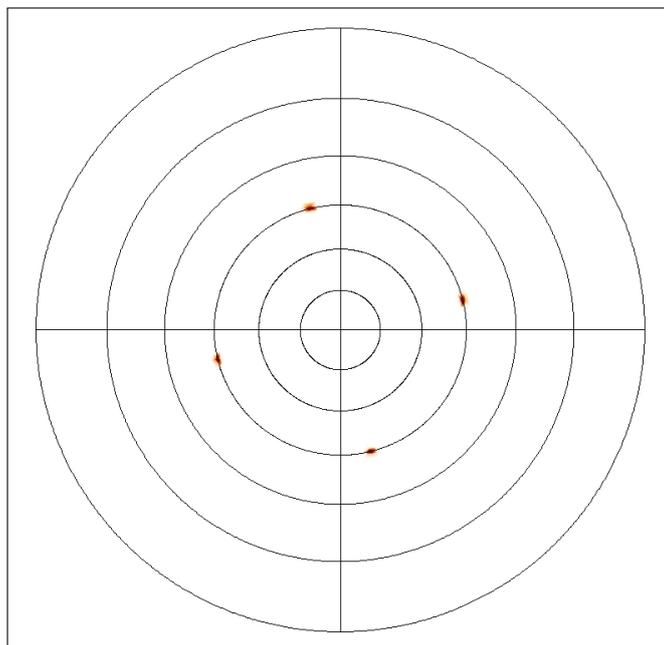


Abbildung 3.10: Polfigur bei einem 2θ -Winkel von 73.204° . Die vier Reflexe treten bei $\Psi = 45^\circ$ und $\Phi = \{14^\circ, 104^\circ, 194^\circ, 284^\circ\}$ auf.

Durch die Polfiguren sind nun die Richtungen der reziproken Gittervektoren definiert, die normal auf die entsprechenden Ebenen stehen. Silizium besitzt eine Diamantstruktur, die nichts anderes ist, als ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einer zweiatomigen Basis (siehe Abbildung 3.11).

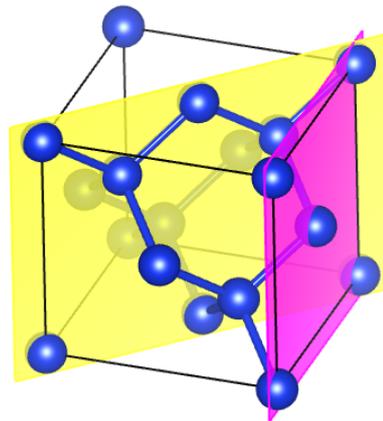


Abbildung 3.11: Lage der (110) (gelb) und der (100)-Ebene (rosa) im Kristallgitter dargestellt mit VESTA [33]. Silizium besitzt eine kubische Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von $a = 5.43 \text{ \AA}$.

Im kubischen Kristallsystem, sind die bestimmten reziproken Gittervektoren auch normal auf die entsprechenden Ebenen des realen Gitters. Dadurch ist ein Rückschluss auf die Kristallorientierung möglich, in dem Richtungen der reziproken Gittervektoren auf die Probe übertragen werden. Am einfachsten ist dies durch das Markieren der Goniometerachse bei eingestelltem Φ -Winkel möglich. Dazu wurde der entsprechende Φ -Winkel am Goniometer eingestellt und mit einer Schablone die Richtung der Goniometerachse eingezeichnet. Dies ergibt eine Projektion des reziproken Gittervektors auf die Waferoberfläche, also auf die $\{400\}$ -Ebenen. Damit sind auch die $[110]$ und die $[100]$ -Richtungen bestimmt, da die Projektion des Normalvektors der ausgewählten (220)-Ebene gleichzeitig dem Normalvektor der

(100)-Ebene entspricht, die sich normal zur Oberfläche befinden, und die Projektion des (111)-Normalvektors entspricht dem Normalvektor der (110)-Ebene, die ebenfalls die Waferoberfläche mit 90° schneidet.

3.3 Vorbereitung der Probe

Nach dem Übertragen der Kristallorientierung auf den Wafer wurde mit einer Drahtsäge die L-förmige Grundform ausgeschnitten. Besonders wichtig ist dabei, dass die beiden Reflexionsflächen schon beim Zuschneiden möglichst planparallel sind sowie, dass der Abstand von 20 mm genau eingehalten wird. Da dies für kurze Schnitte mit einer Drahtsäge schwierig ist, ist es empfehlenswert, das Zuschneiden der Reflexionsflächen mit einer Low-Speed-Saw durchzuführen. Aufgrund der vom Wafer vorgegebenen Dicke von 5 mm mussten die Proben nach dem Schneiden auf eine Dicke von 3.5 mm geschliffen werden, um in dem Probenhalter zu passen.

Besonders wichtig ist das Vorbereiten der Reflexionsflächen. Ein besonders exakt gearbeiteter Schleifhalter sorgt dafür, dass nach dem Schleifen die Flächen planparallel sind. Je genauer das schon beim Zuschneiden erreicht wird, desto besser ist das spätere Ergebnis. Für das Schleifen der Reflexionsflächen wurde SiC-Schleifpapier der Körnung 1000 verwendet, das auf eine Glasplatte aufgeklebt wurde. Aufgrund der hohen Härte von Silizium muss darauf geachtet werden, das Schleifpapier rechtzeitig zu wechseln, da sich dieses schnell abnutzt.

Nach dem Schleifen erfolgt das schrittweise Polieren. Dafür wurde ein $5\ \mu\text{m}$ Siliziumcarbid-Polierpapier und anschließend eine $1\ \mu\text{m}$ Diamantpaste verwendet.

3.4 Auswertung der Messkurven

Das Aufzeichnen der gemessenen Kurven erfolgt ab dem Zeitpunkt, ab dem die Proben temperatur konstant ist. Da exponentiell abfallende Prozesse die größte Änderung am Beginn haben, ist es wichtig, dass die Endtemperatur möglichst schnell stabil ist, da sonst die thermische Ausdehnung die Leerstellenbildung überlagert. Eine eindeutige Zuordnung der Effekte ist nur bei konstanter Proben temperatur möglich.

Die Längenmessung mit dem Interferometer zeigt sich sehr empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen. Da eine Schwankung der Raumtemperatur durch die zusätzliche Kühlung des Interferometers zwar reduziert aber nicht komplett verhindert werden kann, ist eine Temperaturkorrektur des Messsignals nach Gleichung 3.1 notwendig. Eine Gegenüberstellung von korrigierter und nicht korrigierter Längenänderung ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

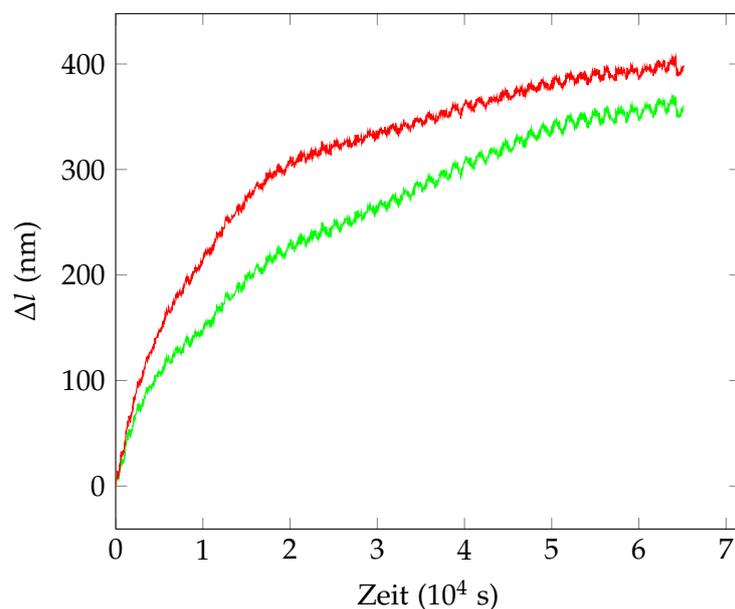


Abbildung 3.12: Zur Bestimmung der tatsächlichen Längenänderung (rot) muss aus der Messkurve (grün) der Einfluss der Raumtemperatur korrigiert werden.

Diese korrigiert die gemessene Längenänderung um die Änderung des Lichtweges, die durch thermische Ausdehnung der Bodenplatte verursacht wird. Die dazu notwendige Raumtemperatur wird direkt am Interferometergehäuse gemessen. Jedoch erfasst diese Korrektur nur langsame Temperaturänderungen wie den Tagesgang der Raumtemperatur. Schnellere Schwankungen die durch die 30-minütigen Kühlphasen der Klimaanlage erzeugt werden, bleiben als periodisches Rauschen im Messsignal erhalten. Zwar beeinflusst dieses das Zeitverhalten der Längenänderung kaum, jedoch erschwert es das Finden einer geeigneten Funktion zur Bestimmung der Zeitkonstante, wenn der Gesamthub nur einige hundert Nanometer beträgt. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein Rauschfilter nach dem TVD (Total-Variation-Denoising)-Verfahren verwendet [34], bevor eine Anpassung mit Exponentialfunktionen erfolgte.

Dieses Verfahren basiert auf der Idee, dass die gesuchte Funktion y jene ist, die am besten der Ausgangsfunktion x entspricht und deren diskrete Funktionswerte y_n gleichzeitig die geringste Variation V

$$V(y) = \sum_n |y_{n+1} - y_n| \quad (3.3)$$

besitzen. Wie gut die gesuchten Funktion mit der Ausgangsfunktion übereinstimmt, ist über die Summe der Fehlerquadrate $E(x, y)$ bestimmt.

$$E(x, y) = \frac{1}{2} \sum_n (x_n - y_n)^2 \quad (3.4)$$

Eine geeignete Funktion kann gefunden werden, wenn die Summe

$$E(x, y) + \lambda V(y) \rightarrow \min \quad (3.5)$$

minimiert wird. Der Regulierungsparameter λ bestimmt dabei wie stark der Einfluss der Variation auf die resultierende Funktion ist. Durch geeignete Wahl von λ ist es mit TVD möglich, periodisches Rauschen zu entfernen, während einzelne Stufen im Signal erhalten bleiben. Das Signal verschmiert dadurch nicht, wie es bei vielen Filtern der Fall ist. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Methode gegenüber einem Fourier-Filter ist, dass kein Schwingen am Anfang und am Ende der gefilterten Funktion auftritt.

Zusätzlich zu der oben genannten Korrektur werden in der Nachbearbeitung der Daten Stufen, die durch eine Erschütterung oder durch eine Verschlechterung des Signals entstehen, entfernt. Dabei werden alle Signalsprünge entfernt, bei denen die gemessene Längenänderung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messschritten eine Grenze von 50 nm überschreitet, da sie als unphysikalisch angenommen werden können. Nach der Anwendung des TVD-Filters kann die Messkurve mit einer geeigneten Funktion angepasst werden (siehe Abb. 3.13).

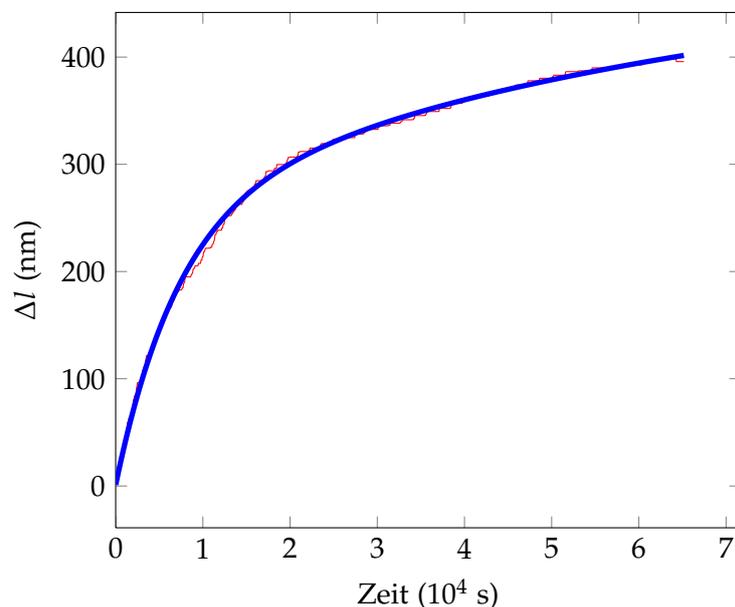


Abbildung 3.13: Nach der Anwendung des TVD-Filters (rote Kurve) wurden die korrigierten Messkurven mittels einer doppelten Exponentialfunktion angepasst (blau).

4 Ergebnisse

4.1 Messungen

4.1.1 Messungen der 110-Probe

Die ersten Messungen wurden mit einer Probe durchgeführt, deren Längsachse parallel zur (110)-Richtung ausgerichtet ist, im Folgenden „110-Probe“ genannt. Entsprechend den Messungen von Ranki *et. al* wurde als Messbereich jener Temperaturbereich gewählt, in dem mittels Positronenzerstrahlung die Bildung von thermischen Leerstellen gemessen wurde. Die Probe wurde keiner weiteren Vorbehandlung unterzogen.

Da ein Aufschweißen der Thermoelemente bei Silizium nicht möglich ist, wurden die Thermoelemente auf ein Tantal-Blech geschweißt, das während der Messung auf der Probe lag. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass eine mögliche Verunreinigung durch Fremdstoffe, wie sie beim Aufkleben passieren kann, nahezu ausgeschlossen ist. Ein großer Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass das Einstellen der Messtemperatur deutlich länger dauert, da sich die Thermoelemente nicht im direkten Kontakt zur Probe befinden und der Wärmeaustausch zwischen Proben und dem Tantal-Blech aufgrund des Vakuums nur sehr langsam abläuft. Aus diesem Grund wurde bei

späteren Messungen ein 2-Komponenten-Thermokitt zur Befestigung der Thermoelemente verwendet. Die flüssige Komponente des Thermokitts besteht aus in Wasser gelöstem Na_2SiO_3 und die feste aus Natriumhexafluorosilicat Na_2SiF_6 . Durch den direkten Kontakt mit der Probe erfolgt damit die Einstellung der Messstemperatur deutlich schneller.

Die erste Messung bei 650°C zeigte eine Längenänderung um 75 nm (Abb. 4.6). Bei 950°C wurde anschließend versucht, ein Ausheilen der Defekte zu beobachten. Jedoch musste der Versuch abgebrochen werden, da bei dieser hohen Temperatur der Phosphor aus dem Silizium ausdampft, wodurch die Probe beschlägt und die Reflektivität verliert. Der anschließende Versuch die Temperaturmessung an einem Stahlblech durchzuführen schlug fehl, da damit nicht die notwendige Temperaturstabilität erreicht werden konnte.

Eine zweite Messung bei 650°C zeigt nach fünfstündigem Ausheizen eine Längenänderung von 160 nm (Abb. 4.7). Davor wurde die Probe wieder neu poliert. Nach neuerlichem Ausheizen und Polieren konnte sich ebenfalls bei 640°C eine Längenänderung von 300 nm gemessen werden (Abb. 4.5). Bei der direkt anschließenden Messung bei 660°C wurde keine Längenänderung gefunden. Weiters wurde eine Messreihe in 10°C Schritten von 620°C bis 660°C durchgeführt. Ein zwischen den Messungen durchgeführtes einstündiges Ausheizen bei 950°C reicht jedoch nicht aus, um wieder einen Effekt zu messen.

Da der ausdampfende Phosphor zu einer Versprödung des Ofendrahtes führte, wurden zusätzliche Maßnahmen getroffen, um ein Ausdampfen zu verhindern. Dazu wurde die Probe rund 6 Stunden in einem Vakuumofen bei 970°C und anschließend noch einmal 20 Stunden bei 920°C geglüht, bis das Ausdampfen des Phosphors deutlich reduziert war. Zusätzlich sollte eine aufgebrauchte Oxidschicht ein weiteres Ausdampfen des Phosphors verhindern. Außerdem sollte damit ein Eindiffundieren von Bestandteilen des Thermokitts in das Silizium verhindert werden.

Tabelle 4.1: Übersicht über die an der 110-Probe durchgeführten Arbeitsschritte und Messungen

Temperatur (°C)	Dauer	Längenänderung	Prozess	Anmerkungen
				Probe unbehandelt
			Polieren	
650		75 nm (Abb. 4.6)		Ta-Blech
950	3 h			
650		keine		Stahl-Blech
950	5 h			
			Polieren	
650		160 nm (Abb. 4.7)		Ta-Blech
950	15 h			
			Polieren	
640		300 nm (Abb. 4.5)		Ta-Blech
660		keine		Ta-Blech
950	1 h			
620		keine		Ta-Blech
950	1 h			
630		keine		Ta-Blech
950	1 h			
640		keine		Ta-Blech
950	1 h			
650		keine		Ta-Blech
950	1 h			
660		keine		Ta-Blech
970	5 h			Vakuumofen
970	1.5 h			Vakuumofen
920	10 h			Vakuumofen
920	10 h			Vakuumofen
830	24 h		Oxidieren	weiße Schicht
			Polieren	
830	18 h		Oxidieren	
300		400 nm (Abb. 4.1)		Thermokitt
400		300 nm (Abb. 4.2)		Thermokitt
500		2000 nm (Abb. 4.3)		Thermokitt
600		900 nm (Abb. 4.4)		Thermokitt
650		keine		Thermokitt
920	10 h			Vakuumofen
300 – 690		keine		Thermokitt

Im ersten Versuch die Oberfläche zu oxidieren befand sich noch Phosphor an der Probenoberfläche. Dadurch bildete sich nach dem Glühen an Luft eine weiße Schicht. Nach Abschleifen der gebildeten Schicht konnte die Probe erfolgreich oxidiert werden. Dazu wurde die Probe bei 830°C 18 Stunden geglüht. In der anschließenden Messreihe wurde bei der Temperaturmessung auf den Thermokitt zur Befestigung der Thermoelemente zurückgegriffen. Obwohl damit die Temperaturmessung deutlich an Qualität gewinnt, bringt des Thermokitts auch Nachteile mit sich. So dauert das Erreichen eines geeigneten Vakuums deutlich länger, da das in der Keramik gelöste Wasser langsam ausdampft. Deshalb ist das Einstellen der Messtemperatur nur schrittweise unter Berücksichtigung des Drucks im Rezipienten möglich. Außerdem nimmt die Haftung des Thermokitts bei hohen Temperaturen deutlich ab, wodurch die Gefahr besteht, dass sich die Thermoelemente während der Messung ablösen.

Die folgenden Messungen zeigten bei 300, 400, 500 und 600 °C eine deutliche Längenzunahme (Abb. 4.1-4.4). Jedoch konnte gerade bei 650°C keine weitere Längenzunahme gemessen werden. Eine Wiederholung der Messreihe nach 10-stündigem Glühen bei 920°C zeigte keine Längenänderung im gesamten Temperaturbereich. Eine Übersicht der durchgeführten Messungen ist in Tabelle 4.1 zu finden.

4.1.2 Messungen der 100-Probe

Die in (100)-Richtung geschnittene Probe wurde schon vor der ersten Messung oxidiert. Da jedoch die Probe nachbearbeitet werden musste, wurde das oxidieren wiederholt. Direkt nach dem Oxidieren zeigte sich im Bereich von 200°C bis 650°C keine Längenänderung. Als Grund dafür wird ein zu langsames Abkühlen vermutet. Nach dem Glühen bei 920°C im Vakuumofen für 15 Stunden konnte bei 640°C

eine Längenänderung gemessen werden (Abb. 4.8). Die Übersicht über die an der 100-Probe durchgeführten Messungen sind in Tabelle 4.2 zu finden.

Eine abschließende Messung bei 650 °C zeigte zwar wieder eine deutliche Längenänderung nach 15-stündigem Ausheizen im Vakuumofen, jedoch konnte diese Messung nicht für eine Auswertung herangezogen werden. Die Probe bewegte sich während der Messung zu stark, wodurch eine Auswertung des zeitlichen Verlaufs nicht möglich war.

Tabelle 4.2: Übersicht über die an der 100-Probe durchgeführten Arbeitsschritte.

Temperatur (°C)	Dauer	Längenänderung	Prozess	Anmerkungen
				Probe unbehandelt
830	18 h		Polieren Oxidieren	
830	18 h		Polieren Oxidieren	langsames Kühlen
200 – 650		keine		Thermokitt
920	10 h			Vakuumofen
640		1200 nm (Abb. 4.8)		Thermokitt
920	15 h			Vakuumofen
650		Längenänderung		instabil, Thermokitt

4.2 Zeitlicher Verlauf der Längenänderung

Die folgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf der Längenänderung nach den durchgeführten Korrekturen. Dargestellt ist die Differenz der von den beiden Messstrahlen gemessenen Längenänderung.

In den Abbildungen 4.1 bis 4.8 wurde die Temperaturkorrektur an den Messkurven durchgeführt und Stufen, die durch Erschütterungen oder eine schlechter werdendes Signal verursacht wurden, entfernt. Zusätzlich wurde die gemessene Ausdehnung vor dem Erreichen einer konstanten Temperatur abgezogen. Die Abbildungen zeigen den Vergleich der Temperatur-korrigierten Kurven vor der Anwendung des TVD-Filters und eine doppelt exponentielle Anpassung der Messkurven. Auf die Anpassung wird in Abschnitt 4.3 genauer eingegangen. Die angepassten Kurven wurden für die Bestimmung der Zeitkonstante der zeitlichen Längenänderung herangezogen.

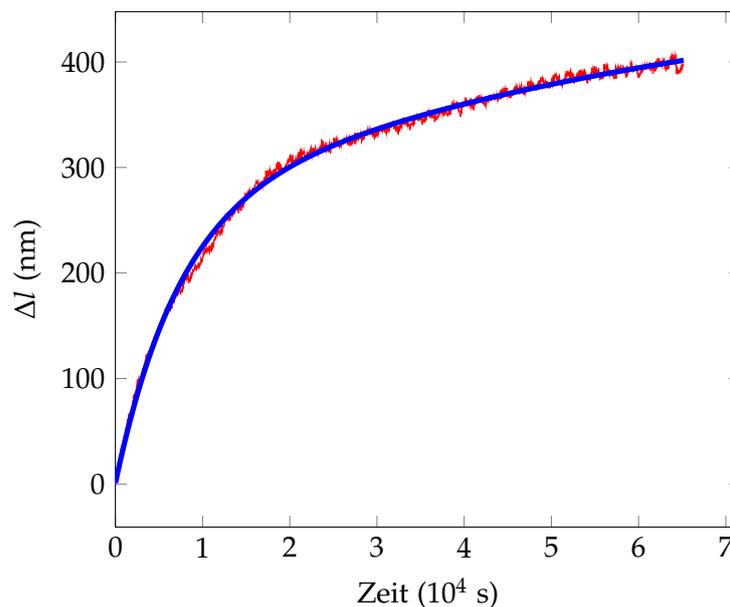


Abbildung 4.1: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 200°C auf 300°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

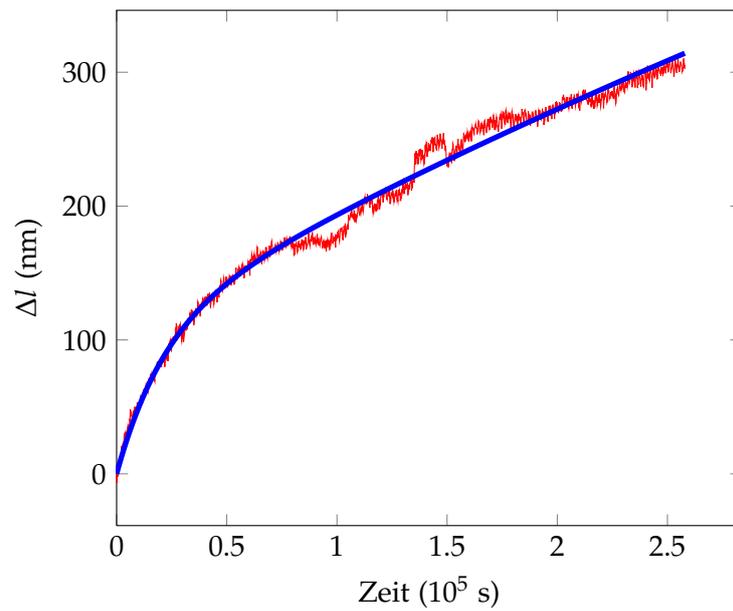


Abbildung 4.2: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 300°C auf 400°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

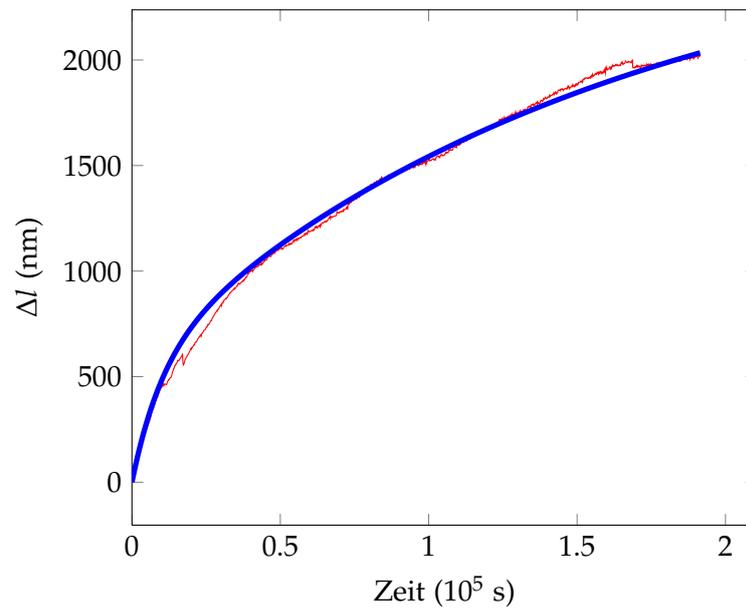


Abbildung 4.3: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 400°C auf 500°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

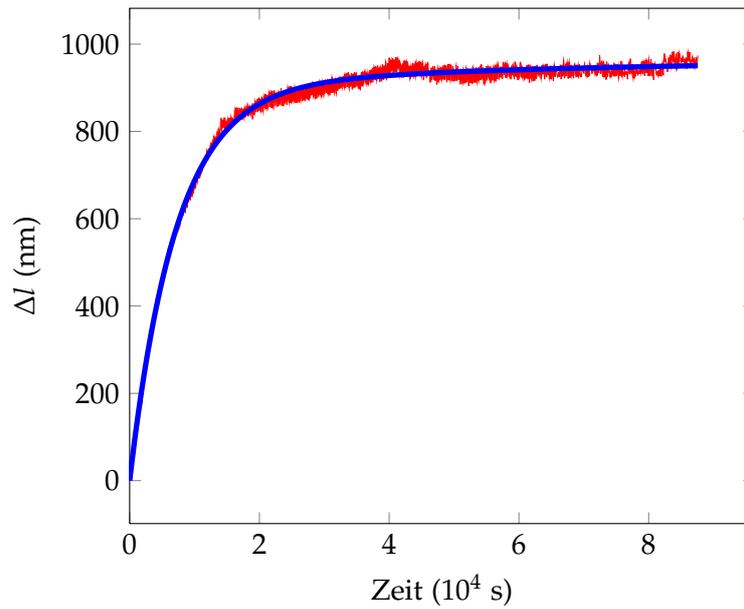


Abbildung 4.4: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 600°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

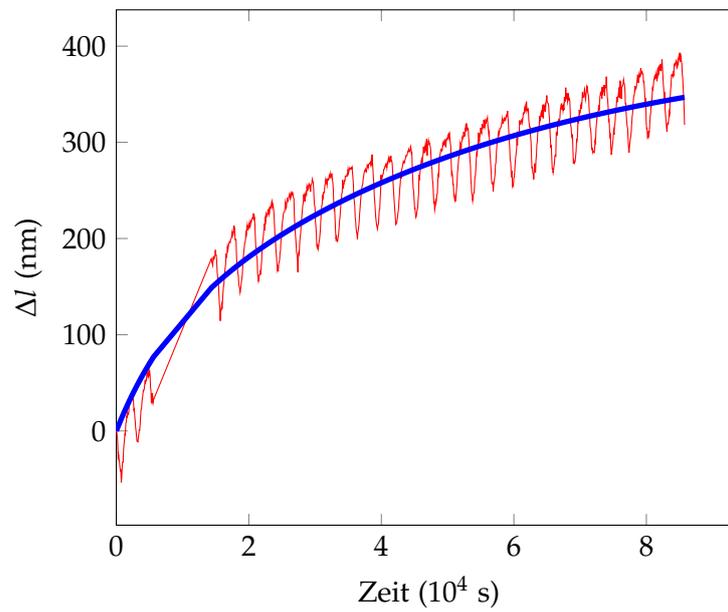


Abbildung 4.5: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 640°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

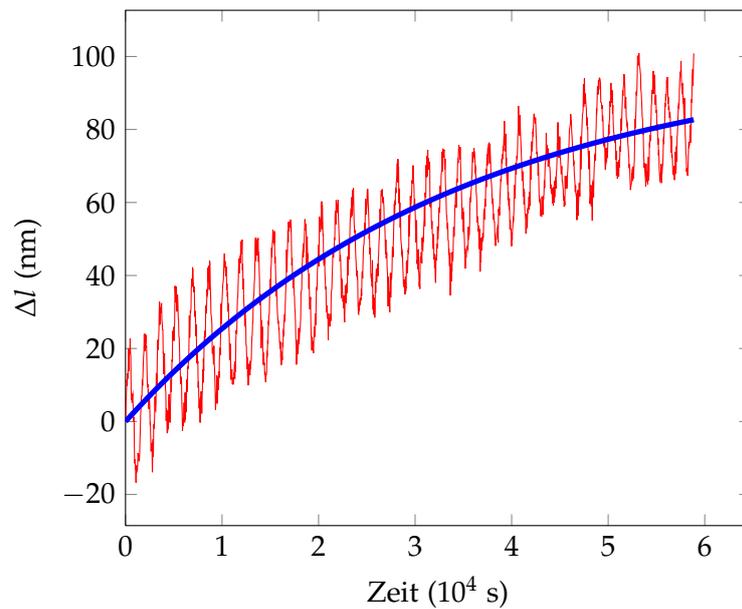


Abbildung 4.6: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 650°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

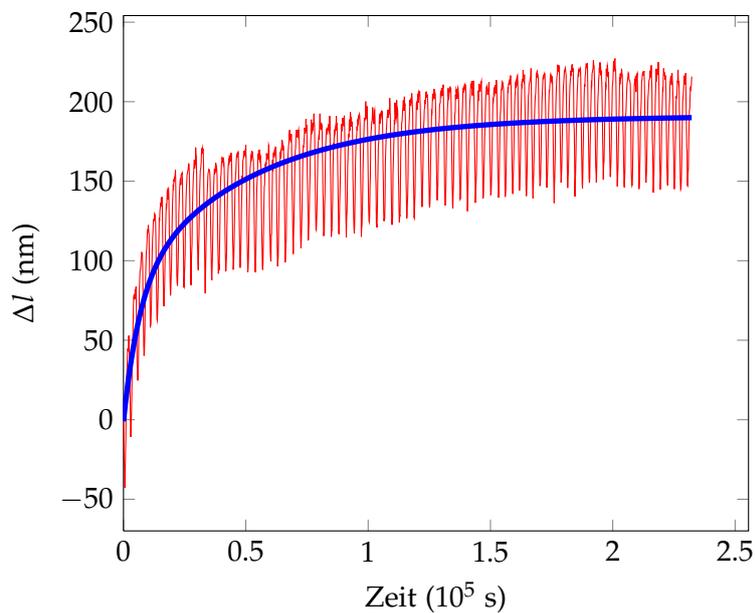


Abbildung 4.7: Isotherme Längenänderung der 110-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 650°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

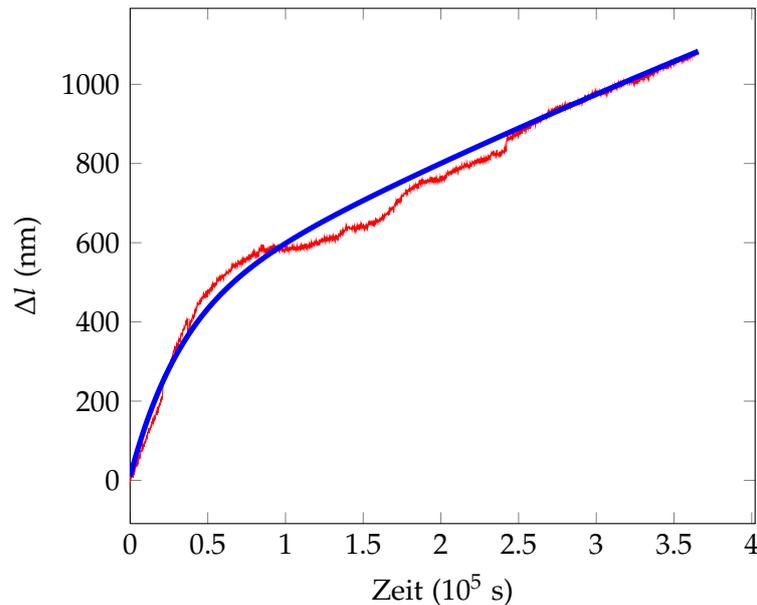


Abbildung 4.8: Isotherme Längenänderung der 100-Probe nach einer Temperaturerhöhung von 500°C auf 640°C (rot). Die angepasste Kurve ist in blau dargestellt.

4.3 Anpassen der Messungen

Für die Auswertung der Messergebnisse wurden die gefilterten Messkurven verwendet und mittels Least-Squares-Verfahren angepasst. Da sich die meisten Kurven von einem einfach exponentiellen Verhalten deutlich unterscheiden, wurde als Ansatzfunktion eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen der Form

$$\Delta l(t) = \Delta l - (\Delta l_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + \Delta l_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})) \quad (4.1)$$

gewählt. Diese Modellfunktion entspricht der Annahme, dass zwei voneinander unabhängige Prozesse zur Längenänderung beitragen. Der Parameter Δl gibt dabei die maximale Längenänderung bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts an, während $\Delta l_{1,2}$ den Anteil der beiden Prozesse wichtet. Die Kehrwerte der Zeitkonstanten $\frac{1}{\tau_1}$ und $\frac{1}{\tau_2}$ der beiden Prozesse beschreiben die Zeitabhängigkeit der Längenänderung. Die Fit-Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Koeffizienten der doppelt exponentiellen Fits der Messkurven:

Probe	Temperatur (°C)	Δl (nm)	Δl_1 (nm)	Δl_2 (nm)	$\frac{1}{\tau_1}$ (s ⁻¹)	$\frac{1}{\tau_2}$ (s ⁻¹)	R ²
110	300	490	255	235	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.998
110	400	1015	907	108	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	0.990
110	500	2664	2105	559	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.993
110	600	966	68	898	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.997
110	640	406	329	77	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.987
110	650	101	101		$2.9 \cdot 10^{-5}$		0.987
110	650	191	107	84	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.961
100	640	3783	411	3362	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	0.989

Es zeigt sich, dass ein Großteil der Messungen gut mit einem doppelt exponentiellen Verhalten beschrieben werden kann.

Ausgenommen davon sind die Messung der 110-Probe bei 300°C und die Messung der 100-Probe bei 640°C. In diesen beiden Fällen unterscheidet sich jeweils eine Zeitkonstante deutlich vom Zeitverhalten der restlichen Längenänderungen.

Bei Anpassen der Messungen der 110-Probe bei 650°C zeigt sich außerdem, dass bei der ersten Messung die Längenänderung nur mit einem einfach exponentiellen Verhalten beschrieben werden kann, während in der zweiten Messung ein doppelt exponentielles Verhalten auftritt. Möglicherweise liegt der Grund dafür in der geringen Längenänderung, die eine genaue Auswertung erschwert. Trotz des Unterschieds in der Anpassungsfunktion entspricht die bestimmte Zeitkonstante dem Verhalten des langsameren Prozesses.

Trägt man den Kehrwert der Zeitkonstanten über den Kehrwert der Temperatur auf, erhält man das Arrhenius-Diagramm. Dabei zeigt sich deutlich, dass die Punkte durch zwei Geraden angepasst werden können. Die Zeitkonstanten der beiden Prozesse unterscheiden sich dabei etwa um eine Größenordnung.

Die Wanderungsenthalpie der beiden Prozesse kann aus der Steigung einer Geraden durch die entsprechenden Punkte bestimmt werden. Für den schnelleren Prozess ergibt sich eine Wanderungsenthalpie von (0.3 ± 0.1) eV, während für den langsameren (0.6 ± 0.1) eV bestimmt werden können. Das Arrhenius-Diagramm ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

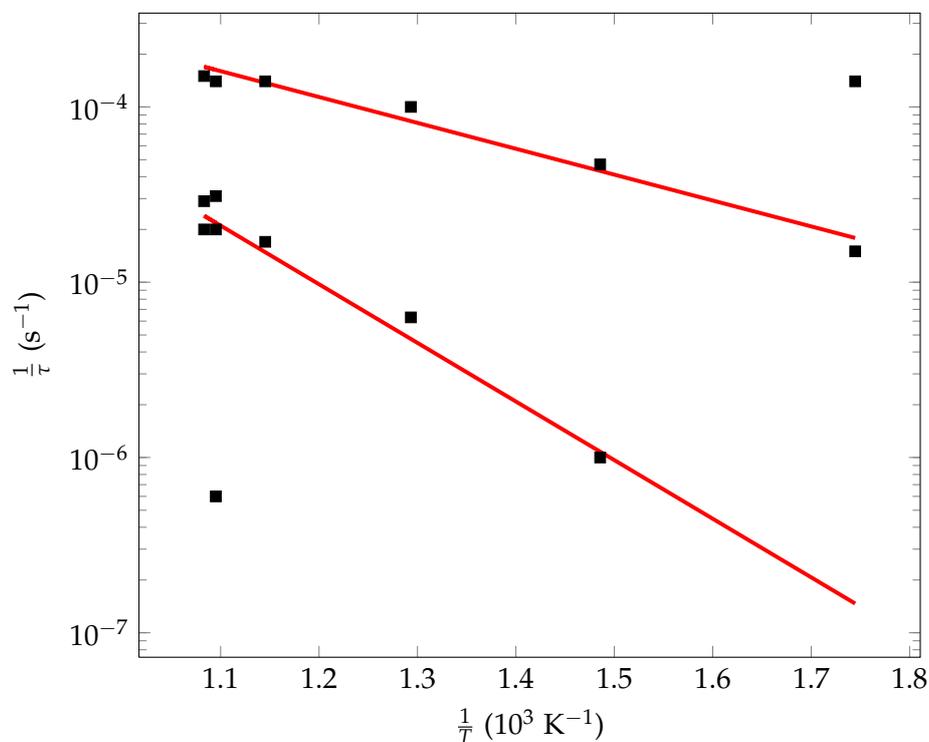


Abbildung 4.9: Arrhenius-Diagramm des Inversen der Zeitkonstante $\frac{1}{\tau}$ über den Kehrwert der Temperatur $\frac{1}{T}$. Aus den Steigungen der Linearen-Fits konnte die Wanderungsenthalpie mit (0.3 ± 0.1) eV und (0.6 ± 0.1) eV bestimmt werden.

5 Diskussion

Die Auswertung der isothermen Messungen bringt ein unerwartetes Ergebnis. Die gemessene Längenzunahmen im Temperaturbereich von 300 bis 650°C lassen zwar eine Bildung von Leerstellen vermuten, womit dieses Verhalten mit den Beobachtungen aus Messungen der Positron-Elektron-Zerstrahlung von Ranki *et al.* übereinstimmt[30]. Und auch, dass die Bildung von Komplexen dazu führt, dass die Leerstellenbildung nicht reversibel ist, entspricht den Positronen-Messungen. Jedoch konnte die Bildung von Leerstellenkomplexen mit einer einzigen Wanderungsenthalpie von $H^M = 1.2$ eV nicht beobachtet werden.

Die mittels Dilatometrie beobachtete Längenzunahme lässt sich nur unter der Annahme von zwei unabhängig beitragenden Prozessen gut beschreiben. Darüber hinaus lassen die mit 0.6 eV und 0.3 eV sehr viel niedrigeren Wanderungsenthalpien sehr bewegliche Defekte vermuten, die zur Volumenzunahme beitragen. Vergleicht man die gefundenen Werte mit Literaturdaten für isolierte Leerstellen (siehe Tabellen 2.1 und 2.2) liegen diese im Bereich von isolierten Punktdefekten, wie sie in intrinsischem Silizium gefunden wurden. Die Wanderungsenthalpie von ungeladenen Leerstellen liegt mit etwa 0.5 eV innerhalb der Messunsicherheit der Komponente mit einer Wanderungsenthalpie von 0.6 eV. Auch für die zweite Komponente von 0.3 eV

lassen sich ähnliche Werte in der Literatur finden. So liegen sowohl die Wanderungsenthalpie von zweifach negativ geladenen Leerstellen, die bei leichter P-Dotierung mit Werten von 0.18 eV bis 0.24 eV auftreten, als auch die Wanderungsenthalpie von Zwischengitteratomen mit 0.2 eV bis 0.29 eV im Bereich des Möglichen. Ein Grund für den Unterschied könnte sein, dass die P-Konzentration der verwendeten Probe geringer ist, als die in den Messungen von Ranki *et al.*. Dadurch kommt es seltener zu einem Einfang von Leerstellen an Dotieratomen.

Denkbar ist auch, dass die höhere Wanderungsenthalpie die mittlere Bewegung der Leerstellenkomplexe beschreibt. Jedoch kann die im Komplex eingefangene Leerstelle bis zum drittnächsten Nachbarplatz des Dotieratoms als gebunden angesehen werden. Damit kann die Leerstelle zur Silizium-Diffusion, die ja die Ursache für die Längenänderung ist, beitragen, ohne dass der ganze Komplex wandert. Für eine eindeutige Identifikation der Defekte sind jedoch die Dilatometer-Messungen beim gleichzeitigen Auftreten von mehreren Defektarten nicht ausreichend. Die Frage nach den Prozessen, die hinter der Längenänderung stehen, kann somit nicht geklärt werden. Aus diesem Grund wurde auch auf eine genaue Auswertung bezüglich der Leerstellenkonzentration aus der gemessenen Längenänderung verzichtet. Führt man dennoch eine grobe Abschätzung der Leerstellenkonzentration der Messreihe von 300 bis 600°C unter Verwendung von Gleichung 2.16 durch, zeigt sich, dass die gemessene Längenänderung einer Leerstellenkonzentration von etwa $2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei 600°C entsprechen würde. Diese ist überraschend hoch, bleibt damit aber unter der Konzentration des Phosphors, der als Quelle für die Bildung von Leerstellen gesehen wird. Da diese Art der Abschätzung nur Sinn macht, wenn die auftretenden Defekte bekannt sind, ist eine begleitende Untersuchung der Dilatometer-Messungen mittels Positronen-Zerstrahlung wünschenswert.

Möglicherweise hat auch die Oxid-Schicht einen Einfluss auf die Längenänderung. Wie bereits erwähnt, gibt es Hinweise darauf, dass sich durch die Oxidation eine Übersättigung an Zwischengitteratomen ausbildet. Damit diese jedoch zu einer

messbaren Längengänderung beitragen, müssten die nahe der Oberfläche gebildeten Leerstellen in einer ähnlich hohen Konzentration auftreten, wie die thermisch gebildeten Leerstellen. Da die Dicke der Oxid-Schicht etwa 100 bis 200 nm beträgt, ist dies jedoch unwahrscheinlich. Diese Frage kann jedoch durch die Verwendung einer Nitrid-Schicht als Diffusionsbarriere beantwortet werden und ist damit für nachfolgende Messungen ins Auge zu fassen.

Bevor all diese Fragen ausreichend geklärt werden, sollten jedoch Vorkehrungen getroffen werden, die Durchführung der Messungen noch zu verbessern. Das betrifft vor allem die Temperaturmessung des verwendeten Dilatometers, die für Silizium nur bedingt geeignet ist. Als Alternative zum Anschweißen der Thermoelemente an die Probe kann sowohl die Messung an einem Tantal-Blech, als auch die Befestigung mit einem Thermokitt verwendet werden, jedoch haben beide Methoden auch Nachteile. Bei der Verwendung des Tantal-Blechs kann durch die schwierige Positionierung oft kein guter Kontakt zwischen Blech und Probe hergestellt werden, wodurch das Einstellen der Gleichgewichtstemperatur verlangsamt wird. Um die auftretenden Effekte möglichst deutlich bestimmen zu können, ist ein schnelles Erreichen der Gleichgewichtstemperatur jedoch sehr wichtig. Außerdem ist auch die Langzeitstabilität schlechter als bei einer direkten Befestigung an der Probe, da sich die Kalibrierung des Reglers als deutlich schwieriger erweist. Dies zeigt sich durch die Verwendung eines Thermokitts verbessert, jedoch bringt besonders das Wasserglas des Thermokitts zusätzliche Probleme.

Der Thermokitt ist zum einen eine potentielle Quelle für eine Verunreinigung der Probe, was zusätzliche Maßnahmen wie das Aufbringen einer Oxid-Schicht als Diffusionsbarriere erfordert, um ein Eindiffundieren zu verhindern. Zum anderen kann durch ein Abdampfen des im ausgehärteten Thermokitt gelösten Wassers das Einstellen der Messtemperatur nur stufenweise und mit größter Vorsicht erfolgen, da sonst die Heizdrähte beschädigt werden können. Bei Langzeitmessungen ist zusätzlich

ein Ablösen der Thermoelemente zu beobachten. Schlussendlich verlängern das Aufbringen und Aushärten des Thermokitts auch die Probenvorbereitung deutlich.

Eine Verbesserung der Temperaturmessung wäre durch fest am Probenhalter angebrachte Thermoelemente möglich. Zwar ist damit die Temperaturmessung wieder indirekt, jedoch fallen die Schwierigkeiten bei der Positionierung der Thermoelemente weg. Außerdem wird durch die feste Position des Regelthermoelements eine Neukalibrierung des Reglers vor jeder Messung unnötig. Ein Abgleich der Temperatur am Probenhalter und der tatsächlichen Probertemperatur ist natürlich unerlässlich.

Weiteres Potential zur Verbesserung liefert die thermische Vorbehandlung zum Ausheilen der Leerstellenkomplexe. Der verwendete Vakuumofen besitzen eine Abkühldauer von mindestens einer Stunde. In dieser Zeit kommt es zur Neubildung von Leerstellenkomplexen, wodurch die zu erwartende maximale Längenänderung reduziert wird. Da die Längenänderung durch Leerstellen in Silizium ohnehin schon sehr gering ist, ist es wichtig, das Abkühlen der Proben zum Beispiel durch die Verwendung eines RTP-Ofens (Rapid Thermal Processing) oder das Einblasen von Helium-Gas zu beschleunigen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Wert, *Physical Review* **79**, 601 (1950).
- [2] G. H. Vineyard, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3**, 121 (1957).
- [3] R. O. Simmons and R. W. Balluffi, *Physical Review* **117**, 52 (1960).
- [4] D. N. Seidman and R. W. Balluffi, *Physical Review* **139**, A1824 (1965).
- [5] R. Würschum, W. Bauer, K. Maier, A. Seeger, and H. E. Schaefer, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, SA33 (1989).
- [6] J. Throwe, T. C. Leung, B. Nielsen, H. Huomo, and K. G. Lynn, *Physical Review B* **40**, 12037 (1989).
- [7] G. D. Watkins, *JPSJ Conference Proceedings* **18**, Supplement II, 22 (1963).
- [8] G. D. Watkins, *Journal of Applied Physics* **103**, 106106 (2008).
- [9] G. D. Watkins, *ECS-Proceedings* **99-1**, 38 (1999).
- [10] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Physical Review* **121**, 1001 (1961).
- [11] Y. Shimizu, M. Uematsu, and K. M. Itoh, *Physical Review Letters* **98**, 095901 (2007).

-
- [12] D. Maroudas and R. A. Brown, *Physical Review B* **47**, 15562 (1993).
- [13] H. Bracht, N. A. Stolwijk, and H. Mehrer, *Physical Review B* **52**, 16542 (1995).
- [14] H. Bracht and A. Chroneos, *Journal of Applied Physics* **104**, 076108 (2008).
- [15] R. Kube, H. Bracht, E. Hüger, H. Schmidt, J. L. Hansen, A. N. Larsen, J. W. Ager, E. E. Haller, T. Geue, and J. Stahn, *Physical Review B* **88**, 085206 (2013).
- [16] A. Seeger and K. P. Chik, *physica status solidi (b)* **29**, 455–542 (1968).
- [17] P. Śpiewak and K. J. Kurzydłowski, *Physical Review B* **88**, 195204 (2013).
- [18] W. Gao and A. Tkatchenko, *Physical Review Letters* **111**, 045501 (2013).
- [19] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, and A. Seeger, *Diffusion in Silicon and Germanium* (Academic Press, Inc., 1984) in *Diffusion in crystalline solids*.
- [20] A. Ural, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Physical Review Letters* **83**, 3454 (1999).
- [21] H. Bracht and E. E. Haller, *Physical Review Letters* **85**, 4835 (2000).
- [22] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Physical Review* **134**, A1359 (1964).
- [23] L. Kimerling, H. DeAngelis, and J. Diebold, *Solid State Communications* **16**, 171 (1975).
- [24] C. E. Barnes and G. A. Samara, *Applied Physics Letters* **48**, 934 (1986).
- [25] K. Saarinen, J. Nissilä, H. Kauppinen, M. Hakala, M. J. Puska, P. Hautojärvi, and C. Corbel, *Physical Review Letters* **82**, 1883 (1999).
- [26] V. Ranki, J. Nissilä, and K. Saarinen, *Physical Review Letters* **88**, 115506 (2002).
- [27] V. Ranki, K. Saarinen, J. Fage-Pedersen, J. L. Hansen, and A. N. Larsen, *Physical Review B* **67**, 041201 (2003).

-
- [28] F. d'Acapito, S. Milita, A. Satta, and L. Colombo, *Journal of Applied Physics* **102**, 043524 (2007).
- [29] V. Ranki, A. Pelli, and K. Saarinen, *Physical Review B* **69**, 115205 (2004).
- [30] V. Ranki and K. Saarinen, *Physical Review Letters* **93**, 255502 (2004).
- [31] K. Kuitunen, K. Saarinen, and F. Tuomisto, *Physical Review B* **75**, 045210 (2007).
- [32] M. Luckabauer, Master's thesis, Technische Universität Graz (2010).
- [33] K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).
- [34] L. I. Rudin, S. Osher, and E. Fatemi, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **60**, 259 (1992).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, ohne die das Erstellen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zu aller Erst geht mein Dank an Herrn Assoc.Prof. Dr. Wolfgang Sprengel, der sich bereit erklärt hat, diese Arbeit zu betreuen und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Roland Würschum bedanken, dessen Idee den Anstoß zur Untersuchung von Silizium gab und der in vielen Diskussionen immer wieder wertvolle Beiträge lieferte.

Der Wohl größte Dank gebührt Herrn Dipl.-Ing. Martin Luckabauer, der unaufhörlich an der Verbesserung des Dilatometers arbeitete und sich immer Zeit nahm, wenn scheinbar unlösbare Probleme auftraten.

Weiters danke ich Herrn Ao.Univ.-Prof Dr. Roland Resel und dem Institut für Festkörperphysik für die Verwendung des Röntgendiffraktometers, Herrn Manuel Paller vom Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik für das Zuschneiden der Proben und den Herrn Dr. Wilfried v.Ammon und Dr. Alfred Miller von der Firma Siltronic dafür, dass sie mir das Silizium zur Verfügung gestellt haben.

Den Dissertanten und Diplomanden des Instituts für Materialphysik Dr. Peter Parz, Dipl.-Ing. Jaromir Kotzurek, Dipl.-Ing. Stefan Topolovec und Gregor Klinser danke ich für das gute Klima abseits der Arbeit. Dies gilt auch für die übrigen Angestellten des Instituts für Materialphysik, die auch bei organisatorischen Problemen immer ein offenes Ohr hatten.

Frau Veronika Jandl gebührt mein Dank und mein Respekt dafür, dass sie sich ohne zu verzweifeln durch die Arbeit gekämpft hat und auch jede noch so gut versteckte Botschaft entschlüsseln konnte.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Alexander Pichler und Herrn Dipl.-Ing. David Steffelbauer möchte ich mich für die jahrelange moralische Unterstützung bedanken und auch dafür, dass sie die Studienzeit zu einem einmaligen Erlebnis gemacht haben.

Zum Abschluss möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, die mich über all die Jahre in jeder erdenklichen Art und Weise unterstützt haben, ohne eine Gegenleistung zu erwarten, vielen Dank!