

Ausscheidung von Kupfer in Silicium

Von H. RIEGER und K. SEILER

Institut für Theoretische und Angewandte Physik
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 16 a, 220—221 [1961]; eingegangen am 21. Oktober 1960)

Wird ein Si-Einkristall, der bei höheren Temperaturen mit Cu gesättigt wurde, zu tieferen Temperaturen abgekühlt, so erfolgt eine diffusionsbedingte Ausscheidung einer Phase. Die Keimbildung geschieht bevorzugt entlang von Versetzungslinien. Das Wachstum der Keime erfolgt durch Diffusion, wobei sich Widmannstätten-Strukturen in Form von Platten bzw. Nadeln bilden. Diese sind entlang der Versetzungslinie angeordnet.

Die Ausscheidungsverteilung in abgeschreckten Si-Einkristallen legt die Vermutung nahe, daß neben Versetzungen auch Leerstellen, bzw. deren Agglomerate als Ausscheidungskeime wirksam sind.

Experimentelles

Zur Durchstrahlung der Si-Proben wurde eine ähnliche Anordnung wie bei DASH¹ benutzt. Die verwendeten Si-Proben wurden aus Si-Einkristallen ausgesägt. Ihre Abmessungen betrugen in der Regel etwa $1,5 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$, ihre Versetzungsdichte lag zwischen 10^2 und 10^4 Ätzgruben/cm² und ihr spez. elektrischer Widerstand zwischen $\rho = 1$ und $200 \Omega \text{ cm}$.

Durch genügend langes Erhitzen der mit Cu bedeckten Proben in Schutzgasatmosphäre auf Temperaturen über 900°C wurde die Sättigung von Si mit Cu erreicht. Die Beobachtung der Ausscheidungsverteilung im Innern der Cu-gesättigten Proben erfolgte mit Hilfe eines Mikroskopes und eines Bildwandlers.

Abhängigkeit der Kupferausscheidung von Sättigungstemperatur und Abschreckgeschwindigkeit

Die Abb. 1* zeigt die Abhängigkeit der Ausscheidung von der Abschreckgeschwindigkeit, die Abb. 2 die Ausscheidung bei einer höheren Sättigungstemperatur, d. h. der Temperatur, bei welcher die Si-Probe mit Cu gesättigt wurde. Daraus und aus weiteren Untersuchungen ergibt sich folgendes:

1. Mit abnehmender Abschreckgeschwindigkeit nimmt bei konstanter Diffusionstemperatur die Stärke der Ausscheidungen bis zu einem Höchstwert zu. Das Wachstum erfolgt zuerst durch Bildung einzelner Platten bzw. Nadeln (ob es sich um Platten oder Nadeln handelt, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden), deren Längsachsen ca. 60μ nicht überschreiten. Bei stärkerer Ausscheidung entstehen dendritisch verzweigte Gebilde.

Dies erklärt sich dadurch, daß die Ausscheidung durch Diffusion während der Abkühlung erfolgt. Bei hohen Abschreckgeschwindigkeiten ist im Gegensatz zu niederen Abschreckgeschwindigkeiten die Zeit für eine vollkommene Entmischung der Matrix an ausscheidungsfähigem Cu zu gering.

¹ W. C. DASH, J. Appl. Phys. 27, 1139 [1956].

* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 220 a, b.

2. Die Zunahme der Stärke der Ausscheidung mit steigender Sättigungstemperatur erklärt sich aus dem Löslichkeitsdiagramm von Cu in Si nach STRUTHERS². Mit steigender Temperatur löst sich mehr Cu in Si, das bedeutet, daß sich auch größere Cu-Mengen ausscheiden können.

Form und Orientierung der Einzelausscheidungen

Wie Abb. 1 und Abb. 2 zeigten, bilden sich die Ausscheidungen bevorzugt entlang von Linien. Daß es sich um Versetzungslinien handelt, kann dadurch nachgewiesen werden, daß Ätzgruben an der Kristalloberfläche immer Einmündungsstellen solcher linienförmigen Ausscheidungen sind.

Wie Abb. 1 b zeigt, bestehen die Ausscheidungen aus einzelnen Platten bzw. Nadeln, die entlang der Versetzungslinie angeordnet sind. Die Orientierung der Längsachsen der Einzelausscheidungen ist, wie z. B. Abb. 1 b zeigt, kristallographisch bedingt.

Es handelt sich demnach um Ausscheidungen, die sich auf bestimmten kristallographischen Ebenen anordnen. Solche Ausscheidungsformen treten als sogenannte Widmannstätten-Strukturen auch bei vielen anderen Legierungen auf. Im Diamantgitter sind für die hier vorliegende Ausscheidung mehrere Gitterebenen gleichwertig. Dies zeigt sich z. B. am Auftreten sternförmiger Ausscheidungen mit 3-zähliger Symmetrie bei [111]-Beobachtungsrichtung (Abb. 1 b). Bei der Keimbildung an Versetzungslinien haben die Längsachsen der Einzelausscheidungen eine Vorzugsrichtung, die für die betreffende Versetzungslinie kennzeichnend ist. Dies zeigen die Abb. 1 b, 3 a und 3 b.

Die Abb. 3 a und 3 b sind Beispiele für Versetzungsknoten, d. h. für Punkte, wo drei Versetzungslinien mit verschiedenen BURGERS-Vektoren zusammenstoßen. Es ist deutlich zu sehen, daß zu jeder Versetzungslinie eines Knotens eine andere Vorzugsrichtung der Einzelausscheidung gehört. Eine direkte Beziehung zwischen dem BURGERS-Vektor, der Versetzung und der Vorzugsrichtung der Einzelausscheidung entlang der Versetzung konnte nicht nachgewiesen werden. Es ist jedoch denkbar, daß durch die Anisotropie des Spannungsfeldes, z. B. einer Stufenversetzung, eine der gleichwertigen Gitterebenen für die Ausscheidung begünstigt wird.

Punktförmige Ausscheidungsstellen

Um zu prüfen, ob Leerstellen bzw. deren Agglomerate als Ausscheidungskeime wirksam sein können, wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt:

1. Si-Proben wurden bei 900°C mit Cu dekoriert. Nach erfolgter Beobachtung (Abb. 4 a) wurden die Proben ohne zusätzliche Cu-Dekorierung auf Temperaturen über 900°C erhitzt. Danach wurde die Ausscheidungsverteilung wieder an derselben Kristallstelle beobachtet (Abb. 4 b). Das Ergebnis dieser Versuche ist: Bei der nachfolgenden Wärmebehandlung nimmt auf Kosten der linienförmigen Ausscheidungen eine Art homogen verteilter punktförmiger Ausscheidung zu.

² J. D. STRUTHERS, J. Appl. Phys. 27, 1560 [1956].



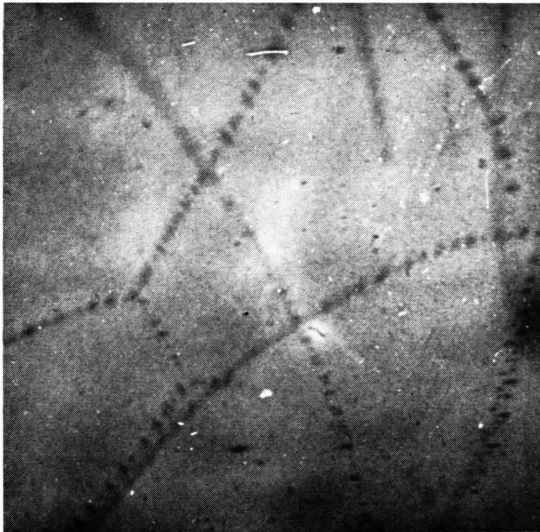


Abb. 1. Ausscheidungsverteilung in einem bei 900 °C mit Cu gesättigten Si-Einkristall in Abhängigkeit von der Abschreckgeschwindigkeit. Bei Abb. 1 a betrug die Abschreckgeschwindigkeit 100°/sec, bei Abb. 1 b 20°/sec. Vergrößerung ist 200-fach in beiden Bildern. Abb. 1 b zeigt zufällig nur eine Versetzungslinie scharf.



Abb. 2. Ausscheidungsverteilung in einem bei 1380 °C gesättigten Kristall. Die Abschreckgeschwindigkeit betrug 100°/sec (× 200).

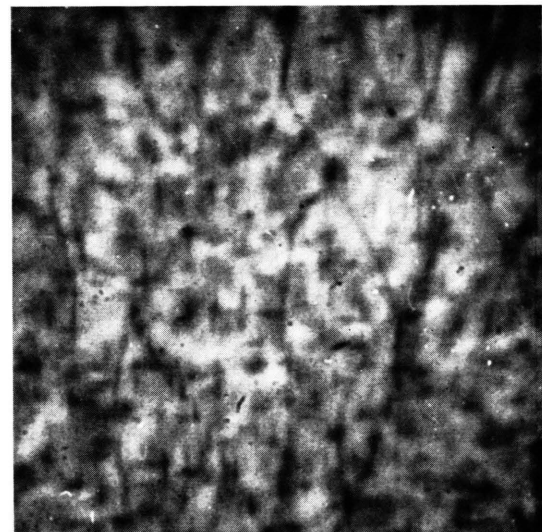


Abb. 5. Punktförmige Ausscheidungsverteilung in abgeschreckten Kristallen (× 200).

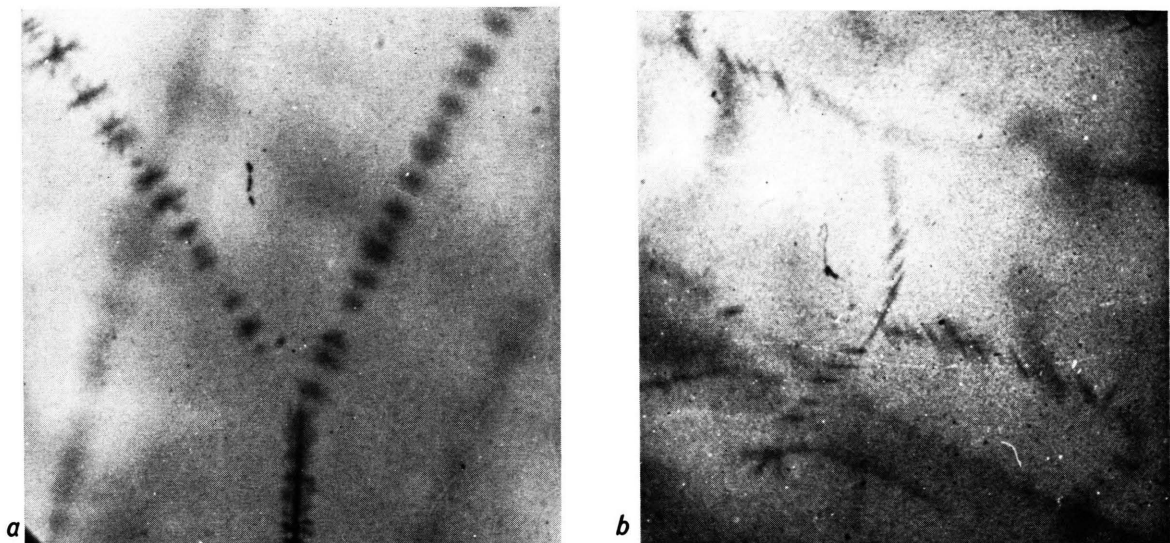


Abb. 3. Ausscheidungsverteilung an Versetzungsknoten ($\times 200$).

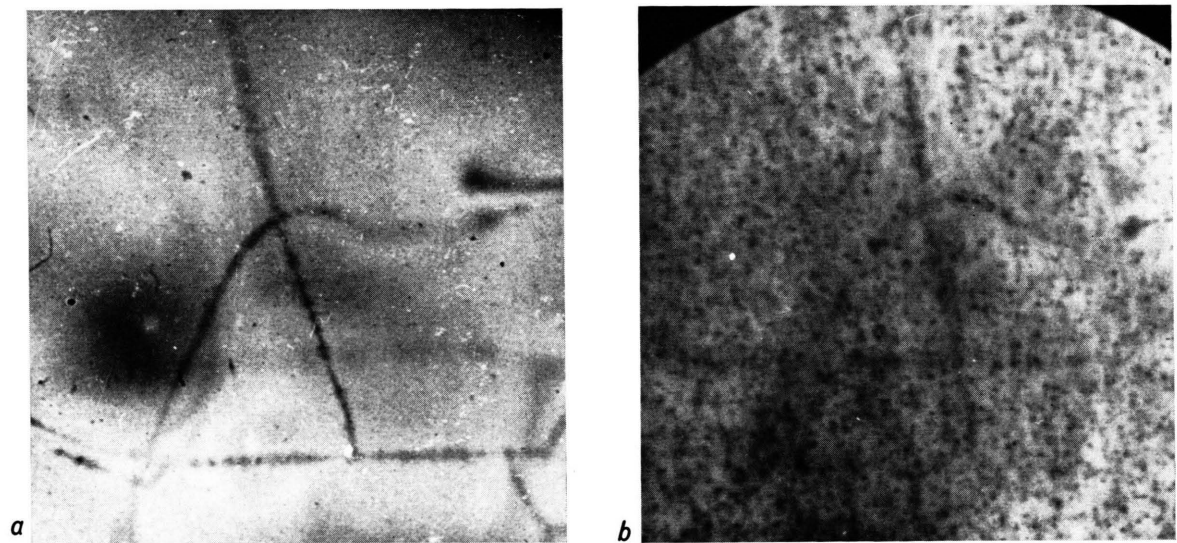


Abb. 4. Bildung punktförmiger Ausscheidungsstellen durch geeignete Wärmebehandlung. a) Ausscheidungsverteilung vor der Wärmebehandlung. b) Ausscheidungsverteilung an derselben Kristallstelle nach der Wärmebehandlung ($\times 200$).

2. Si-Proben wurden ohne vorhergehende Cu-Dekoration erst von Temperaturen über 900 °C in Äthylenglykol abgeschreckt. Nach erfolgter Leitfähigkeitsmessung sind die Proben mit Cu dekoriert und die Ausscheidungsverteilung beobachtet worden. Dabei ergab sich folgendes:

a) Beim Abschrecken nicht dekorierte Si-Proben werden Donatoren in einer Konzentration bis 10^{14} cm^{-3} gebildet. Die Donatordichte war um so höher, je höher die Temperatur war, von der die Proben abgeschreckt wurden und je höher die Abschreckgeschwindigkeit war.

b) Die Dekoration solcher abgeschreckter Proben ergibt die in Abb. 5 gezeigte Ausscheidungsverteilung. (Bei dieser Probe handelt es sich um Material aus demselben Kristall, der ohne diese Wärmebehandlung die in Abb. 1 a gezeigte Ausscheidungsverteilung besitzt.)

Diese Proben sind durch die Anwesenheit neuer punktförmiger, statistisch verteilter Ausscheidungsstellen charakterisiert, deren Dichte mit steigender Temperatur, von der abgeschreckt wird, zunimmt.

Wegen der andersartigen Wärmebehandlung unserer Proben liegt der von KAISER et al.³ vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von Donatoren in unserem Fall nicht vor.

Die Bildung von Donatoren sowie die Entstehung punktförmiger Ausscheidungsstellen in unseren abgeschreckten Proben kann durch die Wirkung von Leerstellen bzw. deren Agglomerate erklärt werden, wenn man eine ähnliche Reaktion zugrunde legt, wie sie z. B. PENNING⁴ für die Akzeptorbildung durch Cu in Ge vorschlug.

$\text{Fremdatom}_{\text{zw}} + \text{Leerstelle} = \text{Fremdatom}_{\text{sub}},$

$\text{Fremdatom}_{\text{zw}} = \text{Fremdatom auf Zwischengitterplatz},$
 $\text{Fremdatom}_{\text{sub}} = \text{Fremdatom auf Gitterplatz}.$

³ W. KAISER, Phys. Rev. **105**, 1751 [1957].

⁴ P. PENNING, Philips Res. Rep. **13**, 17 [1958].

Dabei soll sich das $\text{Fremdatom}_{\text{sub}}$ von dem $\text{Fremdatom}_{\text{zw}}$ im elektrischen Verhalten unterscheiden (s. u.).

Bei hohen Temperaturen verlagerte sich infolge der höheren Leerstellenkonzentration das Gleichgewicht auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung.

Durch den Abschreckvorgang wird dieses Hochtemperaturgleichgewicht um so vollständiger bei Zimmertemperatur eingefroren, je höher die Abschreckgeschwindigkeit ist, d. h. um so mehr Fremdatome_{sub} liegen dann bei Zimmertemperatur vor.

COLLINS und CARLSON⁵ finden, daß in eisentotierten Si-Proben bei derselben Wärmebehandlung Donatoren entstehen, wobei Fe_{sub} als Donator wirkt und Fe_{zw} elektrisch inaktiv ist.

Aus HALL-Effektmessungen an abgeschreckten Si-Proben kommt IRMLER⁶ zu dem Schluß, daß es sich bei den dabei gebildeten Donatoren um Eisenatome handelt.

Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß es sich auch in unserem Fall bei dem $\text{Fremdatom}_{\text{sub}}$ um Fe_{sub} handelt.

Umgekehrt kann unter dieser Annahme von der Anwesenheit der Donatoren auf eine bestimmte Leerstellenkonzentration in den abgeschreckten Proben geschlossen werden.

Da andererseits abgeschreckte Proben neben den Donatorzuständen durch punktförmige Ausscheidungsstellen ausgezeichnet sind, deuten diese Versuche darauf hin, daß Leerstellen bzw. deren Agglomerate auch als Ausscheidungskeime für Cu in Si wirksam sein können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Apparaten gedankt.

⁵ C. B. COLLINS u. R. O. CARLSON, Phys. Rev. **108**, 1409 [1957].

⁶ H. IRMLER, Dissertation, Berlin 1959.

Moire Patterns and Dislocations in Mica

By I. SUGAR

Laboratory of Solid State Physics, University of Brussels,
Brussels, Belgium

(Z. Naturforschg. **16 a**, 221—223 [1961]; eingegangen am 15. August 1960)

The cleavage properties of mica make it possible to obtain sufficiently thin and very extended crystalline specimens for transmission electron microscopy and it may serve as a good model in investigating many interesting features of layer structures. Interference phenomena arising from double reflexion on holes in mica have been discussed by RANG¹ and by MÖLLENSTEDT²; the nature of "superstructures" due to well defined

mutual rotations of the pseudo-hexagonal mica layers has been shown by RANG³ and by CARTRAUD and ZOUCKERMANN⁴; mica was used by SILK and BARNES to record traces of high energy fission fragments and to examine these traces by electron microscopy⁵; ZOUCKERMANN has reported various orientations of microcrystals when sedimented on mica sheets, as revealed by electron diffraction⁶.

It was the degree of perfection of thin cleaved sheets of mica which interested us, as it seemed reasonable to use them for support and reference material when investigating the oriented growth of either evaporated or water soluble crystalline material. In the first part of this investigation, we attempted to acquire more knowledge on mica by relating its known chemical and crys-

¹ O. RANG, Z. Phys. **136**, 465 [1953].

² G. MÖLLENSTEDT, Optik **10**, 72 [1953].

³ O. RANG, Z. Phys. **152**, 194 [1958].

⁴ R. CARTRAUD and R. ZOUCKERMANN, J. Phys. Radium **21**, 73 [1960].

⁵ E. C. H. SILK and R. S. BARNES, Phil. Mag. **4**, 970 [1959].

⁶ R. ZOUCKERMANN, Fourth Internat. Conf. on Electron Microscopy, Berlin, 10—17 September 1958; Springer-Verlag, Berlin 1960, p. 460.