

jedoch die Polarisation der 1097 keV- γ -Quanten allein ermittelt werden. Die Polarisation der 1289 keV- γ -Quanten kann nur aus der Überlagerung der beiden Übergänge im unteren β -Energiebereich unter Berücksichtigung der relativen Anteile der beiden β -Spektren bestimmt werden.

Abb. 2 zeigt unsere Ergebnisse. Es ist die relative Zählratendifferenz E bei Magnetfeldumpolung gegen v/c der β -Teilchen aufgetragen. (Als Fehler

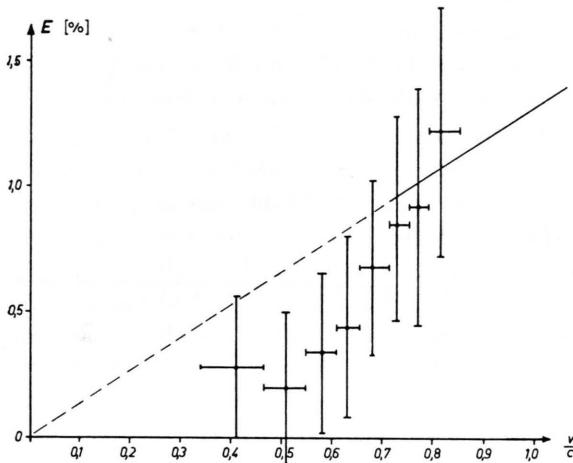


Abb. 2. Relative Zählratendifferenz E als Funktion von v/c .

sind die statistischen Standardabweichungen angegeben.) Die letzten drei Meßpunkte bei großem v/c röhren allein vom 462 keV(β)-1097 keV(γ)-Übergang her. Aus ihnen kann A_{1097} mittels der Beziehung¹³

$$E = 2f A_{1097} \cdot \frac{v}{c} \left\langle \frac{d\sigma_c}{d\sigma_0} \cdot \cos \Theta \right\rangle$$

bestimmt werden, wobei $f = 8\%$ der Anteil der im Eisen ausgerichteten Elektronen, $\langle d\sigma_c/d\sigma_0 \cdot \cos \Theta \rangle$ der Geometriefaktor und A_{1097} der Asymmetrieparameter für 1097 keV- γ -Quanten ist.

Im unteren v/c -Bereich überlagern sich der 462 keV(β)-1097 keV(γ)- und der 271 keV(β)-1289 keV(γ)-Übergang. Daraus kann mit dem erhaltenen Wert für A_{1097} und den relativen Anteilen der beiden β -Spektren der Asymmetrieparameter für den 271 keV(β)-1289 keV(γ)-Übergang ermittelt werden.

Es ergab sich:

- a) $A_{1097} = -0,25 \pm 0,07$,
- b) $A_{1289} = -0,02 \pm 0,15$.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen von MANN et al.¹⁰. Sie widersprechen den von FORSTER et al.⁹ sowie denen von HAASE et al.¹¹.

Aus a) kann das Mischungsverhältnis δ der 1097 keV-Strahlung zu $-0,54 < \delta < -0,29$ bestimmt werden.

Aus b) kann der relative FERMI-Matrixelementanteil $X = (-C_V/C_A)(M_F/M_{GT})$ ermittelt werden. Es ergibt sich $-0,07 < X < +0,6$.

Herrn Prof. Dr. W. HANLE danken wir für die wertvolle Unterstützung und zahlreiche Diskussionen. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung sei für die Bereitstellung von Forschungsmitteln gedankt.

¹³ H. SCHOPPER, Nucl. Instr. 3, 1255 [1958].

Widerstandsfeinstreifungen in tiegelgezogenen Si-Kristallen

A. MÜHLBAUER

Institut für Elektrowärme der Technischen Hochschule Hannover

und

R. KAPPELMAYER, F. KEINER

Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforsch. 20 a, 1089—1092 [1965]; eingegangen am 24. Juli 1965)

Für die Herstellung von Halbleiterbauelementen werden Kristalle definierten Widerstandes mit möglichst einheitlicher Verteilung der Störstellen über

das gesamte Kristallvolumen benötigt. Bei der Züchtung von dotierten Halbleitern mittels der üblichen Ziehverfahren lässt sich die Forderung nach völlig gleichmäßiger Verteilung des Dotierstoffes nicht erfüllen, es treten stets Inhomogenitäten auf. Diese lassen sich einteilen in: 1. Widerstandsänderungen längs der Wachstumsrichtung des Kristalls in größeren Bereichen; 2. Änderungen der Störstellenkonzentration quer zur Kristallziehhachse und 3. annähernd periodische Widerstandsschwankungen längs der Ziehhachse des Kristalls in mikroskopisch kleinen Bereichen, die als schmale Streifen (engl. striations) sichtbar gemacht werden können. Mit der dritten Gruppe von Dotierungsinhomogenitäten befaßt sich



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eine Reihe von Arbeiten, in denen Untersuchungen der Widerstandsfeinstreifen in Ge¹⁻⁸, InSb⁹⁻¹³ und auch in Si^{7, 14-19} beschrieben und mögliche Entstehungsursachen diskutiert werden. Da quantitativ orientierte Untersuchungen dieser Streifen, wie sie beispielsweise von MELTZER⁶ bei Ge durchgeführt worden sind, für Si bisher fehlen, werden in der vorliegenden Arbeit die Dotierungsänderungen von Lamelle zu Lamelle in tiegelgezogenen Si-Kristallen bestimmt und ein geeignetes Ätzverfahren zur Sichtbarmachung der schmalen Wachstumsstreifen mitgeteilt.

Sichtbarmachung der Streifen

Hierfür stehen seit einiger Zeit mehrere Verfahren mit unterschiedlichem Auflösungsvermögen zur Verfügung¹⁴⁻²¹. Im Rahmen unserer Untersuchung wurde ein elektrolytisches Ätzverfahren entwickelt, welches gegenüber dem chemischen Ätzen^{15, 21} den Vorteil hat, durch geeignete Einstellung des Stromes eine selektivere Ätzwirkung und damit eine schärfere Wiedergabe der Streifen zu erzielen.

Die einseitig geschliffenen und geläppten 2 bis 3 mm dicken Kristallbrettchen, welche aus dem zu untersuchenden Si-Stab längs eines Durchmessers durch axialen Schnitt herausgetrennt worden sind, werden auf der unbearbeiteten Seite mit einem elektrischen Kontakt versehen und anschließend so mit Kunstharz abgedeckt, daß nur noch die zu ätzende Fläche freiliegt. Die anodisch zu polenden Si-Proben werden in eine wässrige Flußsäurelösung eingebracht, für deren Konzentration Anhaltswerte vorgelagen^{22, 23}. Als Kathode dient ein Streifen Kupferblech.

- ¹ P. R. CAMP, J. Appl. Phys. **25**, 459 [1954].
- ² A. C. ENGLISH, J. Appl. Phys. **31**, 1498 [1960].
- ³ J. A. M. DIKHoff, Solid-State Electron. **1**, 202 [1960], Philips Techn. Rdsch. **25**, 441 [1963/64].
- ⁴ H. UEDA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 61 [1961].
- ⁵ B. M. TUROVSKII u. M. G. MILVIDSKII, Soviet Phys.-Solid State **3**, 1834 [1962].
- ⁶ G. MELTZER, J. Electrochem. Soc. **109**, 947 [1962].
- ⁷ W. SPALEK, private Mitteilung.
- ⁸ A. LÖRINCZY, T. NÉMETH u. P. SZEBENI, Acta Phys. Hung. **16**, 63 [1963].
- ⁹ W. P. ALLRED u. R. T. BATE, J. Electrochem. Soc. **108**, 258 [1961].
- ¹⁰ H. C. GATOS, A. J. STRAUSS, M. C. LAVINE u. T. C. HARMON, J. Appl. Phys. **32**, 2057 [1961].
- ¹¹ N. ALBON, J. Appl. Phys. **33**, 2912 [1962].

Als günstigste Ätzbedingungen wurden für die behandelten, in ihrer Oberflächenbeschaffenheit und in ihrem spezifischem Widerstand sehr unterschiedlichen Siliciumteile ermittelt:

Elektrolyt: 5- bis 20-proz. HF-Lösung mit einigen Volumenprozenten Glycerin,

Stromdichte: 0,3 bis 1,5 A/cm²,

Ätzdauer: 0,5 bis 15 Minuten.

Für das Zustandekommen von brauchbaren Ätzbildern müssen die Proben n-leitend sein und einen spezifischen Widerstand kleiner 3 Ωcm besitzen.

Bei der Durchführung des Verfahrens treten je nach Stromdichte und HF-Konzentration folgende Erscheinungen auf: 1. Bleibt man mit der Stromdichte unterhalb eines kritischen Wertes, so findet kein Abtrag mehr statt. Es bildet sich dann auf der Oberfläche ein SiO₂-Belag, dessen Dicke an verschiedenen Stellen von der dort herrschenden Stromdichte abhängt, so daß er zur Sichtbarmachung der Streifen ausgenützt werden kann (Abb. 1 *). 2. Überschreitet die Stromdichte eine obere Grenze, so erhält man ebenfalls einen Belag, der wahrscheinlich aus wiederangelagertem amorphem Silicium besteht. Zur Sichtbarmachung von Wachstumsstreifen läßt sich dieser Niederschlag nur bedingt ausnützen. 3. Im dazwischenliegenden Bereich wird die Si-Probe selektiv abgetragen (Abb. 2).

An einer Reihe von Si-Einkristallen wurden die Streifen auf diese Art sichtbar gemacht und deren Breite unter dem Mikroskop bestimmt. Solche Meßreihen ergaben unregelmäßige Schwankungen der Streifenbreite zwischen 5 und 70 μm.

- ¹² F. R. KESSLER u. H. J. METZGER, Phys. kondens. Materie **1**, 225 [1963].
- ¹³ A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforsch. **19 a**, 254 [1964].
- ¹⁴ M. TANENBAUM, L. B. VALDES, E. BUEHLER u. N. B. HANNAY, J. Appl. Phys. **26**, 686 [1955].
- ¹⁵ W. D. EDWARDS, Canad. J. Phys. **38**, 439 [1960].
- ¹⁶ L. S. MILEVSKII, Soviet Phys.-Crystallogr. **6**, 193 [1961].
- ¹⁷ M. G. MILVIDSKII u. A. W. BERKOWA, Industr. Lab. **27**, 569 [1961], Soviet Phys.-Solid State **5**, 517 [1963].
- ¹⁸ G. H. SCHWUTTKE, J. Appl. Phys. **34**, 1662 [1963].
- ¹⁹ J. R. CARRUTHERS u. K. E. BENSON, Appl. Phys. Letters **3**, 100 [1963].
- ²⁰ B. A. JOYCE, Solid-State Electron. **5**, 102 [1962].
- ²¹ G. GREGER, Z. Angew. Phys. **13**, 47 [1961].
- ²² A. UHLIER, Bell Syst. Techn. J. **35**, 333 [1956].
- ²³ D. R. TURNER, J. Electrochem. Soc. **105**, 402 [1958].

* Abb. 1 und 2 auf Tafel S. 1090 a.

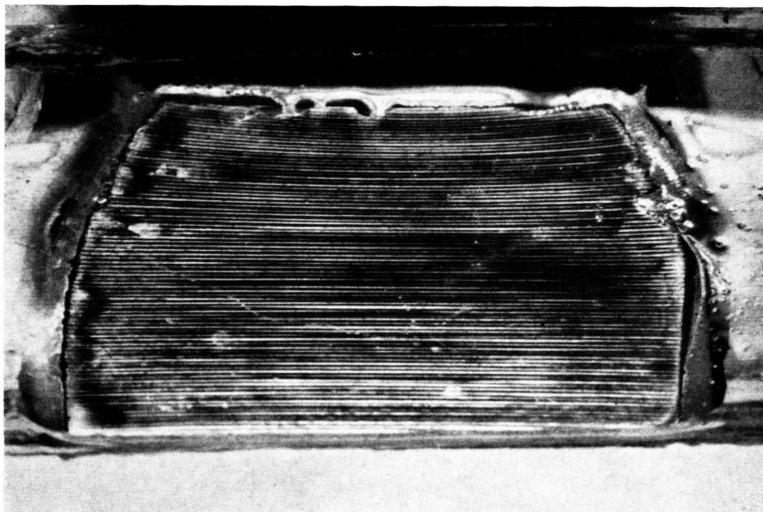


Abb. 1. Durch elektrolytische Ätzung sichtbargemachte Wachstumsfeinstreifen (Ausnützung des sich bildenden SiO_2 -Belages zwecks Erlangung eines kontrastreichen Bildes).



Abb. 2. Selektiver elektrolytischer Abtrag einer Si-Probe bei 100-facher Vergrößerung.

Spezifischer Widerstand der Streifen

Aus der Mitte eines 20 bis 30 mm langen Kristallstückes werden in Richtung der Ziehhachse Riegel mit rechteckigem Querschnitt ($2 \times 3 \text{ mm}^2$) herausgeschnitten. Diese werden anschließend geläppt und an den Stirnflächen sperrschichtfrei kontaktiert. Um eine konventionelle Zweispitzenmeßeinrichtung mit einem Spaltenabstand von 2,25 mm für die Widerstandsmeßung verwenden zu können, ist es notwendig, daß die Feinstreifen eine möglichst geringe Krümmung²⁴ haben und senkrecht zur Längsachse der Riegel verlaufen. Bei allen Meßriegeln war diese Forderung erfüllt und der gewünschte elektrisch wirksame Spaltenabstand von $20 \mu\text{m}$ konnte durch Verdrehen der Verbindungslinie der beiden Spitzen gegenüber einer Äquipotentiallinie der Streifen um den Winkel von $0,30^\circ$ eingestellt werden.

Zusätzlich wurde eine Zweispitzenmeßanordnung mit einem Spaltenabstand von $23 \mu\text{m}$ gebaut.

Für die Messung werden bei beiden Methoden die vorbereiteten Proben auf eine Halterung gespannt, welche auf einem Kreuztisch montiert ist, dessen kleinster ablesbarer Vorschub $10 \mu\text{m}$ beträgt. Aus der Potentialdifferenz zwischen den beiden Meßsonden, welche mittels einer Kompensationsschaltung bestimmt wird, dem eingestellten Riegelstrom, dem Probenquerschnitt und dem Sondenabstand errechnet sich in bekannter Weise der spezifische Widerstand des betrachteten Streifens. Die Messung erfolgt alle $10 \mu\text{m}$ und die erhaltenen Mittelwerte des Widerstandes über den Meßspaltenabstand werden jeweils der Position der einen Spalte zugeordnet. Da bei einem Meßvorschub von $10 \mu\text{m}$ hundert Messungen pro mm vorzunehmen sind, werden immer nur Teilstücke des 20 bis 30 mm langen Proberiegels ausgewertet.

Für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes in mikroskopisch kleinen Bereichen längs der Kristallziehhachse standen 15 Si-Einkristalle zur Verfügung, die mit Gallium, Antimon, Arsen, Phosphor und Bor dotiert und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert waren. Einige typische Widerstandskurven zeigt Abb. 3.

Die Extremwerte solcher Widerstandskurven werden mit ϱ_{\max} und ϱ_{\min} bezeichnet. Die in Tab. 1 angegebenen Werte von $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ sind aus Meßreihen

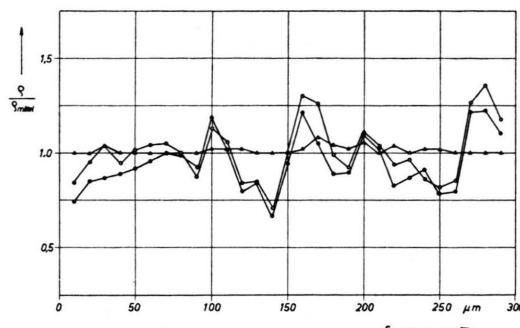


Abb. 3. Relativer spezifischer Widerstand des phosphordotierten Kristalls SiM 78 (○ und ●) und des bordotierten Kristalls SiM 83 (△).

entnommen, für die der Mittelwert des spezifischen Widerstandes konstant war. Die in Abb. 3 aufgezeichneten Kurven stellen Ausschnitte aus längeren Meßreihen dar, der Wert $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ das größte darin auftretende Widerstandsverhältnis. Aus demselben Bild entnimmt man, daß die ϱ -Schwankungen in Bereichen von 10 bis $50 \mu\text{m}$ auftreten. Die beiden Kurven der Probe SiM 78 in Abb. 3 sind das Ergebnis zweier Meßreihen am gleichen Meßobjekt. Diese und auch alle anderen Messungen waren bei einer maximalen Abweichung kleiner 20% gut reproduzierbar. Die beiden Meßmethoden ergaben ebenfalls innerhalb dieser Grenzen übereinstimmende Resultate.

Kristall-Nr.	Dotierstoff	Gleichgew.-Verteilungs-koeffizient ²⁵ k_0	Mittlerer spez. Widerstand der Probe ϱ_{mittel} $\Omega \text{ cm}$	Maximale Widerstandsänderung $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$
SiM 170	Ga	0,008	0,2	3 ... 10
SiM 171	Ga	0,008	0,08	3 ... 20
SiM 134	Sb	0,023	0,12	2,4
SiM 118	Sb	0,023	0,08	1,5
SiM 114	Sb	0,023	0,06	2,7
SiM 143	Sb	0,023	0,03	2,8
SiM 96	As	0,30	0,2	2,0
SiM 98	As	0,30	0,12	2,0
SiM 99	As	0,30	0,01	2,0
SiM 78	P	0,35	18	2,1
SiM 194	P	0,35	0,5	1,9
SiM 41	P	0,35	0,3	2,0
SiM 23	B	0,80	5	1,1
SiM 83	B	0,80	0,5	1,0
SiM 135	B	0,80	0,01	1,5 ... 2,0

Tab. 1. Kenndaten und Meßergebnisse der untersuchten Siliciumeinkristalle.

parameter die Krümmung der Streifen in der gewünschten Weise eingestellt werden kann.

²⁴ F. A. TRUMBORE, Bell Syst. Techn. J. 39, 205 [1960].

²⁵ Die Streifen geben ziemlich genau die Form der Erstarrungsfront wieder. Diese kann über die Kristallziehgeschwindigkeit und den Kristalldurchmesser beeinflußt werden, so daß durch Änderungen der erwähnten Zieh-

Als Ergebnis der Messungen erhält man bei allen untersuchten Kristallproben eine mehr oder weniger starke Schwankung des spezifischen Widerstandes mit einer Periodizität von etwa 5 bis 70 μm . Die maximalen Widerstandsabweichungen $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ ändern sich bei gleichen Kristallziehbedingungen (Ziehgeschwindigkeit 2,3 mm/min; Keimdrehzahl 9 U/min; Tiegedrehzahl 5,6 U/min, Drehrichtung entgegen der Keimdrehrichtung) mit der Störstellenart und sind unabhängig vom Mittelwert des spezifischen Widerstandes der Probe. Mit abnehmendem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten des Dotierstoffes nimmt der Wert von $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ zu, siehe Abb. 4.

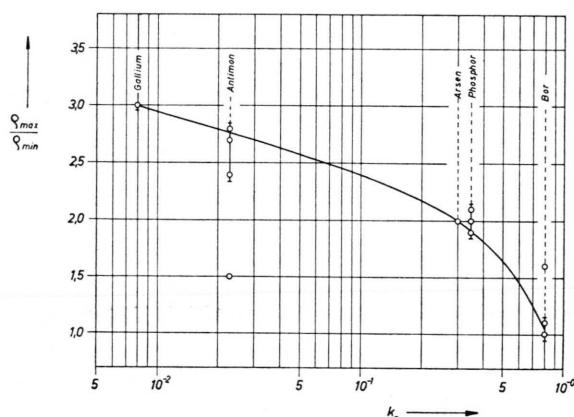


Abb. 4. Abhängigkeit der Widerstandsschwankungen $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ vom Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 des Dotierstoffes.

Diskussion

Die beobachteten Konzentrationsschwankungen längs der nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren aus der Schmelze gezogenen Si-Kristalle können auf Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit zurückgeführt werden, die ihrerseits wiederum eine Änderung der effektiven Segregationskonstanten bewirken. In der Literatur werden hierfür verschiedene Ursachen ge-

nannt^{1, 3–5, 9, 10, 12–14}. Für die hier mitgeteilten Widerstandsänderungen sind sehr wahrscheinlich quasiperiodische Schwankungen der Schmelzentemperatur verantwortlich, die durch Konvektionsströmungen in der Schmelze infolge temperaturbedingter Dichteschwankungen verursacht werden. So berichtet die Aerospace Corp., USA, über Temperaturschwankungen des Tiegelinhaltes von $\pm 8^\circ\text{C}$ um einen Mittelwert von 1420°C beim CZOCHRALSKI-Verfahren²⁶. Mit der eingespeisten Energie nehmen auch die Amplituden der Temperaturfluktuationen zu²⁶. Beim Zonenschmelzen und einseitigem Erstarren von InSb sind ähnliche Verhältnisse beobachtet worden¹³. Eigene Versuche zeigen, daß beim Tiegelziehen von Si sehr deutlich ausgeprägte Konvektionsströmungen in der Schmelze auftreten können und daß deren Turbulenz durch die Stellung des Heizers relativ zum Tiegel und den Füllgrad desselben stark beeinflußbar ist.

Die Abhängigkeit der maximalen Widerstandsschwankungen $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ vom Dotierstoff kann mittels der Theorie von BURTON et al. erklärt werden²⁷. Für die vorliegenden Ergebnisse läßt sich eine befriedigende Übereinstimmung von Rechnung und Messung erreichen, wenn eine periodische Änderung der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls von $\pm 93\%$ angenommen wird²⁷. Die Temperaturschwankungen der Schmelze, die zu solchen Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit führen, liegen innerhalb des erwähnten Temperaturbereiches. Da die beiden Größen $1/\varrho_{\max}$ und $1/\varrho_{\min}$ eine lineare Funktion der für die mittlere Leitfähigkeit des Kristalls verantwortlichen Störstellenkonzentration der Schmelze sind, ist in dem Quotienten $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ die Störstellenkonzentration nicht mehr enthalten. Eine Abhängigkeit des Wertes $\varrho_{\max}/\varrho_{\min}$ vom mittleren spezifischen Widerstand der Probe war deshalb auch nicht zu erwarten.

Herrn Dr. HENKER haben wir für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen zu danken.

²⁶ L. WALLER, Electronic News, Sec. 1, Febr. 1 [1965].

²⁷ A. MÜHLBAUER, Solid-State Electron. 8, 543 [1965].