3.4.4 Analyse von Versetzungsringen mit Stapelfehler

Falls der Stapelfehler nicht an der Oberfläche endet, wird dieselbe Methode angewandt wie bei Versetzungsringen mit vollständigem Burgersvektor. Da bei einem Stapelfehler die Ebenen immer vom Typ {111} sind, und der Burgersvektor senkrecht auf der Ebenensteht, ist die Analyse besonders einfach.

Falls der Stapelfehler an der Probenoberfläche endet, kann der Typ aus einer einzigen Dunkelfeldaufnahme bestimmt werden. Nach Gevers, Art und Amelinckx (1963) gilt folgende Regel: Der in der Mitte des Stapelfehlers befestigt gedachte Beugungsvektor zeigt immer zum hellen Streifen, falls der Stapelfehler vom Zwischengitteratomtyp ist, und zum dunklen Streifen im umgekehrten Falle. Bild 3.6 zeigt ein Beispiel (der Ring oben links; abgebildet mit dynamischen Zweistrahlbedingungen im Dunkelfeld), der Stapelfehler ist vom Zwischengitteratomtyp. Diese, von der inside – outside Kontrastanalyse vollständig unabhängige Typbestimmung bestätigt das bisherige Ergebnis.

4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE AUS DEN SWIRL UNTERSUCHUNGEN

4.1 Folgerungen aus der Natur der Swirl-Ringe

Alle analysierten kinge waren vom Zwischengitteratomtyp; d.h. der Ring besteht aus einer eingeschobenen Netzebene von Zwischengitteratomen. Außer Siliziumatomen (d.h. Eigen-Zwischengitteratomen) können dies im Prinzip auch Verunreinigungsatome (z.B. C,O,P,...) sein – man spräche in diesem Fall also besser von einer Ausscheidung. Solche Ausscheidungen würden einen Kontrast liefern, der sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: 1. dem Kontrast der "Versetzung" durch die die Ausscheidung begrenzt wird,und 2. einem Flächenkontrast aufgrund der bei einer Ausscheidung zu erwartenden Verzerrungen des Gitters senkrecht zur Ringebene. Der erste Beitrag wird sich nur wenig vom Kontrast einer echten Versetzung unterscheiden, während der zweite Beitrag einen Kontrast ähnlich einem Stapelfehler liefern würde

32

(dieser Term kann in guter Näherung mit mit den Formeln für den Stapelfehlerkontrast berechnet werden, wenn man den entsprechenden Verschiebungsvektor einsetzt). Überschlägige Berechnungen zeigen, daß Änderungen der Gitterkonstante um weniger als 5% - wie sie in jedem Fall zu erwarten sind - noch einen erkennbaren Hintergrundkontrast liefern würden. Ein solcher Hintergrundkontrast wurde in keinem Fall beobachtet, die eingeschobene Netzebene besteht also mit größter Wahrscheinlichkeit aus Siliziumatomen.

Versetzungsringe vom Zwischengitteratomtyp können auf mehrere Arten entstehen. Schließt man theoretisch denkbare, thermodynamisch jedoch unsinnige Modelle aus (z.B. das Wachsen eines kleinen Versetzungsringes vom Zwischengitteratomtyp durchEmission von Leerstellen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Leerstellenübersättigung, Matthews und van Vechten 1976), so bleibt:

- Entstehung eines Versetzungsringes durch Agglomeration der bei hohen Temperaturen im thermischen Gleichgewicht vorhandenen Zwischengitteratome
- 2. Entstehung eines Versetzungsringes an einer Ausscheidung um die elastischen Verspannungen des Gitters abzubauen

("prismatic punching", siehe z.B. Miltat und Bowen 1970). Die zweite Möglichkeit wird von Petroff und de Kock (1975) und Nes (1976) diskutiert. In der vorliegenden Arbeit kann diese Möglichkeit aufgrund der hohen Reinheit der Proben mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Ausscheidungen können sich erst gar nicht bilden, oder aber sind so klein, daß sie nicht für die beobachteten großen Versetzungsringe verantwortlich sein können. Es bleibt also die erste Möglichkeit. Im folgenden wird deshalb davon ausgegangen, daß Zwischengitteratome in Silizium bei hohen Temperaturen in nennenswerter Anzahl vorhanden sind. Dieses Ergebnis läßt sich aus der Theorie der Selbstdiffusion in Silizium von Seeger und Mitarbeitern ableiten (Seeger und Swanson 1968, Seeger und Chik 1968, Seeger 1971, Chik 1970).

Aufgrund einer detaillierten Analyse von Selbst - und Fremdstoffdiffusionsdaten in Silizium und Germanium folgerten diese Autoren, daß die Selbstdiffusion in Silizium nicht über den ganzen Temperaturbereich durch den in Metallen gut belegten

33

Leerstellenmechanismus erklärt werden kann, sondern daß bei Temperaturen >850°C sogenannte "verschmierte"¹⁾ Eigenzwischengitteratome, unterhalb dieser Temperatur jedoch Leerstellen für die Selbstdiffusion bestimmend sind. Im Gegensatz dazu kann die Selbstdiffusion in Germanium über den ganzen Temperaturbereich durch einenLeerstellenmechanismus erklärt werden.

Der Selbstdiffusionskoeffizient D^{SD} setzt sich demnach aus den Selbstdiffusionskoeffizienten des Zwischengitteratoms (D_Z^{SD}) und der Leerstelle (D_L^{SD}) folgendermaßen zusammen

$$D^{SD} = D_Z^{SD} + D_L^{SD}$$
.

Nach Seeger (1971) gilt

 $D_Z^{SD} = 10^5 \cdot \exp(5, 4eV/kT) \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$ $D_T^{SD} = 3,2 \exp(4, 4eV/kT) \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

Der im Vergleich zu Metallen außerordentlich hohe präexponentielle Faktor von 10^5 bei D_Z^{SD} führte zum einen zum Modell der verschmierten Zwischengitteratome bei hohen Temperaturen, zum anderen bewirkt er das Überwiegen dieses Termes bei hohen Temperaturen trotz der im Vergleich zu den Leerstellen höheren Aktivierungsenergie. Über die Konzentration der Zwischengitteratome bzw. Leerstellen sagt das Modell zunächst nichtsaus, dadie Aktivierungsenergie der Selbatdiffusion, H^{SD}, sich additiv aus der für die Konzentration bestimmenden Bildungsenthalpie H^B und der Wanderungsenthalpie H^W der betreffenden Fehlstelle zusammensetzt. Für die Konzentration einer Fehlstelle bei der Temperatur T gilt

 $c = expS^B \cdot exp - (H^B/kT);$ $S^B = Bildungsentropie.$

¹⁾"verschmiert" bedeutet, daß das Zwischengitteratom nicht eindeutig geometrisch fixiert ist, sondern daß in einem Volumen, das z.B. normalerweise 15 Atome enthält nun 16 Atome eingebaut sind. Das Verhältnis der Konzentrationen von Zwischengitteratomen zu Leerstellen ergibt sich zu

$$c_Z/c_L = exp((S_Z^B - S_L^B)/k - (H_Z^B - H_L^B)/kT),$$

 c_{Z} ist also größer als c_{L} , solange $(S_{Z}^{B} - S_{L}^{B})/k > (H_{Z}^{B} - H_{L}^{B})/kT$.

Wanderungs und Bildungsenthalpien von atomaren Fehlstellen in Silizium sind nur lückenhaft bekannt. Einen Überblick über die bekannten Daten geben Frank (1974a) und Watkins (1974). Legt man diejenigen Daten zugrunde, die zusammen mit dem Wert der Selbstdiffusionsenthalpien $H_{Z,L}^{SD}$ ein selbstkonsistentes Bild ergeben, so ergibt sich $H_Z^B \approx 2 - 3$ eV, $H_Z^W \approx 2 - 3$ eV und $H_L^W \approx 0,33$ eV bzw. 0,18 eV für die neutrale bzw. doppelt negativ geladene Leerstelle. Die Zwischengitteratomwerte entstammen Hochtemperaturexperimenten, während die Leerstellendaten aus Tieftemperaturversuchen gewonnen sind. Da auch die Leerstellen bei höheren Temperaturen "verschmiert" sein können kann sich H_L^W bei hohen Temperaturen gemäß der thermodynamischen Beziehung

 $\partial H^{B}/\partial T = T\partial S^{B}/\partial T$

noch etwas erhöhen. Über die Bildungsenthalpien von Leerstellen sind keine Werte bekannt, sie können nur aus der Beziehung

$$H_{L}^{B} = H_{L}^{SD} - H_{L}^{W}$$

abgeschätzt werden und ergeben sich zu $H_L^B \approx 4$ eV. Aus diesem zwar lückenhaften und teilweise unsicherem Datensatz ergibt sich bei Abwägung aller Möglichkeiten immer, daß $c_Z \gg c_L$, zumindest bei hohen Temperaturen; jedoch ist auch in dem Temperaturbereich, in dem die Selbstdiffusion durch Leerstellen getragen wird, noch ein Überwiegen der Zwischengitteratome zu erwarten. Die Konzentration der Zwischengitteratome am Schmelzpunkt berechnet sich mit den angegebenen Daten zu $c_Z \approx 5 \cdot 10^6 \cong 2, 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} 1$).

¹⁾Konzentrationen werden im folgenden entweder als Zahl der Atome/cm³ angegeben (entsprechend der Gepflogenheit in der Literatur über Halbleiter) oder im relativen Maß.

4.2 Bildungsenthalpie und Wanderungsenthalpie von Zwischengitteratomen aus der Sicht der Swirl-Experimente

Eine untere Grenze der Zahl N_Z der am Schmelzpunkt vorhandenen Zwischengitteratome gibt die Gleichung

mit \bar{N}_{AS} = mittlere Anzahl von Zwischengitteratomen in einem A-Swirl und c_{AS} = mittlere Dichte von A-Swirls. Mit $\bar{N}_{AS} \approx 10^6 - 10^7$ und $c_{AS} \approx 10^6 - 10^7$ cm⁻³ folgt

$$N_Z^{\min} = 2 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$$

(Grienauer et al. 1974, Petroff und de Kock 1975). Die Dichte der A-Swirls wurde dabei über den ganzen Kristall gemittelt. Eine realistischere Abschätzung erhält man, wenn man die Dichte der A-Swirls in den Swirl-Bändern zugrundelegt, da das Fehlen der Swirls zwischen den Bändern nicht auf das Fehlen von Zwischengitteratomen, sondern eher auf erschwerte Keimbildung zurückzuführen ist. Mit c_{AS}^{\prime} = Dichte von A-Swirls in den Bändern = 10⁹ cm⁻³ folgt

$$N_Z^{\min} \approx 10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Eine obere Grenze erhält man, wenn man statt c_{AS} die Dichte von B-Swirls in den Swirl-Bändern, c_{BS} , einsetzt. Dies ist sinnvoll, da B-Swirls, wie in Kap.4.3 gezeigt wird, aller Wahrscheinlichkeit nach Vorläufer der A-Swirls sind. Jcder B-Swirl hat demnach die potentielle Möglichkeit zu einem A-Swirl heranzuwachsen, in seinem "Einzugsgebiet" müssen also entsprechend viele Zwischengitteratome vorhanden sein. Mit $c_{BS} \approx 2,5 \cdot 10^{11}$ ergibt sich

$$N_Z^{\rm max} \approx 1,3 \cdot 10^{18} {\rm cm}^{-3}.$$

Die aus Abschreckexperimenten von Elstner und Kamprath (1967) gewonnenen Daten sind $S_Z^B \approx 4$ k und $H_Z^B \approx 2,5$ eV. N_Z berechnet sich damit zu

 $N_{\rm Z} = 10^{17} {\rm cm}^{-3}$.

Dieser Wert liegt zwischen dem mit c_{AS} und dem mit c_{BS} erhaltenen Wert. Dies ist sehr befriedigend, der erstere Wert muß nämlich zu klein sein, da sicher nicht alle Zwischengitteratome an einem der A-Swirls gebunden sind. Der zweite Wert sollte zu hoch ausfallen, da das "Einzugsgebiet eines frischgebildeten A-Swirls größer sein kann, als es dem mittleren Abstand der B-Swirls entspricht. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Dichte und Größe der Swirls in gutem Einklang mit den aus anderen Experimenten gewonnene Werten der Dichte von Zwischengitteratomen am Schmelzpunkt stehen.

Die Wanderungsenergie der Zwischengitteratome kann aus der Breite Δ der swirlfreien Zone in der Nähe von Senken grob abgeschätzt werden. Eine swirlfreie Zone ist sowohl am Rande des Kristalls als auch in der Nähe von Versetzungen vorhanden. Δ ist größenordnungsmäßig ≈ 1 mm Eine swirlfreie Zone in der Nähe von Versetzungen beobachteten Iizuka und Kikuchi (1966). Setzt man Δ = mittlerer Diffusionsweg eines Zwischengitteratoms während der Abkühlphase des Kristalls, so gilt

$$\Delta = g \cdot a_0 \cdot P^2$$

mit g = geometrischer Faktor, a_0 = Gitterkonstante und P = Zahl der Sprünge während der Abkühlphase. Für P gilt

$$P = \int 1/ga_0^2 \cdot D(t)dt$$

mit

$$D(t) = D_{o} \cdot \exp(H_{Z}^{W}/kT(t))$$
$$T(t) = T_{m} \cdot \exp(-ft).$$

Dabei ist f die Abkühlrate, die mit der Abkühlgeschwindigkeitküber die Beziehung $f \approx k/T_m$ verknüpft ist. T_m ist die Schmelztemperatur.

Die Auswertung des Integrals ergibt

$$P = D_0/ga_0^2 f \cdot E_1(H_Z^W/kT)$$

mit E_1 = Exponentialintegral, siehe Abramowitz und Stegun (1965). Setzt man Δ = 1 mm ein, erhält man

$$H_Z^W = 1,7 - 2,2 \text{ eV}$$
 für $S_Z^W = 7 - 3 \text{ k}$.

Diese Werte können nur die Größenordnung richtig beschreiben. Insbesondere wurden bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt:

- 1.Keimbildung und Wachstum der Swirls finden in einem relativ engen Temperaturintervall bei hohen Temperaturen statt (deKock et al. 1974a) Zu berücksichtigen wäre also nur die Zahl der Sprünge in diesem Temperaturintervall. Da diese kleiner ist als die der Abschätzung zugrundegelegte Anzahl der Sprünge, ergibt sich eine etwas kleinere Wanderungsenthalpie.
- 2.Ebenfalls verkleinernd auf H^W_Z wirkt sich aus, daß in den Zonen nahe von Senken die Konzentration der Fehlstellen nicht so rasch abgebaut wird wie in der Abschätzung angenommen, da aus dem Kristallinneren laufend Fehlstellen nachgeliefert werden.
- 3.Bei Δ = 1 mm ist der Abstand Senke A-Swirl zugrundegelegt. Nimmt man Δ' = Abstand Senke - B-Swirl als Maß des mittleren Diffusionsweges, so ergibt sich für H_Z^W ein wesentlich größerer Wert. Ein Beispiel: Für Δ' = 0,2 mm ergibt sich H_Z^W = 2,1 - 2,6 eV für S_Z^W = 7 - 3 k.

Schätzt man die Beiträge der drei Korrekturterme ab, so erscheint als realistischer Wert $H_Z^W = 1,8 - 2,5$ eV. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus anderen Messungen erhaltenen Wert von $H_Z^W = 1,5 - 3$ eV (Seeger und Frank 1972, Frank 1974a, 1974b).

4.3 Natur der B-Swirls

Weder in dieser Arbeit noch in anderen Arbeiten über Swirls wurde bisher ein direkter experimenteller Hinweis auf die Natur der B-Swirls gefunden. Zwar fanden Petroff und de Kock (1975) kleine kohärente oder semikohärente Ausscheidungen, die sie als B-Swirls identifizierten. Wie jedoch diese Autoren selbst feststellten, handelte es sich um dekorierte B-Swirls, also nicht um B-Swirls im Urzustand.

Im folgenden wird davon ausgegangen, daß B-Swirls kleine dreidimensionale Agglomerate von Zwischengitteratomen und Verunreinigungsatomen sind. Diese Annahme läßt sich wie folgt begründen:

Die Unsichtbarkeit von B-Swirls im Elektronenmikroskop kann zwei Gründe haben: Entweder es sind Versetzungsringe mit Durchmessern, die unterhalb der Nachweisgrenze (nicht identisch mit der Auflösungsgrenze!) liegen, oder es sind dreidimensionale Agglomerate von Zwischengitteratomen, die so schwache Gitterverzerrungen verursachen, daß kein merklicher Kontrast entsteht. Im ersten Fall heißt "zu klein", daß die Versetzungsringe Durchmesser ≤ 200 Å haben. Diese Nachweisgrenze liegt eine Größenordnung höher als die Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskopes. In ihr ist berücksichtigt, daß die geringe Dichte der B-Swirls das Auffinden der Defekte sehr erschwert (Agglomerate < 200 Å sind auf dem Leuchtschirm kaum mehr sichtbar und daher nur nachweisbar, wenn ihre Dichte so hoch ist, daß auch auf "blind" belichteten Aufnahmen immer einige zu finden sind). Falls B-Swirls kleine Versetzungsringe wären, unterschieden sie sich qualitativ nicht von den A-Swirls. Andererseits existieren die folgenden charakteristischen Unterschiede zwischen A- und B-Swirls:

- B-Swirls entstehen früher als A-Swirls und sind sehr wahrscheinlich deren Keime, bzw. Vorläufer (de Kock et al. 1974a).
- B-Swirls werden nur von Kupfer, A-Swirls jedoch von Kupfer und Lithium dekoriert (de Kock 1973).
- Obwohl B-Swirls im allgemeinen eine den A-Swirls entsprechende räumliche Verteilung haben, weicht diese im Detail von der der A-Swirls ab.
- Der Einfluß der Ziehgeschwindigkeit auf Dichte und räumliche Verteilung von A- und B-Swirls ist verschieden.

B-Swirls sind also mit größter Wahrscheinlichkeit keine kleinen Versetzungsringe, sondern dreidimensionale Agglomerate von Zwischengitteratomen. In Silizium sind dreidimensionale Agglomerate nicht unbekannt; ein Beispiel sind die amorphen Zonen, die gelegentlich nach Ionenbestrahlung entstehen (siehe z.B. Nelson 1972, Hill 1971). Amorphe Zonen haben jedoch zumindest bei Raumtemperatur Leerstellencharakter, (verglichen mit einem gleichgroßen Volumen kristallinen Siliziums), da die Dichte von amorphem Silizium kleiner ist als die des Kristalls. Am ehesten scheint als Modell eines dreidimensionalen Agglomerates vom Zwischengitteratomtyp ein "Flüssigkeitströpfchen" dienen zu können, da die Dichte von geschmolzenem Silizium etwa 10% höher ist als die des Kristalls. Evidenzen für Agglomerate ähnlicher Art wurden auch in Metallen gefunden (Diepers 1967, Rojo und Bru 1972).

4.4 Modell zur Swirl-Entstehung

4:4:1 Kurzer Abriß des Modells

Die Entstehung der Swirl-Defekte läßt sich in den folgenden Stufen beschreiben:

- Entstehung von B-Swirls durch Agglomeration von Zwischengitteratomen zu dreidimensionalen Gebilden ähnlich einem Flüssigkeitströpfchen. Die Keimbildung ist heterogen.
- Umordnen einiger E-Swirls zu kleinen Vorsetzungsringen mit Stapelfehlern (<u>b</u> = a/3(111)). Diese Versetzungsringe sind wachstumsfähig und werden durch Anlagerung weiterer Zwischengitteratome schnell an Größe gewinnen.
- 3. Nach Erreichen einer kritischen Größe wird der Stapelfehler durch einen Scherprozeß beseitigt. Die kritische Größe hängt ab von der Konzentration an Verunreinigungsatomen, die im Stapelfehler eingebaut sind; je höher diese Konzentration, desto größer der kritische Radius. Der Burgersvektor des Versetzungsringes ist jetzt b = a/2(110).
- 4. Die vor dem Scherprozeß im Stapelfehler gebundenen Verunreinigungsatome sind jetzt freigesetzt und umgeben als Wolke den Versetzungsring. Dadurch wird neue Keimbildung in der unmittelbaren Umgebung außerordentlich

begünstigt; bei der in diesem Stadium bereits relativ tiefen Temperatur bilden sich direkt kleine Versetzungsringe.

- 5. Die neugebildeten Versetzungsringe wachsen, beseitigen ihren Stapelfehler durch einen Scherprozeß, die freigesetzten Verunreinigungen bilden wiederum Keime für Versetzungsringe. Die schon vorhandenen Ringe können miteinander reagieren, ihre Form durch Kletter- und Gleitprozesse ändern und unter Umständen sogar als Versetzungsquellen wirken. Insgesamt entsteht ein mehr oder weniger kompliziertes Gebilde aus mehreren Versetzungsringen.
- 6. Nachdem der Prozeß der eigentlichen Swirl-Entstehung allmählich durch die zunehmende Unbeweglichkeit der Zwischengitteratome sowie durch ihre inzwischen reduzierte Konzentration zum Erliegen kommt, können noch die bei relativ tiefen Temperaturen leicht beweglichen Verunreinigungsatome wie z.B Cu, Li und Au sich an den Swirls ausscheiden.

4.4.2 Zur Entstehung von B-Swirls

Evidenzen für die heterogene Keimbildung der B-Swirls sind:

- Die Dichte von Swirls nimmt mit wachsendem Verunreinigungsgebalt zu. Kristall VZ 1, der einen Verunreinigungsgehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff etwa eine Größenordnung kleiner als z.B. Kristall AZ 1 hatte, zeigte auch eine etwa zehnmal kleinere Swirldichte.
- 2. Die räumliche Verteilung von Swirls entspricht genau den Maxima der Verunreinigungskonzentration. Verunreinigungsatome wie z:B. Kohlenstoff und Phosphor werden durch die Art der Kristallzucht nicht homogen, sondern in einer charakteristischen Verteilung, den sogenannten "striations" eingebaut (siehe z.B. de Kock, Roksnoer und Boonen 1974b).

Als Keime kommen insbesondere Sauerstoff und Kohlenstoff in Frage, da sie die mit Abstand häufigsten Verunreinigungen in Silizium sind und außerdem mit Zwischengitteratomen leicht Komplexe bilden (Brelot und Charlemagne 1971, Brelot 1972). Als wahrscheinlichster Keim kann Kohlenstoff angenommen werden, da er immer in "striations" vorliegt, während dies von Sauerstoff nicht eindeutig bekannt ist. Nach Vieweg -Gutberlet (1974) soll Sauerstoff sogar homogen verteilt sein.

B-Swirls entstehen unmittelbar nach dem Kristallisationsprozeß (de Kock et al. 1974a). Da sie alle im Atzbild etwa dieselbe Größe haben, entstehen sie offenbar nur in einem engen Temperaturbereich und wachsen dann bis zu ihrer endgültigen Größe. Diese Endgröße ist aus denselben Gründen, die ihre Beobachtung im Elektronenmikroskop verhindert, nämlich dem schwachen Verzerrungsfeld des Agglomerates, verhältnismäßig klein. Das Verschwinden der B-Swirls ab Ziehgeschwindigkeiten ≥4,5 mm/min zeigt an, daß ab dieser Ziehgeschwindigkeit der enge Temperatur bereich, in dem B-Swirl-Bildung möglich ist, zu schnell durchfahren wird.

4.4.3 Zur Entstehung der A-Swirls

Die Differenz ΔG der freien Enthalpien eines dreidimensionalen Agglomerates (G_A) und eines kleinen Versetzungsringes (G_R), der gleich viel Fehlstellen enthält, ist

 $\Delta G = G_A - G_B = H_A - H_B - T(S_A - S_B)$

wobei H_A , H_R die Bildungsenthalpien des dreidimensionalen Agglomerates bzw. des Versetzungsringes sind und SA, SR die entsprechenden Bildungsentropien. Versetzungsringe sind die stabilsten Agglomerate von atomaren Fehlstellen in Kristallen, es kann daher angenommen werden, daß $H_A > H_R$. Andererseits hat ein dreidimensionales Agglomerat mit flüssigkeitsähnlicher Struktur eine wesentlich höhere Bildungsentropie als ein Versetzungsring, d.h. $S_A \gg S_R$. Bei niederen Temperaturen wird deshalb △G > 0 sein, der Versetzungsring ist die energetisch günstigere Konfiguration. Bei höheren Temperaturen wird ∆G kleiner, kann unter Umständen sogar negativ werden; d.h. das dreidimensionale Agglomerat wird energetisch begünstigt. Der Übergang dreidimensionales Agglomerat - Versetzungsring erfolgt weiterhin über eine Energiebarriere. Beim Abkühlen des Kristalls wird sich unter Zugrundelegung dieser Annahme folgendes

ereignen: Bei hohen Temperaturen liegen ausschließlich B-Swirls vor. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht B-Swirls - Versetzungsringe immer mehr zugunsten der Versetzungsringe. Ob dieses Gleichgewicht jedoch erreicht wird, hängt von der Höhe der Energiebarriere ab. Eine totale Umordnung aller B-Swirls kann nicht erwartet werden, da dies nur in einem begrenzten Temperaturintervall möglich ist. Die Grenzen dieses Intervalls sind nach oben durch diejenige Temperatur gegeben, bei der G = O ist, nach unten durch die Temperatur, bei der thermisch aktiviertes Überwinden der Potentialschwelle praktisch nicht mehr möglich ist. Wird dieses Intervall zu schnell durchfahren, findet unter Umständen überhaupt keine Umwandlung mehr statt, es werden keine A-Swirls mehr gebildet, während B-Swirls noch vorhanden sind.

4.4.4 Zur kritischen Größe für den Abscherprozeß

Für jeden Versetzungsring mit Stapelfehler gibt es einen kritischen Durchmesser d_k, oberhalb dessen ein Versetzungsring ohne Stapelfehler energetisch günstiger wird. Der Stapelfehler wird dann durch einen Scherprozeß der Art

> $\underline{b}_{St} + \underline{b}_{Sh} = \underline{b}_{V}$ a/3 [111] + a/6 [112] = a/2 [110]

beseitigt.

Dabei sind \underline{b}_{St} und \underline{b}_{V} die Burgersvektoren des Stappelfehlerringes bzw. des Ringes mit vollständigem Burgersvektor und \underline{b}_{Sh} der Burgersvektor der Shockley-Teilversetzung. Der Grund für diesen Scherprozeß ist, daß die Energie eines Ringes mit Stapelfehler mit wachsendem Durchmesser ungefähr quadratisch zunimmt, diejenige eines Versetzungsringes mit vollständigem Burgersvektor jedoch näherungsweise nur linear. Der kritische Durchmesser d_k, bei dem der Scherprozeß beginnt hängt hauptsächlich vom Schermodul G und der Stapelfehlerenergie ab. Von Metallen mit vergleichbaren G- und φ -Werten (z.B. Cu: G = $4,64\cdot10^{11}$ dyn/cm², φ = 85 erg/cm² (Sigler und Kuhlmann-Wilsdorf 1967); Si: G = 7,§·10¹¹ dyn/cm², γ = 50 erg/cm² (Ray und Cockayne 1971)) ist bekannt, daß d_k in der Größenordnung einiger 100 Å liegt (Sigler und Kuhlmann - Wilsdorf 1967). Die gefundenen Stapelfehlerringe mit Durchmessern von etwa

1 µm können also nur dadurch entstanden sein, daß entweder der Scherprozeß unterdrückt wurde oder durch Einbau von Verunreinigungsatomen in den Stapelfehler die Stapelfehlerenergie soweit erniedrigt wurde, daß der Ring auch mit diesem großen Durchmesser noch stabil ist. Da Versetzungsringe mit vollständigem Burgersvektor viel häufiger auftreten als Versetzungsringe mit Stapelfehlern, kann daraus geschlossen werden, daß der Scherprozeß nicht behindert wird, also der zweite Grund für das Auftreten der Stapelfehlerringe verantwortlich ist. Es ist bekannt, daß der Einbau von Verunreinigungen in den Stapelfehler dessen Energie erniedrigen kann ("Suzuki Segregation", Suzuki 1957, 1962). In Silizium werden außerordentlich große Stapelfehler durch Oxydationsprozesse (Ravi und Varker 1974, Hu 1974) oder durch Anwesenheit von Kohlenstoff erzeugt (Ogden, Bradley und Watts 1974). Aus prozeßinduzierten Stapelfehlern in integrierten Schaltkreisen ist bekannt, daß alle Übergangsformen von Stapelfehlern zu Ausscheidungen vorkommen (Föll und Kolbesen, wird veröffentlicht).

Diese Überlegungen berechtigen zu dem Schluß, daß während des Wachstums des Stapelfehlerringes ein beträchtlicher Betrag an Verunreinigungsatomen - vorzugsweise Sauerstoff, da dieser leichter beweglich ist als Kohlenstoff - in den Ring eingebaut wird und den Stapelfehler stabilisiert. In Kristallen mit einer hohen Konzentration an Verunreinigungen findet der Scherprozeß also erst in einem späten Stadium statt. Unter Umständen unterbleibt er ganz.

4.4.5 Zum Multiplikationsprozeß der Versetzungsringe

Die nach dem Scherprozeß wieder freigesetzten Verunreinigungsatome umgeben als "Wolke" den Versetzungsring. Sie bilden Keime für neue Versetzungsringe, die sehr rasch wachsen, da in diesem Stadium das bereits vorhandene weitreichende Verzerrungsfeld des primären Versetzungsringes eine Drift der Zwischengitteratome auf den Ring zu hervorruft. Der primäre Ring wächst nur langsam weiter, da der größte Teil der ankommenden Zwischengitteratome in den neugebildeten Ringen agglomeriert. Nachdem die neugebildeten Ringe ihre kritische Größe erreicht haben, läuft der Prozeß erneut ab, man hat einen Multiplikationsprozeß der Versetzungsringe. Dieser Multiplikationsprozeß endet aus zwei Gründen: Zum einen verarmt das ganze Gebiet allmählich an Zwischengitteratomen und zum anderen werden die noch vorhandenen Zwischengitteratome immer unbeweglicher infolge der sinkenden Temperatur. Man kann nun zwei Grenzfälle unterscheiden:

- Der Kristall hat einen kleinen Verunreinigungsgehalt. Der kritische Durchmesser d_k ist dann ebenfalls klein, da nur wenig Verunreinigungsatome in den Stapelfehler eingebaut werden können. Der Scherprozeß erfolgt früh und kann entsprechend häufig stattfinden. Zwar werden pro Scherprozeß nur wenige Verunreinigungsatome frei, insgesamt jedoch kann man erwarten, daß die Zahl der gebildeten Versetzungsringe groß ist.
- 2. Der Kristall hat einen hohen Verunreinigungsgehalt. Der Scherprozeß erfolgt entsprechend spät und nur wenige Male; unter Umständen unterbleibt er ganz. Man findet hauptsächlich einzelne Ringe und Mehrfach-Versetzungsringe, gelegentlich Ringe mit Stapelfehlern.

Im letzten Stadium der A-Swirl Bildung können sich die kleinen Versetzungsringe der "Dekoration" bilden. In diesem Stadium steht eine sehr hohe Konzentration an Verunreinigungsatomen zur Keimbildung zur Verfügung, da sich während des Wachstums des A-Swirls sehr viele Verunreinigungen ansammeln konnten. Entsprechend bilden sich sehr viele kleine Ringe, die aus den weiter oben gegebenen Gründen nicht sehr groß werden. Die kleinen Ringe treten ausschließlich an der Außenseite der großen Ringe auf, da dort das Dilatationszentrum der Versetzung liegt, das das Wachstum von Zwischengitteratomagglomeraten begünstigt. Versetzungsringe mit Stapelfehlern sollten demnach ihre Verunreinigungsatome noch im gebundenem Zustand enthalten und deshalb nur wenig dekoriert sein, eine mit dem Experiment im Einklang stehende Aussage.

4.4.6 Endstadium der Swirl-Bildung

Folgende Prozesse, die vom frühesten Stadium des Ringwachstums an stattfinden können, beeinflussen die endgültige Gestalt des A-Swirls:

- Reorientierung der Ringebene. Mit zunehmender Ringgröße wird es energetisch günstiger, den Winkel zwischen n und b zu verkleinern (direkt nach dem Scherprozeß hat er einen Wert von 35°). Dieser Prozeß kann nur an den Enden eines (langgezogenen) Ringes beginnen (Kelly und Blake 1973, Bacon und Crockner1965); die Enden der Versetzungsringe sind deshalb oft nahe einer reinen Stufenorientierung. Bei diesem Prozeß macht sich weiterhin der Einfluß der hohen Peierls-Spannung in Silizium bemerkbar, die Ringversetzung ordnet sich bevorzugt entlang (110) Gitterrichtungen an.
- 2. Die Versetzungsringe innerhalb eines A-Swirls reagieren miteinander. Dadurch werden komplizierte Strukturen gebildet, da einzelne Reaktionsprodukte gleitfähig sein können und unter dem Einfluß des immer vorhandenen Temperaturgradienten komplizierte Ausläufer bilden.
- 3. Unter bestimmten Umständen wirkt die gebildete komplizierte Struktur als Versetzungsquelle. Dabei scheint vor allem folgender Mechanismus aufzutreten: Zwei Ringe die dicht benachbart sind, reagieren miteinander, wobei die Distanz zwischen beiden Ringen dadurch überwunden wird, daß einer oder beide Ringe auf seiner Gleitebene (in diesem Fall ein Gleitzylinder) stückweise auf den anderen Ring zugleiten (siehe Fig. 4.1). Kleine Stücke der Ringversetzung haben anschließend reinen Schraubenversetzungscharakter. Diese Schraubenversetzungsstücke sind an ihren Endpunkten verankert, zum einen durch den gebildeten Versetzungsknoten, zum anderen durch den Wechsel ihres Charakters in eine (nicht gleitfähige) Stufenversetzung. Unter dem Einfluß der beim Abkühlen vorhandenen inneren Spannungen kann sich das Schraubenversetzungssegment ausbauchen und schließlich bewegen, wobei es einen langen, sehr engen Stufenversetzungsdipol auszieht. Die experimentellen Ergebnisse, die für



Fig. 4.1 Schematische Darstellung der Bildung von Stufenversetzungsdipolen

- a) Ausgangszustand
- b) Reaktion der Ringe
- c) Bildung eines Dipols

dieses Modell sprechen, sind die häufig gefundenen engen, zum Teil sehr langen Stufenversetzungsdipole, die meistens aus dem Schwerpunkt eines A-Swirls herauswachsen. Daß A-Swirls als Versetzungsquellen wirken können, wurde von de Kock, Roksnoer und Boonen (1975) gezeigt. Mit röntgentopographischen Methoden beobachtete er ebenfalls, daß sehr enge und sehr lange Dipole entstehen.

Die komplizierten Strukturen des Kristalls VZ 1 können aus dieser Sicht als die letzte Stufe vor der Erzeugung eines ausgedehnten Versetzungsnetzwerkes betrachtet werden.

Dieses letzte Stadium der eigentlichen Swirl-Bildung endet bei Temperaturen, bei denen Versetzungen unbeweglich werden, also bei etwa 700°C (Haasen und Seeger 1958). Als letztes Ereignis kann jetzt noch die Ausscheidung von bei dieser Temperatur noch diffusionsfähigen Verunreinigungen stattfinden; die Versetzungen werden dekoriert.

5 <u>EXPERIMENTELLE METHODEN UND ERGEBNISSE DER TIEFTEMPERATUR-</u> STRAHLENSCHÄDIGUNG

5.1 Einführung

Die maximale, von einem Elektron der Energie U auf ein Si-Atom übertragbare Energie U_m ist nach Leibfried (1965) für U = 650keV (maximale Beschleunigungsspannung des verwendeten HVEM)

 $U_{\rm m} = 2U (U + 2m_{\rm o}c^2)/Mc^2$ = 77eV,

wobei m_o = Ruhem_asse des Elektrons, M = Atomgewicht und c = Lichtgeschwindigkeit ist.

Es ist üblich, als Maß für die Dosis D die Zahl der während der Bestrahlung verlagerten Atome anzugeben (Maßeinheit "dpa" = "displacements per atom"). D berechnet sich zu