

# Diffusion von Gold in Germanium

Diplomarbeit  
von  
**Andreas Strohm**

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Frank  
Mitberichter: Prof. Dr. G. Wunner



Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
der Universität Stuttgart

Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart

März 1999

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>3</b>
<b>2 DIFFUSIONSTHEORIE</b> .....	<b>5</b>
2.1 PHÄNOMENOLOGISCHE BESCHREIBUNG DER DIFFUSION.....	5
2.2 ATOMISTISCHE BESCHREIBUNG DER DIFFUSION.....	6
2.3 DIFFUSIONSMECHANISMEN IN HALBLEITERN.....	7
2.3.1 Direkte Diffusionsmechanismen.....	7
2.3.2 Indirekte Diffusionsmechanismen.....	8
2.3.3 Interstitiell–substitutionelle Austauschmechanismen.....	9
2.4 THEORIE DES DISSOZIATIVEN MECHANISMUS.....	11
2.4.1 Versetzungsfreier Kristall.....	13
2.4.2 Versetzungsreicher Kristall.....	14
2.4.3 Vergleich zwischen versetzungsfreiem und versetzungsreichem Kristall.....	15
2.5 LÖSUNGEN DER DIFFUSIONSGLEICHUNG.....	16
2.5.1 Unerschöpfliche Fremdatomquelle.....	17
2.5.2 Dünnschichtlösung.....	18
<b>3 DIFFUSIONSUNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>19</b>
3.1 MESSUNG DES AUSBREITUNGSWIDERSTANDS.....	19
3.1.1 Eichung der Meßspitzen.....	20
3.1.2 Berechnung der Goldkonzentration in Germanium.....	21
3.1.3 Korrektur der gemessenen Widerstandsprofile.....	26
3.1.4 Theoretische Anpassung der Konzentrationsprofile.....	30
3.1.5 Simulation des dissoziativen Mechanismus.....	31
3.2 RADIOTRACER-VERFAHREN.....	33
3.2.1 Implantation von radioaktiven <sup>195</sup> Au-Isotopen.....	34
3.2.2 Schichtenteilung und Bestimmung der Radioaktivität.....	34
<b>4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>37</b>
4.1 AUSGANGSMATERIAL.....	37
4.2 UNTERSUCHUNG DES AUSGANGSMATERIALS.....	37
4.3 VORBEREITUNG DER DIFFUSIONSUNTERSUCHUNGEN.....	38
4.3.1 Erfordernisse des Ausbreitungswiderstands-Verfahrens.....	38
4.3.2 Erfordernisse des Radiotracer-Verfahrens.....	39
4.4 DIFFUSIONSTEMPERUNGEN.....	39
4.4.1 Temperungen im Rohofen.....	39

4.4.2 <i>Temperungen im Spiegelofen</i> .....	40
4.5 ANSCHLEIFEN DER PROBEN ZUR WIDERSTANDSMESSUNG.....	41
<b>5 ERGEBNISSE</b> .....	<b>43</b>
5.1 VERSETZUNGSDICHTEN .....	43
5.2 ERGEBNISSE DER LANGZEITTEMPERUNGEN .....	43
5.2.1 <i>Einseitig bedampfte Proben</i> .....	44
5.2.2 <i>Beidseitig bedampfte Proben</i> .....	45
5.2.3 <i>Mit <sup>195</sup>Au implantierte Proben</i> .....	46
5.2.4 <i>Mit <sup>195</sup>Au implantierte und zusätzlich mit Gold bedampfte Proben</i> .....	47
5.2.5 <i>Arrhenius-Beziehung und Zusammenfassung</i> .....	48
5.3 ZOMBIE-SIMULATIONEN .....	49
5.3.1 <i>Wahl der Simulationsparameter</i> .....	49
5.4 ERGEBNISSE DER KURZZEITTEMPERUNGEN .....	51
5.4.1 <i>Einseitig bedampfte Proben</i> .....	51
5.4.2 <i>Mit <sup>195</sup>Au implantierte Proben</i> .....	52
<b>6 DISKUSSION</b> .....	<b>53</b>
6.1 BISHERIGER FORSCHUNGSSTAND .....	53
6.2 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE DIESER ARBEIT .....	55
6.2.1 <i>Existenz einer interstitiellen Goldkomponente</i> .....	55
6.2.2 <i>Interpretation der Diffusionskoeffizienten</i> .....	57
6.2.3 <i>Entstehung U-förmiger Profile</i> .....	59
6.2.4 <i>Diskussion weiterer Radiotracer-Profile</i> .....	66
6.2.5 <i>Kurzzeitprofile</i> .....	67
<b>7 ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>69</b>
<b>ANHANG</b> .....	<b>71</b>
1. FEHLERBETRACHTUNGEN .....	71
2. GEBRAUCHSANLEITUNGEN .....	73
3. OBERFLÄCHENSTRUKTUREN.....	75
4. MESSUNG DES AUSBREITUNGSWIDERSTANDS .....	76
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>79</b>
<b>TABELLEN</b> .....	<b>83</b>
<b>ABBILDUNGEN</b> .....	<b>87</b>

# 1 Einleitung

Zu Beginn des Halbleiterzeitalters konzentrierte sich die Herstellung von Halbleiterbauelementen wie Dioden und Transistoren auf die Ausgangselemente Silizium und Germanium. Damit stieg auch das wissenschaftliche und technologische Interesse am Studium des Diffusionsverhaltens von Dotierelementen. Noch vor 25 Jahren bestand ein großer Teil handelsüblicher Transistoren aus dotiertem Germaniummaterial. Aufgrund des geringeren Bandabstandes von Germanium (0,67 eV) im Vergleich zu Silizium (1,12 eV) besitzen Germaniumtransistoren ein größeres Eigenrauschen als Siliziumtransistoren. Mit dem Siegeszug integrierter Schaltkreise auf der Basis von hochreinem und defektfreiem Silizium verlor Germanium zunächst fast vollständig seine Bedeutung in der Halbleitertechnologie. Heute findet Germanium hauptsächlich bei der Herstellung von Halbleiterdetektoren Anwendung (Infrarot-Detektor, lithium-gedrifteter Ge-Detektor, Reinst-Ge-Detektor).

In jüngster Zeit jedoch spielen in der Forschung Verbindungshalbleiter wie GaAs und Si-Ge Legierungen für die Herstellung von Bauelementen mit noch kürzeren Schaltzeiten eine große Rolle. Zum Verständnis des Diffusionsverhaltens von Fremdatomen in SiGe ist das Wissen um die Diffusionsmechanismen in reinem Germanium unentbehrlich.

Fest steht, daß die Germanium-Selbstdiffusion über den Leerstellenmechanismus, die Diffusion von Kupfer in Germanium über den dissoziativen Mechanismus erfolgt. Bei der Diffusion von Gold in Germanium wird bisher ebenfalls von einem dissoziativen Mechanismus ausgegangen.

Ziel dieser Arbeit war es, zu den bisherigen Messungen der Golddiffusion nach Langzeittemperungen in Germanium an Kristallen mit mittlerer und hoher Versetzungsdichte Diffusionsergebnisse aus nahezu versetzungsfreien Kristallen hinzuzufügen. Durch Kurzzeittemperungen im Sekundenbereich in einem Spiegelofen, der für die Messungen dieser Arbeit optimiert wurde, bot sich die Möglichkeit, das System Gold in Germanium fernab des thermodynamischen Gleichgewichts zu untersuchen, um so die Gültigkeit des dissoziativen Modells weiter zu untermauern.

Als Grundlage der Diffusionsuntersuchungen im Halbleiter Germanium diene die Messung des Ausbreitungswiderstands. Bei diesem Verfahren werden Widerstandsprofile gemessen, aus denen sich Konzentrationsprofile elektrisch aktiver Fremdelemente berechnen lassen. Außerdem kam in Einzelfällen das Radiotracer-Verfahren zur Anwendung; mit diesem war es möglich, durch die genaue Analyse von Implantationsprofilen Hinweise auf eine für die Gültigkeit des dissoziativen Mechanismus unverzichtbare interstitielle Goldkomponente zu finden.



# 2 Diffusionstheorie

## 2.1 Phänomenologische Beschreibung der Diffusion

Die Diffusion beschreibt einen Prozeß, in deren Verlauf sich eine zuvor inhomogene Materialverteilung in einem Medium homogenisiert. Sie zeigt sich makroskopisch als Materietransport, der so gerichtet ist, daß bestehende Konzentrationsunterschiede in der Matrix abgebaut werden. Dieser Sachverhalt wird quantitativ durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \text{grad } C(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

( $\vec{j}$  = Teilchenfluß,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $C$  = Konzentration der diffundierenden Teilchen).

Im allgemeinen ist  $D$  ein Tensor 2. Stufe, der berücksichtigt, daß der Teilchenfluß und der Konzentrationsgradient unterschiedlich gerichtet sein können. In Kristallen mit kubischer Symmetrie, z. B. in Germanium, ist die Diffusion isotrop, d.h.  $D$  ein Skalar.

Ist die Teilchenzahl während der Diffusion eine Erhaltungsgröße, d.h. werden Teilchen weder erzeugt noch vernichtet, so gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}(\vec{r}, t) \quad . \quad (2.2)$$

Durch Verknüpfung der Kontinuitätsgleichung mit dem 1. Fickschen Gesetz erhält man das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \text{div } (D \text{grad } C(\vec{r}, t)) \quad . \quad (2.3)$$

Für einen ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten kann dieser vor das Differentiationszeichen gezogen werden. Im folgenden wird neben dieser Einschränkung nur die Diffusion in  $x$ -Richtung betrachtet. Dadurch reduziert sich das 2. Ficksche Gesetz auf die Gleichung

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Die Lösung dieser partiellen linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung wird in dieser Arbeit für einige Anfangs- und Randbedingungen angegeben und mit den entsprechenden Diffusionsexperimenten verglichen.

## 2.2 Atomistische Beschreibung der Diffusion

Die Elementarprozesse der Diffusion in kristallinen Festkörpern sind thermisch aktiviert. Dies kann aus der starken Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  geschlossen werden. Die diffundierenden Teilchen müssen zwischen den Potentialmulden ihrer Anfangs- und Endlagen über einen Sattelpunkt. Bei einfachen Diffusionsprozessen in Kristallen haben diese in aufeinanderfolgenden Elementarsprüngen zu überwindenden Potentialbarrieren häufig alle die gleiche Höhe (vgl. Abb. 1). Das maßgebliche thermodynamische Potential ist dabei die freie Enthalpie  $G$ , da üblicherweise im Experiment der Druck  $p$  und die Temperatur  $T$  konstant gehalten werden. Die Höhe der Potentialbarrieren ist durch die Differenz der freien Enthalpie  $\Delta G$  zwischen der Ausgangsmulde und der Sattellage gegeben, welche bei kubischen Kristallen gemäß

$$D = K a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

in den Diffusionskoeffizienten  $D$  eingeht. Mittels  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  läßt sich dieser auch als

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

schreiben mit dem präexponentiellen Faktor

$$D_0 = K a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (2.7)$$

( $\Delta H$  = Diffusionsenthalpie,  $\Delta S$  = Diffusionsentropie,  $a$  = Gitterparameter,  $\nu_0$  = Anlauffrequenz gegen die Potentialbarriere,  $k_B$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur). Die Größe  $K$  hängt von der Kristallstruktur und Details des

Diffusionsmechanismus ab. In Gleichung (2.8) ist zudem vorausgesetzt, daß alle Diffusions sprünge Nächste-Nachbar-Sprünge sind und deshalb gleich weit führen.

Im folgenden werden verschiedene Beispiele für thermisch aktivierte Diffusionsmechanismen in kristallinen Halbleitern vorgestellt.

## 2.3 Diffusionsmechanismen in Halbleitern

Diffusionsuntersuchungen liefern nicht nur die Werte von Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenthalpien, sondern geben auch Auskunft über den dominierenden Diffusionsmechanismus. Diesen Mechanismus zu charakterisieren ist ein wichtiges Ziel aller Diffusionsuntersuchungen.

Die Diffusion von Fremdelementen in Halbleitern kann über verschiedene Diffusionsmechanismen erfolgen, wobei man zwischen direkten Diffusionsmechanismen, indirekten Diffusionsmechanismen und interstitiell-substitutionellen Austauschmechanismen unterscheidet.

### 2.3.1 Direkte Diffusionsmechanismen

Bei den direkten Diffusionsmechanismen sind keine atomaren Eigenfehlstellen als Diffusionsvehikel beteiligt. Der einzige in der Praxis relevante direkte Diffusionsmechanismus ist der **direkte Zwischengitteratom-Mechanismus** (engl.: interstitial mechanism). Bei diesem Mechanismus springt ein interstitiell gelöstes Fremdatom ( $X_i$ ) von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz. Da alle Sprungrichtungen gleich wahrscheinlich sind, beschreibt das diffundierende Fremdatom einen Irrweg (engl.: random walk) im Zwischengitter (Abb. 2a), die Diffusion verläuft unkorreliert.

Das Arrhenius-Gesetz [vgl. Gleichung (2.5)] für den thermisch aktivierten Sprungprozeß lautet im Falle des direkten Zwischengitteratom-Mechanismus

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H^M}{k_B T}\right) \quad , \quad (2.9)$$

wobei der präexponentielle Faktor  $D_0$  gegeben ist durch

$$D_0 = K a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right) \quad . \quad (2.10)$$

( $H^M$  = Wanderungsenthalpie,  $S^M$  = Wanderungsentropie).

Die Wanderungsenthalpie der Zwischengitteratome ist häufig relativ klein ( $H^M < 1$  eV), der Diffusionskoeffizient entsprechend groß. Bei der Diffusion der sog. schnellen Diffusoren in Germanium wie H, Li, Co, Ni und He geht man von diesem direkten Zwischengitteratom-Mechanismus aus.

Direkte substitutionelle Diffusionsmechanismen wie direkter Platzaustausch und Ringtauschmechanismen sind sehr unwahrscheinlich und bisher experimentell nicht nachgewiesen. Für den zugehörigen Diffusionskoeffizienten gilt  $D_s \approx 0$ .

### 2.3.2 Indirekte Diffusionsmechanismen

Bei den indirekten Diffusionsmechanismen sind atomare Eigenfehlstellen (z.B. Leerstellen, Eigenzwischengitteratome) als Diffusionsvehikel beteiligt. Wichtige Vertreter indirekter Diffusionsmechanismen sind der (indirekte) Leerstellenmechanismus und der indirekte Eigenzwischengitteratom-Mechanismus.

#### (Indirekter) Leerstellenmechanismus

Beim Leerstellenmechanismus (Abb. 2b) diffundieren die Leerstellen thermisch aktiviert von einem Gitterplatz zum benachbarten Gitterplatz (unkorrelierte Diffusion). Wenn eine Leerstelle (V) auf ein substitutionelles Fremdatom ( $X_s$ ) bzw. im Fall der Selbstdiffusion auf ein (radioaktiv) markiertes Tracer-Eigenatom trifft, erfolgt ein Platzwechsel zwischen diesem Atom und der Leerstelle. Die Diffusion der Fremd- bzw. Eigenatome ist damit korreliert mit den Sprüngen der Leerstellen (korrelierte Diffusion).

In Germanium diffundieren die Elemente der Gruppe IV und die Dotierelemente der Gruppen III und V, die flache Energieniveaus in Germanium erzeugen (B, Al, Ga, P, As, Sb), über diesen Leerstellenmechanismus. Ein weiteres Beispiel für den Leerstellenmechanismus ist die Selbstdiffusion in Germanium.

#### Indirekter Eigenzwischengitteratom-Mechanismus

Beim indirekten Eigenzwischengitteratom-Mechanismus (engl.: interstitialcy mechanism) verdrängt ein Eigenzwischengitteratom (I) ein substitutionelles Fremdatom ( $X_s$ ) bzw. im Fall der Selbstdiffusion ein (radioaktives) Tracer-Eigenatom ins Zwischengitter und nimmt selbst dessen substitutionellen Gitterplatz ein. Das Fremd- bzw. Tracer-Atom diffundiert nicht im Zwischengitter, sondern versucht, wieder einen substitutionellen Gitterplatz einzunehmen, indem es ein benachbartes, reguläres Gitteratom ins Zwischengitter verdrängt (Abb. 2c).

Der indirekte Zwischengitteratom-Mechanismus dominiert die Selbstdiffusion in Silizium oberhalb 1000 °C sowie die Fremddiffusion von substitutionellen Dotierelementen der Gruppe III (B, Al) und von P.

Eine genaue Betrachtung der Selbstdiffusion unter Beteiligung von Leerstellen (V) bzw. Eigenzwischengitteratomen (I) ergibt den nachfolgenden Ausdruck für den Tracer-Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^T$ :

$$D^T = D_0^T \exp\left(-\frac{H_v^M + H_v^F}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

wobei

$$D_0^T = f_v g_v a^2 \nu_{0,v} \exp\left(\frac{S_v^M + S_v^F}{k_B}\right) \quad (2.12)$$

( $f_v$  = Korrelationsfaktor,  $g_v$  = Geometriefaktor,  $v = V$  oder  $I$ ,  $H_v^F$  = Bildungsenthalpie der Leerstellen bzw. Eigenzwischengitteratome,  $S_v^F$  = Bildungsentropie der Leerstellen bzw. Eigenzwischengitteratome). Beim Leerstellenmechanismus im Diamantgitter, wie dies bei der Selbstdiffusion in Germanium der Fall ist, ist  $f_v = 1/2$  und  $g_v = 1/8$ .

Zur Erklärung der Diffusion von Übergangsmetallen in Halbleitern reichen die bisher beschriebenen Diffusionsmechanismen in der Regel nicht aus. Statt dessen spielen sog. interstitiell–substitutionelle Austauschmechanismen eine wichtige Rolle.

### 2.3.3 Interstitiell–substitutionelle Austauschmechanismen

Einige Elemente, die sog. Hybride, können sowohl im Zwischengitter als auch auf substitutionellen Gitterplätzen gelöst sein. Meist ist ihre Löslichkeit im Zwischengitter wesentlich kleiner als auf den substitutionellen Plätzen, d.h.

$$C_i^{\text{eq}} \ll C_s^{\text{eq}} \quad . \quad (2.13)$$

Dennoch läuft die Diffusion hauptsächlich im Zwischengitter ab, da die Beweglichkeit der interstitiell gelösten Fremdatome sehr hoch, die Beweglichkeit der Fremdatome auf substitutionellen Gitterplätzen dagegen sehr klein ist. Für die entsprechenden Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D_i \gg D_s (\approx 0) \quad . \quad (2.14)$$

Der Transport der Fremdatome erfolgt also praktisch ausschließlich im Zwischengitter. Der Übergang von interstitiellen Fremdatomen ( $X_i$ ) zu substitutionellen Fremdatomen ( $X_s$ ) und umgekehrt geschieht in einer Austauschreaktion unter Beteiligung atomarer Eigenfehlstellen. Beim sog. dissoziativen Mechanismus sind diese atomaren Eigenfehlstellen die Leerstellen (V), beim sog. Verdrängungsmechanismus die Eigenzwischengitteratome (I).

### Dissoziativer Mechanismus

Der dissoziative Mechanismus wurde erstmalig von Frank und Turnbull (1956) zur Erklärung der Diffusion von Kupfer in Germanium vorgeschlagen [1] und wird deshalb auch Frank–Turnbull-Mechanismus genannt. Bei diesem Mechanismus diffundiert ein interstitielles Fremdatom ( $X_i$ ) eine gewisse Wegstrecke im Zwischengitter und wird dann zu einem substitutionellen Fremdatom ( $X_s$ ), indem es in eine Leerstelle (V) springt, und umgekehrt (Abb. 3a).

Für den dissoziativen Mechanismus lautet die interstitiell-substitutionelle Austauschreaktion



Beispielsweise diffundiert Cu in Germanium über diesen Mechanismus. Auch bei der Diffusion von Au in Germanium geht man vom dissoziativen Mechanismus aus.

### Verdrängungsmechanismus

Gösele, Frank und Seeger führten 1980 den Verdrängungsmechanismus (engl.: kick-out mechanism) zur Beschreibung der Golddiffusion in Silizium ein [2]. Bei diesem Mechanismus verdrängen Eigenzwischengitteratome (I) substitutionelle Fremdatome ( $X_s$ ) ins Zwischengitter und erzeugen so interstitielle Fremdatome ( $X_i$ ). Diese diffundieren sehr schnell im Zwischengitter, nehmen aber nach einer gewissen Wegstrecke wieder substitutionelle Gitterplätze ein, indem sie reguläre Gitteratome von ihren substitutionellen Plätzen verdrängen und damit Eigenzwischengitteratome erzeugen (Abb. 3b).

Die interstitiell-substitutionelle Austauschreaktion lautet in diesem Fall



Die Elemente Au, Zn und Pt diffundieren in Silizium über diesen Mechanismus.

Die Differentialgleichungen zur theoretischen Beschreibung der Austauschmechanismen sind mehrfach in der Literatur erwähnt [2, 3]. In dieser Arbeit wird nur der für Germanium wichtige dissoziative Mechanismus genauer betrachtet.

## 2.4 Theorie des dissoziativen Mechanismus

Zur Beschreibung der Hybrid-Diffusion sind drei gekoppelte, partielle Differentialgleichungen für die drei am Diffusionsprozeß beteiligten Komponenten  $C_s$ ,  $C_i$  und  $C_v$  notwendig. Diese werden im folgenden für den dissoziativen Mechanismus hergeleitet. Dabei werden als Fremdatome konkret Goldatome betrachtet.

Ausgangspunkt zur theoretischen Beschreibung des dissoziativen Mechanismus ist die Austauschreaktion von Gold-Zwischengitteratomen ( $Au_i$ ) und substitutionellen Goldatomen ( $Au_s$ ) unter Beteiligung von Leerstellen (V):



Die Änderung der Konzentration der substitutionellen Goldatome erfolgt praktisch ausschließlich durch die Austauschreaktion (2.18), da die extrem langsame Diffusion von  $Au_s$  vernachlässigt werden kann ( $D_s \approx 0$ , vgl. Abschnitt 2.3.3):

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_h C_i C_v - k_r C_s \quad . \quad (2.19)$$

$k_h$  ist dabei die Reaktionskonstante der Reaktion (2.14) in Richtung des Produkts ( $C_s$ ) und  $k_r$  die Reaktionskonstante in Richtung der Edukte ( $C_i$ ,  $C_v$ ).

Die interstitielle Goldkonzentration  $C_i$  dagegen ändert sich sowohl durch die Austauschreaktion (2.20) als auch durch weitreichende Diffusion interstitiell gelöster Goldatome:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad . \quad (2.21)$$

Die Leerstellenkonzentration  $C_v$  ändert sich sowohl durch die Austauschreaktion (2.22) als auch durch die weitreichende Diffusion von Leerstellen (V). Zusätzlich kann sich  $C_v$  durch die Bildung bzw. Annihilation von Leerstellen an Quellen bzw. Senken ändern:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} - \frac{\partial C_s}{\partial t} + A_v \left(1 - \frac{C_v}{C_v^{eq}}\right) \quad . \quad (2.23)$$

$A_V$  ist ein Maß für die Effektivität der Leerstellenquellen bzw. -senken im Kristallinneren. Für kugelförmige Leerstellenquellen bzw. -senken gilt [2]

$$A_V = 4\pi R_V \rho_V D_V C_V^{\text{eq}} \quad (2.24)$$

( $R_V$  = effektiver Quellenradius,  $\rho_V$  = Versetzungsdichte).

Für die Austauschreaktion (2.25) kann das Massenwirkungsgesetz angegeben werden:

$$K = \frac{k_h}{k_r} = \frac{C_s^{\text{eq}}}{C_i^{\text{eq}} \cdot C_V^{\text{eq}}} \quad (2.26)$$

( $C_s^{\text{eq}}$  = Löslichkeit substitutioneller Goldatome,  $C_i^{\text{eq}}$  = Löslichkeit interstitieller Goldatome,  $C_V^{\text{eq}}$  = Löslichkeit der Leerstellen,  $K$  = Massenwirkungskonstante). Ist die Austauschreaktion (2.27) nicht im Gleichgewicht, wird sich die substitutionelle Goldkonzentration  $C_s$  derart einstellen, daß das Gleichgewicht erfüllt ist.

Obwohl im allgemeinen jede Konzentration  $C_n$  ( $n = s, i, V$ ) beträchtlich von ihrem Gleichgewichtswert  $C_n^{\text{eq}}$  abweichen kann, verläuft die Austauschreaktion im Vergleich zum weitreichenden Teilchentransport so schnell, daß die Annahme eines lokalen Gleichgewichtes unter den Konzentrationen  $C_n$  gerechtfertigt ist, d.h.

$$\frac{C_s^{\text{eq}}}{C_i^{\text{eq}} \cdot C_V^{\text{eq}}} = \frac{C_s}{C_i \cdot C_V} \quad (2.28)$$

Die Annahme eines lokalen Gleichgewichtes erlaubt es, Gleichung (2.17) durch Gleichung (2.29) zu ersetzen. Damit lautet das partielle, nun über das Massenwirkungsgesetz bzw. die lokale Gleichgewichtsforderung gekoppelte Differentialgleichungssystem für das dissoziative Modell

$$K = \frac{C_s^{\text{eq}}}{C_i^{\text{eq}} \cdot C_V^{\text{eq}}} = \frac{C_s}{C_i \cdot C_V} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - \frac{\partial C_s}{\partial t} + A_V \left(1 - \frac{C_V}{C_V^{\text{eq}}}\right) \quad (2.32)$$

Im folgenden wird gezeigt, daß das Gleichungssystem (2.33) bis (2.34) unter Verwendung vereinfachender Annahmen für die Konzentrationen  $C_i$  und  $C_V$  auf eine einzige Differentialgleichung in der Form der einfachen Diffusionsgleichung (2.4) für die substitutionelle Goldkonzentration  $C_s$  zurückgeführt werden kann.

### 2.4.1 Versetzungsfreier Kristall

Ist der Kristall versetzungsfrei, so entfällt der Term, der die Leerstellenproduktion an Versetzungen berücksichtigt. Die zur Umwandlung nötigen Leerstellen müssen von der Oberfläche des Kristalls ins Kristallinnere gelangen. Neben den Leerstellen sind aber auch die interstitiell gelösten Goldatome genauso unentbehrlich für die Austauschreaktion. Je nachdem, ob sich die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen oder der interstitiellen Goldatome ( $C_V^{\text{eq}}$  oder  $C_i^{\text{eq}}$ ) schneller einstellt, sind entweder die interstitiell gelösten Goldatome oder die Leerstellen geschwindigkeitsbestimmend für die Diffusion.

#### Leerstellenkontrollierte Diffusion

Sind die Leerstellen geschwindigkeitsbestimmend für die Diffusion, wird die Konzentration der interstitiellen Atome in recht kurzer Zeit der interstitiellen Gleichgewichtskonzentration  $C_i^{\text{eq}}$  entsprechen. Das bedeutet, daß Gleichung (2.35) durch

$$C_i = C_i^{\text{eq}} \quad (2.36)$$

ersetzt werden kann.

Unter Berücksichtigung von (2.37) und (2.38) erhält man aus Gleichung (2.39) eine Diffusionsgleichung für die substitutionellen Fremdatome im Falle eines versetzungsfreien Kristalls, in dem die Eindiffusion von Leerstellen die Diffusion kontrolliert:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}^V \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (2.40)$$

mit

$$D_{\text{eff}}^V = \frac{C_V^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}} + C_V^{\text{eq}}} D_V \quad (2.41)$$

#### Au<sub>i</sub>-kontrollierte Diffusion

Sind die Gold-Zwischengitteratome geschwindigkeitsbestimmend für die Diffusion, wird die Konzentration der Leerstellen in recht kurzer Zeit ihrer Gleichgewichtskonzentration  $C_V^{\text{eq}}$  entsprechen. Das bedeutet, daß Gleichung (2.42) durch

$$C_V = C_V^{\text{eq}} \quad (2.43)$$

ersetzt werden kann.

Unter Berücksichtigung von (2.44) und (2.45) erhält man aus Gleichung (2.46) eine Diffusionsgleichung für die substitutionellen Fremdatome im Falle eines versetzungsfreien Kristalls, in dem die Eindiffusion von Gold-Zwischengitteratomen die Diffusion kontrolliert:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}^i \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (2.47)$$

mit

$$D_{\text{eff}}^i = \frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}} + C_i^{\text{eq}}} D_i \quad (2.48)$$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die dissoziative Diffusion der substitutionellen Goldatome im versetzungsfreien Material entweder durch die Eindiffusion der Leerstellen oder durch die Eindiffusion der Gold-Zwischengitteratome kontrolliert wird. Überwiegt der Eintransport von Gold-Zwischengitteratomen ( $C_i^{\text{eq}} D_i \gg C_V^{\text{eq}} D_V$ , abgeleitet von  $D_{\text{eff}}^i \gg D_{\text{eff}}^V$  in der Näherung  $C_V^{\text{eq}}, C_i^{\text{eq}} \ll C_s^{\text{eq}}$ ), ist die Leerstellendiffusion geschwindigkeitsbestimmend für die Wanderung der substitutionellen Goldatome. Überwiegt dagegen die Leerstellendiffusion ( $C_V^{\text{eq}} D_V \gg C_i^{\text{eq}} D_i$ ), wird die Wanderung der substitutionellen Goldatome durch die Diffusion der Gold-Zwischengitteratome kontrolliert.

### 2.4.2 Versetzungsreicher Kristall

In einem versetzungsreichen Kristall ist die Effektivität der Leerstellenquellen groß. Noch bevor die Diffusion der interstitiellen Goldatome merklich einsetzt, hat sich bereits die Leerstellen-Gleichgewichtskonzentration  $C_V^{\text{eq}}$  eingestellt. Die zur Umwandlung interstitieller in substitutionelle Goldatome nötigen Leerstellen werden schnell nachgeliefert, so daß die Konzentration der Leerstellen im Kristall praktisch konstant bleibt. Damit sind die Gold-Zwischengitteratome geschwindigkeitsbestimmend für die Diffusion. Das bedeutet, daß Gleichung (2.49) durch

$$C_V = C_V^{\text{eq}} \quad (2.50)$$

ersetzt werden kann.

Wie im Fall der  $\text{Au}_i$ -kontrollierten Diffusion im versetzungsfreien Kristall erhält man für die Konzentration der substitutionellen Goldatome im versetzungsreichen Kristall die einfache Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_{\text{eff}}^i \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (2.51)$$

mit

$$D_{\text{eff}}^i = \frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}} + C_i^{\text{eq}}} D_i \quad (2.52)$$

Die dissoziative Diffusion in Kristallen mit mittlerer Versetzungsdichte wird in [2] ausführlich beschrieben.

### 2.4.3 Vergleich zwischen versetzungsfreiem und versetzungsreichem Kristall

In Abschn. 2.4.2 wurde gezeigt, daß die  $\text{Au}_i$ -kontrollierte dissoziative Diffusion substitutioneller Goldatome im versetzungsfreien Kristall sich nicht von der Diffusion im versetzungsreichen Material unterscheidet. In beiden Fällen erhält man für die substitutionellen Fremdatome dieselbe Differentialgleichung für  $C_s$  mit demselben effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}^i$ . Ein Einfluß der Versetzungsdichte auf die Diffusion von Gold in Germanium wird daher nicht erwartet, d.h., werden im Experiment in versetzungsfreiem und versetzungsreichem Germanium dieselben Diffusionskoeffizienten  $D$  gemessen, ist die dissoziative Diffusion  $\text{Au}_i$ -kontrolliert:  $D \equiv D_{\text{eff}}^i$ . Ist dagegen die dissoziative Diffusion der Fremdatome im versetzungsfreien Kristall leerstellenkontrolliert, ist sie im versetzungsreichen Material  $\text{Au}_i$ -kontrolliert. Man erwartet einen Einfluß der Versetzungsdichte auf die Diffusion von Gold in Germanium.

Eine weitere Vorhersage bzw. Überprüfung des dissoziativen Modells leitet sich aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten im Falle leerstellenkontrollierter Diffusion in versetzungsfreiem Material ab. Da die Leerstellen-Gleichgewichtskonzentration gegenüber der Gleichgewichtskonzentration substitutionell gelöster Goldatome im allgemeinen vernachlässigbar ist ( $C_V^{\text{eq}} \ll C_s^{\text{eq}}$ ), ergibt sich nach (2.53) für das Produkt  $C_s^{\text{eq}} D_{\text{eff}}^V$  nach Umformung von (2.54) die einfache Beziehung

$$C_s^{\text{eq}} D_{\text{eff}}^{\text{V}} = C_V^{\text{eq}} D_V \quad . \quad (2.55)$$

Das Produkt  $C_V^{\text{eq}} D_V$  geht in den Tracer-Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^{\text{T}}$  ein, der durch die Gleichung

$$D^{\text{T}} = \sum_{v=1, \text{V}} f_v C_v^{\text{eq}} D_v \quad (2.56)$$

gegeben ist [3]. Ist der Selbstdiffusionskoeffizient  $D^{\text{T}}$  des Wirtsgitters nach Tracermessungen bekannt und findet die Selbstdiffusion über Leerstellen statt, d.h.

$$D^{\text{T}} = f_v C_V^{\text{eq}} D_V \quad , \quad (2.57)$$

so folgt daraus mit (2.58)

$$D^{\text{T}} = f_v C_s^{\text{eq}} D_{\text{eff}}^{\text{V}} \quad . \quad (2.59)$$

Interpretiert man testweise den im Experiment bestimmten Diffusionskoeffizienten  $D$  als leerstellenkontrollierten effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}^{\text{V}}$ , so stellt die Gültigkeit der Beziehung (2.60) eine Bestätigung für die leerstellenkontrollierten Fremddiffusion über den dissoziativen Mechanismus dar:  $D \equiv D_{\text{eff}}^{\text{V}}$ . Auf diese Weise konnte für die Diffusion von Kupfer in Germanium das dissoziative Modell bestätigt werden [4, 5].

## 2.5 Lösungen der Diffusionsgleichung

In allen bisher betrachteten Fällen wurden die gekoppelten Differentialgleichungen im dissoziativen Modell auf die Differentialgleichung (2.61) mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  zurückgeführt. Eine Lösung dieser Gleichung läßt sich für einige der in dieser Arbeit realisierten Anfangs- und Randbedingungen in analytischer Form angeben. Im folgenden sind einige Lösungen dieser Differentialgleichung unter verschiedenen Anfangs- und Randbedingungen zusammengefaßt. Die ausführlichen Herleitungen dieser Lösungen sind in [6] ausgeführt.

### 2.5.1 Unerschöpfliche Fremdatomquelle

#### Diffusion in einen unendlichen Halbraum

Eine unerschöpfliche Fremdatomquelle auf einer Probenoberfläche kann am Rand der Probe während der gesamten Diffusionszeit die konstante Fremdatomkonzentration  $C_s^{\text{eq}}$  aufrechterhalten. Die Diffusion in einen unendlichen Halbraum ist dann durch folgende Lösung  $C(x,t)$  charakterisiert:

$$C(x,t) = C_s^{\text{eq}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) . \quad (2.62)$$

Anfangs- und Randbedingungen dafür sind

$$\begin{aligned} C(x > 0, 0) &= 0 \quad , \\ C(0, t) &= C_s^{\text{eq}} \quad , \\ C(\infty, t) &= 0 \quad . \end{aligned}$$

#### Diffusion von zwei gegenüberliegenden Oberflächen in ein endliches Medium

Betrachtet wird die Diffusion in ein endliches Medium der Dicke  $d$  von zwei gegenüberliegenden Oberflächen an den Stellen  $x = 0$  und  $x = d$ . An beiden Oberflächen wird die Gleichgewichtskonzentration  $C_s^{\text{eq}}$  während der gesamten Diffusionszeit aufrechterhalten. Die Anfangs- und Randbedingungen für diesen Fall lauten

$$\begin{aligned} C(0 < x < d, 0) &= 0 \quad , \\ C(0, t) &= C_s^{\text{eq}} \quad , \\ C(d, t) &= C_s^{\text{eq}} \quad . \end{aligned}$$

Damit ergibt sich als Lösung

$$C(x,t) = C_s^{\text{eq}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{nd+x}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_s^{\text{eq}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(n+1)d-x}{2\sqrt{Dt}}\right) . \quad (2.63)$$

In praktisch relevanten Fällen liefert bereits die Näherungslösung für  $n = 1$  ein zufriedenstellendes Ergebnis.

### 2.5.2 Dünnschichtlösung

Für eine Probe der Dicke  $d$  mit einer endlichen Fremdatommengemenge  $M$  auf den Oberflächen an den Stellen  $x = 0$  und  $x = d$  erhält man aus der Differentialgleichung (2.64) mit der Anfangsbedingung

$$C(x, 0) = M(\delta(x) + \delta(x - d)) \quad , \quad 0 \leq x \leq d$$

die Lösung

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-nd)^2}{4Dt}} \quad . \quad (2.65)$$

Näherungsweise gilt also:

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \left( e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x-d)^2}{4Dt}} \right) \quad . \quad (2.66)$$

Im Falle einer einseitig an der Stelle  $x = 0$  mit einer endlichen Fremdatomquelle belegten Probe entfällt in (2.67) der zweite Summand.

# 3 Diffusionsuntersuchungen

Zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Gold in Germanium standen zwei Methoden zur Verfügung: die Messung des Ausbreitungswiderstands (engl.: spreading resistance) und das Radiotracer-Verfahren.

## 3.1 Messung des Ausbreitungswiderstands

Die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern lassen sich durch gezieltes Dotieren mit Fremdelementen anderer Wertigkeit verändern. Insbesondere ist der spezifische Widerstand eines Halbleiters von der Konzentration dieser sog. Donator- bzw. Akzeptoratome abhängig.

In Halbleitern können räumliche Konzentrationsverteilungen von Dotierungsatomen durch Eindiffusion erzeugt werden. Diesen Konzentrationsverteilungen entsprechen Verteilungen lokalisierter Zustände in der Bandlücke, die zu einer Ortsabhängigkeit des elektrischen Widerstands führen. Deshalb kann aus Messungen von Widerstandsprofilen auf die Konzentrationsverteilung elektrisch aktiver Fremdatome geschlossen werden.

Widerstandsprofile wurden im Rahmen dieser Arbeit durch Messung des Ausbreitungswiderstands mittels einer Apparatur vom Typ ASR-100B der Firma SOLID STATES MEASUREMENT aufgenommen. Das Basisgerät dieses Systems ist ein Mikroskop mit einem hochpräzisen Kreuztisch, der durch Mikrometerschrauben in einer horizontalen  $xy$ -Ebene bewegt werden kann. Für einen automatischen Vorschub in  $x$ -Richtung ist ein pneumatischer Schrittmotor mit einem Getriebe angeflanscht, das Schrittweiten  $\Delta l$  von 0,25 bis 250  $\mu\text{m}$  zuläßt. Auf dem Kreuztisch befindet sich eine drehbare, in der Höhe  $z$  verstellbare Lageranordnung zur Aufnahme der zu messenden Probe. Mit Hilfe dieser Manipulationsmöglichkeiten kann die Probe so justiert werden, daß die relative Höhe der zu vermessenden Probenoberfläche zum Meßsystem und der Ort der Messung mit einer Genauigkeit von 1  $\mu\text{m}$  ermittelt werden kann.

Zur Messung des Ausbreitungswiderstands werden zwei Meßspitzen aus einer Wolfram-Osmium-Legierung in einem Abstand von 65 bis 100  $\mu\text{m}$  automatisch über Druckluftkissen auf die Halbleiteroberfläche aufgesetzt. Bei einer konstant vorgegebenen Spannung im mV-Bereich wird der Ausbreitungswiderstand  $R_m$  bei Raumtemperatur gemessen. Mit einem  $xy$ -Schreiber werden die logarithmierten Ausbreitungswiderstände gegen die Eindringtiefe  $x$  aufgezeichnet. Gleichzeitig werden diese Daten über einen

Analog–Digital-Wandler an einen Rechner übergeben und stehen dort für die Umrechnung in Konzentrationsprofile zur Verfügung.

Damit die Widerstandswerte eines Profils vergleichbar sind, ist es wichtig, daß die Meßspitzen bei jedem Meßvorgang unter gleichen Bedingungen auf die Halbleiteroberfläche aufgesetzt werden und den gleichen Kontaktradius auf dem Material besitzen. Dies erfordert eine nahezu kratzerfreie Oberfläche sowie die Verwendung von Meßspitzen, welche nur geringe Abnutzungserscheinungen zeigen. Gegebenenfalls müssen die Meßspitzen durch Absenken auf eine mit Diamantpaste beschichtete Wippe nachgeschliffen werden (Gorey–Schneider-Grinding).

Um eine gute Tiefenauflösung der Konzentrationsprofile zu erreichen, erfolgt die Messung des Ausbreitungswiderstands meist längs einer Ebene, die schräg zur Oberfläche verläuft, von der die Fremdatome eindiffundiert sind. Diese Ebene wird durch Schleifen unter einem Winkel  $\alpha$  gegen die Oberfläche hergestellt. Gemäß der Beziehung

$$\Delta x = \Delta l \sin \alpha \quad (3.1)$$

( $\Delta x$  = Schrittweite in die Tiefe,  $\Delta l$  = Schrittweite längs des Schrägschliffs) erreicht man hierdurch eine Streckung des Eindringprofils, z.B. um den Faktor 2 bei  $\alpha = 30^\circ$  und um den Faktor 200 bei  $\alpha = 17'$ . Bei großen Eindringtiefen kann dagegen auf das Anschleifen eines Winkels verzichtet werden ( $\alpha = 90^\circ$ ). In Abb. 4 ist der Meßvorgang an einer schräg angeschliffenen Probe skizziert. Abb. 5 zeigt einen im Winkel von  $30^\circ$  angeschliffenen Probenhalter mit einer ebenfalls im Winkel von  $30^\circ$  schräg angeschliffenen Probe.

Der besondere Vorteil dieses Verfahrens besteht in seiner hohen Ortsauflösung, die letztlich daher rührt, daß der Ausbreitungswiderstand im wesentlichen von dem mittleren spezifischen Widerstand eines Volumens unter dem Kontakt bestimmt wird, dessen vertikale Längenabmessung in der Größenordnung des Kontaktradius liegt. Der geometrische Spitzenradius beträgt etwa  $5 \mu\text{m}$ , die Spitzen dringen maximal 10 nm tief ins Material ein.

### 3.1.1 Eichung der Meßspitzen

Das Ausbreitungswiderstands-Verfahren beruht nicht auf einer stromlosen Messung der Widerstandswerte; denn zur Messung des Ausbreitungswiderstands wird an den Spitzen eine Spannung angelegt und über den sich einstellenden Strom der Widerstand gemessen. Folglich verfälschen Spannungsabfälle an den Kontaktwiderständen (Übergang Metallspitze–Halbleiterprobe) das Meßergebnis. Um dennoch eine Umwandlung der gemessenen Widerstände  $R_m$  in spezifische Widerstände  $\rho$  zu ermöglichen, werden von Proben mit bekannten spezifischen Widerständen die Ausbreitungswiderstände gemessen. Durch Auftragen von  $\rho$  über  $R_m$  erhält man eine Eichkurve. Durch diese Eichung gelingt es, die sonst nicht kalkulierbaren Kontaktwiderstände zu eliminieren. Da ein Verschleiß

der Meßspitzen nach einigen tausend Meßpunkten nicht auszuschließen ist, wird die Eichmessung öfter wiederholt.

Für die Diffusionsuntersuchungen in Germanium standen acht homogen mit Kupfer dotierte sowie drei intrinsische Germanium-Eichproben zur Verfügung. Die spezifischen Widerstände dieser Eichproben decken den gesamten Bereich des spezifischen Widerstands der in dieser Arbeit untersuchten Proben (0,15–53,19  $\Omega\text{cm}$ ) ab. Die spezifischen Widerstände der Eichproben wurden mit einem Vier-Spitzen-Meßgerät (VEECO, Modell FPP 100) bei Raumtemperatur ermittelt. Da die Eindiffusion von Gold in Germanium zu p-Dotierung führt, ist die p-Eichung mit obigen Eichproben für die Diffusionsuntersuchungen in dieser Arbeit gerechtfertigt.

Die Umrechnung der gemessenen Widerstandswerte  $R_m$  in spezifische Widerstände  $\rho$  wird näherungsweise durch folgende empirische Gleichung beschrieben:

$$R_m = A \cdot \rho^B \quad . \quad (3.2)$$

In doppelt-logarithmischer Darstellung (Abb. 6) erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen  $\lg(R_m/R_0)$  und  $\lg(\rho/\rho_0)$  (mit  $\rho_0 = 1 \Omega\text{cm}$  und  $R_0 = 1 \Omega$ ), wodurch Gleichung (3.3) sehr gut bestätigt wird. Die durchgezogene Linie in Abb. 6 stellt die kleinste quadratische Abweichung von den Meßpunkten dar.

Bei einigen Eichmessungen ergab sich kein linearer Zusammenhang zwischen  $\lg(R_m/R_0)$  und  $\lg(\rho/\rho_0)$ . In diesen Fällen wurde ein Polynom dritter Ordnung an die Meßpunkte angepaßt. Eine solche Anpassung ist ebenfalls in Abb. 6 eingezeichnet.

### 3.1.2 Berechnung der Goldkonzentration in Germanium

Fremdatome in Halbleitern, die weniger oder mehr äußere Elektronen als die Atome des Wirtsgitters besitzen, erzeugen Energieniveaus in der Energielücke. Diese Störstellenniveaus besitzen entweder Donator- oder Akzeptorcharakter. Die Lagen der von Gold in Germanium erzeugten Energieniveaus sind in Abb. 7 dargestellt. Zum Vergleich sind dort auch die Energieniveaus von Kupfer eingezeichnet.

Gold auf Substitutionsplätzen in Germanium erzeugt drei Akzeptor- und ein tiefes Donatorniveau in der Energielücke. Ausgehend vom Valenzband entspricht der erste Akzeptorzustand dem einfach negativ geladenen, der zweite dem zweifach negativ geladenen und der dritte dem dreifach negativ geladenen Akzeptorzustand [7, 8]. Dem Donatorniveau entspricht ein einfach positiv geladenes Goldatom.

Der spezifische Widerstand  $\rho$  ist über folgende Gleichung mit der Elektronenkonzentration  $n$  und Löcherkonzentration  $p$  verknüpft:

$$\rho = \frac{1}{Q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (3.4)$$

( $Q$  = Elementarladung,  $\mu_n$  = Beweglichkeit der Elektronen,  $\mu_p$  = Beweglichkeit der Löcher). Neben diesem Ausdruck gilt für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration im Falle eines nichtentarteten Halbleiters

$$n_i^2 = n p \quad . \quad (3.5)$$

Aus den Gleichungen (3.6) und (3.7) läßt sich die Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband und die Löcherkonzentration  $p$  im Valenzband berechnen, sofern  $\rho$ ,  $n_i$  und die Beweglichkeiten bekannt sind:

$$p = \frac{1}{2\rho Q\mu_p} \pm \sqrt{\frac{1}{4\rho^2 Q^2 \mu_p^2} - n_i^2 \frac{\mu_n}{\mu_p}} \quad , \quad (3.8)$$

$$n = \frac{n_i^2}{p} \quad . \quad (3.9)$$

Auch ein dotierter Halbleiter ist natürlich elektrisch neutral. Dieser Sachverhalt kommt in der sog. Neutralitätsgleichung zum Ausdruck, die für Gold als Dotierelement wie folgt lautet:

$$n + N_{\text{Au}}^- + 2N_{\text{Au}}^{2-} + 3N_{\text{Au}}^{3-} = p + N_{\text{Au}}^+ \quad (3.10)$$

( $N_{\text{Au}}^-$  = Konzentration einfach negativ geladener Akzeptorzustände,  $N_{\text{Au}}^{2-}$  = Konzentration zweifach negativ geladener Akzeptorzustände,  $N_{\text{Au}}^{3-}$  = Konzentration dreifach negativ geladener Akzeptorzustände,  $N_{\text{Au}}^+$  = Konzentration einfach positiv geladener Donator-zustände).

Die Gesamtkonzentration der Goldatome setzt sich aus der Summe der neutralen und ionisierten Fremdatome zusammen:

$$N_{\text{Au}} = N_{\text{Au}}^0 + N_{\text{Au}}^+ + N_{\text{Au}}^- + N_{\text{Au}}^{2-} + N_{\text{Au}}^{3-} \quad (3.11)$$

( $N_{\text{Au}}^0$  = Konzentration neutraler Goldatome).

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß der Zustand  $N_{\text{Au}}^0$  ein Elektron aufnimmt und damit in den Zustand  $N_{\text{Au}}^-$  übergeht, hängt von der relativen Lage der Fermi-Energie  $E_F$  zum Akzeptorniveau  $E_{1A}$  ab und ist gegeben durch [9]

$$w_{1A} = \frac{N_{\text{Au}}^-}{N_{\text{Au}}^0} = \frac{1}{4} e^{-\frac{E_{1A} - E_F}{k_B T}} \quad (3.12)$$

Der Faktor  $\frac{1}{4}$  berücksichtigt, daß das Goldatom beim Übergang vom einfach besetzten Akzeptorzustand zum ungeladenen Zustand das 6s-Elektron mit Spin-up oder mit Spin-down an das Valenzband abgeben kann und die Möglichkeit, ein Elektron an eines der beiden Teilbänder des aufgespaltenen Valenzbandes von Germanium zu übertragen [10].

Zusammenfassend erhält man für die Wahrscheinlichkeit der Akzeptor- und Donatorzustände, ein Elektron aufzunehmen, ein System von vier Gleichungen:

$$w_{1D} = \frac{N_{\text{Au}}^0}{N_{\text{Au}}^+} = 2 e^{-\frac{E_D - E_F}{k_B T}}, \quad E_D = 0.05 \text{ eV} + E_V \quad (3.13)$$

$$w_{1A} = \frac{N_{\text{Au}}^-}{N_{\text{Au}}^0} = \frac{1}{4} e^{-\frac{E_{1A} - E_F}{k_B T}}, \quad E_{1A} = 0.15 \text{ eV} + E_V \quad (3.14)$$

$$w_{2A} = \frac{N_{\text{Au}}^{2-}}{N_{\text{Au}}^-} = 1 e^{-\frac{E_{2A} - E_F}{k_B T}}, \quad E_{2A} = E_g - 0.20 \text{ eV} + E_V \quad (3.15)$$

$$w_{3A} = \frac{N_{\text{Au}}^{3-}}{N_{\text{Au}}^{2-}} = \frac{1}{4} e^{-\frac{E_{3A} - E_F}{k_B T}}, \quad E_{3A} = E_g - 0.04 \text{ eV} + E_V \quad (3.16)$$

Die Fermi-Energie berechnet sich im Falle eines nichtentarteten Halbleiters entweder aus der Löcherkonzentration  $p$  des Valenzbandes und der effektiven Zustandsdichte  $N_V$  des Valenzbandes oder aus der Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband und der effektiven Zustandsdichte  $N_C$  des Valenzbandes mittels der Beziehungen

$$E_F = E_V - k_B T \ln \frac{p}{N_V} \quad (3.17)$$

oder

$$E_F = E_C - k_B T \ln \frac{n}{N_C} \quad (3.18)$$

mit

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_{zp} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.19)$$

und

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_{zn} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.20)$$

( $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $m_{zp}$  = thermische effektive Zustandsdichtemasse des Valenzbandes [11],  $m_{zn}$  = thermische effektive Zustandsdichtemasse des Leitungsbandes [12]).

Mit dem Gleichungssystem (3.21) bis (3.22) ist die Elimination von vier der fünf Unbekannten aus (3.23) möglich. Man erhält

$$N_{Au}^+ = N_{Au}^0 w_D \quad , \quad (3.24)$$

$$N_{Au}^- = N_{Au}^0 w_{1A} \quad , \quad (3.25)$$

$$N_{Au}^{2-} = N_{Au}^0 w_{1A} w_{2A} \quad , \quad (3.26)$$

$$N_{Au}^{3-} = N_{Au}^0 w_{1A} w_{2A} w_{3A} \quad . \quad (3.27)$$

Daraus erhält man gemäß Gleichung (3.28) die Gesamtkonzentration der Goldatome zu

$$N_{Au} = N_{Au}^0 (1 + w_D + w_{1A} + w_{1A} w_{2A} + w_{1A} w_{2A} w_{3A}) \quad . \quad (3.29)$$

Durch Kombination mit der Neutralitätsgleichung (3.30) läßt sich die gesamte Goldkonzentration berechnen:

$$N_{Au} = \frac{1 + w_D + w_{1A} + w_{1A} w_{2A} + w_{1A} w_{2A} w_{3A}}{w_{1A} + 2w_{1A} w_{2A} + 3w_{1A} w_{2A} w_{3A} - w_D} (p - n) \quad . \quad (3.31)$$

In (3.32) sind die Beiträge des dritten Akzeptorniveaus und des Donatorniveaus vernachlässigbar klein; diese Niveaus wurden daher bei der numerischen Auswertung nicht berücksichtigt.

Durch den Einbau von Fremdatomen wird das periodische Gitterpotential des Halbleiters gestört. Dadurch wird die Beweglichkeit der Ladungsträger neben der Streuung an Phononen vor allem durch Coulomb-Streuung an ionisierten Akzeptoren und Donatoren beeinträchtigt. Daher wurden bereits in Gleichung (3.33) die intrinsischen Beweglichkeiten durch die entsprechenden Beweglichkeiten der Ladungsträger in dotiertem Material ersetzt. Es zeigt sich, daß die errechneten Diffusionsprofile des substitutionellen Goldes in Germanium kritisch von der Güte der Anpassung der Beweglichkeiten an die experimentell bestimmten Werte abhängen. Jacobini et al. [13] und Hilsum [14] schlagen zur Korrektur der Elektronen-Beweglichkeiten für dotiertes Germanium eine empirische Beziehung vor, die im folgenden auch auf die Löcher-Beweglichkeit übertragen wird:

$$\mu_{p/n} = \mu_{p/n}^0 \left( 1 + \left( \frac{N_{\text{ion}}}{N_{\text{ref}}} \right)^y \right)^{-1} \quad (3.34)$$

$N_{\text{ion}}$  ist die effektive Konzentration geladener Fremdatome:

$$N_{\text{ion}} = N_{\text{Au}}^+ + N_{\text{Au}}^- + 2 N_{\text{Au}}^{2-} + 3 N_{\text{Au}}^{3-} \quad (3.35)$$

$N_{\text{ref}}$  entspricht einer konstanten Referenz-Konzentration von  $N_{\text{ref}} = 1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Für  $y$  wird ein Wert von 0,5 vorgeschlagen. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, wird für  $y = 0,6$  die Anpassung im für die Experimente wichtigen Konzentrationsbereich verbessert, so daß mit diesem Wert gearbeitet wurde.

Die Goldkonzentration  $N_{\text{Au}}$  berechnet sich mit  $\mu_n^0$ ,  $\mu_p^0$  und  $\rho$  über die Gleichungen (3.36) bis (3.37). Mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten  $w$  aus den Gleichungen (3.38) bis (3.39) wird mittels der Gleichungen (3.40) bis (3.41) die effektive Konzentration geladener Fremdatome  $N_{\text{ion}}$  berechnet. Über die Beziehung (3.42) erhält man die korrigierten Beweglichkeiten für Löcher und Elektronen. Diese Beweglichkeiten liefern, eingesetzt in Gleichung (3.43), einen korrigierten Wert für den spezifischen Widerstand. Ausgehend von diesem kann nun iterativ nach dem zuvor beschriebenen Verfahren die korrigierte Goldkonzentration berechnet werden. Diese Iteration konvergiert schnell, spätestens nach 10 Zyklen. Die Abhängigkeit der korrigierten Beweglichkeiten und des spezifischen Widerstands von den Konzentrationen der Elektronen im Leitungsband und den Defektelektronen im Valenzband stimmt mit der Literatur [10, 15] gut überein (Abbn. 8 und 9).

Um einen in sich konsistenten Satz der Daten für  $E_g$ ,  $\mu_n^0$ ,  $\mu_p^0$ ,  $N_C$  und  $N_V$  zu erhalten, wird aus dem mittels Vier-Spitzen-Messungen bestimmten spezifischen Widerstand  $\rho$  des in dieser Arbeit benutzten Germaniums über (3.44) die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ermittelt. Damit kann anschließend über

$$n_i^2 = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (3.45)$$

der Bandabstand  $E_g$  unter Verwendung von Literaturwerten [16] für  $N_C$  und  $N_V$  in konsistenter Weise berechnet werden.

Für das in dieser Arbeit verwendete intrinsische Germanium wurde der spezifische Widerstand zu 53,19  $\Omega\text{cm}$  bestimmt. Daraus ergibt sich ein Bandabstand von

$$E_g = 0.663 \text{ eV},$$

mit  $\mu_n^0 = 0,39 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\mu_p^0 = 0,19 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $N_V = 1,56 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_C = 4,01 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ,  $n_i = 2,026 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  und  $T = 300 \text{ K}$ .

Der so bestimmte Bandabstand ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Sze und Irvin [17] angegebenen Wert von 0,67 eV.

Auf das Auftreten eines „intrinsischen Untergrunds“ in der Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration wird im Anhang ausführlich eingegangen.

### 3.1.3 Korrektur der gemessenen Widerstandsprofile

Bei der Auswertung der mit dem Ausbreitungswiderstands-Verfahren gemessenen Profile muß zwischen Proben mit näherungsweise ortsunabhängigem Widerstand und Profilen, die einen großen Gradienten der Fremdatomkonzentration aufweisen, unterschieden werden. Im ersten Fall kann davon ausgegangen werden, daß der Ausbreitungswiderstand einer Schicht  $k$  nicht durch die benachbarten Schichten  $k+1$  und  $k-1$  beeinflusst wird; die Widerstandsprofile können also direkt nach der oben vorgestellten Methode in Fremdatomkonzentrationen umgerechnet werden. Im zweiten Fall muß jedoch berücksichtigt werden, daß dieser Widerstand auch von der Konzentration der Fremdatome in den benachbarten Schichten abhängig ist (Abb. 10). Dieser Effekt muß durch ein Korrekturverfahren berücksichtigt werden.

#### Theoretischer Ansatz zur Berechnung des Ausbreitungswiderstands

Wird eine Meßspitze mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und einem mikroskopisch kleinen Spitzenradius  $a$  ( $a \approx 1$  bis  $10 \mu\text{m}$ ) auf die Oberfläche eines Halbleiters mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  gepreßt, so wird bei angelegter Spannung am Kontaktpunkt Meßspitze/Halbleiter im idealisierten Fall ein rein „ohmscher“ Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{SR}}$  gemessen, der proportional zum spezifischen Widerstand  $\rho$  des Halbleiters ist. Im Modell nach Holm [18, 19, 20], das von einer ebenen, kreisförmigen Auflagefläche der Meßspitze ausgeht, ist diese Proportionalität gegeben durch

$$R_{\text{SR}} = \rho / (4 a) \quad . \quad (3.46)$$

Da in praxi zwei Meßspitzen mit dem Spitzenradius  $a$  verwendet werden, verdoppelt sich der Ausbreitungswiderstand zu

$$R_{\text{SR}} = \rho / (2 a) \quad . \quad (3.47)$$

Nach Logarithmieren der Gleichung (3.48) wird  $\lg(\rho/\rho_0)$  über  $\lg(R_{\text{SR}}/R_0)$  im selben Diagramm wie die Eichkurve aus Abschn. 3.1.1 eingezeichnet (Abb. 6). Es zeigt sich, daß der gemessene Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{m}}$  vom idealen Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{SR}}$  zum Teil deutlich abweicht. Liegt die theoretische Gerade im gesamten Widerstandsbereich oberhalb der Eichkurve, so wird zur Korrektur der Widerstände das sog. Kontakt-Modell (engl.: barrier resistance model) verwendet. Schneidet die Gerade die Eichkurve oder liegt sie unterhalb derselben, muß dagegen das „Effektive-Radius-Modell“ angewendet werden.

### Kontakt-Modell

Die Verwendung dieses Modells setzt voraus, daß der gemessene Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{m}}$  größer ist als der ideale Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{SR}}$ . In diesem Modell stellt der gemessene Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{m}}$  die Summe dar aus dem idealen Ausbreitungswiderstand  $R_{\text{SR}}$  gemäß (3.49) und einem „nichtohmschen“ Barrierenwiderstand  $R_{\text{Barr}}$ , der mit dem Metall-Halbleiter-Kontakt zwischen den Meßspitzen und der Probe zusammenhängt [21]. Die Abweichung vom linearen Zusammenhang [vgl. Gleichung (3.50)] zwischen  $R_{\text{m}}$  und  $\rho$  wird beschrieben durch die Beziehungen

$$R_{\text{m}} = R_{\text{SR}} + R_{\text{Barr}} = \rho / (2 a) + R_{\text{Barr}} = \rho / (2 a) \cdot B(\rho) \quad (3.51)$$

und

$$R_{\text{Barr}} = \rho / (2 a) \cdot (B(\rho) - 1) \quad . \quad (3.52)$$

Die Funktion  $B(\rho) = R_m/R_{SR}$  hängt außer vom spezifischem Widerstand noch von der Orientierung der Halbleiteroberfläche, von der Oberflächenbeschaffenheit [22], von der Dotierungsart sowie vom Material und Kontaktradius der Meßspitzen ab. Für jeden vorgegebenen Wert  $\rho$  kann die Funktion  $B(\rho)$  aus der Eichkurve unter Verwendung des geometrischen Kontaktradius  $a$  errechnet werden.

Mit einem von Schumann und Gardner [23] vorgeschlagenen Mehrschicht-Analyse-Verfahren, das die Verteilung des zwischen den Meßspitzen fließenden elektrischen Stromes in der Probe berücksichtigt, kann anschließend eine Korrektur der spezifischen Widerstände vorgenommen werden. In diese gehen sämtliche Widerstände  $\rho_k$  aller  $k$  Schichten des Profils ein. Zunächst wird mit Hilfe der Eichkurve zu jedem gemessenen Widerstand  $R_{mk}$  einer Schicht  $k$  der zugehörige spezifische Widerstand  $\rho_k$  bestimmt. Mit diesen unkorrigierten Widerstandswerten wird dann für jeden Meßpunkt ein Korrekturfaktor  $C_k$  errechnet, der nach [24] und [25] durch folgende Formel gegeben ist:

$$C_k = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} dx \left\{ J_1(x)/x^2 - J_0(lx)/(2x) \right\} \cdot \sin(x) \cdot F_k(x, s) \quad (3.53)$$

( $l$  = Abstand der Meßspitzen,  $s$  = Schichtdicke,  $J_1$  = Besselfunktionen 1. Ordnung).

Die Korrektur beginnt am tiefsten Punkt des Profils.  $F_k(x, s)$  ist eine Funktion der  $\rho_k$  aller Schichten, die tiefer liegen als die zu korrigierende Schicht  $k$ ; sie kann als Rekursionsformel angegeben werden:

$$F_k(x, s) = \left\{ \rho_{k+1} \cdot F_{k+1}(x) + \rho_k \cdot \tanh(sx) \right\} / \left\{ \rho_k + \rho_{k+1} \cdot F_{k+1}(x) \cdot \tanh(sx) \right\} . \quad (3.54)$$

Gemäß Gleichung (3.29) besteht  $R_m$  aus den Komponenten  $R_{SR}$  und  $R_{Barr}$ . Die Theorie von Schumann und Gardner stellt eine reine Korrektur von  $R_{SR}$  dar. Aus diesem Grund müssen die Komponenten  $R_{SR}$  und  $R_{Barr}$  unter der physikalisch sinnvollen Annahme getrennt werden, daß  $R_{Barr}$  lediglich von der Tiefenkoordinate  $x$ , nicht aber von den tiefer liegenden Schichten abhängt. Nach Bestimmung des Korrekturfaktors  $C_k$  wird  $R_{SRk}$  zu  $\tilde{R}_{SRk}$  korrigiert gemäß

$$\tilde{R}_{SRk} = \rho_k / (2a) \cdot C_k . \quad (3.55)$$

Aus den Gleichungen (3.29) und (3.56) kann anschließend der korrigierte spezifische Widerstand  $\tilde{\rho}_k$  der  $k$ -ten Schicht mittels

$$\tilde{\rho}_k = \frac{2 a R_{mk}}{B(\rho_k) - 1 + C_k} \quad (3.57)$$

berechnet werden. Damit erhält man eine korrigierte Eichkurve, aus der man mittels

$$R_{mk} = \tilde{\rho}_k / (2 a) \cdot \tilde{B}(\tilde{\rho}_k) \quad (3.58)$$

[vgl. Gleichung (3.59)] die korrigierte Funktion  $\tilde{B}(\tilde{\rho})$  erhält. In einem iterativen Prozeß werden diese Korrekturschritte bis zur gewünschten Genauigkeit wiederholt. Dennoch stellt auch das Ergebnis dieses Korrekturverfahrens nur eine Näherung für das reelle Widerstandsprofil dar, weil die verwendeten Korrekturfaktoren vom unkorrigierten und nicht vom wahren Widerstandsprofil ausgehen.

Das beschriebene Korrekturverfahren kann beispielsweise für n-Silizium immer und für p-Silizium in vielen Fällen angewendet werden.

### Effektives-Radius-Modell

Im Falle von p-dotiertem Germanium, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, liegt die theoretische Gerade  $\lg(\rho/\rho_0) - \lg(R_{SR}/R_0)$  aus Gleichung (3.60) unterhalb der Eichkurve (Abb. 6). Das oben beschriebene Kontakt-Modell kann hier also keine Anwendung finden, da ein negativer Widerstand  $R_{barr}$  impliziert würde. Aus diesem Grund muß das Effektive-Radius-Modell verwendet werden.

Ausgehend von der Eichkurve wird für jeden Meßpunkt ein effektiver Radius  $a_{eff}$  gemäß folgender Gleichung errechnet:

$$a_{eff} = \frac{\rho_k}{2 R_{mk}} \quad (3.61)$$

Wie im Fall des Kontakt-Modells wird aus den Gleichungen (3.62) und (3.63) ein Korrekturfaktor  $C_k$  errechnet, mit dem sich der spezifische Widerstand einer Schicht  $k$  gemäß

$$\tilde{\rho}_k = \frac{2 a_{\text{eff}k} R_{mk}}{C_k} \quad (3.64)$$

korrigieren läßt .

Im Rahmen dieser Diplomarbeit stand die Korrektur-Software SR-210 der Firma SENTECH INSTRUMENTS zur Verfügung. Da diese Software ausschließlich das Korrekturverfahren für das Kontakt-Modell zur Verfügung stellt, war eine Korrektur der Profile, insbesondere der Kurzzeitprofile, nicht möglich.

Für Diffusionsprofile in Silizium stehen verschiedenste Korrekturalgorithmen standardmäßig zur Verfügung. Dort zeigte sich, daß Korrekturen bei Eindringtiefen der Fremdatome von weniger als 10 µm bei gleichzeitig großen Konzentrationsgradienten nötig sind. Für flache Profilverläufe sind Korrekturen erst ab Eindringtiefen von 2 bis 3 µm nötig. Dieser Sachverhalt wurde auf den Fall von Germanium übertragen: Da die in dieser Arbeit gemessenen Goldprofile einen Konzentrationsbereich von drei Größenordnungen überdecken, d.h., daß die Konzentrationsgradienten groß sind, wurden für die weitere Auswertung nur Profile mit Eindringtiefen größer als 10 µm berücksichtigt, da für sie die Fehler auf Grund der fehlenden Korrektur vernachlässigbar sind.

### 3.1.4 Theoretische Anpassung der Konzentrationsprofile

Durch die Messung des Ausbreitungswiderstands erhält man in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Fremdelements Widerstandswerte, die im Falle der Diffusion von Gold nach der oben skizzierten Methode in Konzentrationswerte umgerechnet werden können.

Im Falle von Experimenten zur Kupferdiffusion in Germanium wurde gezeigt [4], daß im wesentlichen das substitutionell gelöste Kupfer elektrisch aktiv ist. Die durch die Messung des Ausbreitungswiderstands gewonnenen Kupfer-Konzentrationsprofile entsprechen demnach im wesentlichen den Konzentrationsprofilen substitutionell gelöster Kupferatome. Gold hat ähnliche elektrische Eigenschaften in Germanium wie Kupfer (Abb. 7). Deshalb nehmen wir im folgenden an, daß auch bei Gold die elektrische Aktivität fast ausschließlich von Substitutionsatomen herrührt.

Nach Langzeittemperung einseitig oder beidseitig bedampfter Germaniumproben konnten in den meisten Fällen Lösungen der Diffusionsgleichung gemäß den Gleichungen (3.65) oder (2.40) an die substitutionellen Goldprofile angepaßt werden. Dazu wurden die errechneten Konzentrationswerte logarithmisch über der Eindringtiefe aufgetragen und nach der Methode kleinster quadratischer Abweichung angepaßt.

Nach Kurzzeittemperungen weichen die Profilformen von den in Abschn. 2.5 vorgestellten einfachen Profilformen ab. In diesen Fällen ist eine vollständige Beschreibung der Profilform analytisch nicht möglich; statt dessen muß eine numerische Simulation durchgeführt werden, wie nachfolgend näher erläutert wird.

### 3.1.5 Simulation des dissoziativen Mechanismus

Eine vollständige Lösung des Differentialgleichungssystems (3.66) bis (3.67) kann mit dem von Jüngling [26] zur Verfügung gestellten Simulationsprogramm „ZOMBIE“ erfolgen.

Aus numerischen Gründen werden die Konzentrationen  $C_s$ ,  $C_i$  und  $C_v$  auf ihre Gleichgewichtswerte normiert. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, daß bei den Rechnungen die absoluten Gleichgewichtskonzentrationen nicht bekannt sein müssen, da nur noch deren Verhältnisse von Bedeutung sind.

#### Normiertes Differentialgleichungssystem

Das normierte Differentialgleichungssystem nimmt folgende Gestalt an:

$$\frac{\partial \tilde{C}_s}{\partial t} = k_r (\tilde{C}_i \tilde{C}_v - \tilde{C}_s) \quad , \quad (3.68)$$

$$\frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial t} = D_{\text{eff}}^i \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial x^2} - \frac{\partial \tilde{C}_s}{\partial t} \quad , \quad (3.69)$$

$$\frac{C_v^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} \frac{\partial \tilde{C}_v}{\partial t} = D_{\text{eff}}^v \frac{\partial^2 \tilde{C}_v}{\partial x^2} - \frac{\partial \tilde{C}_s}{\partial t} + \rho_v^{\text{eff}} D_{\text{eff}}^v (1 - \tilde{C}_v) \quad . \quad (3.70)$$

Hierbei sind

$$\tilde{C}_s = \frac{C_s}{C_s^{\text{eq}}} \quad , \quad (3.41a)$$

$$\tilde{C}_i = \frac{C_i}{C_i^{\text{eq}}} \quad , \quad (3.41b)$$

$$\tilde{C}_v = \frac{C_v}{C_v^{\text{eq}}} \quad (3.71c)$$

die normierten Konzentrationen.  $D_{\text{eff}}^i$  und  $D_{\text{eff}}^v$  sind die bereits in (3.72) und (3.73) definierten effektiven Diffusionskoeffizienten; diese gehen also direkt in die Simulation als Parameter ein.

Um die mit „ZOMBIE“ simulierten Diffusionsprofile mit den gemessenen Profilen vergleichen zu können, müssen die durch Simulation gewonnenen Werte für  $\tilde{C}_s$  jeweils

mit den Gleichgewichtskonzentrationen  $C_s^{\text{eq}}$  für die entsprechenden Temperaturen multipliziert werden.

### Anfangs- und Randbedingungen

Im folgenden werden die Kristalle als Platten der Dicke  $d$  mit unendlicher Ausdehnung in der Plattenebene modelliert. Dadurch reduzieren sich die Diffusionsprobleme auf eine Dimension, die  $x$ -Richtung senkrecht zur Plattenebene. Auf der Vorderseite des Kristalls bei  $x = 0$  befinde sich eine unerschöpfliche Goldquelle. Zudem soll während des gesamten Diffusionsvorgangs die Temperatur konstant sein. Zu Beginn der Diffusion bei  $t = 0$  sollen sich im Kristallinnern keine Goldatome befinden und die Leerstellenkonzentration soll ihren thermodynamischen Gleichgewichtswert besitzen. Damit lauten die Anfangsbedingungen

$$\tilde{C}_s(0 < x \leq d, 0) = 0 \quad , \quad (3.74)$$

$$\tilde{C}_i(0 < x \leq d, 0) = 0 \quad , \quad (3.75)$$

$$\tilde{C}_v(0 \leq x \leq d, 0) = 1 \quad . \quad (3.76)$$

Zu allen Zeiten sei an der Vorderseite des Kristalls die Konzentration der interstitiell gelösten Goldatome im thermischen Gleichgewicht. Dies bedeutet mathematisch

$$\tilde{C}_i(0, t) = 1 \quad . \quad (3.77)$$

Die Oberflächen des Kristalls stellen Quellen bzw. Senken für die Leerstellen dar. Der normierte Leerstellenfluß durch die Oberflächen kann ausgedrückt werden durch

$$\tilde{F}_v(0, t) = \tilde{F}_v(d, t) = -D_{\text{eff}}^v \left( \frac{\partial \tilde{C}_v}{\partial x} \right)_{x=0,d} = \mp v_{\text{eff}}^v (\tilde{C}_v - 1) \quad , \quad (3.78)$$

wobei

$$v_{\text{eff}}^v = \frac{v^v C_v^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} \quad . \quad (3.79)$$

Hierbei gilt das Minuszeichen für  $x = 0$  und das Pluszeichen für  $x = d$ . Betrachtet man den Spezialfall idealer Leerstellenquellen, dann wird die Flußgeschwindigkeitskonstante  $v^v$  unendlich groß, und die Randbedingung lautet

$$\tilde{C}_v(0, t) = \tilde{C}_v(d, t) = 1 \quad . \quad (3.80)$$

Mit (3.81), (3.48) und dem Massenwirkungsgesetz folgt, daß auch die substitutionelle Au-Komponente bei  $x = 0$  ihren Gleichgewichtswert instantan einstellt:

$$\tilde{C}_s(0, t) = 1 \quad . \quad (3.82)$$

Um bei den Berechnungen in den Gleichungen (3.41a) bis (3.41c) und (3.83) Divisionen durch 0 zu vermeiden, wird die Zahl 0 durch  $10^{-12}$  ersetzt. Da diese Konzentration weit unterhalb der Nachweisgrenze liegt, spielt dies keine Rolle.

### Modellparameter

Die normierten Differentialgleichungen sowie die Anfangs- und Randbedingungen enthalten insgesamt 7 Parameter, die im Simulationsverfahren mit „ZOMBIE“ variiert werden können. Dabei handelt es sich um folgende Größen:

- $k_r$  = Ratenkonstante der Austauschreaktion (2.14) in Richtung der Edukte,
- $D_{\text{eff}}^i$  = effektiver Diffusionskoeffizient des Goldes bei durch Au-Zwischengitteratome kontrollierter dissoziativer Diffusion,
- $D_{\text{eff}}^V$  = effektiver Diffusionskoeffizient des Goldes bei leerstellenkontrollierter dissoziativer Diffusion,
- $\frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}}$  = Verhältnis von interstitieller und substitutioneller Löslichkeit von Gold,
- $\frac{C_V^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}}$  = Verhältnis von Leerstellen-Gleichgewichtskonzentration und substitutioneller Löslichkeit Gold,
- $\rho_{\text{eff}}^V$  = effektive Versetzungsdichte,
- $v_{\text{eff}}^V$  = effektive Flußgeschwindigkeitskonstante der Leerstellen.

Damit ist es theoretisch möglich, die Diffusionskoeffizienten  $D_i$  und  $D_V$  zu bestimmen. Die Temperatur geht nicht direkt als Modellparameter in die Simulation ein, sondern nur indirekt über die Diffusionskoeffizienten, die Goldlöslichkeiten und die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen.

## 3.2 Radiotracer-Verfahren

Beim Radiotracer-Verfahren werden radioaktive Tracer-Atome, z.B. durch Aufdampfen, auf eine Probenoberfläche aufgebracht. Nach der Diffusionstemperung kann das Diffusionsprofil bestimmt werden, indem man die Probe in Schichten teilt und die Radioaktivität der einzelnen Schichten in einem Detektor mißt. Die Radioaktivität einer Schicht ist proportional zur Konzentration der Radiotracer-Atome in dieser Schicht. Durch Auftragung der gemessenen Radioaktivität bzw. der Konzentration der Radiotracer-Atome über der Eindringtiefe in die Probe erhält man ein Diffusionsprofil.

Häufig schränken Oberflächeneffekte (z.B. Oxidschicht an der Oberfläche, metallinduzierte Kristallisation in amorphen Halbleitern durch aufgebraute metallische Radiotracer-Schichten) die Anwendung dieses „herkömmlichen“ Radiotracer-Verfahrens ein. Ein elegantes Verfahren, um die mit Oberflächeneffekten zusammenhängenden Probleme zu umgehen, ist die Implantation radioaktiver Isotope („modifiziertes“ Radiotracer-Verfahren). Allerdings müssen auch hier Nachteile, wie die im Bezug auf Diffusionsuntersuchungen wichtigen Implantationsschäden, in Kauf genommen werden.

### 3.2.1 Implantation von radioaktiven $^{195}\text{Au}$ -Isotopen

Am On-line-Isotopenseparator ISOLDE am Europäischen Kernforschungszentrum (CERN) in Genf kann das radioaktive Isotop  $^{195}\text{Au}$  implantiert werden. Die Isotope werden dadurch erzeugt, daß Protonen in einem Synchrotron auf die Energie von 1 GeV beschleunigt und anschließend auf ein Target gelenkt werden. Durch Spallation entsteht dadurch eine Vielzahl von neuen Isotopen kleinerer Masse, die in einer Ionenquelle ionisiert und anschließend auf 60 keV beschleunigt werden. Mittels eines Massenseparators können einzelne Isotope ausgewählt und durch elektrische Ablenkfelder und verschiedene Quadrupole in ein Strahlrohr gelenkt werden. Die zur Verfügung stehenden Isotope hängen dabei von der Wahl des Targets ab. Im vorliegenden Fall wurde durch Verwendung eines Pb-Targets zunächst  $^{195}\text{Hg}$  erzeugt und in die Proben implantiert. Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von zehn Stunden in radioaktives  $^{195}\text{Au}$ , das schließlich mit einer Halbwertszeit von 186 Tagen in  $^{195}\text{Pt}$  übergeht [27]. Das Zerfallsschema zeigt Abb. 11.

### 3.2.2 Schichtenteilung und Bestimmung der Radioaktivität

Zur Bestimmung der Eindringprofile mußte eine Schichtenteilung der Proben vorgenommen werden. Je nach Eindringtiefe der Tracer-Atome wurden zwei verschiedene Methoden angewendet, Ionenstrahlzerstäubung und Präzisions Schleifen.

#### Ionenstrahlzerstäubung

Mit der Ionenstrahlzerstäubung können Schichtdicken im Bereich von Nanometern abgetragen werden. Diese Methode eignet sich deshalb zur Bestimmung von Tiefenprofilen, bei denen die Tracer-Atome nur einige 100 nm tief in die Probe eingedrungen sind, insbesondere auch für Implantationsprofile, bei denen die

Eindringtiefen meist unter 100 nm liegen. Eine schematische Darstellung der Ionenstrahlzerstäubungsanlage zeigt Abb. 12. Sie besteht aus zwei Teilen, dem Plasmatron und der Arbeitskammer. Aus einer Glühkathode werden Elektronen emittiert, die auf die Plasmatronwand beschleunigt werden. Auf ihrem Weg ionisieren sie das ins Plasmatron einströmende Argongas; dadurch entstehen  $\text{Ar}^+$ -Ionen. Eine Druckregelung sorgt für einen konstanten Druck von  $1,5 \cdot 10^{-2}$  mbar im Plasmatron. Um die Wahrscheinlichkeit einer Stoßionisation zu vergrößern, wird der Weg der Elektronen erhöht, indem diese durch ein Magnetfeld auf Spiralbahnen gezwungen werden.

Plasmatron und Arbeitskammer, in der ein Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar herrscht, sind durch eine kleine Öffnung verbunden, durch welche die  $\text{Ar}^+$ -Ionen aufgrund der Druckdifferenz in die Arbeitskammer eintreten. Dort werden sie durch eine zwischen Plasmatronwand und Probe angelegte Hochspannung auf die Probe beschleunigt, wo sie einzelne Atome von der Oberfläche ablösen.

Das abgetragene Material wird auf einer Folie aufgesammelt, die auf einen Folienhalter aufgewickelt ist. Nach einem vorgegebenen Zeitintervall wird die Folie weitergewickelt. Jeder Folienabschnitt enthält dadurch das Material einer zuvor abgetragenen Schicht der Probe, wobei die erfaßte Schichtdicke durch die gewählte Länge des Zeitintervalls bestimmt wird. Insgesamt stehen maximal 40 Folienabschnitte zur Verfügung. Die einzelnen Folienabschnitte werden in mit Szintillationsflüssigkeit gefüllte Zählfläschchen verpackt. In einem Szintillationszähler können dann die beim Kernzerfall von  $^{195}\text{Au}$  zu  $^{195}\text{Pt}$  entstehenden Sekundärelektronen (Konversions- und Auger-Elektronen) nachgewiesen und so die Radioaktivität der einzelnen Schichten bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Dicke des insgesamt von der Probe abgetragenen Materials wurde vor der Zerstäubung ein kleiner Bereich der Oberfläche mit einem leitfähigen Material abgedeckt. Nach der Zerstäubung wurde die Höhe der dadurch erzeugten Stufe mit einem computergesteuerten interferometrischen Höhenmeßgerät bis auf etwa 5 nm genau bestimmt. Aus dieser Höhe konnte die Abtragerate und, bei konstanter Abtragerate, die Dicke der einzelnen Schichten bestimmt werden. Bei einer Beschleunigungsspannung von 600 kV betrug die Abtragerate etwa 5 nm/min, bei 800 kV etwa 7,5 nm/min.

Mit einem vertretbaren Zeitaufwand können mit der Ionstrahlzerstäubung bis etwa 2000 nm von der Oberfläche der Germaniumprobe abgetragen werden. Dadurch kontrollierte die Abtragerate bei unseren Untersuchungen die Diffusionstemperaturzeit bei 500 °C auf 10 min, bei 800 °C auf 5 s.

### **Präzisionsschleifen**

Zur Bestimmung von Profilen mit Eindringtiefen größer 10  $\mu\text{m}$  wurden die Schichtenteilungen mit einer Präzisionsschleifmaschine (Abb. 13) durchgeführt. Mit ihr

können Schichten dicker als  $0,5\ \mu\text{m}$  abgetragen werden. Die Schleifmaschine besteht aus einem Schleifteller, auf dem eine mit  $3\ \mu\text{m}$  Aluminiumoxidpulver geläppte Glasplatte durch einen Unterdruck angesaugt wird. Auf dieser wird das Schleifmittel verteilt. Als solches wird Diamantpaste von  $3\ \mu\text{m}$  Körnung verwendet. Die Probe wird mit Harz auf einen Halter aus Aluminium aufgeklebt, der durch Ansaugen an einen Stempel angepreßt wird. Durch das Gewicht des beweglich gelagerten Stempels wird die Probe auf die Glasplatte gedrückt. Der exzentrisch gelagerte Schleifteller dreht sich unter der Probe, wodurch Probenmaterial abgetragen wird. Nach Abtragen einer Schicht wird die abgetragene Höhe mechanisch durch ein Höhenmeßgerät bestimmt. Das abgetragene Material wird mit jeweils drei in Alkohol getränkten Wattestäbchen aufgesammelt und in mit Szintillatorflüssigkeit gefüllte Zählfläschchen verpackt. Die Radioaktivität wird – wie oben beschrieben – in einem Szintillationszähler bestimmt.

# 4 Versuchsdurchführung

## 4.1 Ausgangsmaterial

Für die Diffusionsuntersuchungen von Gold in Germanium wurde einkristallines, hochreines, nahezu versetzungsfreies, unter Wasserstoffatmosphäre in einem Siliziumdioxidtiegel nach dem Czochralski-Verfahren gezogenes Germaniummaterial verwendet, das von Haller und Beeman vom Lawrence Berkeley Laboratory in Kalifornien zur Verfügung gestellt worden war [28]. Die Konzentrationen von O, H und Si lagen zwischen  $10^{20}$  und  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Die Konzentrationen flacher Störstellen wurden von den Herstellern mit weniger als  $2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  P und weniger als  $2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  Al und B angegeben, woraus sich eine Netto-Akzeptorkonzentration von ca.  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  ergibt. Die Hersteller wiesen zudem auf die Existenz von Doppelleerstellen–Wasserstoff-Komplexen in versetzungsfreiem Germanium hin; diese Komplexe stellen flache Störstellen mit einer Energie von 0,071 eV oberhalb des Valenzbandes dar. Durch die Anwesenheit von Versetzungen in geringer Dichte, die als Senken für Leerstellen und Nukleationszentren für Wasserstoffatome wirken, bilden sich keine Doppelleerstellen–Wasserstoff-Komplexe aus. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 14 zu sehen. Außerdem dissoziieren diese Defekte bei Temperaturen oberhalb 400 °C irreversibel, und der freiwerdende Wasserstoff diffundiert aus [28]. Der mit einer Vier-Spitzen-Messung bei Raumtemperatur bestimmte spezifische Widerstand betrug 53,19  $\Omega\text{cm}$ . Der Germaniumkristall besaß die Orientierung (113) und wurde für die weitere Verwendung zunächst mit Hilfe von Laue-Aufnahmen in (100)-Richtung orientiert (Abb. 15).

## 4.2 Untersuchung des Ausgangsmaterials

Bevor das Germanium für die Diffusionsuntersuchungen verwendet werden konnte, mußte eine sorgfältige Probenpräparation durchgeführt werden. Insbesondere können elektrisch aktive Fremdatome, die während einer Diffusionstemperatur den Halbleiter verunreinigen, einen beträchtlichen Einfluß auf den spezifischen Widerstand des zuvor intrinsischen Materials haben und so die Bestimmung der Golddiffusionsprofile mittels Messungen des Ausbreitungswiderstands verfälschen. Aufgabe der Probenpräparation ist es, solche unerwünschten Fremdatome zu beseitigen bzw. ihren Einfluß auf die Diffusions-

untersuchung zu minimieren. Im Falle von Germanium ist Kupfer die häufigste, unerwünschte Verunreinigung dieser Art [29].

Um den Einfluß von Verunreinigungen auf den spezifischen Widerstand genauer zu prüfen, wurden zwei Proben unterschiedlich vorbehandelt: Die eine Probe wurde mit Aceton gereinigt, die andere einem längeren Reinigungsprozeß in einer 10%-igen KCN-Lösung unterzogen (s. Anhang). Danach wurde jede Probe unter Argonatmosphäre in eine Quarzampulle eingeschmolzen und 30 Minuten lang bei 786 °C getempert. Nach der Temperung wurden die Ausbreitungswiderstände der Proben sowie – zum Vergleich – der Ausbreitungswiderstand einer ungetemperten Probe gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 16. Nach Aceton-Reinigung und anschließender Temperung erniedrigt sich der Ausbreitungswiderstand  $R_m$  um einen Faktor 10 gegenüber der ungetemperten Probe. Diese Beobachtung kann mit der Eindiffusion metallischer Verunreinigungen erklärt werden. Die Vermutung, daß es sich dabei im wesentlichen um Kupfer handelt, kann durch folgende Überlegung untermauert werden: Unter der vereinfachenden Annahme, daß allein Kupfer für die Erniedrigung des Ausbreitungswiderstands verantwortlich ist, kann mittels Halbleitertheorie das Widerstandsprofil in ein Konzentrationsprofil für substitutionelles Kupfer umgerechnet werden. Die so errechnete Kupferkonzentration beträgt  $1,1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Dies ist im Einklang mit der in [29] angegebenen Kupfer-Gleichgewichtslöslichkeit in Germanium bei 786 °C von  $1,5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

Der Verunreinigungseffekt kann jedoch durch Reinigung mit 10%-iger KCN-Lösung deutlich, um fast eine Größenordnung, reduziert werden. Die Qualität der KCN-Reinigung wurde in regelmäßigen Abständen überprüft.

Es zeigte sich aber im Laufe der Diffusionsexperimente mit Gold, daß selbst dann, wenn die schnell diffundierenden metallischen Verunreinigungen – beispielsweise Kupfer – nur unzureichend von der Probenoberfläche entfernt werden konnten, dies die Messung des durch Goldatome verursachten Ausbreitungswiderstands-Profiles nicht beeinflusste. In großen Probentiefen, in die sich die Gold-Diffusionsprofile noch nicht erstreckten, wurde sogar der intrinsische Wert des Ausbreitungswiderstands gemessen, obwohl man auch dort ein Absinken des Ausbreitungswiderstands aufgrund der eindiffundierten Verunreinigungen erwartet hätte. Dies kann nach [29] damit erklärt werden, daß eine Goldschicht auf der Probe als Senke für eine große Zahl von metallischen Verunreinigungen, insbesondere für Kupfer, wirkt. Insofern hat eine Goldschicht auf einer Germaniumprobe eine nicht zu unterschätzende Reinigungswirkung.

## 4.3 Vorbereitung der Diffusionsuntersuchungen

### 4.3.1 Erfordernisse des Ausbreitungswiderstands-Verfahrens

Für die Diffusionsuntersuchungen mit dem Ausbreitungswiderstands-Verfahren wurden aus dem (100)-orientierten Ausgangsmaterial Germaniumproben mit Abmessungen

zwischen  $7 \cdot 7 \cdot 1,1 \text{ mm}^3$  und  $7 \cdot 7 \cdot 0,4 \text{ mm}^3$  ausgesägt. Diese Proben wurden zunächst der Reinigungsprozedur, wie in Abschn. 4.2 beschrieben, unterzogen. Anschließend wurde unter Hochvakuum (ca.  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) eine 200 nm dicke Goldschicht mit hohem Reinheitsgrad (99,9998 %) einseitig oder beidseitig aufgedampft. Die Gesamtzahl der auf eine Oberfläche aufgedampften Atome betrug ca.  $1 \cdot 10^{17}$ . Dies entspricht bei den verwendeten Probengeometrien einer unerschöpflichen Fremdatomquelle, da die Löslichkeit von Gold in Germanium maximal ca.  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  ist.

Für Langzeittemperaturen in einem Rohrofen wurden die beschichteten Germaniumproben einzeln in Quarzglasampullen unter Reinst-Argon (99,99998%) als Schutzgas abgeschmolzen. Dazu wurden Ampullen, die zunächst mit Wasser, Aceton und Alkohol gereinigt worden waren, über eine Kapillare mit einem Hochvakuumstand verbunden und anschließend mehrmals auf  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  evakuiert und mit Reinst-Argon belüftet. In den Ampullen wurde bei Raumtemperatur ein Argon-Druck von ca. 250 mbar eingestellt, um bei den Diffusionstemperaturen einen dem Luftdruck entsprechenden Gegendruck in der Ampulle zu erhalten. Zudem diente das Edelgas dem verbesserten Wärmetransport.

Abb. 17 zeigt eine in eine Quarzglasampulle eingeschmolzene Germaniumprobe.

Für Kurzzeittemperaturen in einem Spiegelofen [29, 30] lagerten die goldbedampften Germaniumproben bis kurz vor dem Einbau in den Ofen in einem Exikator unter Argonatmosphäre.

### 4.3.2 Erfordernisse des Radiotracer-Verfahrens

Für die Diffusionsuntersuchungen mit radioaktiven Gold-Tracern wurden aus dem Ausgangsmaterial  $5 \cdot 5 \cdot 0,75 \text{ mm}^3$  große, (100)-orientierte Probenstücke ausgesägt. Da der Strahldurchmesser des Implantationsstrahls einen Durchmesser von ca. 3 mm besitzt, ist diese Probengröße ausreichend. Die Zahl der implantierten Goldisotope ist mit  $2,1 \cdot 10^{11}$  pro Probe zu gering, als daß man eine unerschöpfliche Quelle erhalten würde.

Die Proben wurden nach der Implantation mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Reinigungsprozedur mit KCN-Lösung von metallischen Verunreinigungen gereinigt. Die weiteren Vorbereitungen für die Diffusionstemperaturen im Rohrofen bzw. im Spiegelofen erfolgten nach der in Abschnitt 1.3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Einige mit radioaktivem  $^{195}\text{Au}$  implantierte Proben wurden zusätzlich mit einer 200 nm dicken Goldschicht aus natürlichem Gold bedampft.

## 4.4 Diffusionstemperaturen

### 4.4.1 Temperaturen im Rohrofen

Diffusionstemperaturen in konventionellen Hochtemperatur-Rohröfen der Firma GERO wurden im Temperaturbereich zwischen  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $920 \text{ }^\circ\text{C}$  bei Temperzeiten zwischen 30 Minuten und 4 Wochen durchgeführt. Getempert wurden dabei einseitig und beidseitig

mit Gold bedampfte Germaniumproben, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierte Proben sowie mit  $^{195}\text{Au}$  implantierte Proben mit zusätzlich aufgedampfter Goldschicht.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, ging allen Temperungen eine Vortemperung von 2 h bei  $370\text{ °C}$  voraus. Dieser Schritt wurde als notwendig für die Bildung eines Eutektikums an der Oberfläche erachtet, welches als unerschöpfliche Quelle für interstitielle Goldatome dienen sollte. Der eutektische Punkt im Phasendiagramm Ge–Au (Abb. 18) liegt bei  $361\text{ °C}$ .

#### 4.4.2 Temperungen im Spiegelofen

Kurzzeittemperungen wurden in einem Spiegelofen [30, 31], der durch Einbau eines neuen Pumpstandes mit Turbomolekularpumpe zunächst optimiert wurde, durchgeführt. Bei diesem Opfentyp wird Licht zweier Kurzbogenlampen über zwei Lichtleiter auf die im Vakuumrezipienten ( $2 \cdot 10^{-5}$  mbar) eingebaute Probe fokussiert (Abb. 19). Als Lichtleiter dient ein Quarzglasstab, dessen Enden sandgestrahlt sind, um ein zu rasches Aufheizen und damit verbundene Probleme bei der Temperaturregelung zu vermeiden. Die Temperaturmessung erfolgt über eine Referenzprobe, in deren seitliche Durchbohrung ein Keramikröhrchen (Durchmesser 0,5 mm) mit einem PtRh–Pt-Thermoelement satt eingepaßt ist. Diese Referenzprobe wird durch Keramikstäbchen an die eigentliche Probe angepreßt, um guten Wärmekontakt zu gewährleisten. Bei den verwendeten Probengeometrien ( $7 \cdot 7 \cdot 1\text{ mm}^3$  bzw.  $7 \cdot 7 \cdot 0,5\text{ mm}^3$ ) wurden Aufheizraten bis zu  $50\text{ °C/s}$  erreicht.

Der Temperaturgradient an der Oberfläche der Probe ist im wesentlichen durch die Inhomogenität des Strahlflecks bestimmt und kann mit  $\Delta T/\Delta x \approx 3\text{ K/mm}$  abgeschätzt werden. Zwischen Referenzplättchen und Probe besteht ein maximaler Temperaturunterschied von 2 K.

Der Aufheizprozeß wird zunächst durch eine programmierbare Leistungsrampe gesteuert, um ein zu schnelles Aufheizen der Probe zu vermeiden. Ab einem frei wählbaren Temperaturwert schaltet der Computer dann automatisch auf einen PID-Regelalgorithmus um. Um den Abkühlvorgang zu beschleunigen, wurde der Vakuumrezipient nach Ende der Diffusionstemperung mit Helium-Gas, das eine große Wärmeleitfähigkeit besitzt, geflutet. Abb. 20 zeigt einen typischen Temperaturverlauf einer Temperung im Spiegelofen.

Um Aufheiz- und Abkühlzeiten der Probe bei der Diffusionstemperung zu berücksichtigen, wurde numerisch eine effektive Temperzeit

$$t_{\text{eff}} = t_0 + \frac{1}{D_0} \int_{T_a}^{T_0} \frac{D(T)}{(dT/dt)} dT + \frac{1}{D_0} \int_{T_0}^{T_e} \frac{D(T)}{(dT/dt)} dT \quad (4.1)$$

berechnet [32] ( $t_0$  = Temperzeit ohne Berücksichtigung von Aufheiz- und Abkühlzeit,  $T_a$  = Proben temperatur zu Beginn der Heizrampe,  $T_e$  = Proben temperatur am Ende des Kühlvorgangs,  $T_0$  = Temperatur der Diffusionstemperung).

Im Spiegelofen wurden die Diffusionsexperimente im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 900 °C bei Temperzeiten von 600 s bis 5 s durchgeführt. Dabei wurden einseitig mit Gold bedampfte und vor der eigentlichen Diffusionstemperung 2 h lang bei der eutektischen Temperatur vorgetemperte Germaniumproben sowie eine mit  $^{195}\text{Au}$  implantierte Probe verwendet.

## 4.5 Anschleifen der Proben zur Widerstandsmessung

Nach erfolgter Diffusionstemperung wurden die plättchenförmigen Proben, deren Diffusionsprofile durch die Messung des Ausbreitungswiderstands bestimmt werden sollte, mit einem Diamantsägeblatt senkrecht zu den Probenoberflächen halbiert, um die Ausbreitungswiderstands-Messungen in der Probenmitte durchführen zu können. Mit Hilfe eines geeigneten Probenhalters (Abb. 21) und Poliereinrichtungen erfolgte dann eine schrittweise Politur mit Diamantpaste (Körnung 15  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  und 0,25  $\mu\text{m}$ ) auf dafür vorgesehenen, zuvor ausreichend mit Aluminiumoxid verschiedener Korngröße vorgeläpften Glasplatten. Ähnlich wie bei einem Plattenspieler rotiert die Glasplatte unter einem Polierarm, welcher den Probenhalter, der an einem von einem Messingzylinder geführten Edelstahlstempel angeschraubt ist, in der Spur hält. Der Anhang enthält eine genauere Beschreibung des Polierverfahrens. Ziel der Politur ist eine spiegelnde, kratzerfreie Oberfläche, da die Güte der Oberfläche Auswirkungen auf die Qualität der Widerstandsprofile hat.

Für das Anschleifen von Winkeln standen Probenhalter mit Winkeln von 90°, 30°, 11°32', 5° 44', 2° 52', 1° 9' sowie 43' zur Verfügung. Insbesondere bei den beiden kleinsten Winkeln machten sich Schwierigkeiten beim Polieren bemerkbar: Manche Proben besaßen eine geringfügig gekrümmte Oberfläche, so daß die beim Polieren entstandene Schliffkante nicht gerade verlief. Die Krümmung der Schliffkante hatte zur Folge, daß bei manchen Proben diese nicht mehr exakt definierbar war. Eine gut erkennbare Schliffkante ist aber Voraussetzung für eine sichere Justierung der Probe bezüglich der Meßspitzen. Eine weitere Ursache für die Krümmung der Schliffkante ist eine eventuell vorhandene Wölbung der Schleifplatte.



# 5 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsuntersuchungen vorgestellt. Dabei wird unterschieden zwischen den Ergebnissen, die durch Langzeitemperaturen erhalten wurden, und denen, die sich bei den Kurzzeitemperaturen im Spiegelofen ergaben. Implantationsprofile werden im Rahmen der Langzeitemperaturen behandelt. Außerdem werden die mit dem Simulationsprogramm „ZOMBIE“ erzielten Ergebnisse präsentiert. Den Ergebnissen werden Untersuchungen zur Versetzungsdichte vorangestellt.

## 5.1 Versetzungsdichten

Wie in Abschn. 4.1 erwähnt, standen für die Diffusionsuntersuchungen nahezu versetzungsfreie Germaniumproben zur Verfügung. Um zu überprüfen, in wie weit durch Diffusionstemperaturen Versetzungen in das Ausgangsmaterial eingebracht werden, wurden stichprobenartig einzelne Proben nach der Temperung einer Defektätzung unterzogen [33, 34]. Die einzelnen Schritte dieser Defektätzung werden im Anhang beschrieben.

Es zeigte sich, daß an den im Rohrofen getemperten Proben nur vereinzelt Versetzungen mit einem minimalen Abstand von 500 µm auftraten; die Proben waren also auch nach der Temperung praktisch versetzungsfrei.

Bei den im Spiegelofen durchgeführten Diffusionstemperaturen zeigten Proben, die oberhalb 850 °C getempert worden waren, zahlreiche Ätzgrübchen, deren Dichte vor allem im Randbereich der Proben mit  $1,3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3}$  sehr hoch war. Dies ist eine unmittelbare Folge des Anpressens der Proben auf die Referenzprobe mit Keramikstäbchen (Abb. 19). In der Probenmitte waren jedoch auch diese Proben nahezu versetzungsfrei. Die an solchen Proben mit unterschiedlicher Versetzungsdichte gemessenen Diffusionsprofile unterschieden sich nicht.

## 5.2 Ergebnisse der Langzeitemperaturen

Langzeitemperaturen wurden im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 920 °C im Rohrofen durchgeführt. Die Temperzeiten lagen dabei zwischen 30 Minuten und mehreren Wochen. Einen Sonderfall stellen die ungetemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Proben dar.

Diese wurden vor ihrer Auswertung ca. 9 Monate lang in einem Bleibehälter aufbewahrt. In gewissem Sinne wurden an ihnen „Langzeittemperungen bei Raumtemperatur“ durchgeführt. An diesen Proben wurden die Implantationsprofile untersucht.

### 5.2.1 Einseitig bedampfte Proben

Alle Diffusionsprofile an einseitig bedampften Proben wurden durch die Messung des Ausbreitungswiderstands bestimmt. Zur Auswertung wurde eine komplementäre Fehlerfunktion gemäß Gleichung (5.2) iterativ angepaßt. Zuvor wurde der konstante Widerstand, welcher durch die intrinsische Leitfähigkeit bedingt ist und scheinbaren Goldkonzentrationen zwischen  $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  und  $3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  entspricht, abgezogen. Aus den Anpassungen wurden Diffusionskoeffizienten,  $D$ , und die Löslichkeiten der substitutionellen Goldatome in Germanium,  $C_s^{\text{eq}}$ , bestimmt.  $C_s^{\text{eq}}$  ist dabei nicht exakt der an der Oberfläche gemessene Wert, sondern eine Rechengröße, die sich aus der angepaßten Lösung (5.3) als  $C_s^{\text{eq}} = C_s(0, t)$  ergibt. Dies ist gerechtfertigt, da die Löslichkeiten an den Probenoberflächen nicht identisch mit ihren Werten im Innern der Proben sein müssen. In der Tat nimmt der gemessene Ausbreitungswiderstand zur bedampften Oberfläche hin nicht kontinuierlich zu, sondern fällt im oberflächennahen Bereich wieder ab (Abb. 22).

Die Profile einseitig bedampfter Proben zeigen die Abbn. 23 bis 46. An den Proben sind i.a. mehrere Messungen vorgenommen worden. Jeweils eine Messung ist mit der zugehörigen Anpassung und den zugehörigen Anpassungsparametern wiedergegeben. In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der verschiedenen Messungen angegeben. Die  $D$ - und  $C_s^{\text{eq}}$ -Werte aus den einzelnen Messungen können sich deshalb geringfügig von ihren Mittelwerten in Tabelle 1 unterscheiden.

Profile wurden grundsätzlich über die gesamte Probendicke aufgenommen. Die Profile der Abbn. 23 bis 37 sind jedoch nur bis zum Erreichen des intrinsischen Plateauwertes dargestellt. Die Probe, deren Profil in Abb. 38 dargestellt ist, wurde bis zur vollständigen Sättigung getempert. In den Abbn. 39 bis 46 sind die Profilverläufe über die gesamte Probendicke aufgetragen, da in diesen Fällen ein Anstieg der Goldkonzentration zu der nicht mit Gold bedampften Oberfläche hin beobachtet wurde. Solche U-förmigen Profile traten vorwiegend bei höheren Temperaturen (oberhalb  $786 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auf. In zwei Fällen (Abbn. 39 und 46) konnte auf Grund der hohen Symmetrie der U-Profile eine Lösung gemäß Gleichung (2.40) angepaßt werden, was zwei unerschöpflichen Goldquellen sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite der Proben entspricht.

#### Qualität der Anpassung

Die Qualität der numerischen Anpassung komplementärer Fehlerfunktionen bei Diffusionstemperaturen oberhalb  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  war sehr gut. Dies wird dadurch demonstriert, daß die Abweichung der Anpassung von den Meßpunkten auch bei verschiedenen

Auftragungsarten sehr gering ist: Abb. 31 zeigt die numerische Anpassung an ein Diffusionsprofil nach Abziehen des intrinsischen Untergrundes. Abb. 35 zeigt ein weiteres Profil und dessen zugehörige Anpassung in linearer Auftragung; in Abb. 36 ist dieses Profil und seine Anpassung in einer Auftragung über  $x^2$  dargestellt.

Kleinere Abweichungen der numerischen Anpassung an die Meßwerte v.a. im Bereich mittlerer Goldkonzentrationen ( $10^{21}$ – $10^{22}$  m<sup>-3</sup>) sind auf die in diesem Bereich ungenügende Genauigkeit der iterativen Anpassung der Beweglichkeiten zurückzuführen (vgl. Abb. 8).

### **Vortemperung bei der eutektischen Temperatur**

Von zwei Ausnahmen abgesehen, wurden alle Proben bei der eutektischen Temperatur vorgetempert. Durch die beiden Ausnahmen sollte geprüft werden, in wie weit eine eutektische Phase als Quelle für interstitielle Goldatome tatsächlich notwendig ist. Bei 733 °C wurden zwei vorgetemperte Proben 17,5 h (Abb. 28) bzw. 7 h (Abb. 30) getempert. Ein weiteres Experiment wurde dann bei derselben Temperatur und jeweils gleichen Temperzeiten, aber ohne vorherige Vortemperung durchgeführt (Abbn. 29 und 32). Für die beiden je 17,5 h lang getemperten Proben sind keine signifikanten Unterschiede bei den Werten für  $D$  und  $C_s^{\text{eq}}$  feststellbar. Dagegen liegen die Ergebnisse für  $D$  und  $C_s^{\text{eq}}$  der vorgetemperten und 7 h lang getemperten Probe um etwa 50% bzw. 60% unter den entsprechenden Werten der nicht vorgetemperten und 7 h lang getemperten Probe. Diese Abweichungen liegen aber im Rahmen der Meßungenauigkeit. Insgesamt liegt der Schluß nahe, daß eine Vortemperung bei der eutektischen Temperatur nicht notwendig ist.

### **Vortemperung**

Nach der Reinigung mit KCN-Lösung wurde eine Probe vor dem Bedampfen mit Gold drei Wochen lang bei 900 °C getempert, danach goldbedampft und anschließend 3,77 h bei 900 °C diffusionsgetempert. Durch die Vortemperung sollte gewährleistet werden, daß bereits vor der Diffusionstemperung sich die Leerstellen-Gleichgewichtskonzentration einstellt. Das Ergebnis ist in Abb. 45 dargestellt. Das Resultat einer Diffusionstemperung unter ähnlichen Bedingungen aber ohne dreiwöchige Vortemperung zeigt Abb. 44. Ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Diffusionsprofilen besteht nicht.

## **5.2.2 Beidseitig bedampfte Proben**

Wie im vorherigen Fall wurden die Diffusionsprofile durch die Messung des Ausbreitungswiderstands über die gesamten Probendicke bestimmt. Als Lösung wurde Gleichung (5.4) an die Konzentrationsprofile angepaßt. Wie zuvor waren auch hier  $D$  und  $C_s^{\text{eq}}$  zunächst freie Parameter, die durch ein Iterationsverfahren bestimmt wurden. Zusätzlich wurde die Goldkonzentration in der Probenmitte,  $C_s^{\text{m}} = C_s(d/2, t)$ , für die verschiedenen Temperzeiten  $t$  bestimmt.

Bei 828 °C wurden beidseitig bedampfte, 500 µm dicke Proben 12 h, 24 h, 72 h bzw. 168 h lang getempert. Die Diffusionsprofile sind in Abb. 47 dargestellt. Bei diesen

Diffusionsprofilen beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg der Konzentration  $C_s^m$  mit der Zeit, bis die Probe mit Gold gesättigt ist. Die Sättigung war bei der Temperdauer von 168 h praktisch vollständig erreicht. In Abb. 48 ist  $C_s^m$  in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Das Diffusionsprofil einer bei 859 °C 20,5 h lang getemperten Probe ist in Abb. 49 dargestellt. Die Ergebnisse für  $D$ ,  $C_s^{eq}$  und  $C_s^m$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### 5.2.3 Mit $^{195}\text{Au}$ implantierte Proben

Nach Implantation radioaktiven Goldes wurden die Proben über 9 Monate in einem Bleibehälter aufbewahrt, bevor die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente durchgeführt wurden. Somit ging allen Diffusionstemperaturen eine „Langzeittemperatur bei Raumtemperatur“ voraus.

In den Fällen, in denen die Gesamtaktivität der Proben bestimmbar war, konnten die Radioaktivitäts-Profile in Goldkonzentrationsprofile umgerechnet werden.

#### Implantationsprofile

(a) Ein Implantationsprofil wurde mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmt. Abb. 50 zeigt das Profil, an das eine Gauß-Funktion angepaßt wurde. Das Implantationsmaximum liegt nach dieser Anpassung in einer Tiefe von  $x = 30$  nm. Dies steht aufgrund der kleinen Zahl der zur Anpassung zur Verfügung stehenden Meßpunkte in befriedigender Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer mittels des Programmes „TRIM“ durchgeführten Computersimulation des Implantationsvorgangs. Bei dieser Simulation war die Lage des Implantationsmaximums bei  $x = 19,6$  nm berechnet worden.

Im Anschluß an die Ionenstrahlzerstäubung wurde die Probe durch Präzisionsschleifen auf Radioaktivität in größerer Tiefe untersucht. Dabei konnte bis in eine Tiefe von ca. 60  $\mu\text{m}$  Radioaktivität abnehmender Intensität nachgewiesen werden (Abb. 51).

(b) Bei zwei weiteren nichtgetemperten Proben (Abbn. 52 und 53) wurden die Implantationsprofile durch Präzisionsschleifen ermittelt. Da die beim Präzisionsschleifen abgetragenen Schichten einige  $\mu\text{m}$  dick sind, konnten nur die Profilausläufer in größerer Tiefe ( $x \geq 5$   $\mu\text{m}$ ) aufgelöst werden. Auch bei diesen beiden Experimenten konnte Radioaktivität bis in eine Tiefe von ca. 60  $\mu\text{m}$  nachgewiesen werden. Beide Profile zeigen im vorderen Bereich eine erheblich höhere Radioaktivität als dies bei dem in Abb. 51 dargestellten Profil der Fall ist.

Allen drei ungetemperten Proben ist gemeinsam, daß auf der Probenrückseite eine geringe Radioaktivität nachweisbar war.

#### Diffusionsprofile

Mit Proben, die mit  $^{195}\text{Au}$  implantiert worden waren, wurden drei Diffusionstemperaturen bei 500 °C, 700 °C und 900 °C durchgeführt. Die Diffusionsprofile dieser Proben wurden

mittels Präzisionsschleifen bestimmt. Eine vergleichende Messung des Ausbreitungswiderstands war nicht möglich, da der Widerstandsbeitrag durch das Gold in vielen Tiefenbereichen den intrinsischen Wert unterschritt.

(a) Diffusionstemperung von 24 h bei 500 °C

Das mittels Präzisionsschleifen bestimmte Diffusionsprofil zeigt Abb. 54; es unterscheidet sich nicht von den Profilen der ungetemperten Proben aus Abb. 52 und Abb. 53. Eine Dünnschichtlösung wurde deshalb nicht angepaßt. Auch hier konnte auf der Probenrückseite Radioaktivität nachgewiesen werden.

(b) Diffusionstemperung von 5,5 h bei 700 °C

Bei dieser Probe wurden mehrere Dinge untersucht: Zunächst wurde von den vier seitlichen Kanten der plättchenförmigen Proben bis zu 5 µm Material abgetragen und die Radioaktivitäten bestimmt. Diese waren mit 527, 752, 693 und 871 Impulsen pro Sekunde (Ips) außergewöhnlich hoch. Bei der in (a) beschriebenen Probe wurde z.B. in ca. 15 µm Tiefe, d.h. wo die Konzentration radioaktiver Isotope hoch ist, eine ähnlich große Radioaktivität gemessen. Die erste, von der Rückseite her abgetragene Schicht besaß sogar eine Radioaktivität von 938 Ips.

Anschließend wurde die implantierte Oberfläche bis zu einer Tiefe von 250 µm vollständig entfernt und danach das verbleibende Diffusionsprofil durch Schichtenteilung bis in eine Tiefe von 500 µm bestimmt (Abb. 55). Bis in diese Tiefe ließ sich Radioaktivität abnehmender Intensität nachweisen. Auch von der Rückseite der Probe her konnte ein Konzentrationsprofil bis in eine Tiefe von ca. 30 µm aufgenommen werden.

Das verbliebene Reststück aus dem mittleren Teil der Probe wurde abschließend in einem Mörser zerstoßen und in verschiedenen Detektoren hinsichtlich seiner Radioaktivität untersucht. Es konnte dabei keine Radioaktivität nachgewiesen werden.

An das Profil wurde keine Dünnschichtlösung angepaßt, da der vordere Teil des Profils, wie beschrieben, nicht gemessen wurde.

(c) Diffusionstemperung von 2 h bei 900 °C

An das bei dieser Probe erhaltenen Profil konnte eine Dünnschichtlösung angepaßt (Abb. 56) und so ein Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden (Tabelle 4). Auch von der Probenrückseite ausgehend konnte ein Eindringprofil gemessen werden.

### 5.2.4 Mit $^{195}\text{Au}$ implantierte und zusätzlich mit Gold bedampfte Proben

An mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten und zusätzlich mit einer 200 nm dicken Schicht natürlichen Goldes bedampften Proben wurden Diffusionstemperungen von 24 h bei 500 °C (Abb. 57), 25 h bei 750 °C (Abb. 58) und 2,7 h bei 900 °C (Abb. 59) durchgeführt. Die Proben wurden nach der Temperung senkrecht zur Oberfläche halbiert, so daß vor dem

Präzisionsschleifen zwecks Bestimmung der  $^{195}\text{Au}$ -Profile Messungen des Ausbreitungswiderstands durchgeführt werden konnten.

An die Ausbreitungswiderstands-Profile konnten komplementäre Fehlerfunktionen angepaßt und so effektive Diffusionskoeffizienten bestimmt werden (Tabelle 5). Die bei 750 °C und 900 °C getemperten Proben zeigen einen deutlichen Anstieg der substitutionellen Goldkonzentration zur unbedampften Seite der Probe hin.

Die mittels Präzisionsschleifen bestimmten Profile der bei 500 °C bzw. 750 °C getemperten Proben unterscheiden sich nicht von den in Abschn. 5.2.3 beschriebenen Profilen ungetemperter Proben. Dies gilt auch für die bei 900 °C getemperte Probe, auch wenn bei dieser sich die Radioaktivität bis in ca. 150 µm Tiefe erstreckte; insbesondere unterscheidet sich dieses Profil deutlich vom Profil in Abb. 56, an das eine Dünnschichtlösung angepaßt worden ist.

### 5.2.5 Arrhenius-Beziehung und Zusammenfassung

Die Diffusionskoeffizienten, die aus den Profilen der einseitig und beidseitig bedampften Proben (Tabellen 1 und 2) sowie aus den Ausbreitungswiderstands-Profilen der implantierten und zusätzlich bedampften Proben bestimmt wurden (Tabelle 5), wurden in ein Arrhenius-Diagramm eingetragen (Abb. 60). Die Diffusionskoeffizienten der bei 500 °C und 600 °C getemperten Proben wurden eingeklammert, da die Randkonzentrationen dieser Proben nur eine Größenordnung über der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration lagen; zudem besaßen die Profile eine geringe mittlere Eindringtiefe. Beides hatte zur Folge, daß die numerische Anpassung nur mit großen Ungenauigkeiten durchgeführt werden konnte. Diese Proben wurden daher bei der weiteren Auswertung nicht mit berücksichtigt. An alle anderen Meßpunkte wurde eine Gerade angepaßt, die sich mit der Arrhenius-Beziehung

$$D = (5,1_{-3,2}^{+14}) \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{(-1,45 \pm 0,10) \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (5.1)$$

beschreiben läßt.

Auch die Löslichkeiten der eben genannten Proben wurden in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen (Abb. 61). Die Löslichkeitskurve zeigt oberhalb 800 °C einen retrograden Verlauf. Unterhalb 800 °C folgen die Löslichkeiten einer Arrhenius-Geraden:

$$C_{\text{s}}^{\text{eq}}(\text{Au}) = 1,3 \cdot 10^{-29} \exp\left(\frac{-1,39 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) \text{ m}^{-3} \quad (5.2)$$

Auch in diesem Diagramm wurden die bei 500 °C und 600 °C getemperten Proben bei der Anpassung der Meßpunkte an die Arrhenius-Gerade nicht berücksichtigt. Abb. 61 enthält zusätzlich Löslichkeitsdaten von Kodera [35].

## 5.3 ZOMBIE-Simulationen

Bevor die gemessenen Kurzzeitprofile mit dem Computerprogramm ZOMBIE (vgl. Abschn. 3.1.5) simuliert werden konnten, waren einige Vorüberlegungen notwendig. Insbesondere mußte die Empfindlichkeit der in die Simulation eingehenden Parameter untersucht werden.

### 5.3.1 Wahl der Simulationsparameter

Um die Auswirkung einer Änderung einzelner Parameter auf die Profilformen zu untersuchen, wurden Simulationen zur Golddiffusion in 500 µm dicken Germaniumproben nach Kurzzeittemperung bei 800 °C durchgeführt. Dabei wurden folgende Parameter zugrunde gelegt:

$$\begin{aligned}
 k_r &= 2 \text{ s}^{-1}, & D_{\text{eff}}^i &= 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, & D_{\text{eff}}^v &= 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, \\
 \frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} &= 10^{-8}, & \frac{C_v^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} &= 4,3 \cdot 10^{-7}, & \rho_{\text{eff}}^v &= 1 \text{ m}^{-2}, \\
 v_{\text{eff}}^v &= 9 \cdot 10^{13} \text{ ms}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Die Wahl des Parameters  $k_r$  hat allein numerische Gründe; er zeigt praktisch keinerlei Einfluß auf die Profilform.

Der Wert für  $D_{\text{eff}}^i$  wurde nach dem Arrhenius-Gesetz (5.4) berechnet,  $D_{\text{eff}}^v$  ist eine Rechengröße gemäß Gleichung (5.5). Diese beiden Parameter wirken sich sehr stark auf die Profilform aus, was nachfolgend gezeigt wird. Dadurch ist es auch möglich, diese Parameter durch Anpassung an die simulierten Kurzzeitprofile zu bestimmen. Für die

Größe  $\frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}}$  gibt es kaum Anhaltspunkte. Millea [36] schätzte sie auf Basis

thermodynamischer Rechnungen zu  $10^{-8}$  ab, Bracht et al. [37] stellen diese Überlegungen jedoch in Frage. Da der Parameter die Profilformen jedoch nur geringfügig ändert, wurde

der obengenannte Wert für alle Simulationen verwendet. Auch  $\frac{C_v^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}}$  kann über

Größenordnungen variiert werden, ohne daß sich die Profilformen ändern. Der Wert dieses Quotienten wurde wie folgt gewählt: Fischer [38] simulierte die Diffusion von Kupfer in

Germanium mit einem Wert von  $10^{-6}$ . Aus diesem Wert ergab sich der in dieser Arbeit verwendete Wert durch Ersetzen der Löslichkeit  $C_s^{\text{eq}}$  für Kupfer durch  $C_s^{\text{eq}}$  für Gold. Da die Verhältnisse der Löslichkeiten auf Grund ihres geringen Einflusses auf die Profilformen nicht aus den Anpassungen der Kurzzeitprofile zu bestimmen sind, kann letztlich auch keine Aussage über die Diffusionskoeffizienten  $D_i$  und  $D_v$  gemacht werden, die mathematisch durch Division der entsprechenden effektiven Diffusionskoeffizienten durch die entsprechenden Verhältnisse der Gleichgewichtslöslichkeiten hervorgehen.

$\rho_{\text{eff}}^v$  wurde aus numerischen Gründen gleich 1 gesetzt;  $v_{\text{eff}}^v$  ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Es wird aber der Einfachheit halber angenommen, daß die Oberfläche als ideale Leerstellenquelle wirkt. Der angegebene Wert ist der größte, der von ZOMBIE noch verarbeitet werden kann.

### 5.3.2 Zeitabhängigkeit der Golddiffusion in Germanium

Mit den aus (5.6) errechneten Parametern kann die Zeitabhängigkeit der Eindiffusion von Gold in Germanium simuliert werden. Die Ergebnisse der Simulation für Temperzeiten von 10 s, 30 s, 60 s bzw. 120 s sind in Abb. 62 dargestellt. Es zeigt sich, daß auch im Kurzzeitfall bei den gewählten Parametern keine Profile auftreten, die durch eine besondere Charakteristik, beispielsweise eine auffällige Krümmungsänderung, auffallen.

#### Variation von $D_{\text{eff}}^v$

Der Übergang von  $\text{Au}_i$ - zu leerstellenkontrollierter Diffusion ist in den Abbn. 63 bis 65 dargestellt. Als Diffusionszeit wurde 30 s gewählt.

Solange  $D_{\text{eff}}^v \gg D_{\text{eff}}^i$  gilt, ist die dissoziative Diffusion  $\text{Au}_i$ -kontrolliert und die Leerstellen diffundieren nahezu instantan durch die gesamte Probe. Nahezu alle interstitiellen Goldatome reagieren mit den im Überschuß vorhandenen Leerstellen zu  $\text{Au}_s$ -Atomen.

Wird  $D_{\text{eff}}^v$  schrittweise erniedrigt, gilt aber immer noch  $D_{\text{eff}}^v > D_{\text{eff}}^i$ , so diffundieren die Leerstellen nicht mehr durch die gesamte Probe. Die Leerstellen sind damit auch nicht mehr im Überschuß vorhanden, so daß nicht mehr jedes eindiffundierende, interstitielle Goldatom von einer Leerstelle eingefangen wird; die Profile der interstitiellen und substitutionellen Goldatome erstrecken sich dadurch zunehmend tiefer in die Probe hinein. Bei weiterer Erniedrigung von  $D_{\text{eff}}^v$  wird schließlich  $D_{\text{eff}}^v \leq D_{\text{eff}}^i$ . Jetzt erreicht die interstitielle Komponente nahezu instantan eine hohe Konzentration in der gesamten Probe; das Diffusionsprofil wird durch die Eindiffusion der Leerstellen kontrolliert. Im oberflächennahen Bereich unterscheidet sich die Profilform qualitativ nicht von der im  $\text{Au}_i$ -kontrollierten Fall.

Sämtliche beschriebene charakteristische Änderungen der Profilformen der substitutionellen Fremdatome liegen unterhalb  $10^{-3}$ , der Nachweisgrenze des

Ausbreitungswiderstands-Verfahrens, und könnten somit mit dieser Methode nicht mehr aufgelöst werden.

## 5.4 Ergebnisse der Kurzzeittemperungen

### 5.4.1 Einseitig bedampfte Proben

Um die zeitliche Veränderung der Profilformen zu beobachten, wurden Meßreihen bei 650 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C und 900 °C durchgeführt. Insbesondere bei 900 °C ergaben sich Schwierigkeiten beim Herstellen der beim Ausbreitungswiderstands-Verfahren benötigten Meßebene durch Schleifen (Abschn. 4.5), da durch die schnelle Erhitzung der Proben Blasen auf der goldbedampften Oberfläche entstanden, die das Entstehen einer scharfen Schliffkante nahezu verhinderten. Auch bei anderen Proben waren die Schliffkanten aufgrund der Oberflächenkrümmung unscharf.

#### Randkonzentrationen

In den Abbn. 66 bis 70 sind für jede der genannten Temperaturen die gemessenen (unkorrigierten) Konzentrationsprofile dargestellt. Jedes Profil ist durch Mittelwertbildung aus mehreren an derselben Probe gemessenen Profilen hervorgegangen. Deshalb zeigen diese Profile einen glatteren Verlauf als im Falle der Einzelmessungen. In manchen Fällen ist bei länger getemperten Proben die gemessene Eindringtiefe geringer als bei kürzer getemperten. Dies ist eine unmittelbare Folge der bei diesen Proben ungenauen Schliffkanten. Unabhängig davon beobachtet man einen deutlichen Trend bei den substitutionellen Randkonzentrationen: In allen Meßreihen braucht es eine gewisse Zeit, bis sich die Randkonzentrationen der substitutionellen Gleichgewichtskonzentration angenähert haben. Dies weist darauf hin, daß die goldbedampfte Oberfläche nicht wie erwartet eine ideale Quelle für Leerstellen darstellt.

Zur Quantifizierung dieses Effektes wäre eine Simulation der Kurzzeitprofile mit  $v_{\text{eff}}^V$  als Parameter wünschenswert. Dies scheitert jedoch an zwei grundsätzlichen Problemen: Zum einen besitzen die Profile mit stark erniedrigter Randkonzentration, die zur Bestimmung von  $v_{\text{eff}}^V$  besonders hilfreich wären, Eindringtiefen von weniger als 10 µm. Bei diesen Profilen wären jedoch Korrekturen des Ausbreitungswiderstands notwendig. Diese konnten aber aufgrund fehlender Korrektur-Software nicht durchgeführt werden (vgl. Abschn. 3.1.3). Zum anderen stellt sich die Frage, welche Werte für die Gleichgewichtskonzentration am Rand überhaupt verwendet werden sollten. Wie im Falle der langzeitgetemperten Proben gezeigt wurde, läßt sich die Gleichgewichtskonzentration nur sehr ungenau bestimmen. Da die Randkonzentrationen der Kurzzeitprofile mit Eindringtiefen  $x > 10$  µm meist – im Rahmen der Meßgenauigkeit – der Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen, wurden diese Kurzzeitprofile für die Simulation auf die

jeweilige Randkonzentration normiert. Deshalb war eine Bestimmung von  $\rho_{\text{eff}}^{\text{V}}$  durch Simulation nicht möglich. In diesem Zusammenhang trat noch ein weiteres Problem auf: Bei den Langzeitprofilen hatte sich gezeigt, daß in unmittelbarer Oberflächennähe aufgrund von Oberflächeneffekten das Ausbreitungswiderstands-Profil bis zu Tiefen von 15  $\mu\text{m}$  anormal verläuft. Die zu simulierenden Kurzzeitprofile liegen jedoch genau in diesem Tiefenbereich.

All diese Überlegungen zeigen, daß die numerische Anpassung der Kurzzeitprofile mit großen Schwierigkeiten verbunden war.

### **Numerische Simulation der Kurzzeitprofile mit ZOMBIE**

Wie im Falle der Langzeitprofile wurde zur Anpassung der Profilformen der intrinsische Untergrund der Profile abgezogen. Außer für die effektiven Diffusionskoeffizienten wurde zur Simulation bei allen Temperaturen der Parametersatz aus (5.7) verwendet. Für die leerstellenkontrollierten effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}^{\text{V}}$  wurden die Rechengrößen aus (5.8) eingesetzt. Somit blieb  $D_{\text{eff}}^{\text{i}}$  der einzig anpaßbare Parameter.

Die Kurzzeitprofile und ihre numerischen Anpassungen sind in den Abbn. 71 bis 80 dargestellt.

Die Ergebnisse der numerischen Anpassungen für einige Kurzzeitprofile sind in Tabelle 6 zusammengestellt und in Abb. 81 zusammen mit der aus den Langzeittemperaturen gewonnenen Arrhenius-Beziehung (5.1) dargestellt. Die mit ZOMBIE bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}^{\text{i}}$  lassen sich demnach in guter Näherung durch die genannte Arrhenius-Beziehung beschreiben.

Die Anpassung der Kurzzeitprofile aus den Abbn. 71 und 72 mit ZOMBIE war problematisch, da die Randkonzentrationen dieser Proben nur eine Größenordnung über der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration lagen (vgl. Abschn. 5.2.5). Die aus diesen Profilen bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}^{\text{i}}$  wurden daher eingeklammert.

#### **5.4.2 Mit $^{195}\text{Au}$ implantierte Proben**

Eine Kurzzeittemperatur einer implantierten Probe wurde nur einmal, bei 500 °C und einer Temperdauer von 494 s, durchgeführt. Das Profil wurde mittels Ionenstrahlzerstäubung ermittelt (Abb. 82). Daraus wurde durch Anpassung einer Dünnschichtlösung ein Diffusionskoeffizient bestimmt (Tabelle 7). Dieser wurde in Abb. 83 eingetragen. Er ist in guter Übereinstimmung mit der Arrhenius-Geraden (5.1).

# 6 Diskussion

Die in Abschnitt 5 vorgestellten Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen in nahezu versetzungsfreiem Germanium bedürfen einer ausführlichen Diskussion. Es wird im folgenden gezeigt, daß alle Meßergebnisse im untersuchten Temperaturbereich  $500\text{ °C} \leq T \leq 920\text{ °C}$  im Rahmen eines durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten dissoziativen Diffusionsmechanismus interpretiert werden können. Sämtliche in diesem Temperaturbereich beobachteten U-förmigen Diffusionsprofile einseitig bedampfter Proben werden als Folge einer hinreichend großen Oberflächendiffusivität erklärt. Zunächst jedoch soll der Diskussion der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse und Interpretationen der Diffusion von Gold in Germanium vorangehen.

## 6.1 Bisheriger Forschungsstand

Untersuchungen zur Golddiffusion in Germanium im Temperaturbereich zwischen  $596\text{ °C}$  und  $916\text{ °C}$  wurden in jüngster Zeit von Almazouzi, Bernardini und Moya in Marseille sowie von Bracht, Stolwijk und Mehrer in Münster durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in zwei Übersichtsartikeln [29] und [37] veröffentlicht. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

(a) Radiotracer-Profile und Ausbreitungswiderstands-Profile stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit miteinander überein. Die Konzentration substitutioneller Goldatome  $C_s$  ist also praktisch gleich der Gesamtgoldkonzentration  $C_{\text{ges}}$ , d.h.  $C_s^{\text{eq}} \gg C_i^{\text{eq}}$ .

(b) Diffusionsuntersuchungen wurden in Germanium mit Versetzungsdichten von  $3 \cdot 10^7\text{ m}^{-2}$  und  $5 \cdot 10^{12}\text{ m}^{-2}$  durchgeführt. In beiden Fällen erhält man Eindringprofile, die durch eine komplementäre Fehlerfunktion anpaßbar sind, die Diffusionskoeffizienten können in beiden Fällen durch dieselbe Arrhenius-Beziehung beschrieben werden (Abb. 83):

$$D = (1,05^{+0,60}_{-0,38}) \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{(-1,52 \pm 0,04)\text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) \text{ m}^2\text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.1)$$

(c) Die Löslichkeit substitutionellen Goldes zeigt ein Maximum bei 858 °C und ist bei höheren Temperaturen leicht rückläufig. Unterhalb 858 °C folgt sie der Arrhenius-Beziehung (Abb. 61)

$$C_s^{\text{eq}}(\text{Au}) = 5,3 \cdot 10^{29} \exp\left(\frac{-1,46 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^{-3} \quad . \quad (6.2)$$

Die Autoren interpretieren diese Ergebnisse im Rahmen eines  $\text{Au}_i$ -kontrollierten dissoziativen Diffusionsmechanismus. Dabei argumentieren sie wie folgt:

(a) Ein direkter Zwischengittermechanismus kann ausgeschlossen werden, da das eindiffundierte Gold fast ausschließlich substitutionelle Gitterplätze besetzt. Zudem ist der Diffusionskoeffizient drei bis sechs Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient von Lithium in Germanium. Von Lithium ist bekannt, daß es in Germanium über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus diffundiert [39].

(b) Ein Leerstellenmechanismus wird von den Autoren ebenfalls ausgeschlossen. Da die Selbstdiffusion in Germanium über Leerstellen erfolgt [3, 40, 41], müßte die Aktivierungsenthalpie bei der Golddiffusion in Germanium, falls diese über den Leerstellenmechanismus ablief, in der Größenordnung der Aktivierungsenthalpie der Selbstdiffusion von 3,09 eV liegen. Die Aktivierungsenthalpie bei der Golddiffusion (1,52 eV) liegt aber deutlich unter der Aktivierungsenthalpie der Selbstdiffusion. Während zudem bei einer Temperatur von rund 700 °C der Diffusionskoeffizient für Gold in Germanium den Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion um mehr als einen Faktor  $10^4$  übertrifft, liegen die Diffusionskoeffizienten der Diffusoren der III. und V. Hauptgruppe, bei denen von einem Leerstellenmechanismus ausgegangen wird, maximal um einen Faktor 500 (bei As und Sb) über dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Germanium.

(c) Als weitere Erklärungsmöglichkeit kommt daher nur ein Mechanismus in Frage, bei dem ein Austausch einer schnellen, aber nur in geringer Konzentration vorhanden interstitiellen Gold-Komponente und einer praktisch unbeweglichen, aber in großer Konzentration vorhandenen substitutionellen Komponente stattfindet. Da für Germanium Eigenzwischengitteratome als Vehikel für einen solchen indirekten Diffusionsmechanismus ausgeschlossen werden können [39], kommen als Vehikel nur Leerstellen und damit ein dissoziativer Mechanismus in Frage. Dies erfordert die Existenz einer interstitiellen Goldkomponente in Germanium.

(d) Ein Vergleich des Produktes  $C_s^{\text{eq}} D$  mit dem Tracer-Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^T$ , der nach Werner [40] gegeben ist zu

$$D^T = 1,36 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-3,09 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad , \quad (6.3)$$

ergibt, daß das Produkt  $C_s^{\text{eq}} D$  um ein bis zwei Größenordnungen unterhalb von  $D^T$  liegt. Damit ist gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.4.3 gezeigt, daß unter Voraussetzung eines dissoziativen Diffusionsmechanismus dieser nicht leerstellenkontrolliert sein kann. Folglich interpretieren Almazouzi et al. und Bracht et al. die von ihnen bestimmten Diffusionskoeffizienten als durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierte effektive Diffusionskoeffizienten:  $D \equiv D_{\text{eff}}^i$ .

Vergleichend soll an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, daß bisher nur für den Fall der Diffusion von Kupfer in Germanium der dissoziative Mechanismus bewiesen werden konnte. Dabei wird die Eindiffusion in versetzungsreichem Germanium durch Kupfer-Zwischengitteratome kontrolliert, während im Falle von versetzungsfreiem Germanium die Diffusion leerstellenkontrolliert ist. Im Falle mittlerer Versetzungsdichten beobachtet man zweistufige Diffusionsprofile, die in Oberflächennähe durch die Eindiffusion der Leerstellen von der Oberfläche, in Bereichen größerer Eindringtiefe jedoch von der Eindiffusion interstitieller Kupferatome bestimmt ist.

## 6.2 Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit

### 6.2.1 Existenz einer interstitiellen Goldkomponente

Der dissoziative Mechanismus setzt die Existenz einer interstitiellen Goldkomponente voraus. Im folgenden wird gezeigt, daß in Germanium in der Tat eine interstitielle Goldkomponente existiert.

Die mittels Präzisionsschleifen gemessenen Implantationsprofile an Proben, die zuvor ca. 9 Monate unbehandelt in einem Bleibehälter aufbewahrt waren, reichen bis in eine Tiefe von ca. 60  $\mu\text{m}$  (Abbn. 52 und 53). Dieses Ergebnis war in sofern unerwartet, weil nach bisheriger Erfahrung Implantationsprofile, die mit einer Beschleunigungsspannung von 60 keV erzeugt werden, maximal bis in eine Tiefe von wenigen 10 nm reichen. Mögliche Erklärungen für den hier beobachteten Effekt sind

- (a) die Verschleppung radioaktiver Isotope,
- (b) Oberflächendiffusion,
- (c) die Existenz einer schnellen, interstitiellen Goldkomponete.

(a) *Verschleppung radioaktiver Isotope ?*

Eine Verschleppung radioaktiver Isotope auf dem Schleifteller der Präzisionsschleifmaschine ist selbst bei gründlicher Reinigung des Schleiftellers nach jeder Schleifschicht möglich. Sie könnte jedoch die gemessenen hohen Radioaktivitäten in größerer Tiefe nicht erklären. Eine Verschleppung über die stark aufgeraute Oberfläche der Proben oder durch Reste des abgeschliffenen Materials an den vier Kanten der plättchenförmigen Proben scheint wahrscheinlicher. Bei dem in Abb. 51 dargestellten Profil wurde vor dem Präzisionsschleifen mittels Ionenstrahlzerstäubung eine Schicht von 300 nm und damit der größte Teil der radioaktiven Goldatome abgetragen. Dadurch ist keine Verschleppung radioaktiver Atome in meßbarer Größe zu erwarten. Die Profile in den Abbn. 52 und 53 wurden dagegen mittels Präzisionsschleifen ohne vorangehende Ionenstrahlzerstäubung bestimmt; bei ihnen ist daher eine Verschleppung radioaktiver Goldatome nicht auszuschließen. Tatsächlich sind die Goldkonzentrationen der Profile aus den Abbn. 52 und 53 größer als beim Profil aus Abb. 51, was durch Verschleppung radioaktiver Goldatome beim Präzisionsschleifen erklärbar ist. Da aber in Abb. 51 trotz vorhergehendem Ionenstrahlzerstäuben und damit praktisch auszuschließenden Verschleppungseffekten ein ausgeprägtes Profil bis in ca. 60 µm Tiefe zu beobachten ist, kann die Verschleppung radioaktiver Atome keine Erklärung für das Zustandekommen der bis in größere Probentiefen reichenden Implantationsprofile sein.

*(b) Oberflächendiffusion ?*

Für das Element Silber wurde die Oberflächendiffusion auf Germaniumoberflächen nachgewiesen [42]. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit von Gold und Silber sowie der in [29] beschriebenen Übereinstimmungen im Diffusionsverhalten beider Elemente in Germanium wäre es möglich, daß zunächst implantiertes Gold selbst bei Raumtemperatur aus der Probe heraus und weiter über die Oberflächen diffundiert. Somit scheint es zunächst möglich zu sein, die beiden hier diskutierten Profile nicht über Volumen- sondern über Oberflächendiffusion erklären zu können.

Zwar kann die Oberflächendiffusion bei Raumtemperatur nicht vollständig ausgeschlossen werden, doch müssen – wie folgende Überlegung zeigt – die Profile aus den Abbn. 51 bis 53 durch Volumendiffusion erklärt werden: Abb. 54 zeigt das Diffusionsprofil einer bei 500 °C 24 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, das im Vergleich zu den Profilen der beiden ungetemperten Proben aus den Abbn. 52 und 53 unverändert ist.

Zur Abschätzung von Eindringtiefen von Diffusionsprofilen bei bekanntem Diffusionskoeffizienten  $D$  und Temperzeit  $t$  kann die sog. mittlere Diffusionslänge  $\bar{x}$  verwendet werden:

$$\bar{x} \approx \sqrt{2Dt} \quad , \quad (6.4)$$

Diese ist im hier diskutierten Fall mit ca. 6 µm sehr gering und damit nicht meßbar. Eine Erklärung der beiden mittels Präzisionsschleifen bestimmten Profile der ungetemperten Proben durch Oberflächendiffusion schlägt fehl: Setzt man nämlich voraus, daß Gold bei Raumtemperatur über die Oberfläche auf die Kanten der plättchenförmigen Proben

diffundiert ist, und man so letztlich ein Oberflächenprofil gemessen hätte, so wäre diese Oberflächendiffusion nach Temperung bei 500 °C noch verstärkt worden. Damit hätte sich das Profil scheinbar in Richtung größerer Tiefe verschieben müssen. Dies war aber nicht der Fall.

*(c) Existenz einer schnellen, interstitiellen Goldkomponente*

Als weitere Erklärungsmöglichkeit der Profile in den Abbn. 51 bis 53 bleibt die Existenz einer interstitiellen Goldkomponente mit einer Aktivierungsenthalpie, die auch bei Raumtemperatur noch atomare Sprünge von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz zuläßt. Eine solche interstitielle Goldkomponente wäre auch in der Lage, im Kristall vorhandene Verunreinigungen zu dekorieren. Solche Verunreinigungsatome sind in Oberflächennähe in besonders hoher Konzentration vorhanden, so daß dort die Zahl der an Verunreinigungsatome gebundenen Goldatome besonders hoch ist. Die Bindung des Goldes an die Verunreinigungsatome muß dann auch bei höheren Temperaturen bestehen bleiben (Abbn. 57 bis 59).

## 6.2.2 Interpretation der Diffusionskoeffizienten

### Unabhängigkeit von der Versetzungsdichte

In Abb. 82 sind die Diffusionskoeffizienten  $D$  aus dieser Arbeit sowie den Arbeiten von Almazouzi et al. [37] und Bracht et al. [29, 37] für die Diffusion von Gold in Germanium in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Während in dieser Arbeit nahezu versetzungsfreies Material verwendet wurde, wurden die beiden anderen Messungen an Germaniumkristallen mittlerer und hoher Versetzungsdichte durchgeführt. Unabhängig von der Versetzungsdichte liegen alle  $D$ -Werte in guter Näherung auf derselben Arrhenius-Geraden. Die Ergebnisse der numerischen Anpassungen werden durch die Gleichungen (6.1) und (6.1) beschrieben. In der Tat unterscheiden sich die Aktivierungsenthalpien und Vorfaktoren beider Anpassungen nur geringfügig voneinander.

### Vergleich mit dem Germanium-Selbstdiffusionskoeffizienten $D^T$

In Abb. 83 sind der Tracer-Selbstdiffusionskoeffizient  $D^T$  aus [40] und das Produkt  $\frac{1}{2} C_s^{\text{eq}} D$  aus den Tabellen 1, 2 und 5 aufgetragen.

Da in Germanium die Selbstdiffusion über Leerstellen erfolgt [43], gilt [3]

$$D^T = \frac{1}{2} C_V^{\text{eq}} D_V \quad . \quad (6.2)$$

Aus Abb. 83 erkennt man daher, daß im gesamten untersuchten Temperaturbereich

$$C_s^{\text{eq}} D \ll C_V^{\text{eq}} D_V \quad (6.3)$$

bzw.

$$D \ll D_{\text{eff}}^V \approx \frac{C_V^{\text{eq}} D_V}{C_s^{\text{eq}}} \quad (6.4)$$

gilt. Damit ist von vornherein auszuschließen, daß die Diffusion von Gold in Germanium über einen leerstellenkontrollierten dissoziativen Mechanismus erfolgt, da für diesen

$$D \equiv D_{\text{eff}}^V \quad (6.5)$$

gelten müßte. Dagegen ist (6.6) mit einem durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten dissoziativen Mechanismus, d.h. mit

$$D = D_{\text{eff}}^i \approx \frac{C_i^{\text{eq}} D_i}{C_s^{\text{eq}}} \quad , \quad (6.7)$$

verträglich. Damit ein solcher Mechanismus die Eindiffusion substitutionellen Goldes in Germanium kontrollieren kann, muß die Transportkapazität interstitiellen Goldes,  $C_i^{\text{eq}} D_i$  kleiner sein als die von Leerstellen,  $C_V^{\text{eq}} D_V$ , und dies ist mit  $D \equiv D_{\text{eff}}^i$  [Gleichung (6.8)] gerade die Aussage der Ungleichung (6.9). Aus (6.1) und (6.2) folgt dann

$$D_{\text{eff}}^i = (5,1_{-3,2}^{+14}) \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{(-1,45 \pm 0,10) \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.3)$$

Im Rahmen des  $\text{Au}_i$ -kontrollierten dissoziativen Mechanismus wird dann auch die Beobachtung verständlich, daß  $D$  nicht von der Versetzungsdichte abhängt (vgl. Abschn. 2.4.3).

### Vergleich mit der Diffusion von Kupfer in Germanium

Die Ergebnisse der substitutionellen Löslichkeit von Gold kann man sich für folgende Überlegung zunutze machen. Im Falle von Kupfer in Germanium wird in

versetzungsreichem Material die Diffusion durch einen  $\text{Cu}_i$ -kontrollierten ( $D_{\text{eff}}^i$ ) und in versetzungsfreiem Material durch einen leerstellenkontrollierten ( $D_{\text{eff}}^v$ ) dissoziativen Mechanismus bestimmt. Für letzteren gilt [29]

$$D_{\text{eff}}^v(\text{Cu}) = 5,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-1,55 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.4)$$

Ersetzt man nun in dem Ausdruck

$$D_{\text{eff}}^v = \frac{C_V^{\text{req}} D_V}{C_s^{\text{req}}} \quad (6.5)$$

die substitutionelle Löslichkeit von Kupfer [29] durch die von Gold, so erhält man aus (6.6) formal den effektiven Diffusionskoeffizienten für leerstellenkontrollierte, dissoziative Diffusion von Gold in Germanium zu

$$D_{\text{eff}}^v(\text{Au}) = 9,23 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-1,70 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.7)$$

Diese Arrhenius-Beziehung ist in Abb. 82 dargestellt.  $D_{\text{eff}}^v(\text{Au})$  liegt danach im gesamten untersuchten Temperaturbereich deutlich über der Geraden für  $D$ . Dies steht im Einklang mit dem oben vorgeschlagenen  $\text{Au}_i$ -kontrollierten dissoziativen Mechanismus von substitutionellem Gold in Germanium.

Mit dieser Schlußfolgerung im Einklang steht auch das Ergebnis eines im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchs, bei dem eine zunächst noch nicht mit Gold bedampfte Probe drei Wochen lang bei der späteren Temperungstemperatur von 900 °C vorgetempert wurde, um die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen bereits vor dem eigentlichen Diffusionstempern zu gewährleisten. Läge ein leerstellenkontrollierter dissoziativer Diffusionsmechanismus vor, so wäre im Falle der vorgetemperten Probe (Abb. 45) eine schnellere Eindiffusion des Goldes zu erwarten als bei der Vergleichsmessung mit einer nicht vorgetemperten Probe (Abb. 44). Dies war aber nicht der Fall.

### 6.2.3 Entstehung U-förmiger Profile

U-förmige Profile wurden im Temperaturbereich zwischen 750 °C und 900 °C beobachtet, vorwiegend jedoch bei Temperaturen über 800°C und dort auch in vielen Fällen sehr gut

reproduzierbar. Sowohl einseitig bedampfte als auch mit  $^{195}\text{Au}$ -Isotopen implantierte Proben zeigten im genannten Temperaturbereich eine deutliche Zunahme der Goldkonzentration auf der unbedampften bzw. nichtimplantierten Rückseite.

Die Entstehung U-förmiger Profile kann folgende Ursachen haben:

- (a) Transport von Gold über die Gasphase,
- (b) Eindiffusion von Verunreinigungen von der Rückseite,
- (c) Wechsel des Diffusionsmechanismus,
- (d) Oberflächendiffusion.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß alle beobachteten U-Profile auf schnelle Oberflächendiffusion zurückgeführt werden können.

Der Sonderfall, daß auch implantierten Proben nach Lagerung bei Raumtemperatur auf ihrer Rückseite erhöhte Radioaktivität aufweisen, wird im nächsten Abschnitt gesondert behandelt.

Zunächst sollen U-Profile diskutiert werden, die mittels des Ausbreitungswiderstands-Verfahrens in einseitig mit Gold bedampften Proben gefunden wurden.

*(a) Transport von Gold über die Gasphase ?*

Dieser Vorgang kann zur Erklärung der U-förmigen Profile ausgeschlossen werden. Zwar wies eine deutlich sichtbare Schwärzung der Ampullen, in welche die Proben eingeschmolzen waren, nach einigen Diffusionstemperaturen oberhalb 850 °C auf ein Abdampfen von Germanium hin. Doch gemäß dem Raoult'schen Gesetz dampft aus der festen Lösung von Gold in Germanium vorwiegend das „Lösungsmittel“ Germanium ab, so daß der Goldanteil in der Dampfphase vernachlässigbar klein ist. Außerdem wurde unterhalb 850 °C keine Schwärzung der Ampullen beobachtet, so daß zumindest für die U-förmigen Profile, die nach Temperungen bei diesen Temperaturen beobachtet wurden, der Transport über die Gasphase als Ursache ausscheidet.

*(b) Eindiffusion von Verunreinigungen von der Rückseite ?*

Dieser Prozeß kann das Auftreten von U-Profilen mit Sicherheit nicht erklären, und zwar aus mehreren Gründen: Einige mittels des Ausbreitungswiderstands-Verfahrens gemessenen U-förmigen Profile (z.B. diejenigen der Abbn. 42 und 44) zeichnen sich durch eine sehr hohe Symmetrie bei gleichzeitig sehr hohen Randkonzentrationen an beiden Oberflächen aus. Die Symmetrie kann nicht durch die Eindiffusion eines elektrisch aktiven Verunreinigungselements von der Rückseite erklärt werden, da solche Verunreinigungen im Regelfall andere Diffusionskoeffizienten und andere Randlöslichkeiten als Gold besäßen. Die absolute Größe der Randkonzentration sowie der erf-c-förmige Verlauf des von der Rückseite eindringenden Profils wäre nur erklärbar, falls ein unerschöpflicher

Vorrat dieser Verunreinigung auf der Rückseite vorhanden wäre. Dies ist aber schon deshalb auszuschließen, weil die Proben vor den Diffusionstemperaturen mit KCN-Lösung gereinigt worden waren. Wäre Kupfer als Hauptverunreinigungselement von Germanium für diese Profile verantwortlich, so ergäbe sich ein weiteres Problem: Bei fast allen beobachteten U-Profilen ist die Randkonzentration an der Rückseite höher als die entsprechende Sättigungskonzentration von Kupfer in Germanium [29] (Tabelle 3). Da zudem bereits nach KCN-Reinigung und anschließender Temperung bei 786 °C der Ausbreitungswiderstand über die ganze Probe hinweg deutlich über dem einer ungereinigten Probe liegt (Abschn. 4.2), liegt bereits bei dieser Temperatur keine unerschöpfliche Quelle für die Kupferatome mehr vor. Zu alledem kommt hinzu, daß sich viele metallische, schnell diffundierende Verunreinigungen in der aufgedampften Goldschicht lösen. Dieser Reinigungseffekt der Goldschicht unterdrückt das Entstehen eines ausgeprägten, durch Verunreinigungsatome erzeugten Diffusionsprofils. Damit steht fest, daß es sich bei den gemessenen Diffusionsprofilen an der Probenrückseite eindeutig um von Gold verursachte Profile handelt.

*(c) Wechsel des Diffusionsmechanismus ?*

Die im Abschn. 6.2.2 diskutierten Proben, die keinen Anstieg der substitutionellen Goldkonzentration an der Rückseite zeigten, lieferten starke Hinweise auf einen  $Au_i$ -kontrollierten dissoziativen Mechanismus. Ein solcher Mechanismus ist dann gegeben, wenn für die Diffusionskoeffizienten die Ungleichungskette

$$D_i \gg D_{\text{eff}}^V \gg D_{\text{eff}}^i \quad (6.8)$$

gilt. Die Abschätzung  $D_i \gg D_{\text{eff}}^i$  ist deshalb erfüllt, weil

$$D_{\text{eff}}^i = \frac{C_i^{\text{eq}} D_i}{C_s^{\text{eq}}} \quad \text{und} \quad \frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}} \ll 1 \quad (6.9)$$

gilt. Eine ähnlich Überlegung läßt sich zur Abschätzung  $D_i \gg D_{\text{eff}}^V$  anstellen: Das Verhältnis  $\frac{C_V^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}}$  in der Gleichung für den effektiven Diffusionskoeffizienten,

$$D_{\text{eff}}^V = \frac{C_V^{\text{eq}} D_V}{C_s^{\text{eq}}} \quad , \quad (6.10)$$

ist gemäß der numerischen Anpassung der Kurzzeitprofile (Abschn. 5.3) von derselben Größenordnung ( $\approx 10^{-7}$ ) wie das Konzentrationsverhältnis  $\frac{C_i^{\text{eq}}}{C_s^{\text{eq}}}$ . Da aber  $D_{\text{eff}}^{\text{V}}$  nach (6.11)  $D_{\text{eff}}^{\text{i}}$  nur um ca. zwei Größenordnungen übertrifft, muß  $D_i \gg D_{\text{eff}}^{\text{V}}$  gelten.

Wäre aber die Transportkapazität von Leerstellen die die effektive Diffusion von  $\text{Au}_s$  kontrollierende Größe, wie dies beispielsweise bei der Diffusion von Kupfer in Germanium in versetzungsfreiem Material der Fall ist [29], so könnten die U-Profile durch einen solchen leerstellenkontrollierten dissoziativen Mechanismus erklärt werden: Die interstitielle Gleichgewichtslöslichkeit des Goldes würde sich sehr schnell über dem gesamten Probenquerschnitt einstellen, während die Eindiffusion von Leerstellen von beiden Oberflächen vergleichsweise langsam erfolgt. Auf diese Weise kann von beiden Oberflächen ausgehend  $C_s$  auf  $C_s^{\text{eq}}$  anwachsen, d.h., es können sich U-Profile ausbilden.

Die bei den Proben mit U-Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen jedoch auf derselben Arrhenius-Geraden wie die Diffusionskoeffizienten aus den Proben, die keinen Anstieg im hinteren Bereich zeigen. Läge den U-Profilen ein leerstellenkontrollierter dissoziativer Mechanismus zugrunde, müßten die Diffusionskoeffizienten auf der Geraden für  $D_{\text{eff}}^{\text{V}}$  liegen. Selbst wenn man die U-Profile trotzdem durch einen wie auch immer zu beschreibenden leerstellenkontrollierten Mechanismus erklären wollte, müßte gefragt werden, warum nicht alle Proben im betrachteten Temperaturbereich ein U-Profil aufweisen. Dazu zwei Beispiele: Während nach einer Diffusionstemperung von 72 h bei 786 °C (Abb. 41) ein schwach ausgeprägtes U-Profil beobachtet wird, ist dies bei einer 48 h lang bei 733 °C getemperten Probe (Abb. 27) nicht der Fall. Auch sollte man annehmen, daß längere Temperzeiten bei ansonsten gleichen Bedingungen wie Temperatur und Probendicke die Ausbildung eines U-Profils begünstigen. Abbn. 27 und 40 bestätigen dies jedoch nicht.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß ein Wechsel des Diffusionsmechanismus nicht zur Erklärung der U-Profile in Frage kommt.

#### *(d) Oberflächendiffusion*

Nach den bisherigen Überlegungen kommt somit nur eine schnelle Diffusion des Goldes über die Oberfläche der Proben zur Erklärung der U-Profile in Betracht. Dafür gibt es zahlreiche Hinweise: Zum einen wurden bereits U-förmige Diffusionsprofile von Silber in Germanium durch Oberflächendiffusion erklärt [29], was nach [42] gerechtfertigt ist. Da man auch bei der Diffusion von Silber in Germanium von einem Ag-kontrollierten Mechanismus ausgeht und somit Silber ähnliche Diffusionseigenschaften aufzuweisen scheint wie Gold und zudem die chemischen Eigenschaften von Gold und Silber sich ähneln, ist der Schluß naheliegend, daß auch Gold als schneller Oberflächendiffusor in Frage kommt. Zum zweiten fiel auf, daß bei einigen der Proben mit U-Profilen die Goldschicht nicht präzise aufgedampft war. Normalerweise wurde durch ein Blende auf

der zu bedampfenden Oberfläche ein Rand von ca. 0,5 mm Breite nicht mit Gold bedampft. Bei den Proben mit U-Profilen waren diese Blenden leicht verschoben, so daß auch der Rand und in wenigen Fällen sogar die Kanten der plättchenförmigen Proben mit Gold bedampft wurden. Bei diesen Proben war dadurch der Diffusionsweg bis zur Rückseite der Probe verkürzt. Dies könnte auch eine Erklärung für die in Abb. 39 dargestellte Profilformen einer bei 688 °C 67,5 h lang getemperten Probe sein: Im oberen Teil von Abb. 39 ist die Lage der Goldschicht auf der Probe dargestellt. Wo die Goldschicht bündig an die schmale Kante der Probe angrenzte, ist das U-Profil im Ausbreitungswiderstand deutlich ausgeprägt. Zudem ist das Niveau in der Mitte gegenüber dem intrinsischen Wert etwas erniedrigt. Beides kann durch Eindiffusion von Gold von den ursprünglich freien Oberflächen erklärt werden. Nimmt man von links nach rechts Profile des Ausbreitungswiderstands auf, so zeigt sich, daß das Gold im wesentlichen über die linke Kante der Probe diffundiert sein muß; denn anders wäre nicht zu erklären, daß im rechten Teil der Probe praktisch kein U-Profil zu messen ist und zudem der intrinsische Wert erreicht ist. Dies könnte durch eine sich gleichmäßig in der gesamten Probe ausbreitende interstitielle Komponente nicht erklärt werden. Zum dritten kann die Tatsache, daß bei gleichen Temperaturen in manchen Fällen U-Profile auftreten, in manchen Fällen jedoch nicht, darauf zurückgeführt werden, daß die Oberflächenbeschaffenheiten sich unterschieden. Ursache dafür könnten Oxidationen sein. Zu beachten ist auch, daß manche bei geringeren Temperaturen getemperte Proben eventuell auch ein U-Profil besitzen, das allerdings unterhalb der Nachweisgrenze des Ausbreitungswiderstands-Verfahrens liegt.

Auch in Proben, in die  $^{195}\text{Au}$  implantiert und deren Diffusionsprofile mittels des Radiotracer-Verfahrens gemessen worden waren, wurden U-Profile gefunden, so nach Temperungen bei 700 °C für 5,5h (Abb. 55) bzw. 900 °C für 2 h (Abb. 56). Insbesondere in der letztgenannten Probe ist das U-Profil deutlich ausgeprägt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der oben diskutierten, einseitig bedampften Proben. Die hohe Radioaktivität, welche das von den Kanten der plättchenförmigen Proben abgeschliffene Material im Falle der 700 °C-Temperung aufwies, ist ein weiterer Hinweis auf eine hohe Oberflächendiffusion bei höheren Temperaturen. Damit im Einklang ist auch, daß die bei 500 °C für 24 h getemperte Probe (Abb. 54) keinen meßbaren Anstieg der Radioaktivität auf der Probenrückseite zeigte.

Im Sonderfall der ca. 9 Monate bei Raumtemperatur gelagerten Proben kann die leicht erhöhte Radioaktivität auf der Probenrückseite wohl kaum durch Oberflächendiffusion zustande gekommen sein. Deshalb soll für diesen Fall die Möglichkeit eines Mechanismuswechsels in Betracht gezogen werden.

Ausgangspunkt dieser Betrachtungen sollen die Arrhenius-Geraden für  $D_{\text{eff}}^i$  nach Gleichung (6.12) und  $D_{\text{eff}}^v$  nach Gleichung (6.13) sein. Extrapoliert man diese bis zur Raumtemperatur, so erhält man einen Schnittpunkt bei 114 °C. Während oberhalb 114 °C

die Beziehung  $D_{\text{eff}}^i < D_{\text{eff}}^V$  gilt, liegt unterhalb 114 °C der umgekehrte Fall vor:

$D_{\text{eff}}^i > D_{\text{eff}}^V$ . Man kann sich überlegen, wo die Diffusionskoeffizienten liegen würden, falls es gelänge, bei diesen niedrigen Temperaturen noch Diffusionskoeffizienten zu messen. Lügen die gemessenen Diffusionskoeffizienten auf der Arrhenius-Geraden für  $D_{\text{eff}}^i$ , so müßte die Diffusion  $\text{Au}_i$ -kontrolliert sein. Dies steht aber im Widerspruch zu  $D_{\text{eff}}^i > D_{\text{eff}}^V$ . Somit müßten solche fiktiven Meßpunkte auf der Arrhenius-Geraden für  $D_{\text{eff}}^V$  liegen, was in der Tat einen Wechsel vom  $\text{Au}_i$ - zum leerstellenkontrollierten dissoziativen Mechanismus unterhalb 114 °C bedeuten würde.

Allerdings kann bei Raumtemperatur auch ein solcher Mechanismuswechsel die Radioaktivitätserhöhung an der Probenrückseite nicht erklären. Denn eine Abschätzung mittels des Tracer-Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^T$  zeigt, daß bei Raumtemperatur keine Leerstellen mehr ins Material eindringen, d.h., dissoziative Diffusion könnte gar nicht mehr gemessen werden.

Kritisch angemerkt muß an dieser Stelle werden, daß aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Werte der Arrhenius-Geraden für  $D_{\text{eff}}^i$  und  $C_s^{\text{eq}}$  und somit für  $D_{\text{eff}}^V$  die Existenz eines Schnittpunktes oberhalb der Raumtemperatur nicht unbedingt gewährleistet ist. Unter Verwendung der Werte aus [29] würde sich ein Schnittpunkt bei ca. 50 K ergeben und obige Argumentation hinfällig werden lassen.

Dennoch bleibt die Möglichkeit des Mechanismuswechsels bei Raumtemperatur weiter bestehen: Bei Existenz einer interstitiellen Komponente mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$  hinreichender Größe bei Raumtemperatur können einzelne Goldatome durch die Probe hindurch auf die gegenüberliegende Oberfläche gelangen und dort segregieren oder bereits kurz vor Erreichen der Rückseite die dort sich in erhöhter Konzentration befindenden Verunreinigungen „dekoriieren“. Allerdings kann nicht abgeschätzt werden kann, ob interstitielles Gold in diesem Temperaturbereich überhaupt löslich ist. Um diese Frage näher diskutieren zu können, ist ein Blick auf den sehr gut untersuchten Fall der Diffusion und Löslichkeit von Kupfer in Germanium hilfreich.

Bracht [29] gibt den effektiven Kupfer-Diffusionskoeffizienten bei  $\text{Cu}_i$ -kontrollierter dissoziativer Diffusion wie folgt an:

$$D_{\text{eff}}^i(\text{Cu}) = 7,8 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{-0,084 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.14)$$

Die Aktivierungsenthalpie ist bei diesem Diffusionsmechanismus sogar noch geringer als im Falle direkter interstitieller Diffusion, für die in der Literatur [44] ebenfalls eine Arrhenius-Beziehung angegeben wird:

$$D_i(\text{Cu}) = 4,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0,3 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.15)$$

Für die interstitielle Löslichkeit von Kupfer und Germanium gibt Huntley [45] folgende Beziehung an:

$$C_i^{\text{eq}}(\text{Cu}) = 8,4 \cdot 10^{27} \exp\left(\frac{-1,46 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^{-3} \quad . \quad (6.16)$$

Da die substitutionelle Gleichgewichtslöslichkeit gut bekannt ist [29],

$$C_s^{\text{eq}}(\text{Cu}) = 3,4 \cdot 10^{29} \exp\left(\frac{-1,56 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^{-3} \quad , \quad (6.17)$$

kann die Arrhenius-Beziehung aus (6.18) auch mit Hilfe von (6.19), (6.20) und (6.21) berechnet werden; das Ergebnis unterscheidet sich allerdings um einen Faktor von 3 bis 4 im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 937 °C, was auf Unsicherheiten bezüglich der Messung von  $C_i^{\text{eq}}(\text{Cu})$  bzw.  $D_i(\text{Cu})$  zurückzuführen ist. Trotz der Unsicherheiten wird deutlich, daß die geringe Temperaturabhängigkeit von  $D_{\text{eff}}^i(\text{Cu})$  maßgeblich durch die geringe Temperaturabhängigkeit von  $D_i$  bestimmt wird. Extrapoliert man die Arrhenius-Beziehungen (6.22) und (6.23) bis 300 K, so erhält man

$$D_i(\text{Cu}) = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad C_i^{\text{eq}}(\text{Cu}) = 2,5 \cdot 10^3 \text{ m}^{-3} \quad . \quad (6.24)$$

Damit erhält man als Ergebnis, daß zwar der Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur noch vergleichsweise hoch, die Löslichkeit interstitieller Kupferatome in Germanium aber praktisch 0 ist.

Die Temperaturabhängigkeit von  $D_{\text{eff}}^i(\text{Au})$  ist aufgrund der zugehörigen Aktivierungsenthalpie von 1,45 eV deutlich stärker als im Falle des Kupfers. Setzt man für  $D_i(\text{Au})$  analog eine nur geringe Temperaturabhängigkeit voraus, so muß, da die substitutionelle Lösungsenthalpie 1,39 eV ist und somit  $C_s^{\text{eq}}(\text{Au})$  eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie  $D_{\text{eff}}^i(\text{Au})$  besitzt, die Lösungsenthalpie von  $\text{Au}_i$  deutlich größer als 1,45 eV sein. Unter diesen Voraussetzungen erhielte man bei Raumtemperatur einen Diffusionskoeffizienten  $D_i(\text{Au})$ , der möglicherweise groß genug wäre, um den Transport interstitieller Goldatome durch eine  $5 \cdot 5 \cdot 1 \text{ mm}^3$  große Germaniumprobe nach

9-monatiger Temperung bei Raumtemperatur zu erklären, die interstitielle Löslichkeit wäre dann aber so gering, daß keine Au<sub>i</sub>-Atome in meßbarer Konzentration vorlägen. Dennoch können die Implantationsprofile in den Abbn. 51, 52 und 53 dadurch erklärt werden, daß interstitielles Gold an Verunreinigungen eingefangen wird. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich auflösen, wenn man berücksichtigt, daß durch die Implantation ein extremer Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird. Bei insgesamt  $2 \cdot 10^{11}$  implantierten Goldatomen erhält man ein Implantationsprofil (Abb. 50) mit ausgesprochen hohen Goldkonzentrationen ( $> 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ), was der Gleichgewichtslöslichkeit bei ca. 700 °C entspricht. Eine gewisse Zahl von Goldatomen sitzt bei einem solchen Nichtgleichgewichtszustand im Zwischengitter. Weil für diese interstitiellen Goldatome in der gesamten Germaniumprobe jedoch kaum substitutionellen Plätze zur Verfügung stehen, kann der Nichtgleichgewichtszustand nur dadurch abgebaut werden, daß sich die interstitiellen Goldatome im Zwischengitter durch die Probe hindurch bewegen und dabei an Verunreinigungen eingefangen werden, welche in Oberflächennähe in erhöhter Konzentration vorliegen.

## 6.2.4 Diskussion weiterer Radiotracer-Profile

### Mit $^{195}\text{Au}$ implantierte Proben

Die Ergebnisse der bei 500 °C (Abb. 54), 700 °C (Abb. 55) und 900 °C (Abb. 56) getemperten radioaktiven Proben wurden bereits in den vorigen Abschnitten diskutiert. Bemerkenswert ist noch, daß aus dem Diffusionsprofil der bei 900 °C 2 h lang getemperten Probe ein Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}} = 5,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt wurde, der hervorragend auf der Arrhenius-Geraden aus Gleichung (6.25) liegt. Dies bedeutet auch, daß sich die auf Grund der bei 900 °C beträchtlichen Oberflächendiffusion auf den Kanten der plättchenförmigen Probe befindenden radioaktiven Goldatome das durch Präzisionsschleifen bestimmte Profil nur unwesentlich verfälschen. Der konstante Untergrund bei großen Eindringtiefen muß dabei allerdings durch diese annähernd konstante Oberflächenbelegung mit radioaktiven Goldisotopen zustandekommen.

### Mit $^{195}\text{Au}$ implantierte, zusätzlich bedampfte Proben

Sowohl das Radiotracer-Diffusionsprofil als auch das Ausbreitungswiderstands-Profil einer zusätzlich mit Gold bedampften, radioaktiven Probe, die bei 900 °C für 2,7 h getempert wurde (Abb. 59), können direkt mit dem Profil aus der nicht zusätzlich bedampften Probe aus Abb. 56 verglichen werden. Während man mit dem Ausbreitungswiderstands-Verfahren ein typisches erf<sub>c</sub>-Profil mißt, beobachtet man beim mittels Präzisionsschleifen bestimmten Profil keine Veränderung gegenüber dem ungetemperten Zustand. Die Tatsache, daß nach der Schichtenteilung im wesentlichen das durch Einfang von Goldatomen an Verunreinigungen entstandene Profil der ungetemperten Proben aus

Abb. 52 und Abb. 53 gemessen wird, kann wie folgt erklärt werden: Auf Grund der zweistündigen eutektischen Vortemperung bei 361 °C kommt es zu einer nahezu homogenen Durchmischung aktiver und nichtaktiver Atome im Oberflächenbereich, da bei dieser Temperatur und der genannten Temperungsdauer die mittlere Eindringtiefe der nichtaktiven Atome mehrere hundert Nanometer beträgt, die implantierten Atome sich aber im wesentlichen bereits in einer Tiefe von ca. 20 nm befinden. Da in der so neu entstandenen, unerschöpflichen Goldquelle die Zahl der nichtaktiven Goldatome die der aktiven um ca. den Faktor  $10^6$  übersteigt, ist nur ca. jedes millionste Atom in dem sich ausbildenden erfc-förmigen Diffusionsprofil ein radioaktives, das zwar bei der Messung des Ausbreitungswiderstands als gewöhnliches substitutionelles Goldatom gemessen wird, aber zugleich das Diffusionsprofil radioaktiv markiert. Die radioaktive Markierung dieses erfc-Profiles ist durch die geringe Konzentration radioaktiver Atome jedoch so gering, daß diese Radioaktivität mit den zur Verfügung stehenden Detektoren nicht mehr nachgewiesen werden kann. Sichtbar bleibt so nur das Profil, das durch den Einfang radioaktiver Goldatome an Verunreinigungen schon vor der Diffusionstemperung entstanden war. Die Bindung der Goldatome an die Verunreinigungen wurde demnach auch während der Diffusionstemperung bei 900 °C nicht aufgebrochen.

Diese Interpretation wird durch die beiden bei 752 °C (Abb. 57) und 500 °C (Abb. 58) getemperten Proben bestätigt: Auch sie zeigen ein ausgeprägtes Ausbreitungswiderstandsprofil und das typische, durch die Dekoration von Verunreinigungen mit Goldatomen entstandene Profil.

### 6.2.5 Kurzzeitprofile

#### Einseitig bedampfte Proben

Die Kurzzeitprofile (Abbn. 66 bis 80) zeigen keine besonders spektakulären Formen. Dies hat zur Folge, daß der einzig empfindliche Parameter bei der Simulation die Größe  $D_{\text{eff}}^i$  ist. Durch Variation von  $D_{\text{eff}}^i$  konnten alle Profile, die aufgrund der Korrekturprobleme überhaupt für die Simulation zur Verfügung standen (Abbn. 71 bis 80), zufriedenstellend im Rahmen des durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten dissoziativen Modells angepaßt werden. Da charakteristische Veränderungen des Profilverlaufs erst unterhalb der Nachweisgrenze des Ausbreitungswiderstands-Verfahren auftreten, kann die Anpassung nicht von vorn herein als eindeutig bezeichnet werden.

Da die ermittelten Werte für  $D_{\text{eff}}^i$  aber in guter Näherung auf der aus den Langzeitprofilen bestimmten Arrhenius-Geraden liegen (Abb. 81), lieferten die Kurzzeitprofile einen weiteren Hinweis darauf, daß Gold in Germanium über einen Au<sub>i</sub>-kontrollierten dissoziativen Mechanismus diffundiert.

#### Mit <sup>195</sup>Au implantierte Probe

Das Kurzzeitprofil der bei 500 °C im Spiegelofen 8 Minuten lang getemperten Probe aus Abb. 82 lieferte einen Diffusionskoeffizienten  $D$ , der sehr gut auf der extrapolierten Arrhenius-Geraden der Gleichung (6.26) liegt. Somit ist  $D$  ebenfalls als  $D_{\text{eff}}^i$  zu interpretieren. Für die Arrhenius-Beziehung für den Diffusionskoeffizienten des  $\text{Au}_i$ -kontrollierten dissoziativen Mechanismus für die Diffusion von Gold in Germanium ist damit die Gültigkeit im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 920 °C gezeigt.

Insgesamt kann eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse aller drei zur Bestimmung von Diffusionsprofilen von Gold in Germanium verwendeten Meßmethoden (Messung des Ausbreitungswiderstands, Radiotracer-Verfahren mit Schichtenteilung durch Präzisionsschleifen oder durch Ionenstrahlzerstäubung) festgestellt werden. Offensichtlich hat keine dieser Methoden einen besonders ausgeprägten, systematischen Fehler.

# 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Diffusion von Gold in Germanium sowohl nach Langzeittemperungen im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 920 °C als auch nach Kurzzeittemperungen in einem Spiegelofen im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 900 °C untersucht. Dazu standen einseitig und beidseitig mit Gold bedampfte, intrinsische Germaniumproben zur Verfügung. Die Diffusionsprofile wurden durch Messungen des Ausbreitungswiderstands aufgenommen. Außerdem wurden Diffusionsuntersuchungen an mit radioaktiven  $^{195}\text{Au}$ -Isotopen implantierten Germaniumproben durchgeführt. Dabei wurden die Diffusionsprofile mittels Schichtenteilung (Präzisionsschleifen bzw. Ionenstrahlzerstäubung) bestimmt.

Aus Ausbreitungswiderstands-Profilen einseitig und beidseitig bedampfter Proben konnten durch Anpassung komplementärer Fehlerfunktionen Diffusionskoeffizienten  $D$  ermittelt werden, die sich im Temperaturbereich zwischen 650 °C und 920 °C durch die Arrhenius-Beziehung

$$D = (5,1^{+14}_{-3,2}) \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{(-1,45 \pm 0,10) \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (7.1)$$

beschreiben lassen. Aus implantierten Proben durch Anpassen von Dünnschichtlösungen bestimmte Diffusionskoeffizienten liegen ebenfalls auf dieser Geraden, so daß die Gültigkeit von (7.1) im Temperaturbereich von 500 °C bis 920 °C sichergestellt werden konnte.

Außerdem wurden die Gleichgewichtslöslichkeiten  $C_{\text{s}}^{\text{eq}}$  von Gold in Germanium ermittelt, die sich unterhalb 800 °C durch die Arrhenius-Beziehung

$$C_{\text{s}}^{\text{eq}}(\text{Au}) = 5,3 \cdot 10^{29} \exp\left(\frac{-1,46 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) \text{ m}^{-3} \quad (7.2)$$

beschreiben lassen, oberhalb 800 °C jedoch einen leicht retrograden Verlauf zeigen.

Für die Diffusion von Gold in Germanium konnte ein leerstellenkontrollierter dissoziativer Mechanismus ausgeschlossen werden, da das Produkt  $\frac{1}{2}C_{\text{s}}^{\text{eq}}D$  kleiner ist als der Tracer-Selbstdiffusionskoeffizient  $D^{\text{T}}$ , und nicht gleich, wie dies bei leerstellenkontrollierter

dissoziativer Diffusion von Gold sein müßte. Zudem ist der Diffusionskoeffizient  $D$  von der Versetzungsdichte unabhängig, also ebenfalls anders als für leerstellenkontrollierte dissoziative Diffusion erwartet. Dagegen sind die Ergebnisse der Golddiffusion mit den Voraussagen eines durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten dissoziativen Diffusionsmechanismus verträglich.  $D$  wurde daher im Rahmen des dissoziativen Modells als  $D_{\text{eff}}^i$  interpretiert.

Eine schnelle Oberflächendiffusion von Gold ermöglichte das Eindringen der Goldatome von allen (zuvor goldfreien) Oberflächen der plättchenförmigen Proben. Teilweise führte dies zu unerschöpflichen Goldquellen auf der gesamten Oberfläche. Oberflächendiffusion wurde auch bei Proben beobachtet, in die radioaktive Goldisotope in weit geringeren Mengen in eine mittlere Tiefe von 20 nm implantiert wurden.

Eine genauere Untersuchung des Implantationsprofils der mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Proben, die zuvor ca. 9 Monate bei Raumtemperatur gelagert worden waren, lieferte Hinweise auf die Existenz einer interstitiellen Goldkomponente, was eine Voraussetzung für dissoziative Diffusion ist.

Computer-Simulationen mit dem Programm ZOMBIE im Rahmen des dissoziativen Modells zeigten, daß im Kurzzeitfall unter Annahme einer durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten Diffusion keine spektakulären Diffusionsprofile im durch das Ausbreitungswiderstands-Verfahren zugänglichen Konzentrationsbereich zu erwarten waren.

Zur numerischen Anpassung konnten nicht alle gemessenen Kurzzeitprofile herangezogen werden, da keine Möglichkeiten zur notwendigen Korrektur der Ausbreitungswiderstandsprofile vorhanden waren. Durch geeignete Wahl des einzig verfügbaren Parameters  $D_{\text{eff}}^i$  wurden theoretisch vorausgesagte Profile an die verbleibenden Kurzzeitprofile angepaßt. Diese Anpassung konnte zufriedenstellend im Rahmen des durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten dissoziativen Diffusionsmechanismus durchgeführt werden.

Damit können alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse von Diffusionsexperimenten im Rahmen eines durch Gold-Zwischengitteratome kontrollierten dissoziativen Diffusionsmechanismus verstanden werden.

# Anhang

## 1. Fehlerbetrachtungen

Bei der Anpassung der Arrhenius-Geraden für die Diffusionskoeffizienten [Gleichung (7.1)] wurden Fehlergrenzen für den präexponentiellen Faktor  $D_0$  in der Größenordnung von 280 % und für die Aktivierungsenthalpie  $H$  in der Größenordnung von 10% angegeben. Diese Fehlergrenzen ergaben sich aus einer unterschiedlichen Gewichtung der Meßpunkte bei der numerischen Anpassung der Ausgleichsgeraden.

Aufgrund der Vielzahl der in die Meßergebnisse eingehenden Parameter ist eine exakte, quantitative Fehlerbetrachtung nicht möglich. Statt dessen soll eine qualitative Betrachtung angefügt werden, in der die wesentlichen Fehlerquellen vorgestellt und deren Größe ungefähr abgeschätzt werden soll.

### Temperdauer und Temperatur

Bei Temperungen im Rohrofen wurden Aufheiz- und Abkühlraten nicht berücksichtigt. Im Falle der Kurzzeittemperungen im Spiegelofen jedoch spielen diese Raten eine nicht zu vernachlässigende Rolle; eine Temperzeitkorrektur (Abschn. 4.4.2) wurde daher durchgeführt.

Die mit einem Ni–CrNi-Thermoelement bestimmte Temperatur des Rohrofens war mit  $\Delta T = \pm 1$  K sehr genau. Allerdings waren Temperaturgradienten im Ofen nicht vernachlässigbar; die Unsicherheit bei der Temperaturmessung im Rohrofen war daher mit  $\Delta T = 10$  K relativ hoch.

Auch im Spiegelofen konnte die Temperatur auf  $\pm 1$  K konstant gehalten werden. Die vorgegebene Solltemperatur und die tatsächlich eingeregelter Temperatur unterschieden sich um bis zu 3 K. Der Einfluß der Homogenität des Strahlflecks wurde bereits in Abschn. 4.4.2 diskutiert.

### Eutektikum

In zwei Fällen wurde bei Temperungen im Rohrofen der Einfluß des Vorhandenseins eines Eutektikums vor Beginn der eigentlichen Diffusionstemperatur untersucht (Abschn. 5.2.1). In einem Fall wurde kein Einfluß beobachtet, im anderen Fall war der Diffusionskoeffizient der Probe mit eutektischer Vortemperatur um 50 % niedriger als bei der Probe ohne Eutektikum, die Löslichkeit der Goldatome am Rand sogar um 60 %

niedriger. Die genannten Abweichungen liegen aber innerhalb der oben angegebenen Gesamt-Meßungenauigkeit.

### **Messung des Ausbreitungswiderstands**

Das Ausbreitungswiderstands-Verfahren birgt hinsichtlich experimenteller Durchführung als auch computergestützter Auswertung der Meßwerte eine Reihe von Fehlerquellen in sich.

Während im Experiment lateraler Vorschub  $\Delta l$ , Schliffwinkel  $\alpha$  und Art der Oberflächenpolierung das Meßergebnis beeinflussen, spielen im Falle der theoretischen Auswertung der Meßergebnisse vor allem die Ordnung des verwendeten Eichpolynoms sowie die Abhängigkeit der Beweglichkeiten der Ladungsträger von der Fremdatomkonzentration eine entscheidende Rolle. Insgesamt lag die Reproduzierbarkeit einer Messung unter Veränderung aller genannter Parameter mit 30 % Abweichung der bestimmten Diffusionskoeffizienten und Goldkonzentrationen an den Probenoberflächen in vertretbarem Rahmen.

Messungen wurden mit einem lateralen Vorschub  $\Delta l$  von 10, 5 oder 2,5  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Der Vorschub kann von der Anlage sehr exakt durchgeführt werden, der maximale Fehler lag bei den durchgeführten Messungen bei 2 %, im Regelfall deutlich unter 1%.

Eine bei 600 °C getempert Probe wurde nacheinander mit Schliffwinkeln von 30° und 90° gemessen. Im Falle der Messung bei einem Schliffwinkel von 90° lagen der bestimmte Diffusionskoeffizient um 20 % höher und die Randkonzentration der Goldatome um 25 % niedriger als bei der Messung mit einem Schliffwinkel von 30°.

Die verwendeten kupfergesättigten Eichproben wurden vor jeder Messung mit 0,25  $\mu\text{m}$  Diamantpaste poliert, um eventuell entstandene Oxidschichten zu entfernen. In einem Fall wurde testweise trotz viermonatiger Meßpause auf eine Nachpolierung verzichtet; die so erhaltene Eichkurve unterschied sich nicht signifikant von der Eichkurve, die nach anschließend durchgeführter Nachpolierung aufgenommen wurde. Insbesondere bei Auswertung von Kurzzeitprofilen wurde darauf geachtet, eine möglichst kratzerfreie Oberfläche zu erhalten; selbst feinste, von Wattestäbchen verursachte Kratzer hatten hierbei einen unruhigen Verlauf des gemessenen Ausbreitungswiderstands-Profiles zur Folge.

## 2. Gebrauchsanleitungen

### 2.1 Reinigung der Proben mit KCN-Lösung

Zur Entfernung elektrisch aktiver Fremdatome von den Oberflächen der Germaniumproben wurde eine intensive Reinigungsprozedur mit 10%-iger KCN-Lösung durchgeführt. Dabei wurde in folgenden Schritten vorgegangen:

- 1) Reinigung in Aceton (MOS-Selectipur) im us-Bad (2 x 7 min)
- 2) Reinigung in Reinraum-Wasser im us-Bad (6 min)
- 3) Reinigung in 10%iger KCN-Lsg., d.h. 1 g KCN + 9 g H<sub>2</sub>O (= 9 ml H<sub>2</sub>O)  
(3 x 9 min, mit je ca. 5 min Pause, damit die Lösung nicht zu warm wird)
- 4) Reinigung in Reinraum-Wasser, 1. Becherglas
- 5) Reinigung in Reinraum-Wasser, 2. Becherglas, im us-Bad (3 min)
- 6) Reinigung in Reinraum-Wasser, 3. Becherglas
- 7) Reinigung (3. Becherglas) im us-Bad (3 min)
- 8) Trocknen mit Filterpapier oder Kimwipe
- 9) Aufbewahren der Proben in Argonatmosphäre (ca. 800 mbar) bis zum Bedampfen

### 2.2 Anschleifen von Winkeln

Ziel des Anschleifens von Winkeln für die Messungen des Ausbreitungswiderstands ist es, Schliffebenen mit möglichst exakt definierten Kanten und kratzerfreien, spiegelnden Oberflächen zu erhalten. Insbesondere beim Anschleifen kleiner Winkel zeigte sich, daß die Oberflächengüte um so besser war, je kürzer die Schleifdauer, d.h. je geringer die Zahl der Umdrehungen der geläppten Glasplatte, war.

Im einzelnen wurden die Winkel folgendermaßen angeschliffen:

#### **Winkel $11^\circ 32' < \alpha < 90^\circ$**

- 1) 15 µm Diamantpaste auf 5 µm Glas → ca. 2 min
- 2) 6 µm Diamantpaste auf 5 µm Glas → ca. 5 min
- 3) 1 µm Diamantpaste auf 1 µm Glas → ca. 20–30 Umdrehungen
- 4) 1/4 µm Diamantpaste auf 1 µm Glas → ca. 10–15 Umdrehungen

#### **Winkel $2^\circ 52' < \alpha < 11^\circ 32'$**

- 1) 6 µm Diamantpaste auf 5 µm Glas → ca. 3 min
- 2) 1 µm Diamantpaste auf 1 µm Glas → ca. 20–30 Umdrehungen
- 3) 1/4 µm Diamantpaste auf 1 µm Glas → ca. 10–15 Umdrehungen

**Winkel  $\alpha < 2^\circ 52'$** 

- 1) 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste auf 1  $\mu\text{m}$  Glas  $\rightarrow$  ca. 15–20 Umdrehungen
- 2) 1/4  $\mu\text{m}$  Diamantpaste auf 1  $\mu\text{m}$  Glas  $\rightarrow$  ca. 5–10 Umdrehungen

Ein extrem dünnes und sorgfältiges Ausstreichen der Diamantpaste feiner Körnung beugt Kratzern vor. Da die Paste relativ schnell auf den Glasplatten antrocknet und sich dadurch die Zahl der Kratzer wieder erhöht, erwies es sich als hilfreich, während des Schleifens tropfenweise Alkohol auf die erzeugte Schleifspur zu sprühen.

**2.3 Defektätzung**

Vor der eigentlichen (100)-Defektätzung mit der „Ätzlösung Nr.1“ wurde die Probenoberfläche mit einer Politurätzung von kleineren Kratzern und Löchern befreit. Beim Umgang mit beiden Ätzlösungen sind höchste Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

Politurätzung [33, 34]:

75	Vol%	HNO <sub>3</sub> (konzentriert)
25	Vol%	Flußsäure HF (48%ig)

Diese Lösung wirkt bei Raumtemperatur als Politurbeize. Die Germaniumproben wurden ca. 1 bis 3 min geätzt. Da die Lösung rasch warm wird, muß ihr zwischen den einzelnen Ätzprozessen ausreichend Zeit zum Abkühlen gegeben werden. Die Lösung färbt sich während des Ätzvorgangs gelb-orange.

Defektätzung (Ätzlösung Nr. 1) [33, 34]:

25	Vol%	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung (10 %ig)
25	Vol%	HNO <sub>3</sub> (konzentriert)
50	Vol%	Flußsäure HF (48%ig)

Diese Lösung wirkt als richtungsbevorzugende Beize. Als günstige Arbeitstemperatur wird 23 °C vorgeschlagen. Die Ätzung wurde in großen Ätzvolumen (50 ml) vorgenommen, da die Reaktion sehr heftig verlaufen kann. Als optimale Beizezeit werden 1 bis 2 min empfohlen, in dieser Arbeit wurden die Proben 1 min geätzt. Nach dem Ätzvorgang sind die Versetzungsgrübchen an ihrer quadratischen Form und ihrer ausgeprägten Spitze in der Mitte der Ätzgrube von Löchern und Fehlstellen-Agglomeraten deutlich zu unterscheiden.

### 3. Oberflächenstrukturen

Sowohl unter dem Lichtmikroskop als auch unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) wurden Aufnahmen der Oberflächenflächenstruktur nach den Temperungen gemacht. Die beobachteten Strukturen zeigten eine starke Abhängigkeit von der Tempertemperatur sowie von der sie während des Tempervorgangs umgebenden Atmosphäre (Argon, Vakuum), ohne daß dabei eine Systematik erkennbar war. Die Oberflächenstrukturen unterscheiden sich selbst bei ähnlichen Temperbedingungen zum Teil sehr voneinander.

Eine relativ typische Struktur zeigt Abb. 85: Neben größeren Goldtröpfchen (20–200  $\mu\text{m}$ ) ist eine kraterförmige Oberfläche mit kleineren Vertiefungen erkennbar, in denen kleinere Goldausscheidungen (1–5  $\mu\text{m}$ ) liegen. Die Krater waren je nach Probe unterschiedlich ausgeprägt und besaßen teils eine eckige, teils eine runde Form.

In einigen Fällen waren die Oberflächen nach der Temperung von starken Furchen durchzogen (Abb. 86). In einem Fall zeigte die unbedampfte Probenrückseite, die während der Diffusionstemperung durch Oberflächendiffusion allerdings mit Gold belegt wurde, stark wabenartige Strukturen (Abb. 87). Oberflächen nach Kurzzeittemperung zeigten ähnliche Oberflächenbeschaffenheit wie die über lange Zeiten getemperten Proben; in einigen Fällen waren die beobachteten Strukturen deutlich grober (Abb. 88).

Auf manchen Oberflächen (Abb. 89a) der im Rohofen getemperten Proben war zwischen den Vertiefungen und Kratern eine weitgehend glatte Oberfläche mit feinverteilten hellen Punkten zu sehen. Bei den meisten Proben, an denen U-förmige Diffusionsprofile gemessen wurden, waren nach der Diffusionstemperung auf der unbedampften Oberfläche unter dem Lichtmikroskop helle Punkte zu erkennen, die als kleine Goldagglomerate interpretiert wurden.

Die Oberfläche einer für 2 h bei der eutektischen Temperatur getemperten Probe zeigte neben größeren Goldtröpfchen und den bereits beschriebenen eckigen Vertiefungen ebene Bereiche mit kleinen, dunklen Punkten (Abb. 89a). Abb. 89b zeigt eine solche Vertiefung mit einer Ausdehnung von 1  $\mu\text{m}$  (TEM-Aufnahme). Die Struktur zeigt dunkle und helle Bereiche, an denen jeweils ein Beugungsbild aufgenommen wurde. Das Beugungsbild aus Abb. 89c wurde im hellen Bereich aufgenommen und kann auf Grund der Beugungsreflexe Gold zugeordnet werden. Das im dunklen Bereich aufgenommenen Beugungsbild (Abb. 89d) zeigt neben Beugungsreflexen von kristallinem Germanium kleinere Reflexe, die sich wiederum Gold zuordnen lassen sowie leicht ausgeschmierte Beugungsringe mit der Gitterkonstanten des kristallinen Germaniums, die sich durch eine polykristalline oder gar amorphe Germaniumphase an der Probenoberfläche erklären lassen.

Der Bereich neben der größeren Struktur in Abb. 89c, der zahlreiche, feinverteilte Goldkörnchen zeigt, wurde im TEM genauer untersucht (Abb. 90a). Je nachdem an

welcher Stelle die Beugungsaufnahmen erstellt wurden, waren die Beugungsreflexe von kristallinem Germanium (Abb. 90b) oder die Reflexe von Gold sowie die verbreiterten Beugungsringe (Abb. 90c) ausgeprägter zu erkennen.

## 4. Messung des Ausbreitungswiderstands

### 4.1 Ursache des „intrinsischen Untergrunds“

In dieser Arbeit wurde mehrfach von einem intrinsischen Untergrund als der die Messung des Ausbreitungswiderstands limitierenden Meßgrenze gesprochen. Dieser intrinsische Untergrund hat seine Ursache letztlich in der hohen intrinsischen Ladungsträgerkonzentration von  $n_i = 2,026 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

Bei der Messung der Diffusionsprofile wird ab einer gewissen Eindringtiefe nur noch dieser intrinsische Widerstand von Germanium gemessen, da die Konzentration der substitutionellen Fremdatome die elektrischen Eigenschaften des Germaniums nicht mehr entscheidend verändert.

Die Schwierigkeit, daß wirklich intrinsisches Material auf Grund der immer in einer gewissen Konzentration vorhandenen Verunreinigungsatome praktisch nicht herstellbar ist und somit die intrinsischen Ladungsträgerkonzentrationen immer geringfügig in Richtung der Elektronen oder der Löcher verschoben sind, wurde dadurch umgangen, daß zu Beginn der Arbeit ein konsistenter Satz der Parameter  $E_g$ ,  $\mu_n^0$ ,  $\mu_p^0$ ,  $N_C$  und  $N_V$  derart ermittelt wurde, daß für das in dieser Arbeit verwendete Ausgangsmaterial  $n = p$  galt.

Ausgehend von der Gleichung für den spezifische Widerstand eines Halbleiters

$$\rho = \frac{1}{Q(\mu_n n + \mu_p p)}$$

wurden durch einen Iterationsprozeß aus den gemessenen Widerstandsprofilen Konzentrationsprofile errechnet gemäß Gleichung (7.2):

$$N_{\text{Au}} = \frac{1 + w_D + w_{1A} + w_{1A} w_{2A} + w_{1A} w_{2A} w_{3A}}{w_{1A} + 2w_{1A} w_{2A} + 3w_{1A} w_{2A} w_{3A} - w_D} (p - n) \quad .$$

Offen blieb bisher die Frage, warum man in den Bereichen, in denen man den intrinsischen Widerstand von Germanium mißt, nach Umrechnung gemäß (7.3) Fremdatomkonzentrationen erhält, die in der Größenordnung der intrinsischen

Ladungsträgerkonzentration liegen, obwohl in diesem Bereich  $n = p$  gilt und das Ergebnis eigentlich  $C_s = 0 \text{ m}^{-3}$  lauten müßte.

Zur Erklärung dieser Beobachtung können folgenden Überlegungen herangezogen werden:

(a) Empfindlichkeit von Gleichung (7.4) auf Schwankungen von  $\rho$

Der spezifische Widerstand der in dieser Arbeit verwendeten Proben lag bei  $53,19 \text{ } \Omega\text{cm}$ . Eine einfache Rechnung zeigt, daß bereits kleinste Abweichungen von diesem Wert von weniger als 1 % die Größen  $n$  und  $p$  derart gegeneinander verschieben, daß der Differenzterm  $(p - n)$  in Gleichung (7.5) die intrinsische Ladungsträgerkonzentration um den Faktor 2 übertrifft. Da der Vorfaktor in (7.6) die Größenordnung 1 besitzt, erhält man für  $C_s$  ebenfalls Werte von ca.  $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

In der Meßpraxis gibt es zahlreiche Gründe für solch geringfügige Meßabweichungen vom intrinsischen Widerstand. Neben geringfügigen Materialunterschieden zählen dazu Unterschiede in der Beschaffenheit der vermessenen Oberfläche durch das Polieren oder durch Oxidation sowie die Abnutzung der Meßspitzen im Laufe der Messung. Hinzu kommt, daß nach der Diffusionstemperung eindiffundierte schnelle Verunreinigungselemente den intrinsischen Widerstand leicht reduzieren. Selbst wenn bei einer Messung exakt der intrinsische Widerstand  $R_m^{\text{intr}}$  gemessen würde, so würde diesem aufgrund der Tatsache, daß die bei der Eichmessung bestimmten  $R_m$ - $\rho$ -Wertepaare nach Anpassung eines Eichpolynoms nicht mehr auf genau dieser Eichkurve liegen, nicht mehr der eigentliche intrinsische spezifische Widerstand zugeordnet.

Die hier ausgeführten Überlegungen zur Empfindlichkeit der berechneten Fremdatomkonzentration auf kleinste Schwankungen des gemessenen spezifischen Widerstands bedeuten im Umkehrschluß, daß sich selbst bei Dotierung eines Halbleiters mit Fremdatomen in der Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration der spezifische Widerstand des Halbleiters kaum ändert.

(b) Iterationsalgorithmus

Wie aus Abb. 8 hervorgeht, ist der in dieser Arbeit verwendete Iterationsalgorithmus trotz deutlicher Verbesserung gegenüber den Literaturvorschlägen nicht in der Lage, die Beweglichkeiten im intrinsischen Material korrekt zu berechnen; die so durch Iteration erhaltenen Werte  $\mu_n = 0,3829 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $\mu_p = 0,1866 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  liegen etwas unterhalb der intrinsischen Beweglichkeiten  $\mu_n^0 = 0,39 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $\mu_p^0 = 0,19 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Demzufolge erhält man als Endergebnis der Iteration  $n = 9,42 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $p = 4,36 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{\text{ion}} = 3,39 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  und  $C_s = 3,30 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

Man erhält also allein schon aufgrund der Ungenauigkeit des Iterationsalgorithmus einen Wert für  $C_s$  in der Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration. Dies

steht in voller Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit vorgestellten Meßergebnissen, bei denen der „intrinsische“ Wert für die Fremdatomkonzentration in keinem Fall kleiner als  $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  war (Abb. 30).

#### **4.2 Weitere Überlegungen zur Halbleitertheorie**

Zur weiteren Veranschaulichung der in Abschnitt 3 vorgestellten Halbleitertheorie zur Umrechnung der Ausbreitungswiderstands-Profile in Konzentrationsprofile dienen die Abb. 91 und 92.

Abb. 91 zeigt, wie das Fermi-niveau mit zunehmender Fremdatomkonzentration abgesenkt wird. Dies hat zur Folge, daß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten der Gleichungen (3.9) bis (3.12) derart ändern, daß der Ionisierungsgrad der Goldatome bei den in dieser Arbeit im Experiment vorkommenden Konzentrationen von 100% bei  $C_s < 10^{20} \text{ m}^{-3}$  auf ca. 20% bei  $C_s \approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$  ändert (Abb. 92).

# Literaturverzeichnis

- [1] F.C. Frank und D. Turnbull: Phys. Rev. **104**, 617 (1956)
- [2] U. Gösele, W. Frank und A. Seeger: Appl. Phys. **23**, 361 (1980)
- [3] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer und A. Seeger, in: **Diffusion in Crystalline Solids**, G.E. Murch und A.S. Nowick (Hrg.), Academic Press, Orlando 1984
- [4] N.A. Stolwijk, W. Frank, J. Hölzl, S.J. Pearton und E.E. Haller: J. Appl. Phys. **57**, 5211 (1985)
- [5] G. Vogel, G. Hettich und H. Mehrer: J. Phys. C **16**, 6197 (1983)
- [6] J. Crank: **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press, Oxford 1956
- [7] W.W. Tyler: J. Phys. Chem. Solids **8**, 59 (1959)
- [8] H.H. Woodbury und W.W. Tyler: Phys. Rev. **105**, 84 (1957)
- [9] W. Shockley und J.T. Last: Phys. Rev. **107**, 392 (1957)
- [10] S.M. Sze: **Physics of Semiconductor Devices**, Wiley, New York 1981
- [11] O. Madelung: **Grundlagen der Halbleiterphysik**, Springer, Berlin 1970
- [13] C. Jacobini, C. Canali, G. Ottaviani und A. Alberigi Quaranta: Solid-State Electronics **20**, 77 (1977)
- [14] C. Hilsum: Electron. Lett. **10**, 259 (1974)
- [15] M. B. Prince: Phys. Rev. **92**, 681 (1953)
- [16] Landolt–Börnstein, New Series III/17a (Semiconductors: Physics of Group-IV and III–V Compounds), O. Madelung (Hrg.), Springer, Berlin 1982
- [17] S.M. Sze und J.C. Irvin: Solid-State Electronics **11**, 599 (1968)
- [18] R. Holm: **Electric Contacts Theory and Application**, Springer, New York 1967
- [19] M. Willmann: Dissertation, RWTH Aachen (1982)
- [20] R.G. Mazur und D.H. Dickey: J. Electrochem. Soc. **137**, 679 (1990)

- 
- [21] E.H. Rhoderick: **Metal-Semiconductor Contacts**, Clarendon Press, Oxford 1980
- [22] M. Pawlik: J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1), 388 (1992)
- [23] P.A. Schumann, Jr., und E.E. Gardner: J. Electrochem. Soc **116**, 87 (1969)
- [24] S.C. Choo, M.S. Leong, H.L. Hong, L. Li und L.S. Tan: Sol. Stat. Electronics **20**, 839 (1977)
- [25] H.L. Berkowiz und R.A. Lux: J. Electrochem. Soc. **128**, 87 (1969)
- [26] W. Jüngling, P. Pichler, S. Selberherr, E. Guerrero und H. Pötzl: IEEE Transactions on Electron Devices **32** (2), 156 (1985)
- [27] C.M. Lederer und V.S. Shirley: **Table of Isotopes**, Wiley, New York 1978
- [28] E.E. Haller, W.L. Hansen und F.S. Goulding: Advances in Physics **30**, 93 (1981)
- [29] H. Bracht, N.A. Stolwijk und H. Mehrer: Phys. Rev. B **43**, 14465 (1991)
- [30] C. Rank: Dissertation, Universität Stuttgart, 1992
- [31] C. Rank, J. Horváth, M. Werner und W. Frank: Vakuum in der Praxis **4**, 286 (1990)
- [32] M. Uchida, M. Kaneko, T. Itami, T. Nakamura und T. S. Morita.: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **14**, 42 (1997)
- [33] P.J. Holmes: **The Electrochemistry of Semiconductors**, Academic Press, London 1962
- [34] A.F. Bogenschütz: **Ätzpraxis für Halbleiter**, Hanser, München 1967
- [35] H. Kodera: Jap. J. Appl. Phys. **3**, 369 (1964)
- [36] M.F. Millea: J. Phys. Chem. Solids **27**, 309 (1966)
- [37] A. Almazouzi, J. Bernardini, E.G. Moya, H. Bracht, N.A. Stolwijk und H. Mehrer: J. Appl. Phys. **70** (3), 1345 (1991)
- [38] R. Fischer: private Mitteilung
- [39] Landolt–Börnstein, New Series III/22b (Impurities and Defects in Group-IV Elements and III–V Compounds), M. Schulz (Hrg.), Springer, Berlin 1989
- [40] M. Werner, H. Mehrer und H.D. Hochheimer: Phys. Rev. B **32**, 3930 (1985)

- 
- [41] N.A. Stolwijk und W. Frank, in: Proc. 13th Intern. Conf. Defects in Semiconductors, L. C. Kimerling und J. M. Parsey, Jr. (Hrg.), Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985, S. 285
- [42] E. Suliga und M. Henzler: J. Phys. C **16**, 1555 (1983)
- [43] A. Seeger und K.P. Chik: Phys. Status Solidi **29**, 455 (1968)
- [44] R.N. Hall und J.H. Racette: J. Appl. Phys. **35**, 379 (1964)
- [45] F.A. Huntley: Philos. Mag. **26**, 1047 (1972)



# Tabellen

Abbn.	$T$ [°C]	$t$ [h]	$D$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$C_s^{\text{eq}}$	$\frac{1}{2} C_s^{\text{eq}} D$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
23	500	237	$5,0 \cdot 10^{-16}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$1,70 \cdot 10^{-24}$	1000
24	600	111	$5,3 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,85 \cdot 10^{-24}$	1000
25	650	118	$6,6 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$1,97 \cdot 10^{-22}$	1000
–	650	118	$5,3 \cdot 10^{-15}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$1,98 \cdot 10^{-22}$	1000
–	650	118	$7,1 \cdot 10^{-15}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-22}$	1000
–	650	118	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$2,85 \cdot 10^{-22}$	1000
39*	688	67,5	$8,9 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,44 \cdot 10^{-22}$	1000
27	733	48	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$6,67 \cdot 10^{-21}$	1185
–	733	48	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$7,23 \cdot 10^{-21}$	1185
28	733	17,5	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$8,47 \cdot 10^{-21}$	1145
40*	733	17,5	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{-21}$	1145
29	733	17,5	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$9,63 \cdot 10^{-21}$	1190
–	733	17,5	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$7,48 \cdot 10^{-21}$	1190
30,31	733	7	$2,8 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$7,93 \cdot 10^{-21}$	1000
–	733	7	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$5,44 \cdot 10^{-21}$	1000
32	733	7	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,82 \cdot 10^{-21}$	1000
–	733	7	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,86 \cdot 10^{-21}$	1000
33	781	5,5	$7,8 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-20}$	1000
41*	786	72	$8,9 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-20}$	440
42*	800	10,3	$7,4 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-20}$	720
34,35,36, 43*	858	6	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$7,13 \cdot 10^{-20}$	1150
–	858	66	gesättigt	$8,6 \cdot 10^{-7}$	–	450
44*	900	3,7	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-19}$	660

45*	900	3,77	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-19}$	410
-----	-----	------	----------------------	---------------------	-----------------------	-----

46*	900	59	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-19}$	770
37	920	0,5	$4,3 \cdot 10^{-13}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-19}$	1000
38	920	98	gesättigt	$6,1 \cdot 10^{-7}$	–	300

**Tabelle 2: Langzeittemperaturen im Rohrofen (einseitig bedampfte Proben)**

Zusammenstellung der durch Anpassung einer komplementären Fehlerfunktion an die Au-Diffusionsprofile bestimmten Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten.

Die mit \* gekennzeichneten Proben zeigen zur nichtbedampften Oberfläche hin einen Anstieg der substitutionellen Goldkonzentration.

Abbn.	$T$ [°C]	$t$ [h]	$D$ [ $m^2s^{-1}$ ]	$C_s^{eq}$	$\frac{1}{2} C_s^{eq} D$ [ $m^2s^{-1}$ ]	Dicke [ $\mu m$ ]
47	828	12	$9,6 \cdot 10^{-14}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$3,57 \cdot 10^{-20}$	500
47	828	24	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$5,03 \cdot 10^{-20}$	500
47	828	72	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$5,85 \cdot 10^{-20}$	500
47	828	168	gesättigt	$7,5 \cdot 10^{-7}$	–	500
49	859	20,5	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-19}$	500

**Tabelle 3: Langzeittemperaturen im Rohrofen (beidseitig bedampfte Proben)**

Zusammenstellung der durch Anpassung der Lösung (2.36) an die U-förmigen Au-Diffusionsprofile bestimmten Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten.

$T$ [°C]	$C_s^{eq}$
688	$6,7 \cdot 10^{-8}$
733	$1,6 \cdot 10^{-7}$
786	$3,4 \cdot 10^{-8}$
800	$3,6 \cdot 10^{-7}$
858	$7,5 \cdot 10^{-7}$
900	$6,8 \cdot 10^{-7}$

**Tabelle 4: Löslichkeiten von Kupfer in Germanium**

Die Löslichkeiten wurden durch Anpassung einer komplementären Fehlerfunktion an Cu-Ausbreitungswiderstandprofile bestimmt [4].

Abbn.	$T$ [°C]	$t$ [h]	$D$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
54	500	24	–
55*	700	5,5	–
56*	900	2	$5,8 \cdot 10^{-13}$

**Tabelle 5: Langzeittemperungen im Rohrfen (mit <sup>195</sup>Au implantierte Proben)**

Nur bei einem Profil konnte ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Die mit \* gekennzeichneten Proben zeigen zur nichtbedampften Oberfläche hin einen Anstieg der Goldkonzentration.

Abbn.	$T$ [°C]	$t$ [h]	$D_{\text{eff}}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$C_s^{\text{eq}}$	$\frac{1}{2} C_s^{\text{eq}} D$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Dicke [μm]
57	500	24	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	$1,59 \cdot 10^{-23}$	750
58*	750	5,5	$4,1 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$6,97 \cdot 10^{-21}$	750
59*	900	2,7	$4,3 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-19}$	750

**Tabelle 6: Langzeittemperungen im Rohrfen (mit <sup>195</sup>Au implantierte und zusätzlich bedampfte Proben)**

Die mit \* gekennzeichneten Proben zeigen zur nichtbedampften Oberfläche hin einen Anstieg der Goldkonzentration.

Abbn.	$T$ [°C]	$t^{\text{kor}} [s]$	$D_{\text{eff}}^i [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$	$D_{\text{eff}}^V [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$
71	650	626	$2,4 \cdot 10^{-14}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$
72	650	119	$4,2 \cdot 10^{-14}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$
73	750	591	$5,3 \cdot 10^{-14}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$
74	750	175	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$
75	800	120	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$9,6 \cdot 10^{-12}$
76	800	31	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$9,6 \cdot 10^{-12}$
77	850	294	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
78	850	20	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
79	850	10	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
80	900	174	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$

**Tabelle 7: Kurzzeittemperungen im Spiegelofen (einseitig bedampfte Proben)**

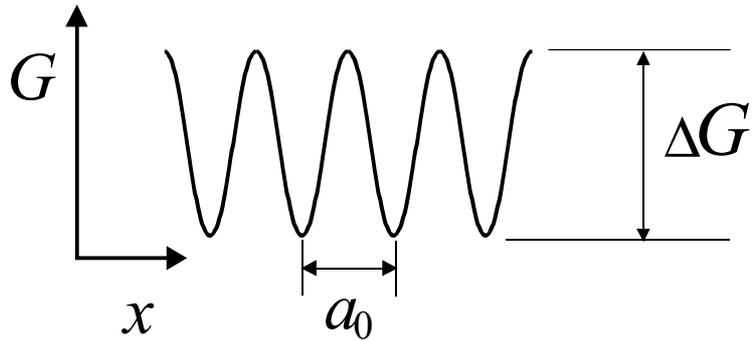
Ergebnisse für  $D_{\text{eff}}^i$ , bestimmt durch numerische Anpassung von Kurzzeitprofilen mit ZOMBIE. Die Zahlenwerte für den Parameter  $D_{\text{eff}}^V$  wurden vorgegeben.

Abbn.	$T$ [°C]	$t^{\text{kor}} [s]$	$D_{\text{eff}}^i [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$
81	500	494	$1,16 \cdot 10^{-16}$

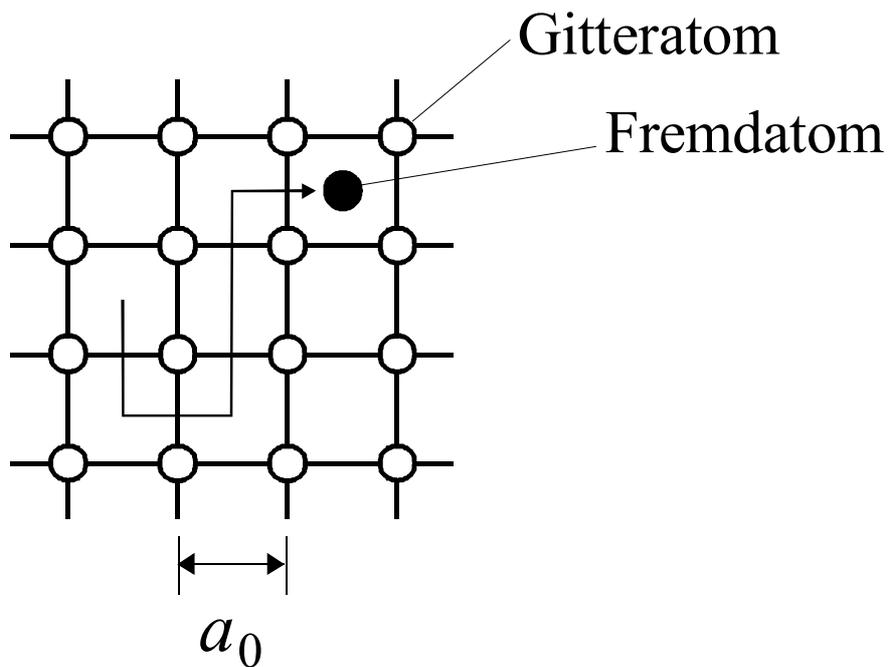
**Tabelle 8: Kurzzeittemperungen im Spiegelofen (mit  $^{195}\text{Au}$  implantierte Probe)**

$D_{\text{eff}}^i$  wurde erhalten durch Anpassung einer Dünnschichtlösung an ein mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmtes Kurzzeitprofil.

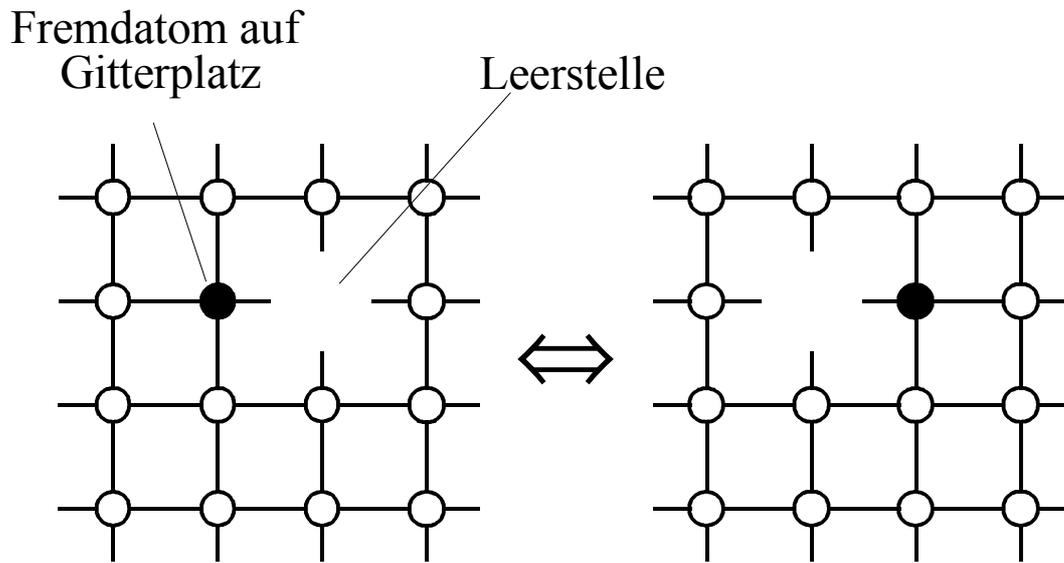
# Abbildungen



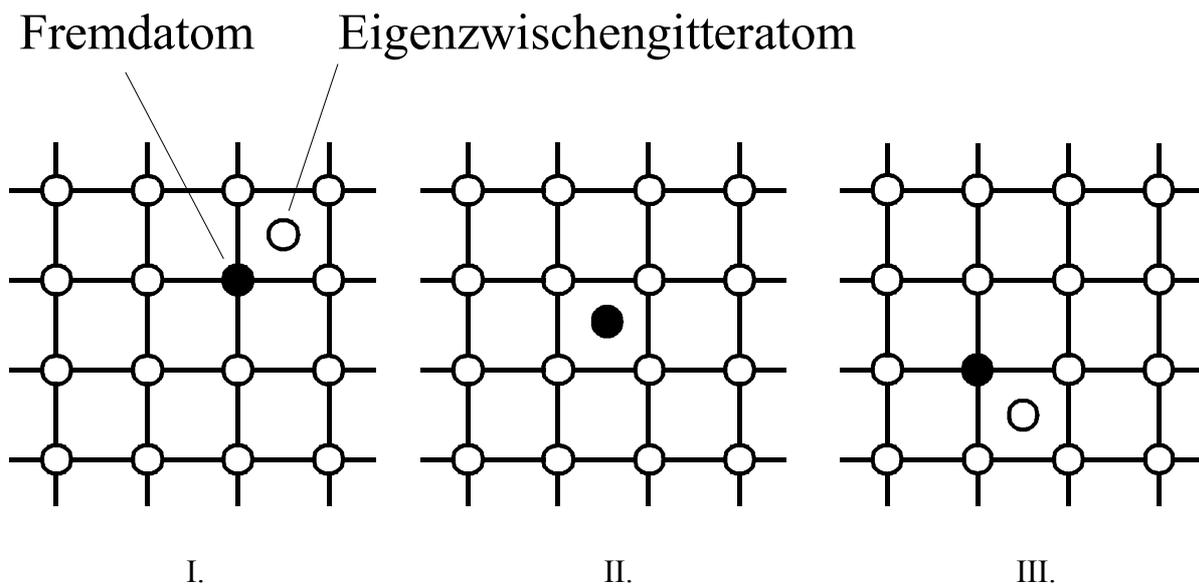
**Abbildung 1:** Damit ein Teilchen in einem Festkörper diffundieren kann, muß es im allgemeinen mit Hilfe thermischer Aktivierung eine Potentialbarriere  $\Delta G$  überwinden.  $\Delta G$  wird dabei dem umgebenden „Temperaturbad“ bei geeigneter Fluktuation um die Gleichgewichtslage entnommen.



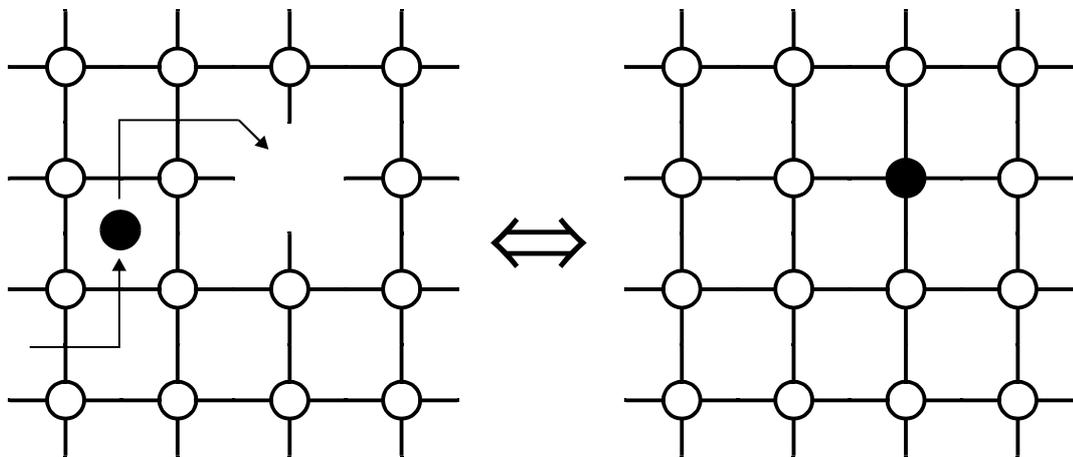
**Abbildung 2a:** Direkter Zwischengitteratom-Mechanismus: Ein Fremdatom springt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten.



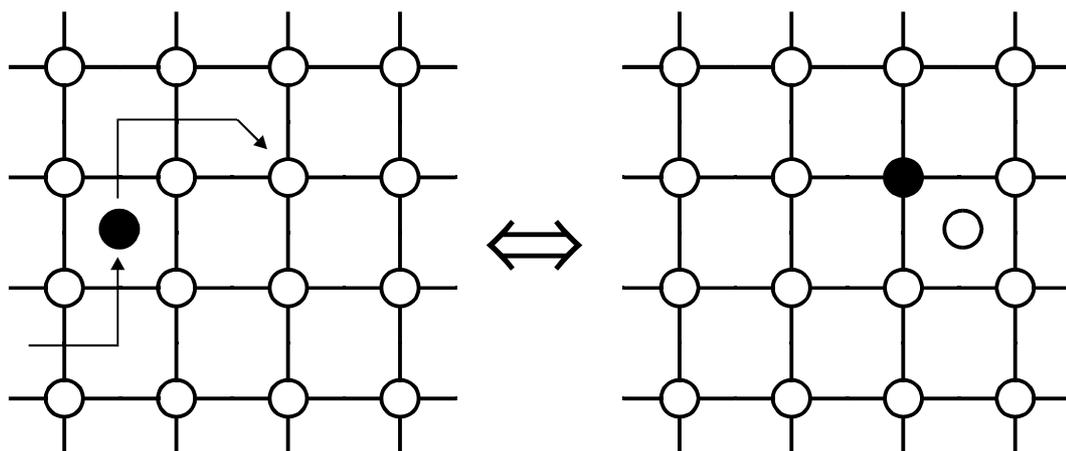
**Abbildung 2b:** Leerstellenmechanismus: Platzwechsel eines substitutionellen Fremdatoms durch Sprung in eine benachbarte Leerstelle.



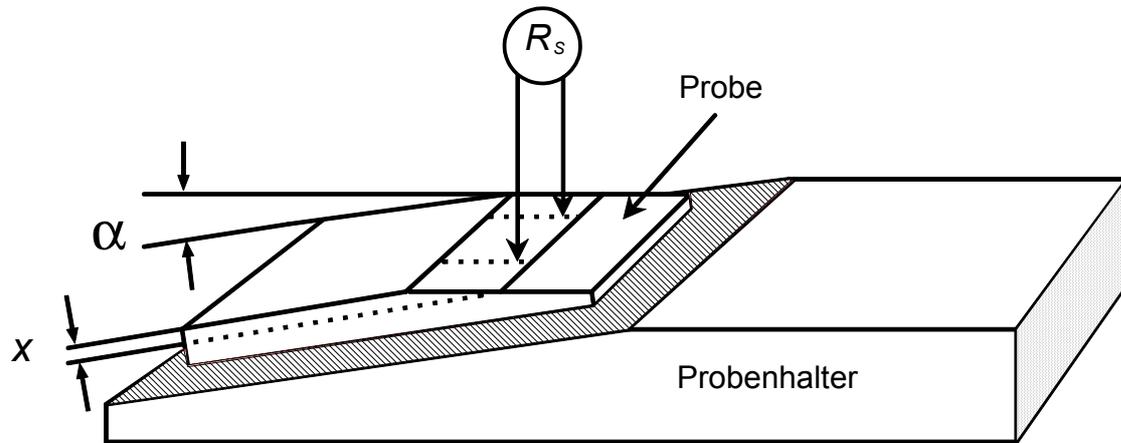
**Abbildung 2c:** Indirekter Zwischengitteratom-Mechanismus: Ein Eigenzwischengitteratom verdrängt ein substitutionelles Fremdatom ins Zwischengitter (I. und II.). Dieses Fremdatom verdrängt anschließend ein benachbartes reguläres Gitteratom ins Zwischengitter (III.) und nimmt selbst den freiwerdenden Gitterplatz ein.



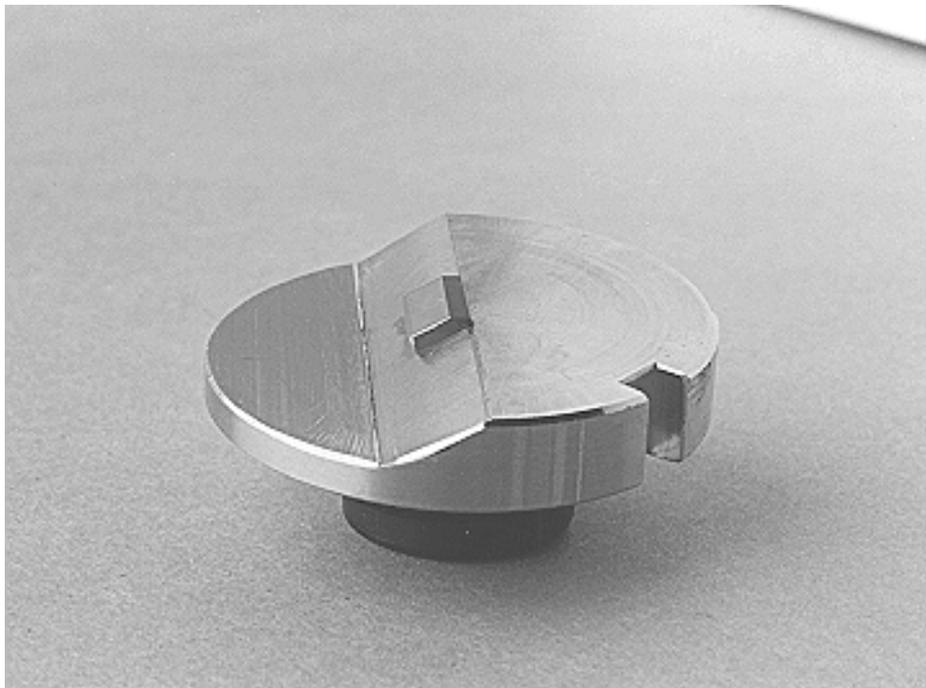
**Abbildung 3a:** Dissoziativer Mechanismus: Ein Fremdatom diffundiert eine gewisse Wegstrecke im Zwischengitter und nimmt dann einen substitutionellen Gitterplatz ein, indem es eine Leerstelle besetzt. Der Austauschprozeß ist umkehrbar.



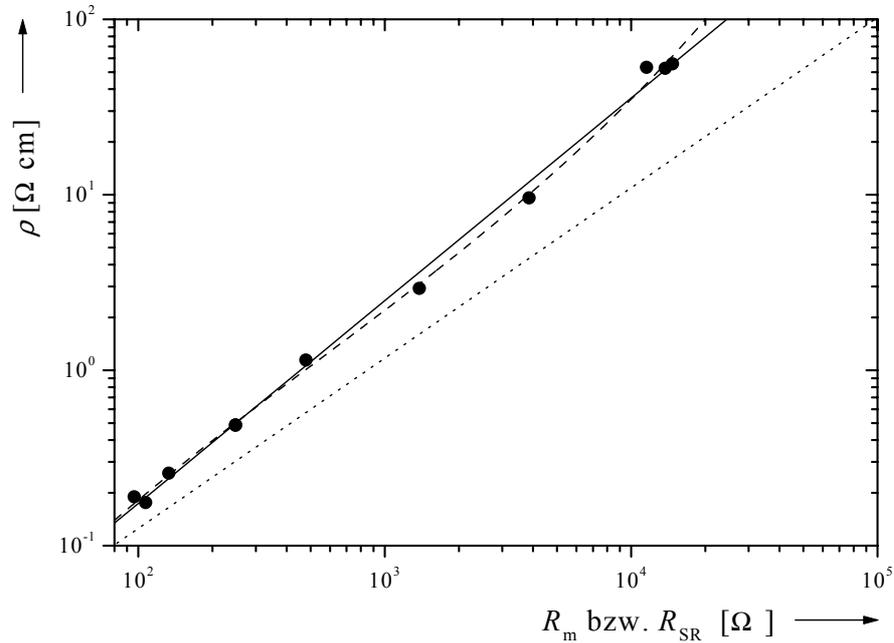
**Abbildung 3b:** Verdrängungsmechanismus: Ein Fremdatom diffundiert eine gewisse Wegstrecke im Zwischengitter und verdrängt dann ein substitutionelles Gitteratom ins Zwischengitter, um selbst den substitutionellen Platz einzunehmen. Der Austauschprozeß ist umkehrbar.



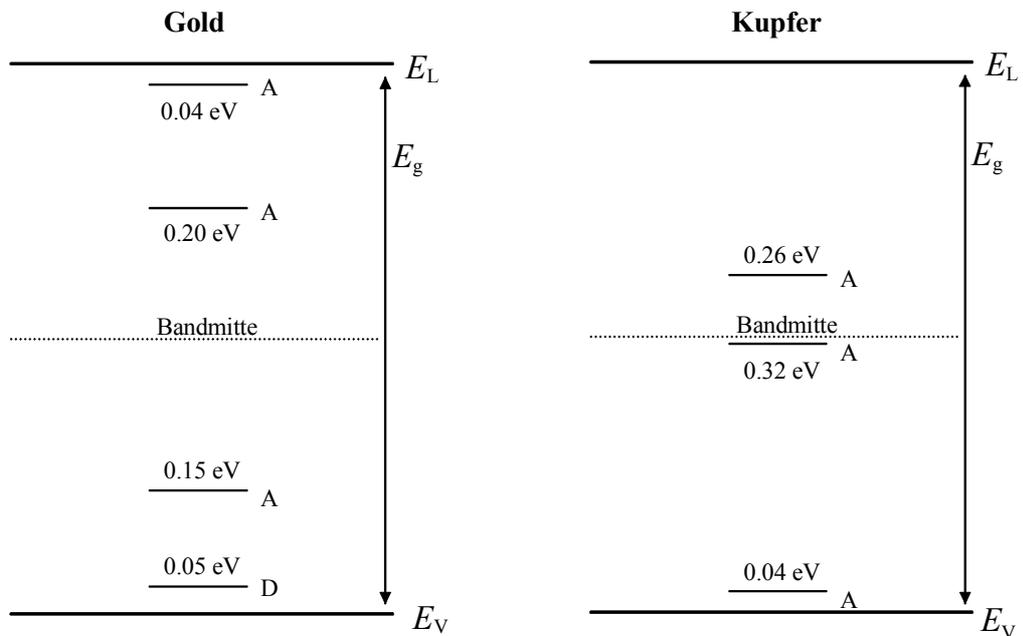
**Abbildung 4:** Prinzip der Messung des elektrischen Ausbreitungswiderstands: Zwei Meßspitzen tasten die angeschliffene Schräge ab und nehmen so ein Tiefenprofil des Ausbreitungswiderstands auf.



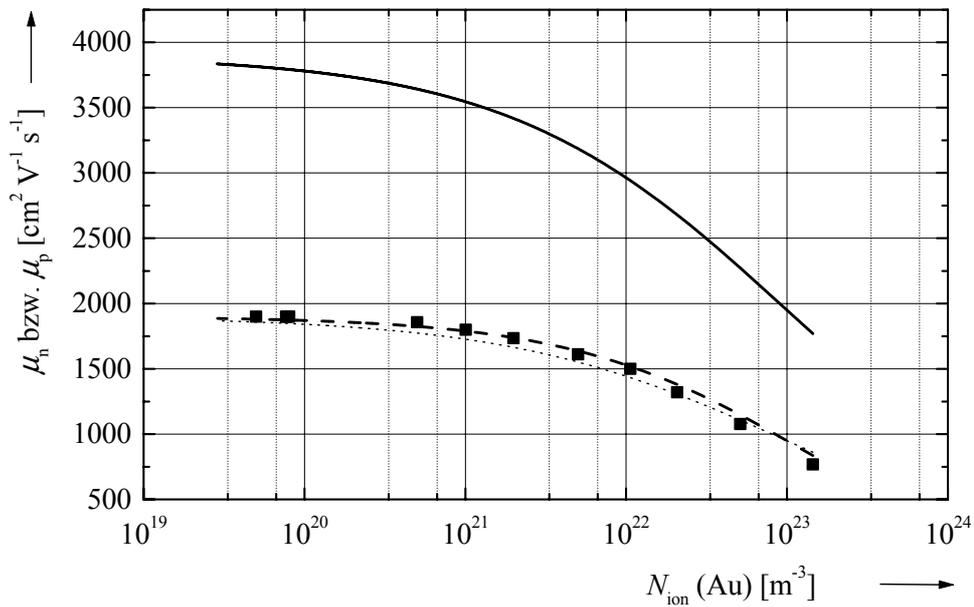
**Abbildung 5:** 30°-Winkelprobenhalter mit angeschliffener Germaniumprobe.



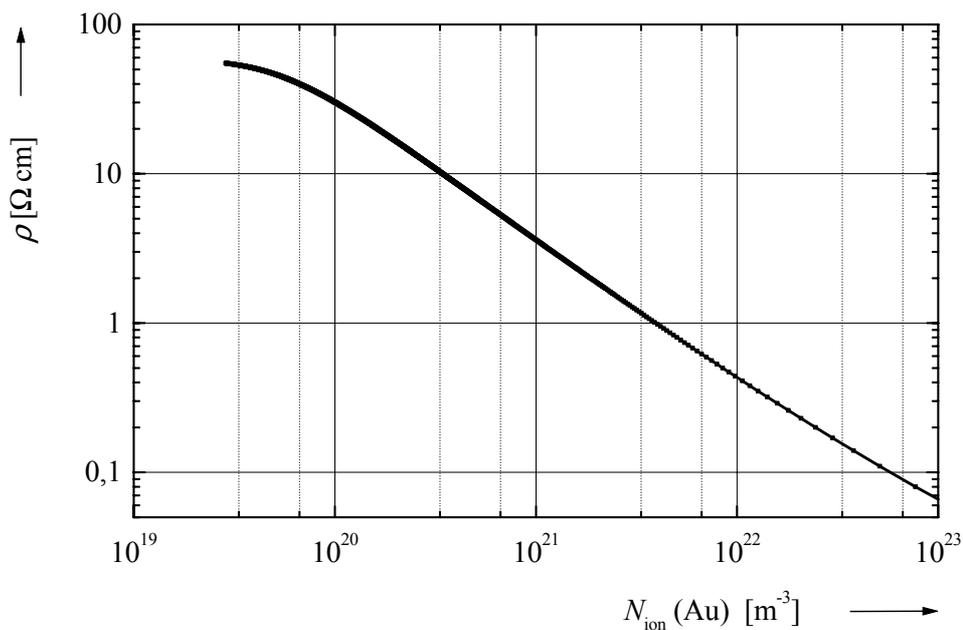
**Abbildung 6:** Eichung der Ausbreitungswiderstand-Meßanlage mit Cu-dotierten Ge-Eichproben. Durch die Meßpunkte ist eine Eichgerade (—) bzw. ein Eichpolynom (---) gelegt. Darunter ist die theoretisch berechnete Eichgerade für  $R_{SR}$  dargestellt (····).



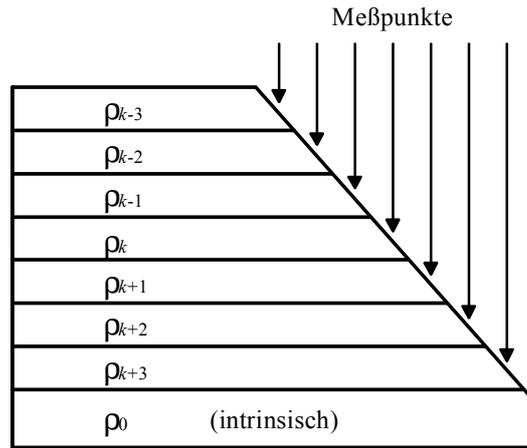
**Abbildung 7:** Lage der Gold- und Kupfer-Störstellenniveaus in der Bandlücke von Germanium (Bandabstand  $E_g = 0,663$  eV bei 300 K; A: Akzeptor, D: Donator). Die Energieniveaus oberhalb der Bandmitte werden von der Leitungsbandkante, die tiefer liegenden Niveaus von der Valenzbandkante aus gemessen.



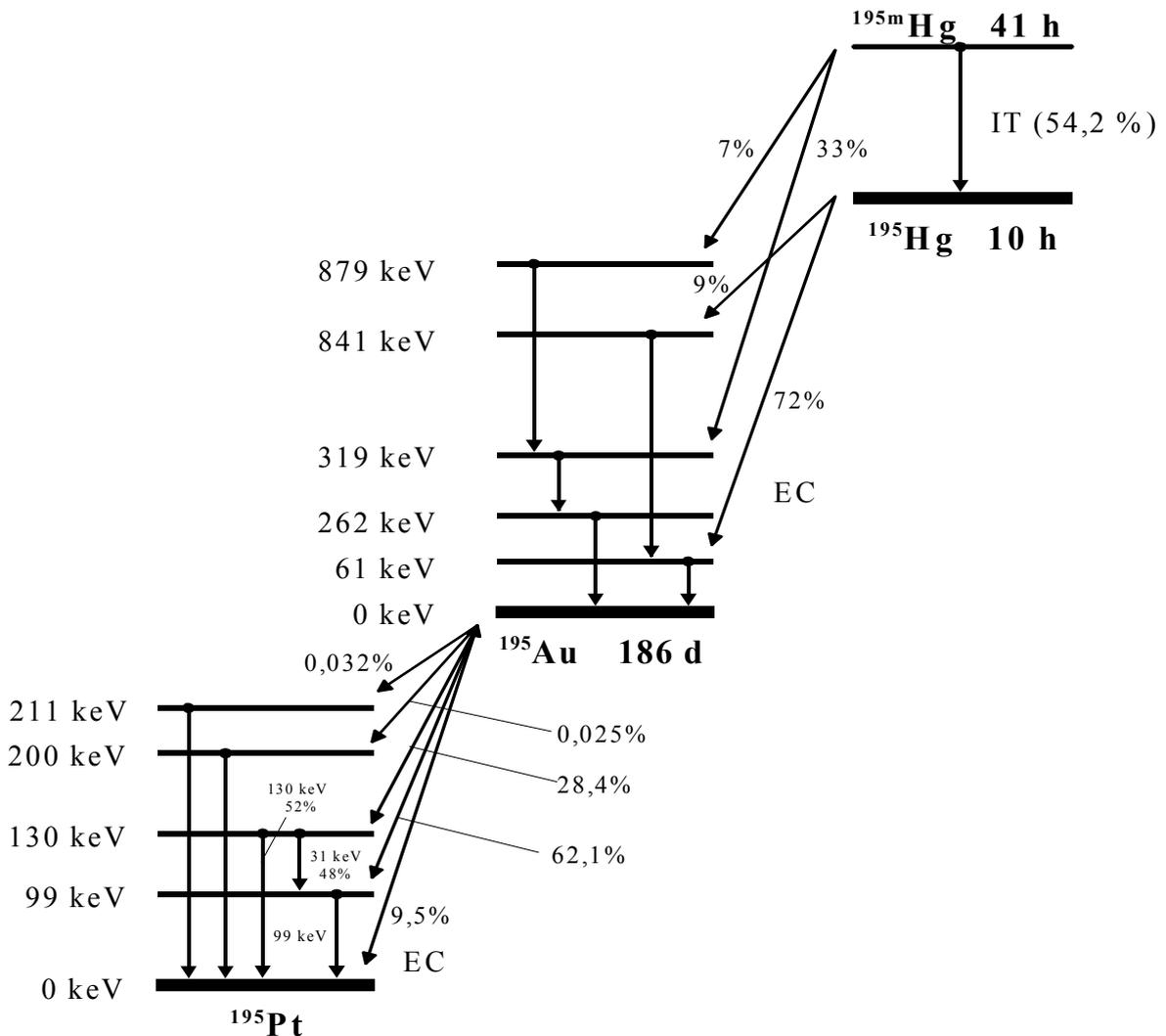
**Abbildung 8:** Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeiten von der effektiven Konzentration elektrisch aktiver Goldatome in p-Germanium (— Elektronen-Beweglichkeit nach Iteration mit  $\gamma = 0,6$  in dieser Arbeit, --- Löcher-Beweglichkeit nach Iteration mit  $\gamma = 0,6$  in dieser Arbeit, .... Löcher-Beweglichkeit nach Iteration mit  $\gamma = 0,5$  nach Hilsum [13], ■ experimentelle Daten für  $\mu_p$  nach Prince [14]).



**Abbildung 9:** Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der effektiven Konzentration elektrisch aktiver Goldatome in p-Germanium.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Schichteneinteilung beim Schumann–Gardner-Korrekturverfahren.



**Abbildung 11:** Die Zerfallsreihe von  $^{195m}\text{Hg}$  und  $^{195}\text{Au}$  (IT = isomerer Übergang [engl.: isomeric transition], EC = Elektroneneinfang [engl.: electron capture]).

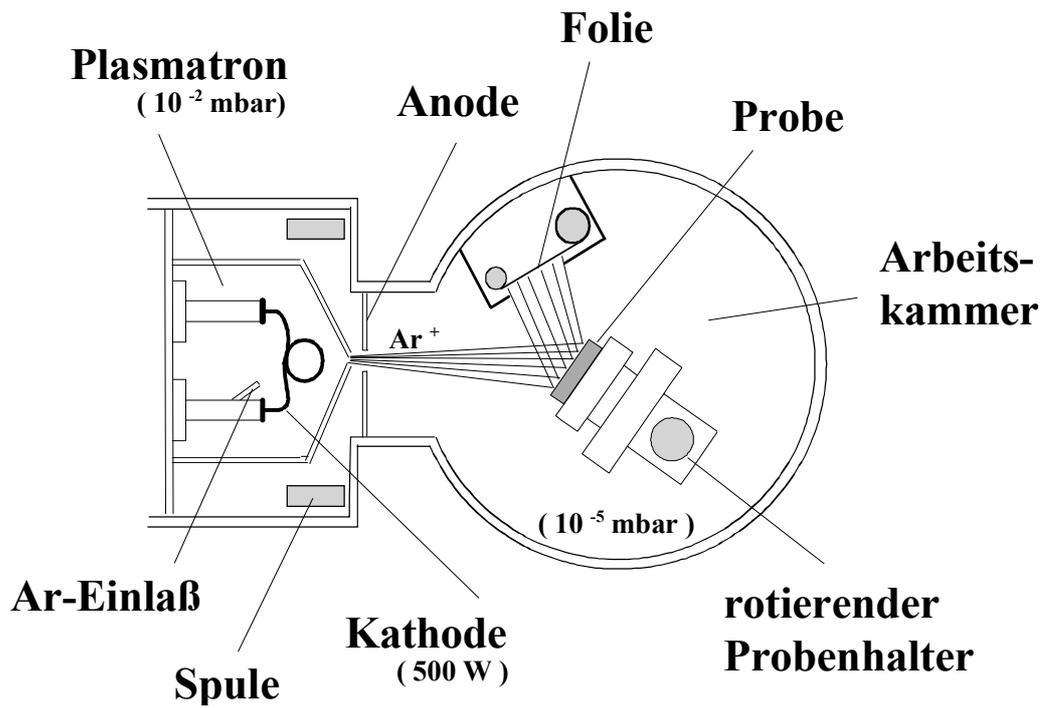


Abbildung 12: Ionenstrahlzerstäubungsanlage

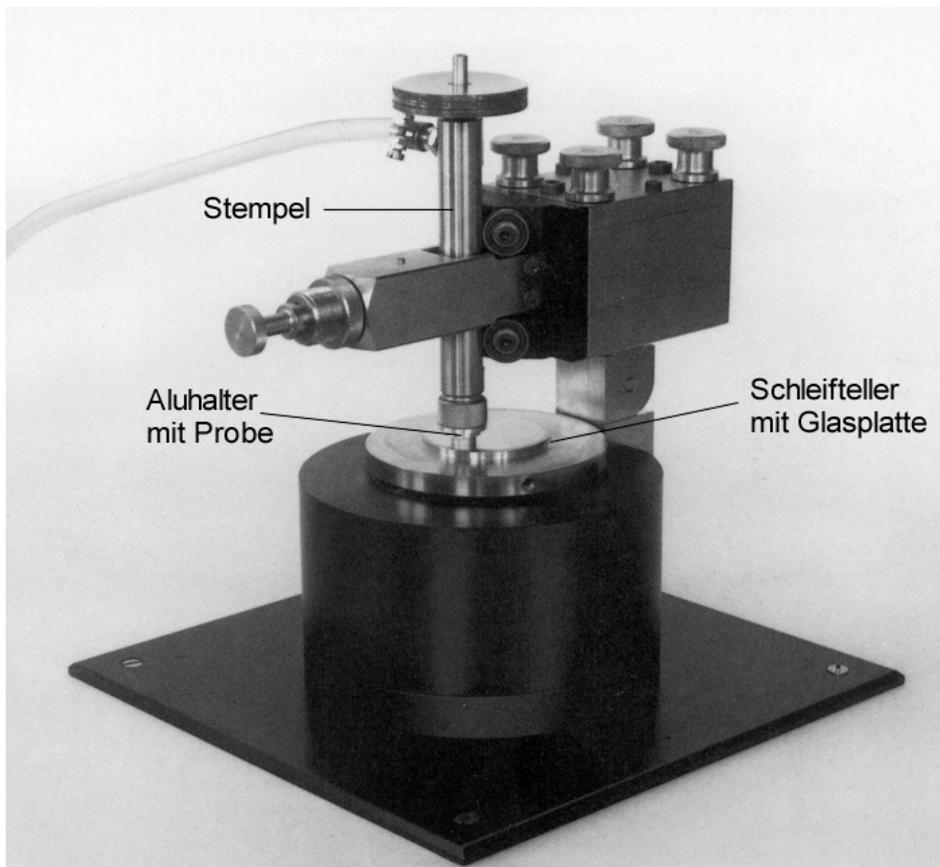
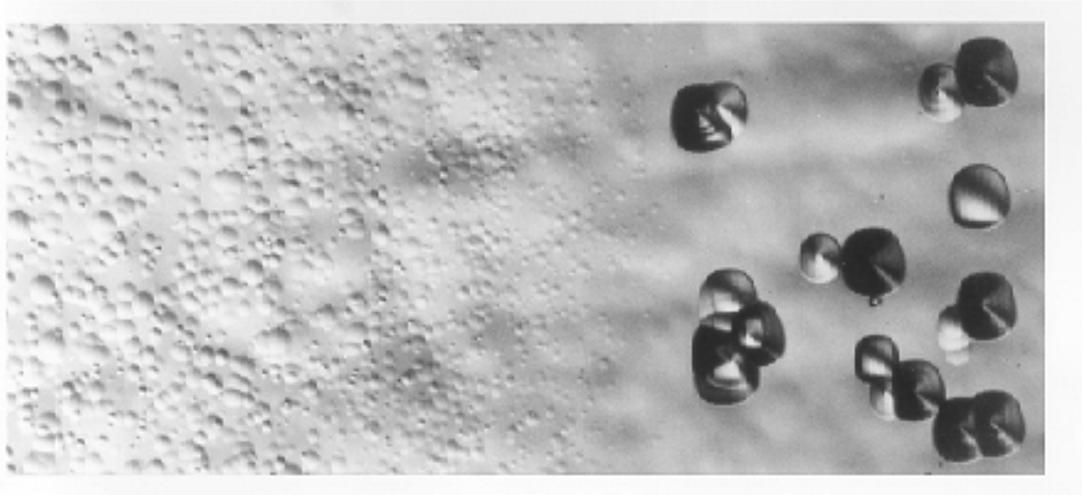
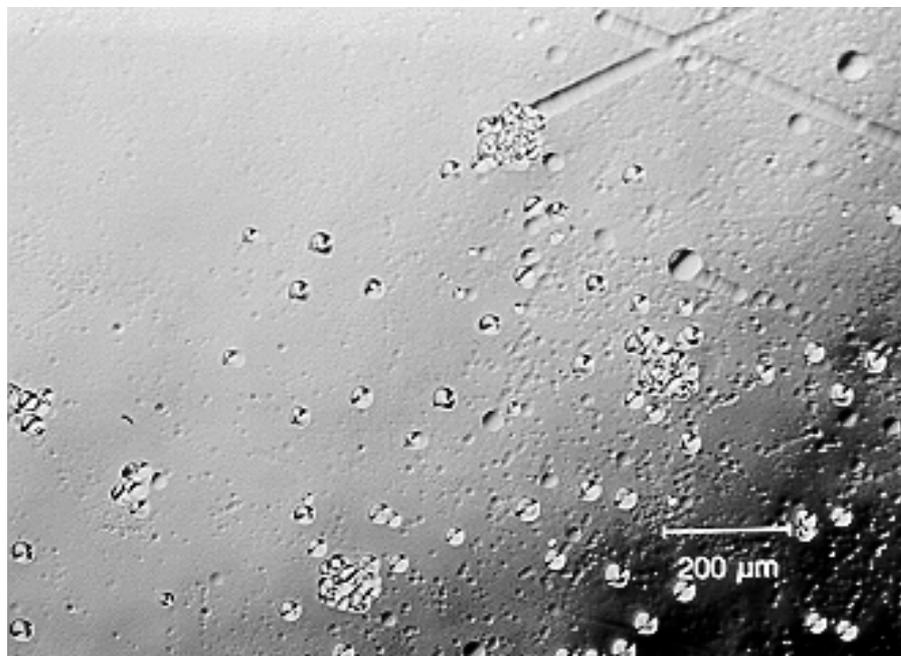


Abbildung 13: Präzisionsschleifmaschine zur Schichtenteilung



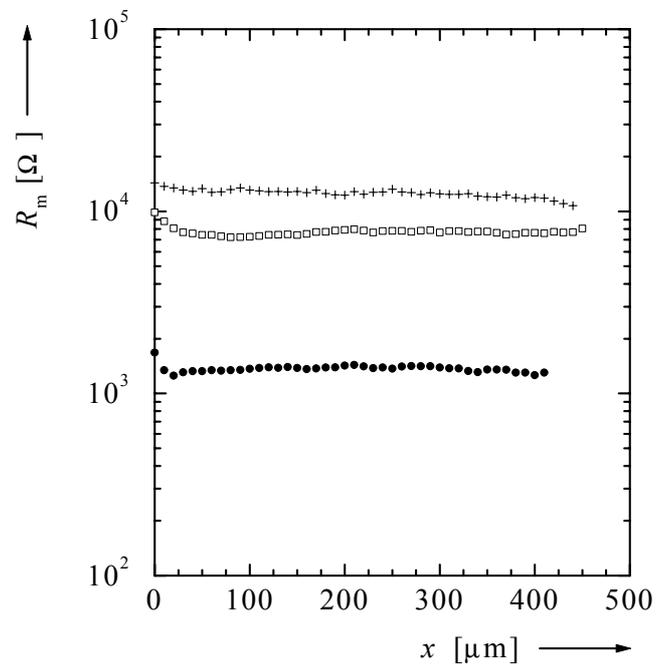
**Abbildung 14a:** (100)-Ätzdefekte im Germanium-Ausgangsmaterial (links: Wasserstoff-Leerstellen-Komplexe im versetzungsfreien Kristallbereich [nur dieser wurde verwendet]; rechts: versetzungsreicher Kristallbereich).



**Abbildung 14b:** (100)-Ätzdefekte in einer für 15 s bei 900 °C im Spiegelofen getemperten Probe. Deutlich erkennbar sind durch Versetzungen verursachte Ätzgrübchen am Probenrand.



**Abbildung 15:** Laue-Aufnahme nach Orientierung des Germaniumkristalls in (100)-Richtung. Die vierzählige Symmetrie ist gut erkennbar.



**Abbildung 16:** Reinigungstest:  $R_m$ -Tiefenprofile verschieden vorbehandelter Ge-Proben (ungetempert [ + ]; jeweils bei 786 °C 30 min lang getempert und zuvor mit Aceton gereinigt [ • ] bzw. mit KCN-gereinigt [ □ ]).

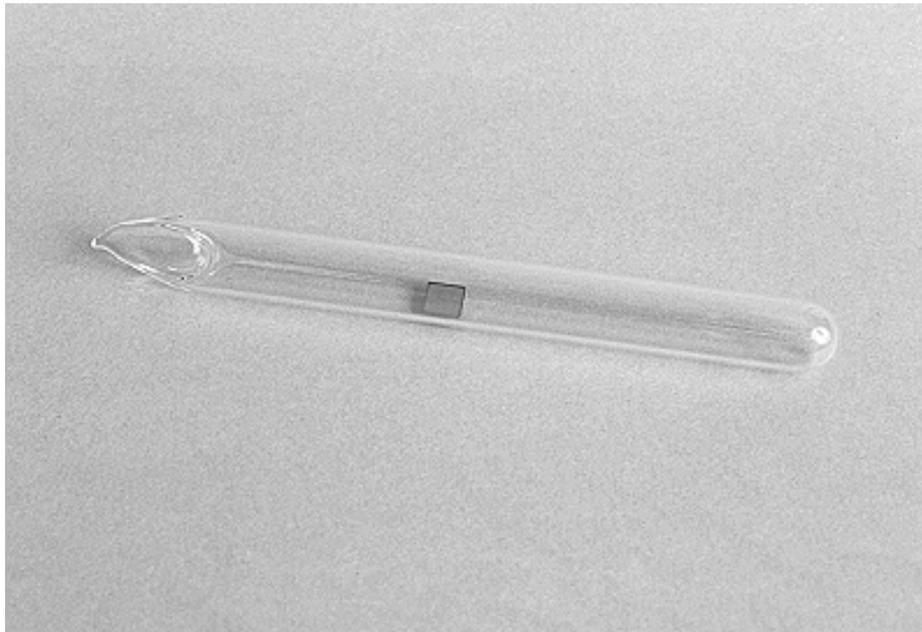


Abbildung 17: Quarzampulle mit eingeschmolzener Germaniumprobe.

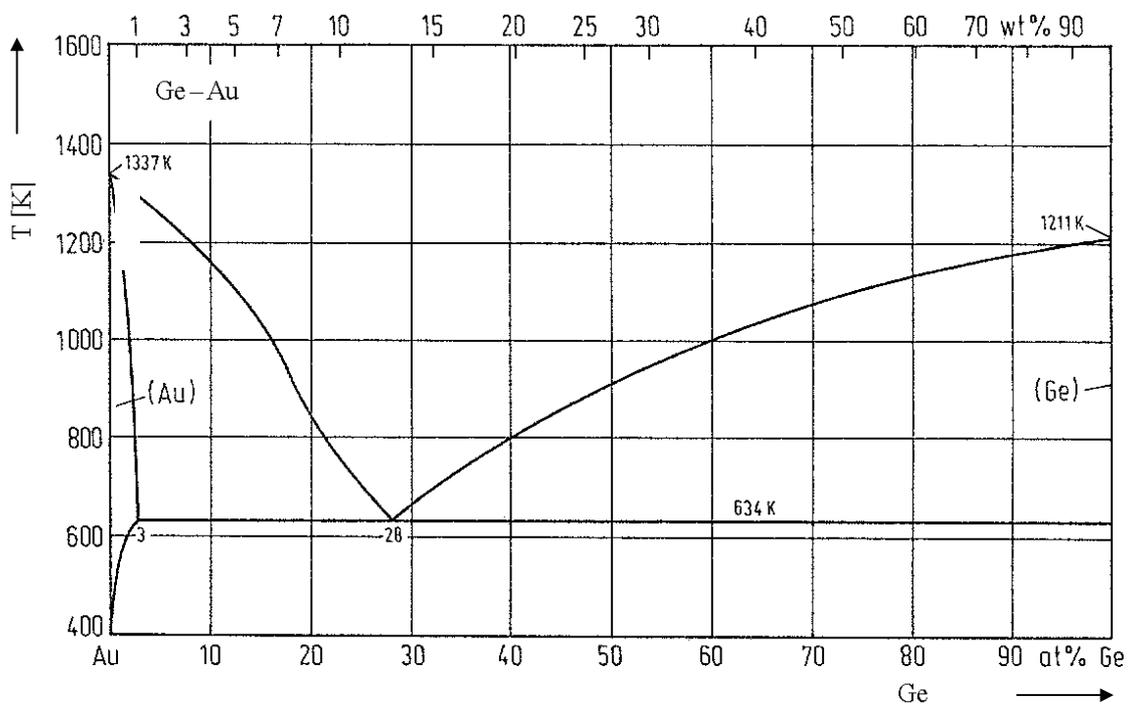
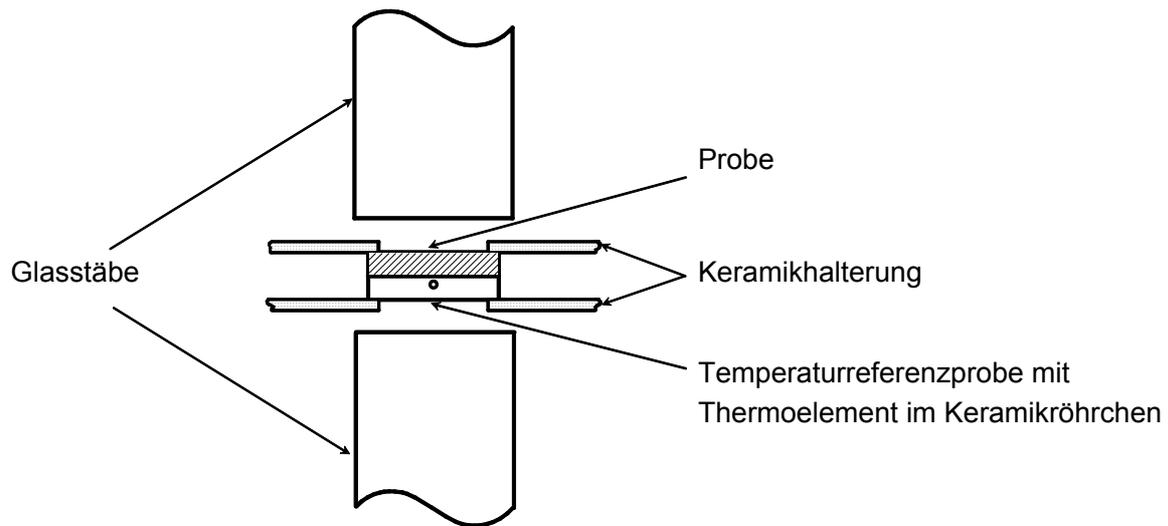
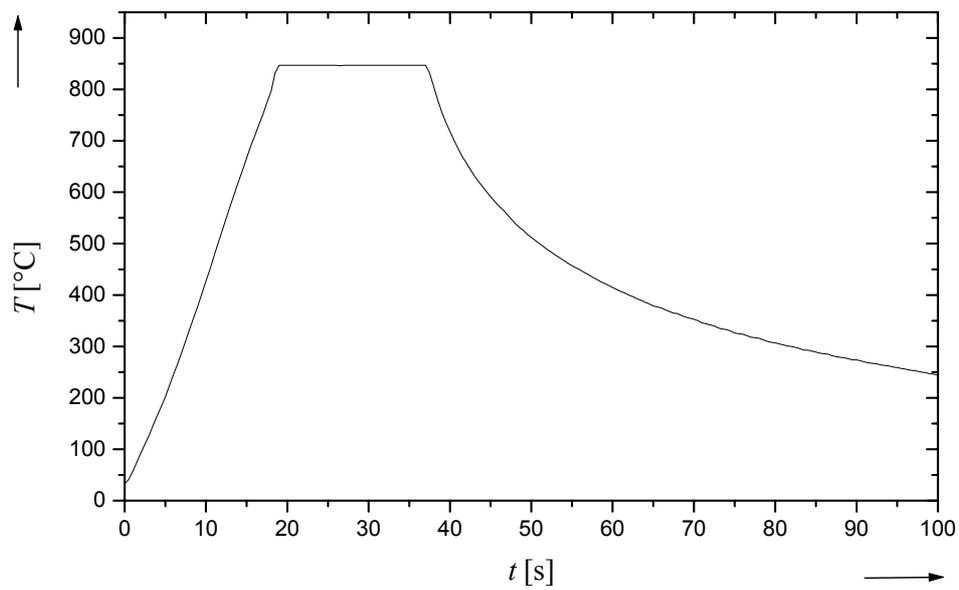


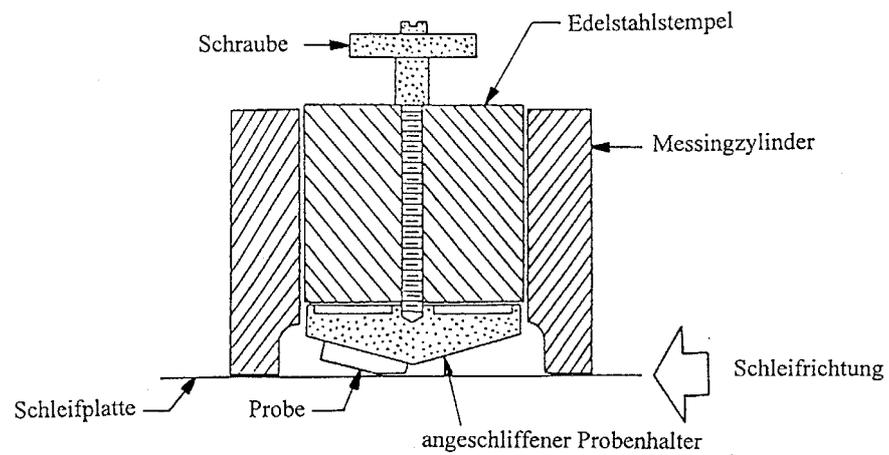
Abbildung 18: Phasendiagramm des Systems Ge-Au.



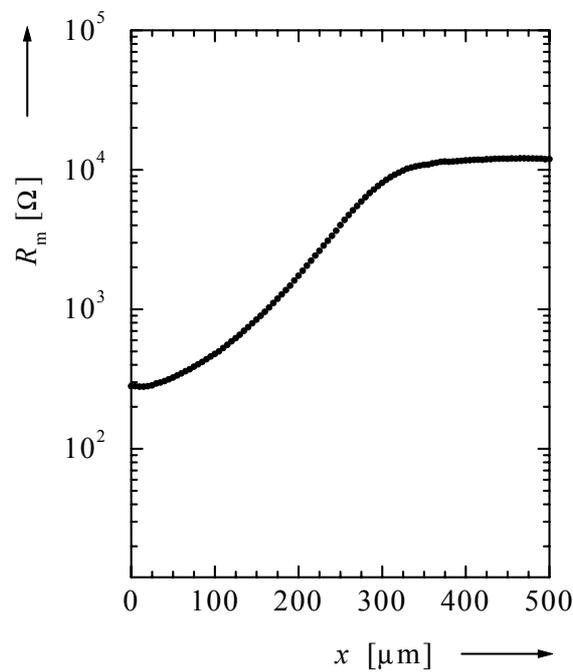
**Abbildung 19:** Probenhalterung im Vakuumrezipienten des Spiegelofens.



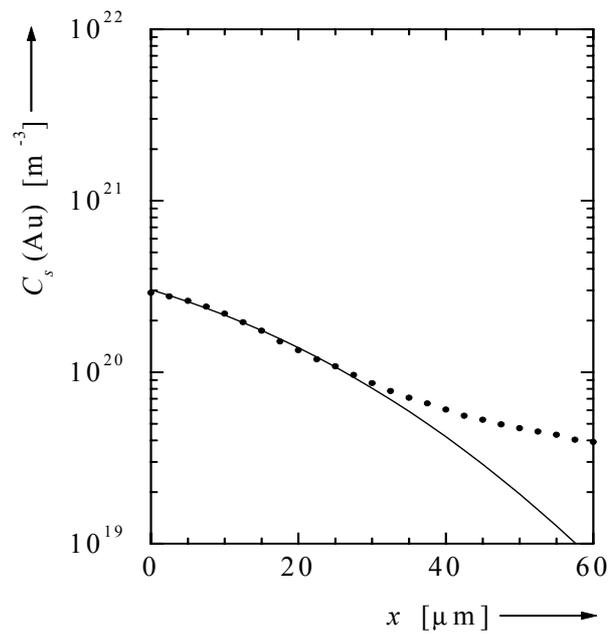
**Abbildung 20:** Typischer Temperaturverlauf einer Diffusionstemperung im Spiegelofen.



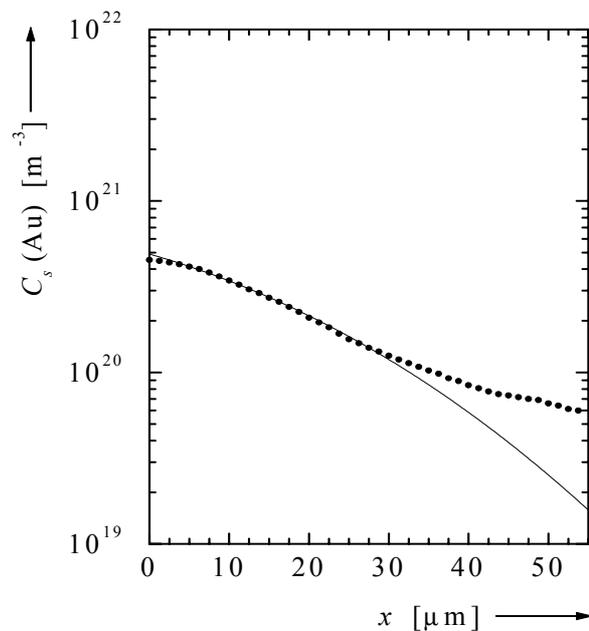
**Abbildung 21:** Anschleifen eines Winkels: Der Probenhalter wird auf den Edelstahlstempel geschraubt und von einem Messingzylinder über die Schleifplatte geführt.



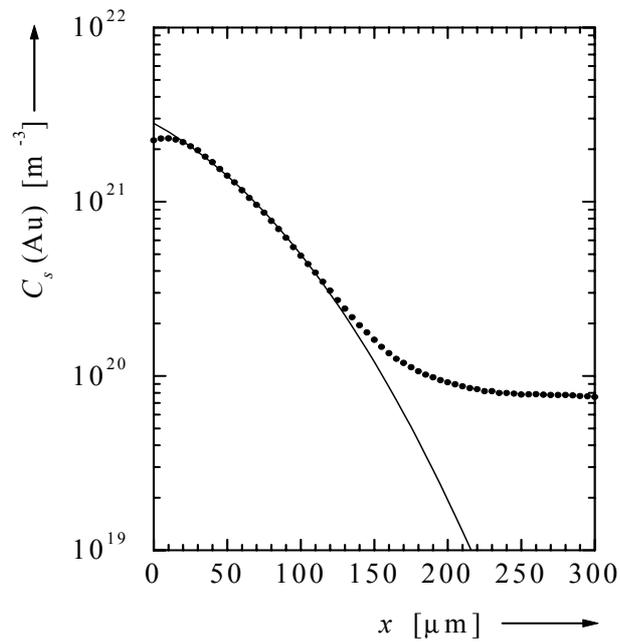
**Abbildung 22:** Widerstandsprofil einer Probe, in die durch eine 48stündige Temperung bei 733 °C Gold eindiffundiert worden ist.



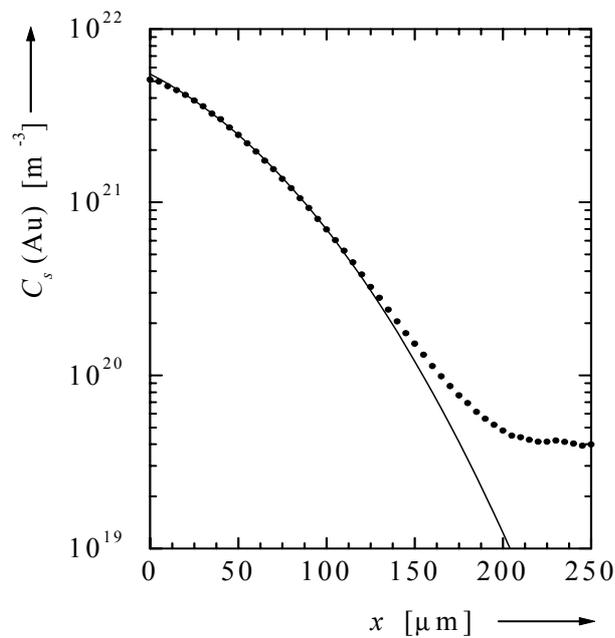
**Abbildung 23:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 237 h bei 500 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 6,3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ .



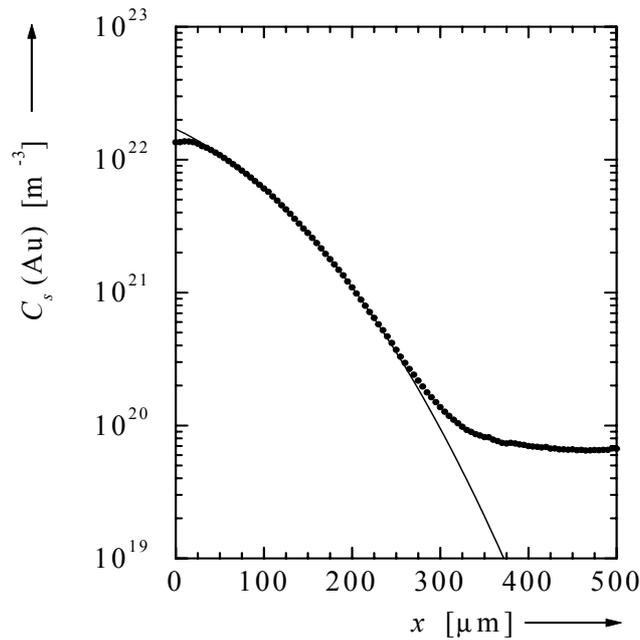
**Abbildung 24:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 111 h bei 600 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 5,4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 4,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ .



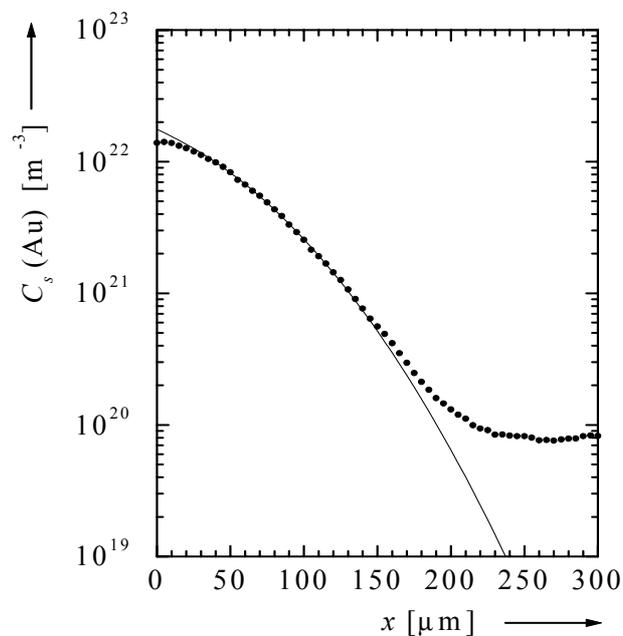
**Abbildung 25:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperung von 118 h bei 650 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 6,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,6 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .



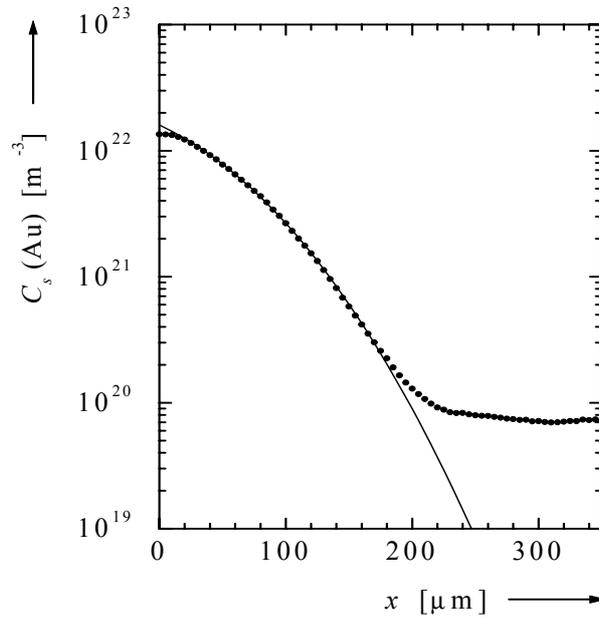
**Abbildung 26:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperung von 67,5 h bei 688 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 8,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 5,4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .



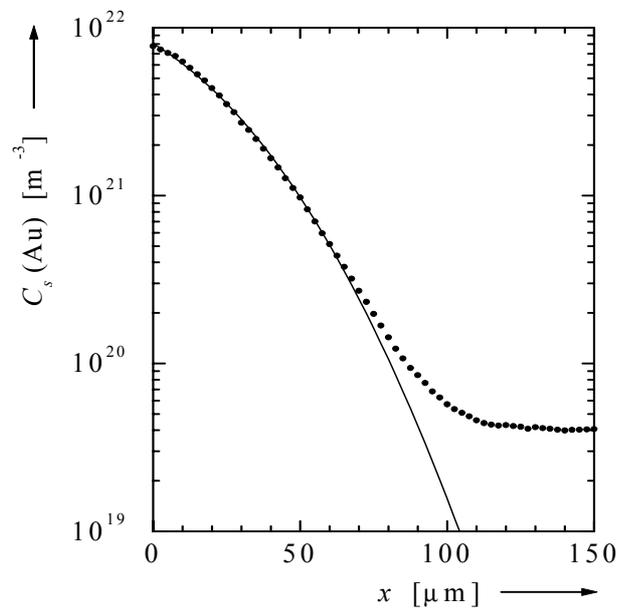
**Abbildung 27:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 48 h bei 733 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



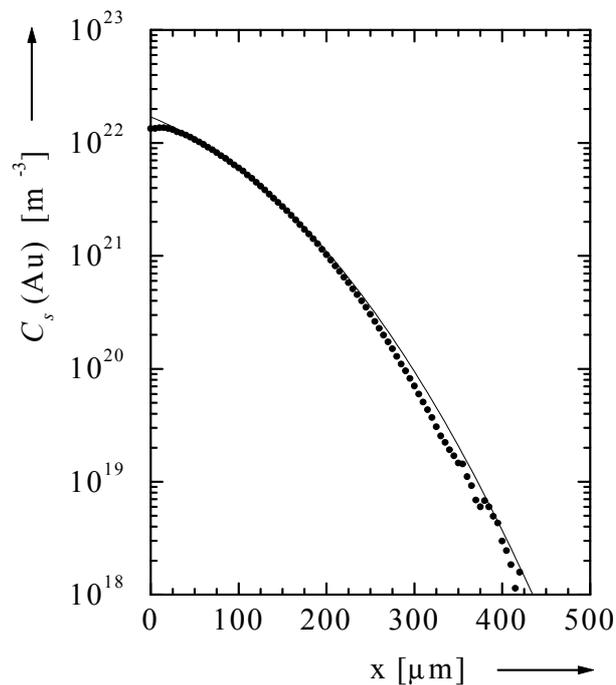
**Abbildung 28:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 17,5 h bei 733 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 3,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,0 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



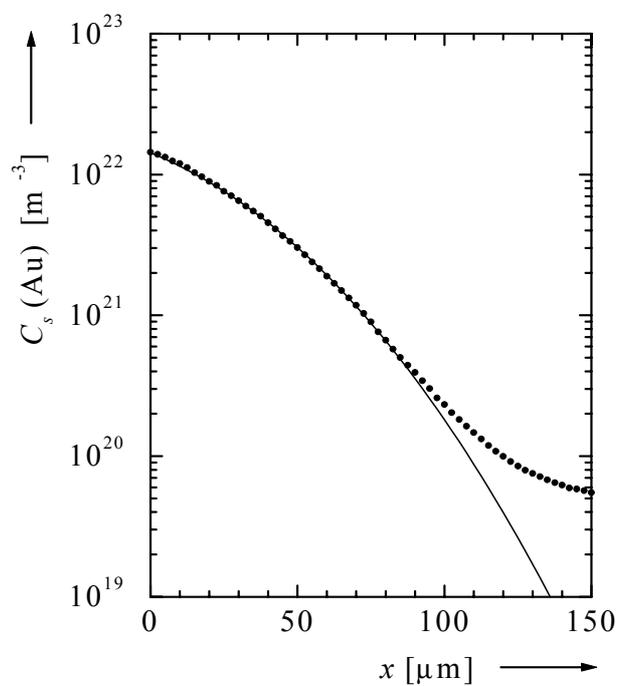
**Abbildung 29:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperung von 17,5 h bei 733 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Die Probe wurde nicht bei der eutektischen Temperatur vorgetempert.



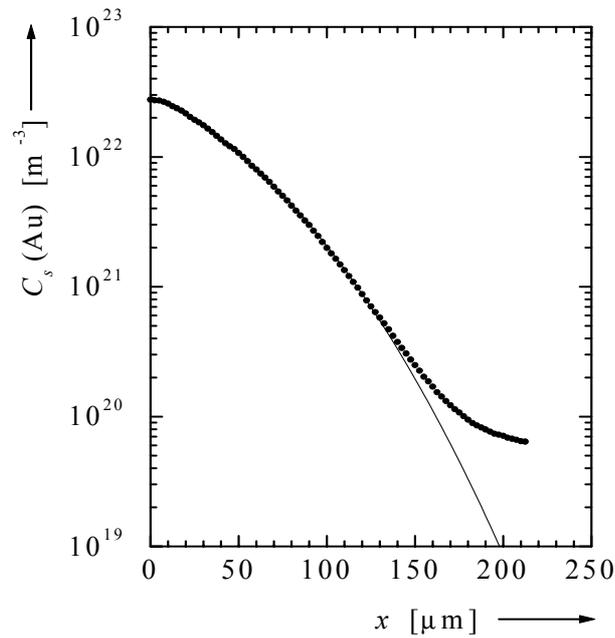
**Abbildung 30:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperung von 7 h bei 733 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 7,8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .



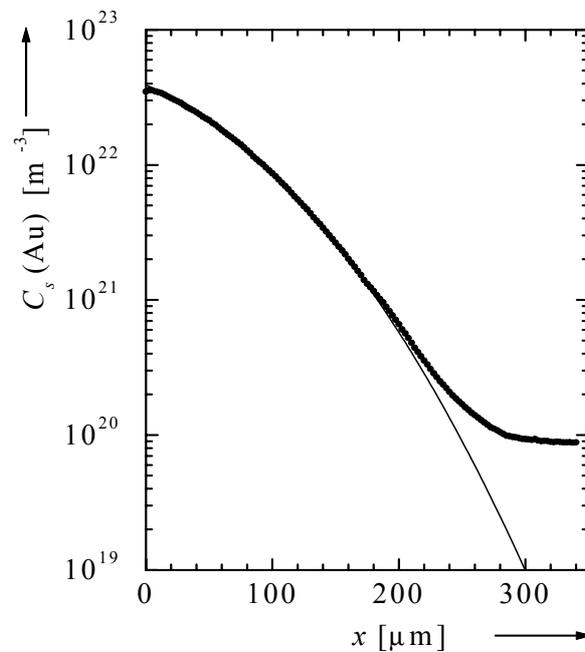
**Abbildung 31:** Profil aus Abb. 30 und numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) nach Korrektur für die intrinsische, nicht Au-bedingte Leitfähigkeit.



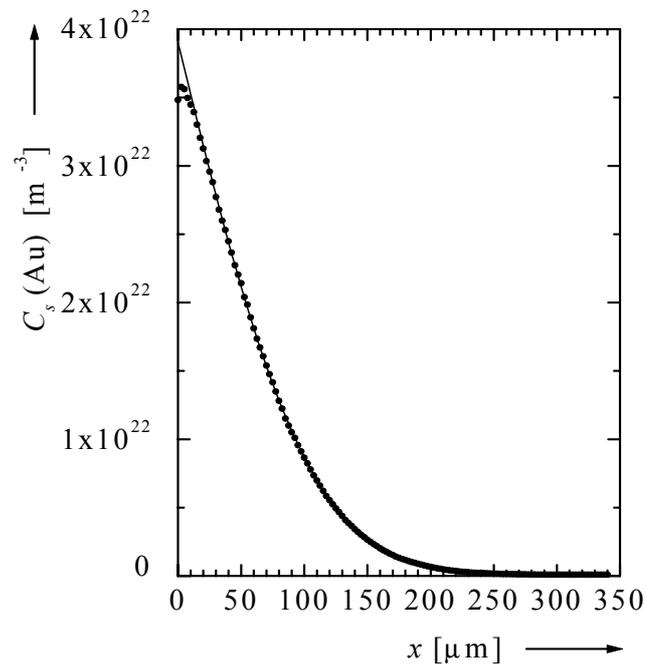
**Abbildung 32:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 7 h bei 733 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 1,4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Die Probe wurde nicht bei der eutektischen Temperatur vorgetempert.



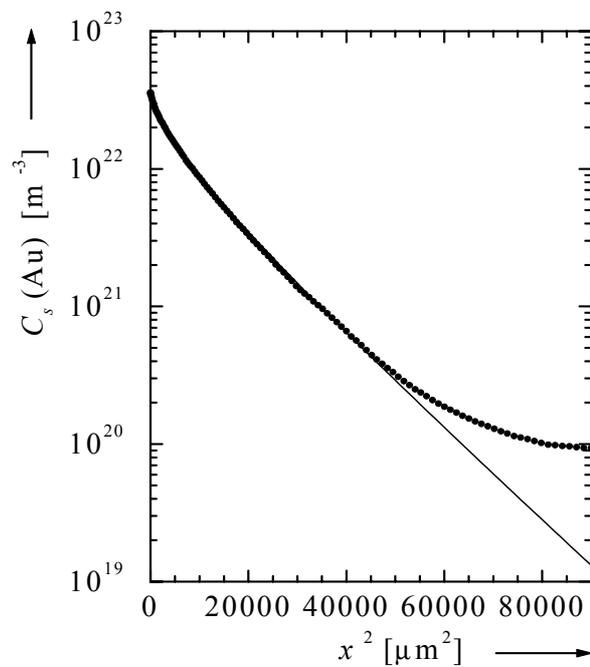
**Abbildung 33:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperung von 5,5 h bei 781 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 7,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



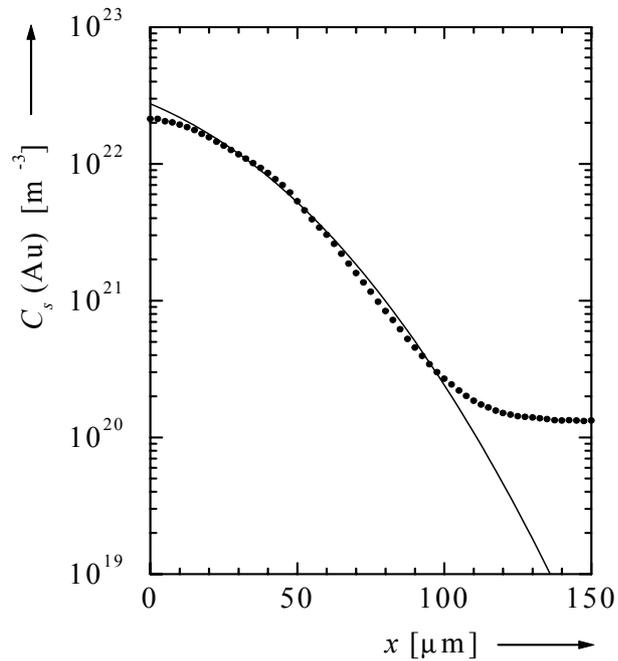
**Abbildung 34:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperung von 6 h bei 858 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



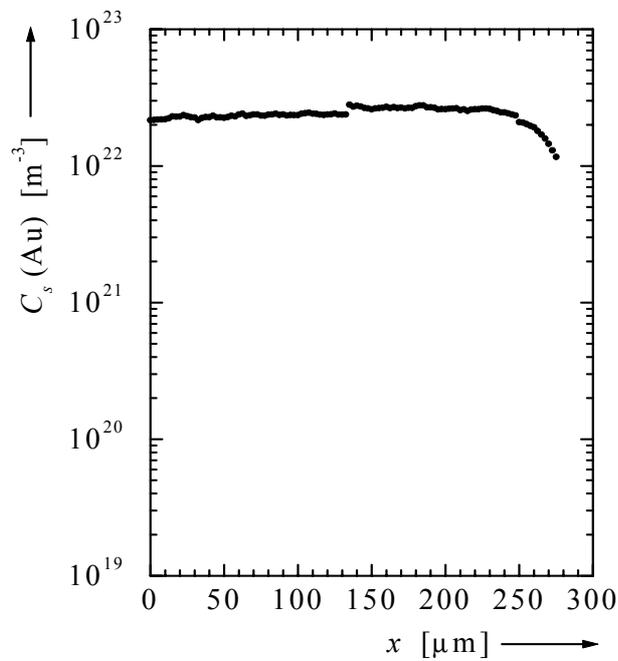
**Abbildung 35:** Lineare Auftragung des Profils aus Abb. 34 und numerischen Anpassung einer erfc-Funktion (—).



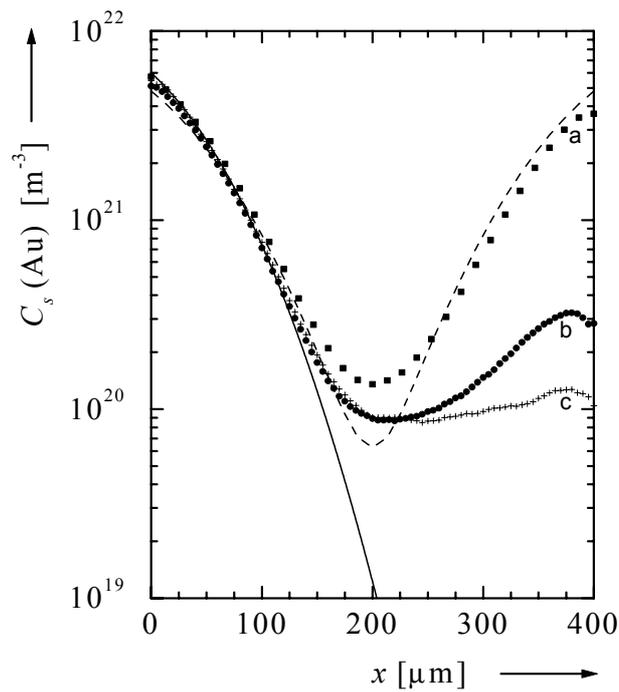
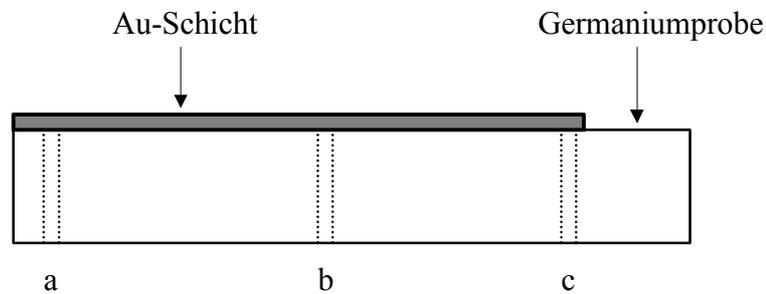
**Abbildung 36:** Logarithmische Auftragung des Profils aus Abb. 34 und numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—). Als Abszisse wurde das Quadrat der Eindringtiefe,  $x^2$ , gewählt.



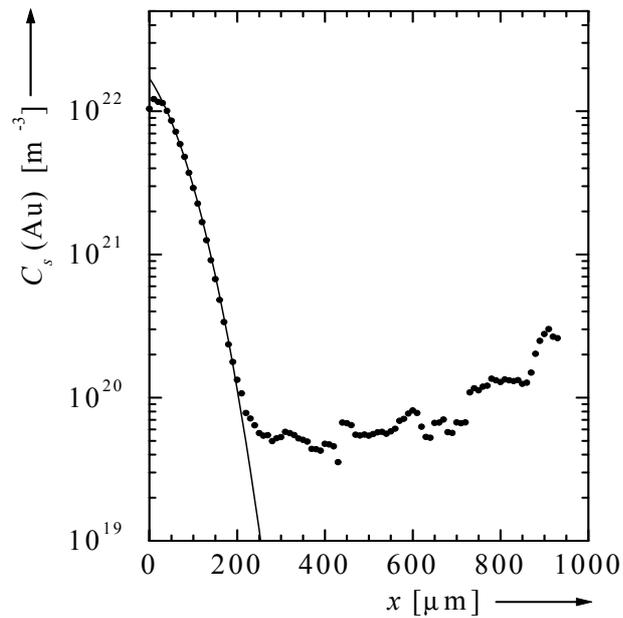
**Abbildung 37:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 0,5 h bei 920 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 4,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,0 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



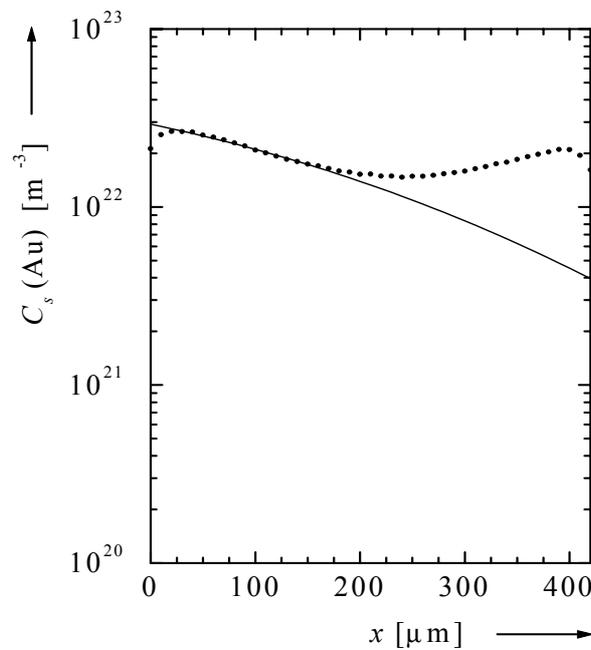
**Abbildung 38:** Goldprofil in Germanium nach einer Diffusionstemperatur von 9 h bei 920 °C. Die Probe ist homogen mit Gold gesättigt ( $C_s^{\text{eq}} = 3,8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ).



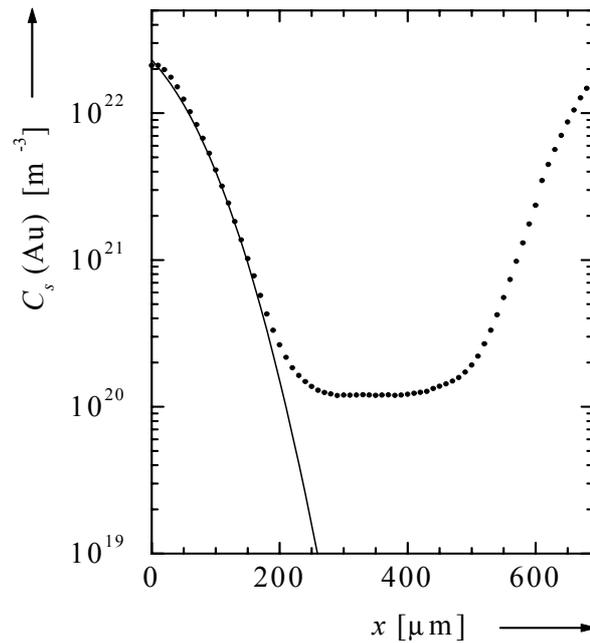
**Abbildung 39:** U-Profile in einer einseitig mit Gold bedampften Germaniumprobe (siehe oberer Teil der Abb.) nach einer Diffusionstemperatur von 67,5 h bei 688 °C, gemessen an drei verschiedenen Stellen a, b und c der Probe (— numerische Anpassung einer erf-Funktion im vorderen Profilbereich, --- numerische Anpassung zweier erf-Funktionen ausgehend von  $x = 0 \mu\text{m}$  und  $x = 400 \mu\text{m}$ ). Die Anpassungen liefern  $D = 8,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 6,0 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .



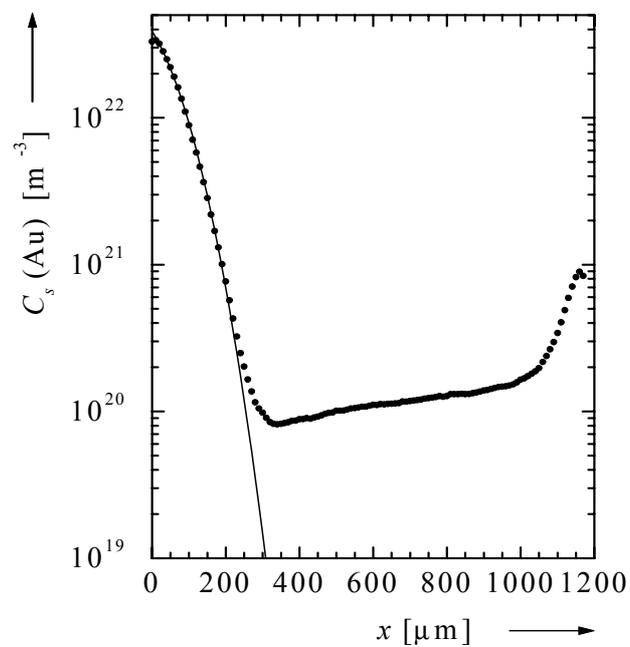
**Abbildung 40:** U-Profil nach einer Diffusionstemperung von 17,5 h bei 733 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 3,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,0 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



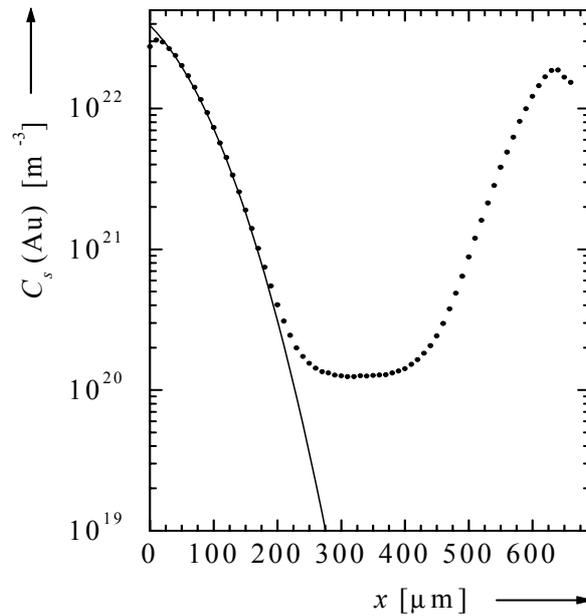
**Abbildung 41:** U-Profil nach einer Diffusionstemperung von 72 h bei 786 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 9,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



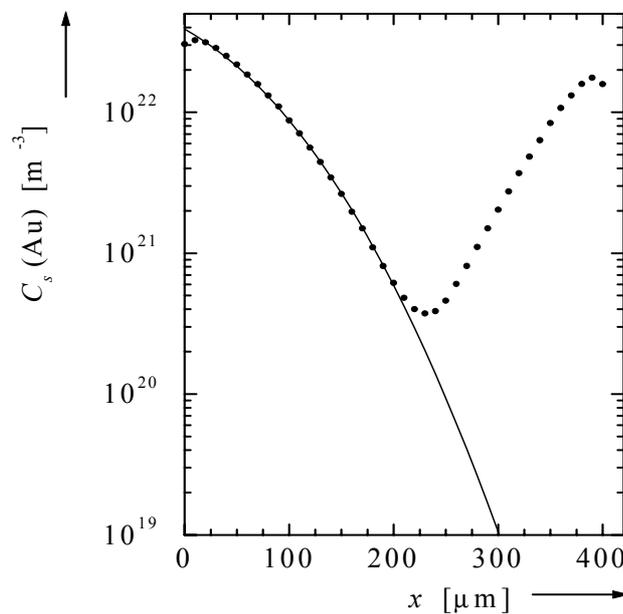
**Abbildung 42:** U-Profil nach einer Diffusionstemperatur von 10,3 h bei 800 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 7,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 2,4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



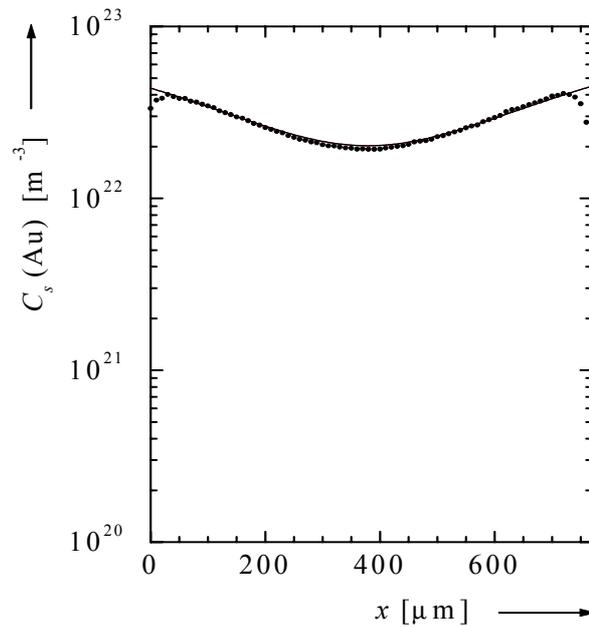
**Abbildung 43:** U-Profil nach einer Diffusionstemperatur von 6 h bei 858 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 4,0 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



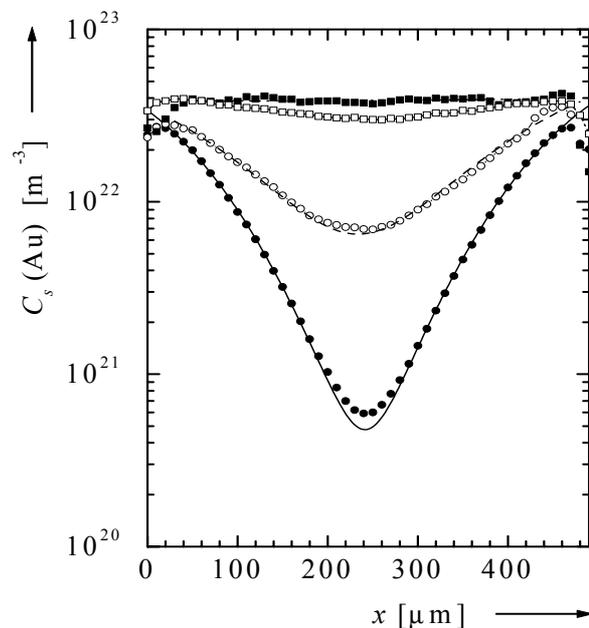
**Abbildung 44:** U-Profil nach einer Diffusionstemperung von 3,7 h bei 900 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 2,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,9 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



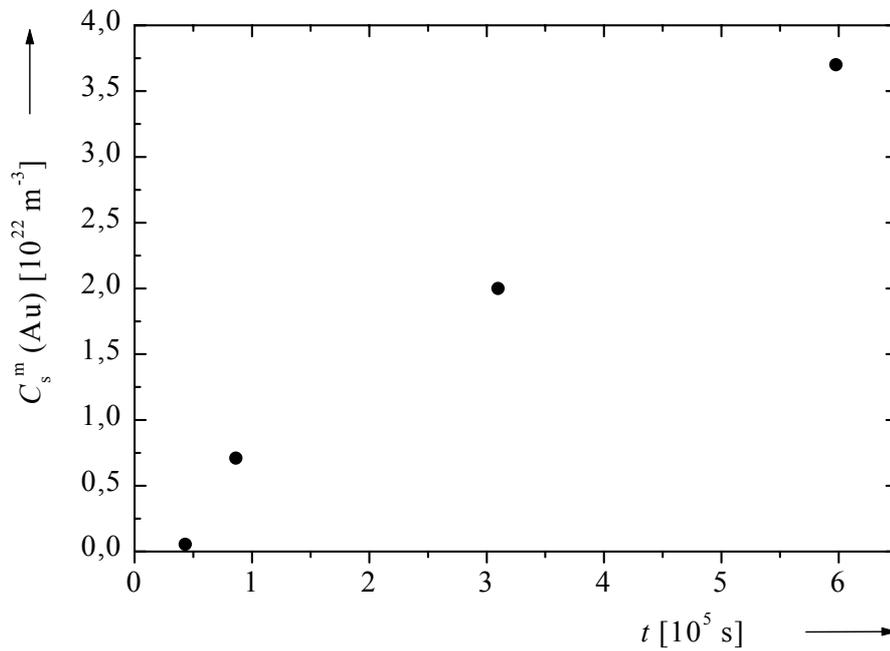
**Abbildung 45:** U-Profil nach einer Diffusionstemperung von 3,77 h bei 900 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 2,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Der Diffusionstemperung ging eine dreiwöchige Vortemperung bei 900 °C voraus.



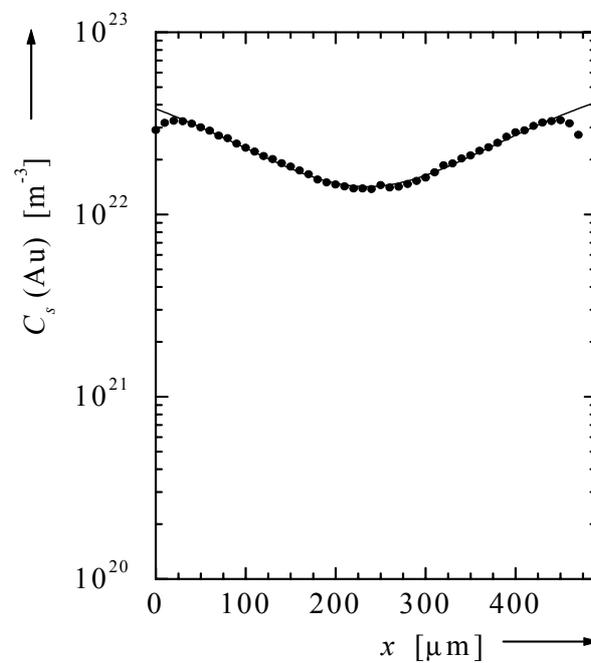
**Abbildung 46:** U-Profil nach einer Diffusionstemperung von 59 h bei 900 °C. Die numerische Anpassung einer erfc-Funktion (—) liefert  $D = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 4,3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .



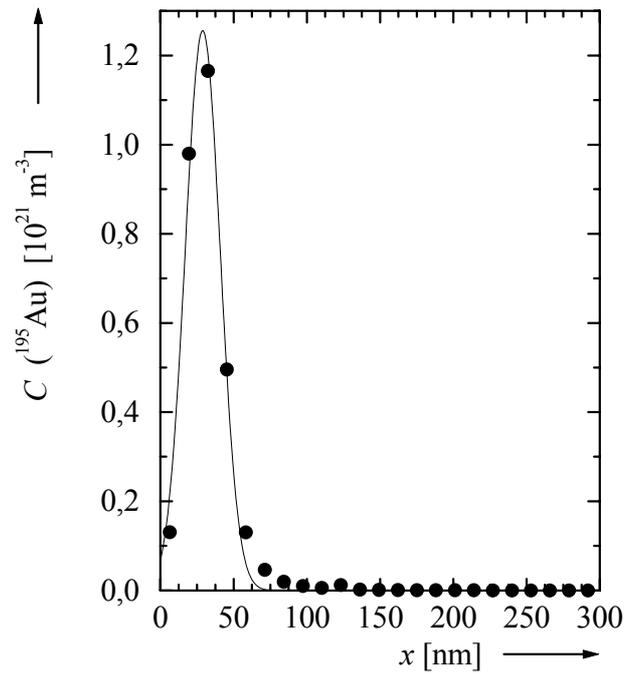
**Abbildung 47:** Diffusionsprofile beidseitig bedampfter Proben nach Temperungen bei 828 °C (• 12 h, ° 24 h, □ 86 h, ■ 166 h). Die numerischen Anpassungen zweier erfc-Funktionen ausgehend von  $x = 0$  und  $x = 490 \text{ μm}$  liefern  $D = 9,6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  (—) bzw.  $D = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $C_s^{\text{eq}} = 3,7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  (---).



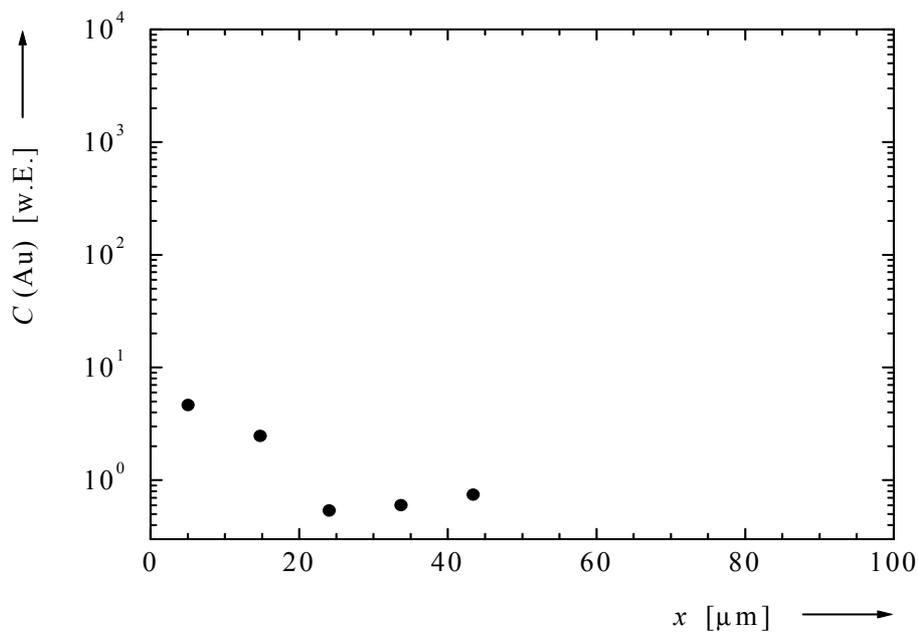
**Abbildung 48:** Substitutionelle Goldkonzentration  $C_s^m$  in der Probenmitte nach Diffusionstemperaturen von 12 h, 24 h, 86 h und 166 h bei 828 °C.



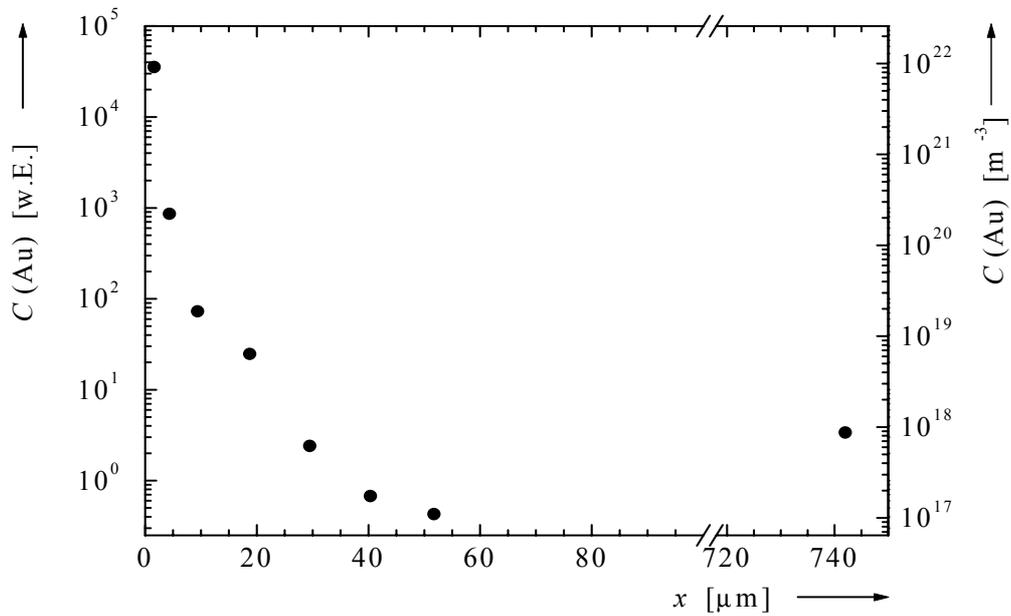
**Abbildung 49:** Goldprofil einer beidseitig bedampften Germaniumprobe nach einer Diffusionstemperatur von 20,5 h bei 859 °C.



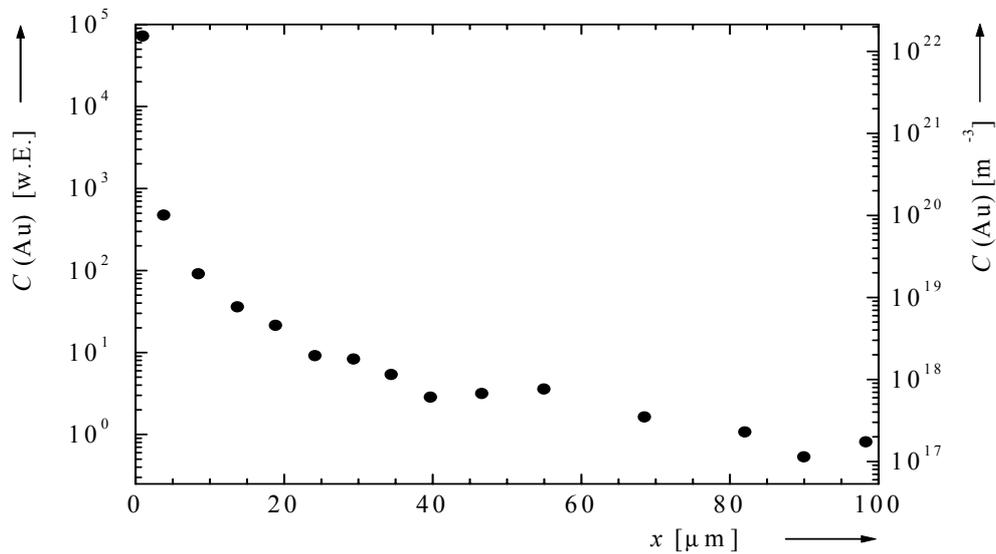
**Abbildung 50:** Implantationsprofil einer ca. 9 Monate bei Raumtemperatur in einem Bleibehälter gelagerten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, bestimmt mittels Ionenstrahlzerstäubung.



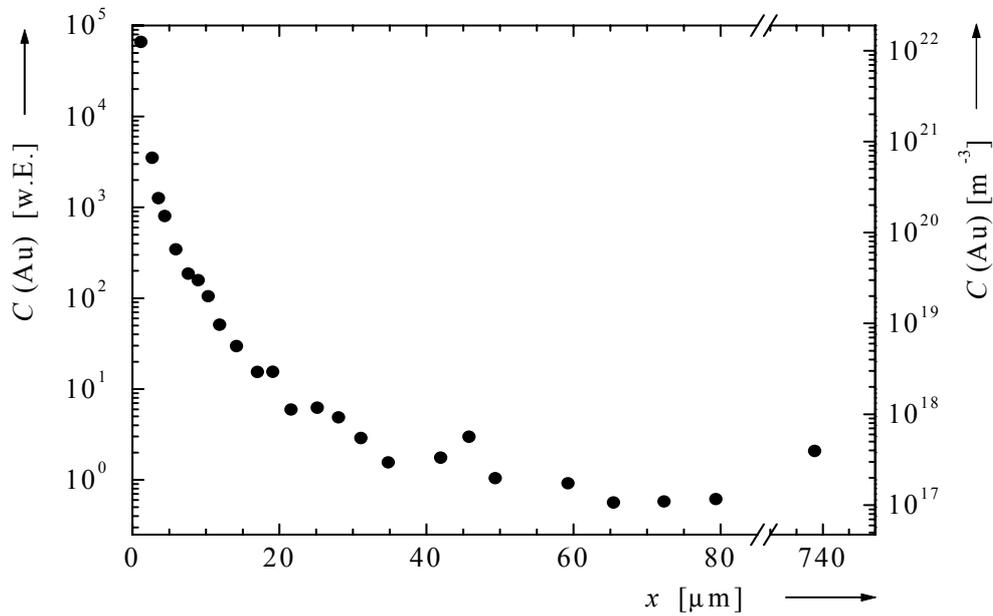
**Abbildung 51:** Verlauf des Implantationsprofils aus Abb. 50 in größerer Tiefe, bestimmt mittels Präzisionsschleifen.



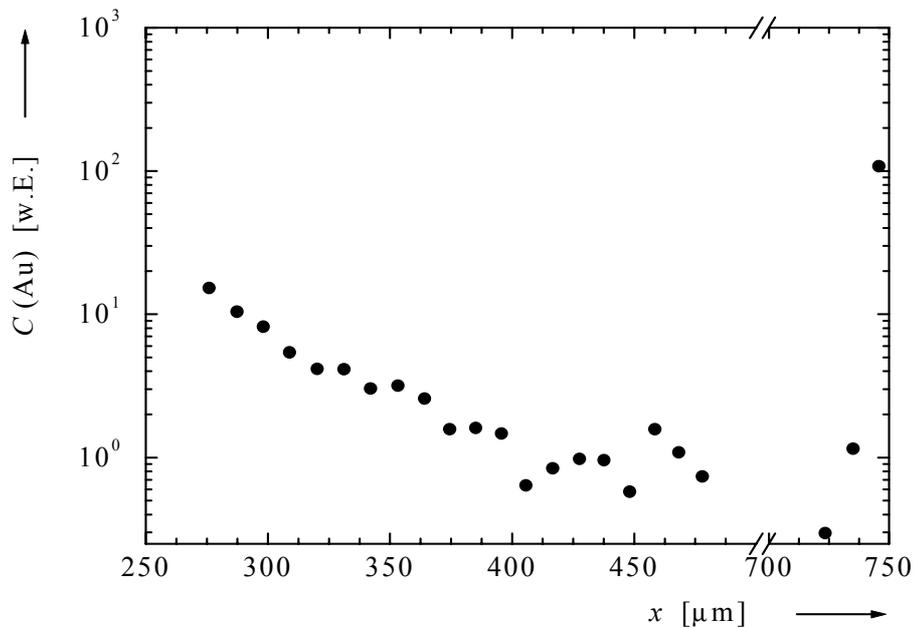
**Abbildung 52:** Implantationsprofil einer ca. 9 Monate bei Raumtemperatur in einem Bleibehälter gelagerten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, bestimmt mittels Präzisionsschleifen (Vergleichsmessung zur Probe in Abb. 53).



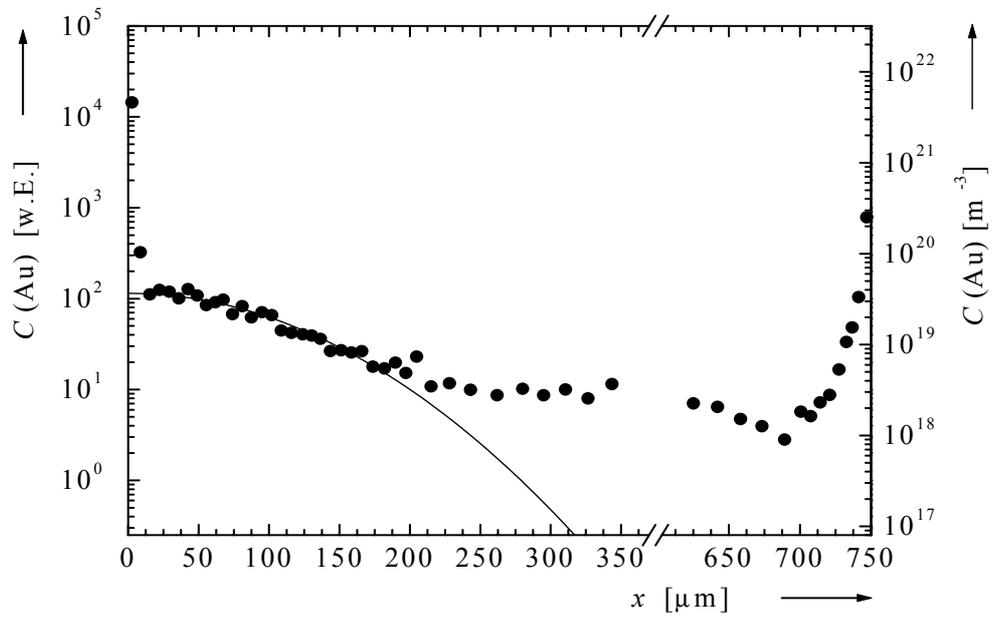
**Abbildung 53:** Implantationsprofil einer ca. 9 Monate bei Raumtemperatur in einem Bleibehälter gelagerten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, bestimmt mittels Präzisionsschleifen.



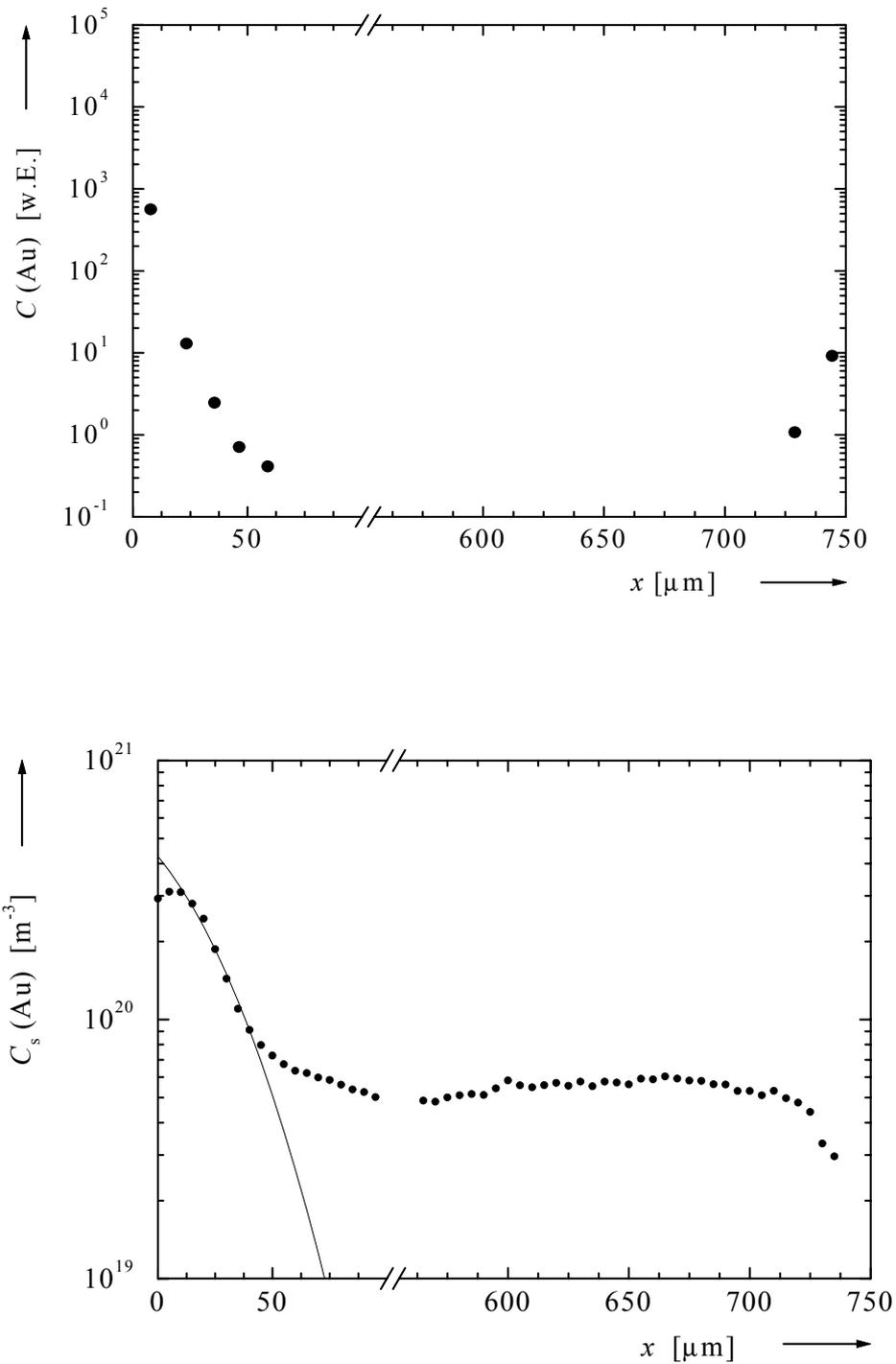
**Abbildung 54:** Goldprofil einer bei 500 °C 24 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, bestimmt mittels Präzisionsschleifen.



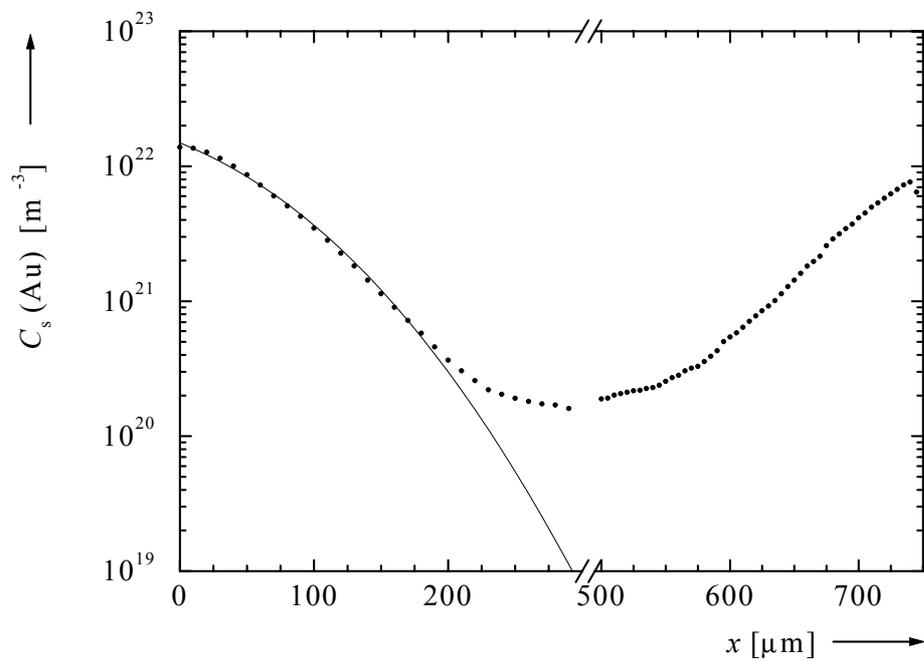
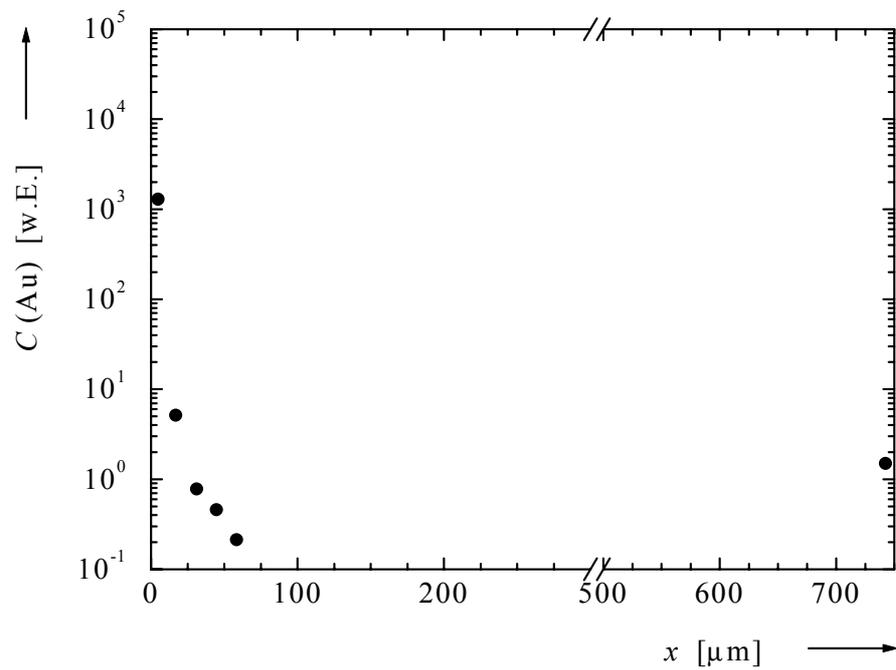
**Abbildung 55:** Goldprofil einer bei 700 °C 5,5 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, bestimmt mittels Präzisionsschleifen.



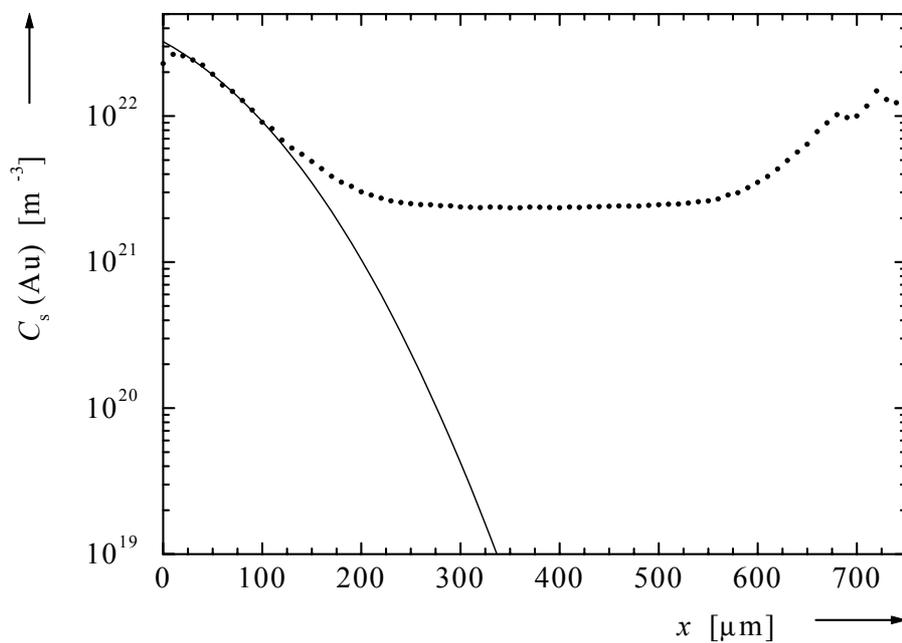
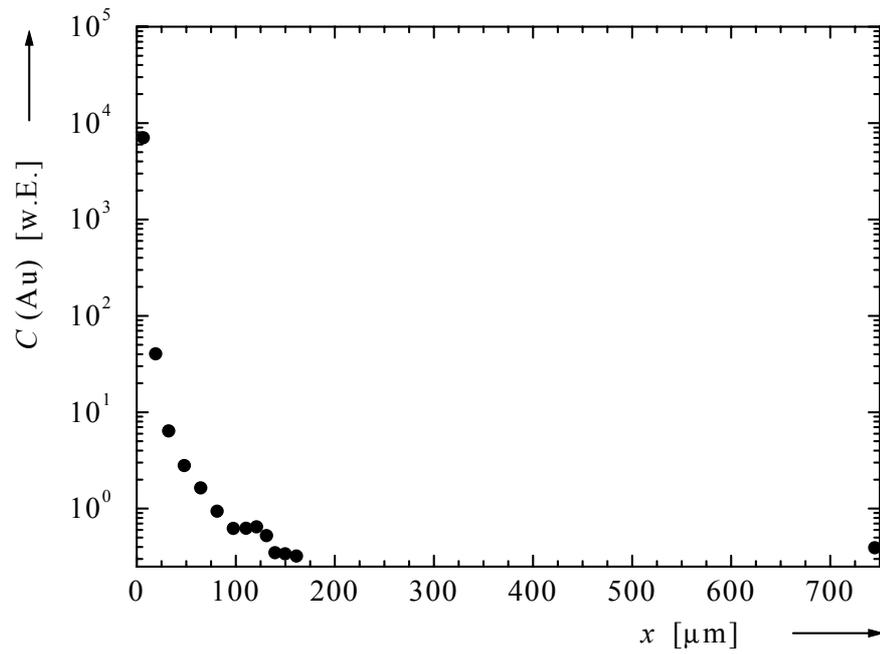
**Abbildung 56:** Goldprofil einer bei 900 °C 2 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten Probe, bestimmt mittels Präzisionsschleifen.



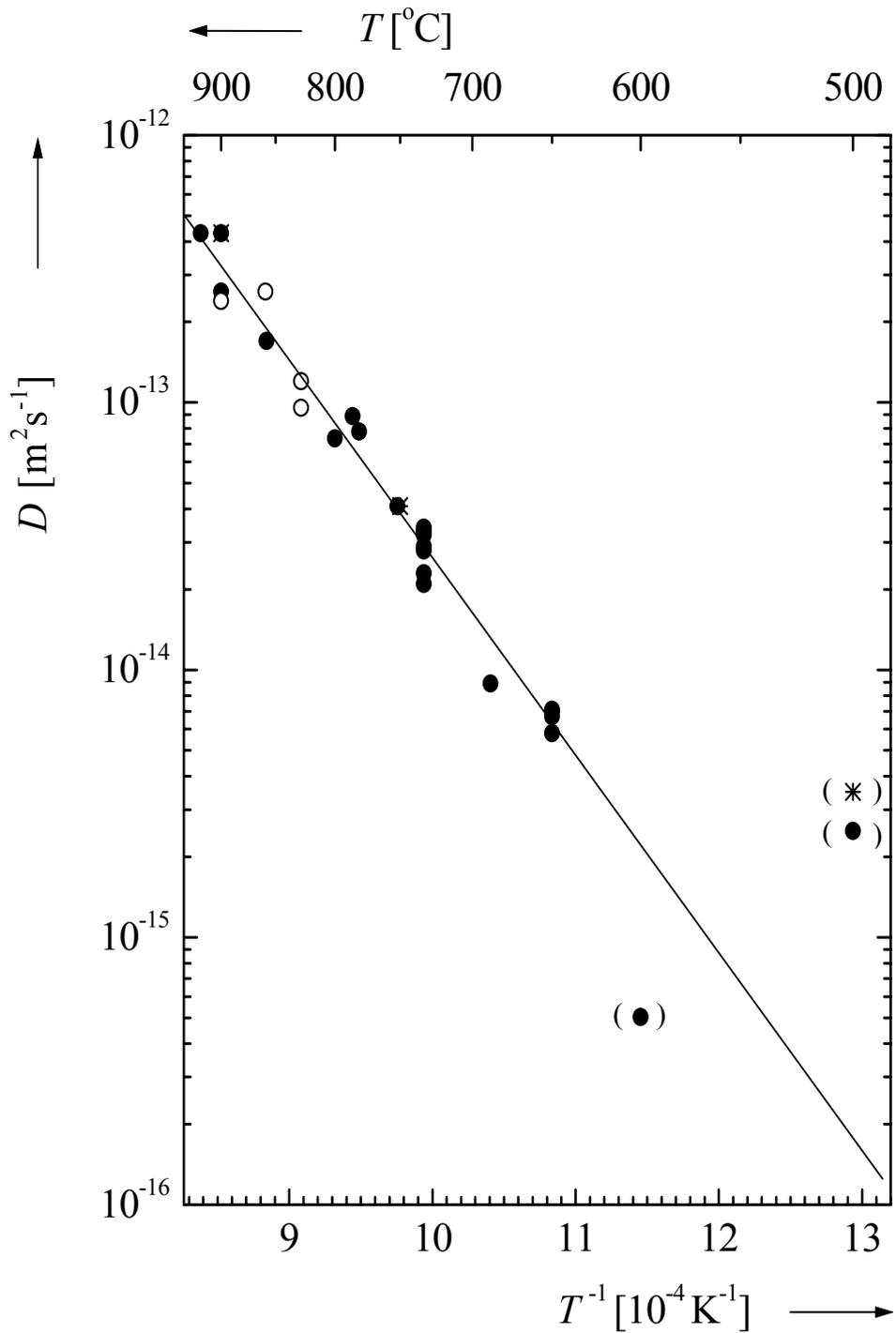
**Abbildung 57:** Mittels Präzisionsschleifen bestimmtes Goldprofil (oben) und durch Messung des Ausbreitungswiderstands bestimmtes Goldprofil (unten) einer bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  25 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten und zusätzlich bedampften Probe.



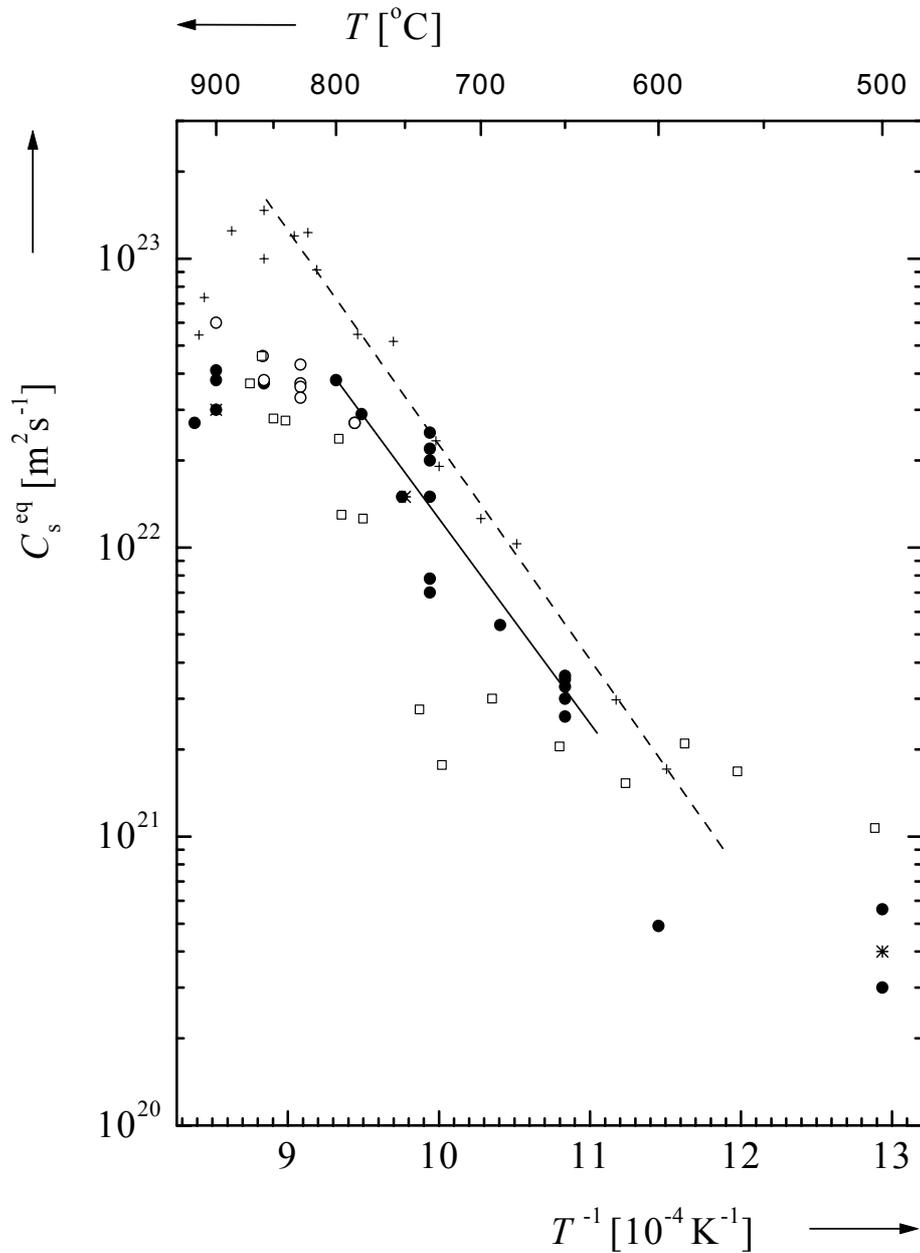
**Abbildung 58:** Mittels Präzisionsschleifen bestimmtes Goldprofil (oben) und durch Messung des Ausbreitungswiderstands bestimmtes Goldprofil (unten) einer bei  $752\text{ }^\circ\text{C}$  25 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten und zusätzlich bedampften Probe.



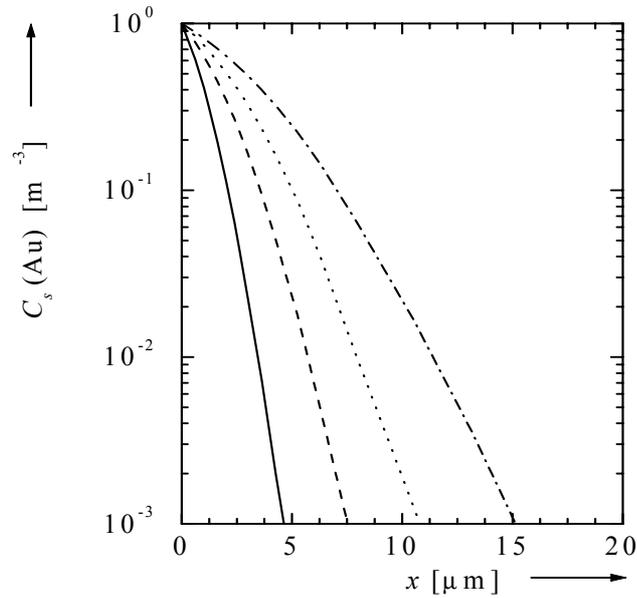
**Abbildung 59:** Mittels Präzisionsschleifen bestimmtes Goldprofil (oben) und durch Messung des Ausbreitungswiderstands bestimmtes Goldprofil (unten) einer bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  3,9 h lang getemperten, mit  $^{195}\text{Au}$  implantierten und zusätzlich bedampften Probe.



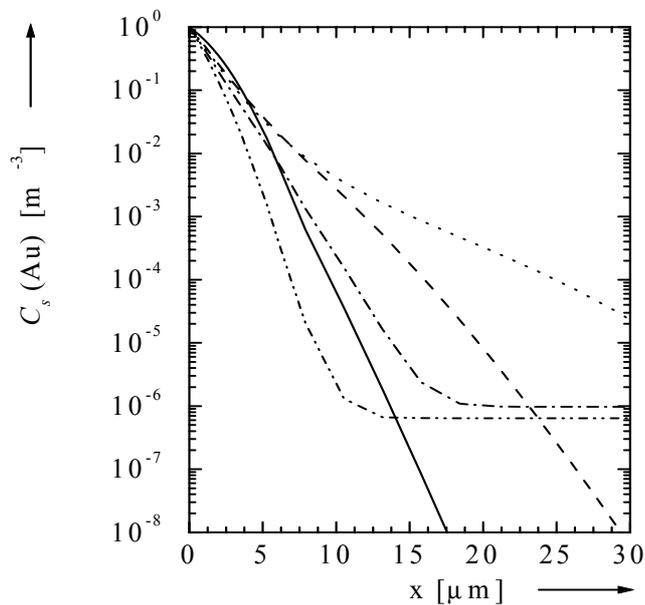
**Abbildung 60:** Arrhenius-Darstellung der durch Messungen des Ausbreitungswiderstands bestimmten Diffusionskoeffizienten  $D$  ( $\bullet$  einseitig bedampfte Proben,  $\circ$  beidseitig bedampfte Proben,  $*$  mit  $^{195}\text{Au}$  implantierte und zusätzlich goldbedampfte Proben, — angepaßte Arrhenius-Gerade).



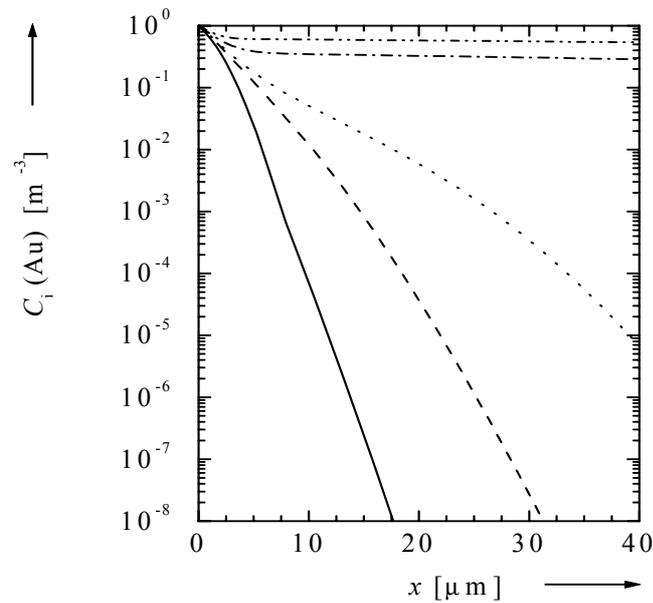
**Abbildung 61:** Arrhenius-Darstellung der Löslichkeiten von Gold in Germanium (• einseitig bedampfte Proben, ◦ beidseitig bedampfte Proben, \* radioaktive und zusätzlich mit Gold bedampfte Proben, — an die Meßwerte dieser Arbeit angepaßte Arrhenius-Gerade, + bzw. --- Löslichkeiten nach Bracht bzw. numerische Anpassung einer Arrhenius-Geraden, ◻ Löslichkeiten nach Kodera).



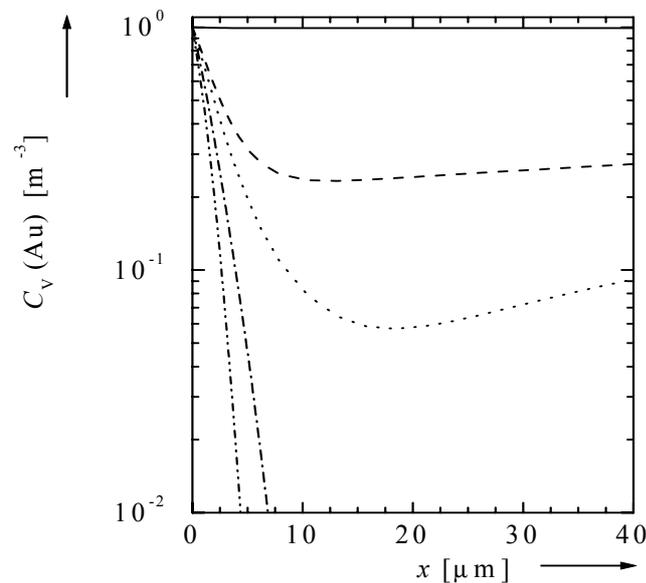
**Abbildung 62:** Simulierte Konzentrationsprofile von substitutionellem Au in Ge für Temperzeiten von 10 s (—), 30 s (---), 60 s (.....) und 120 s (-·-·-) bei 800 °C mit  $D_{\text{eff}}^i = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_{\text{eff}}^v = 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .



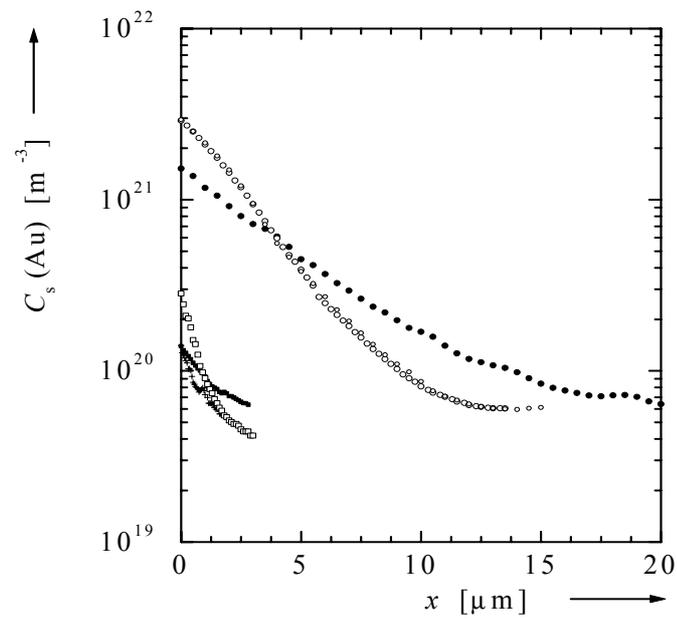
**Abbildung 63:** Simulierte Konzentrationsprofile von substitutionellem Au in Ge für eine Temperzeit von 30 s bei 800 °C mit  $D_{\text{eff}}^i = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_{\text{eff}}^v = 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (—),  $D_{\text{eff}}^v = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (---),  $D_{\text{eff}}^v = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (.....),  $D_{\text{eff}}^v = 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (-·-·-) bzw.  $D_{\text{eff}}^v = 3,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  (-·-·-·-).



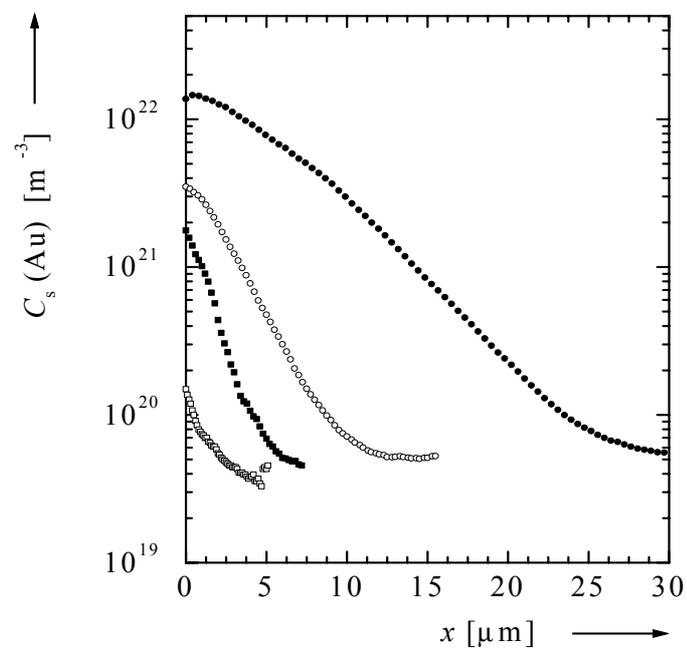
**Abbildung 64:** Simulierte Konzentrationsprofile von interstitiellem Au in Ge für eine Temperzeit von 30 s bei 800 °C mit  $D_{\text{eff}}^i = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_{\text{eff}}^V = 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (—),  $D_{\text{eff}}^V = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (---),  $D_{\text{eff}}^V = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (.....),  $D_{\text{eff}}^V = 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (----) bzw.  $D_{\text{eff}}^V = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (-.....).



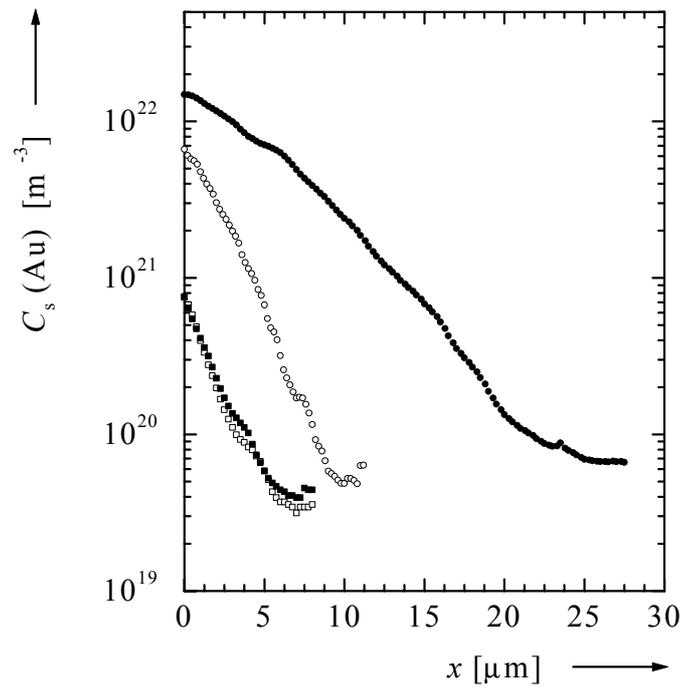
**Abbildung 65:** Simulierte Konzentrationsprofile von Leerstellen in Ge für eine Temperzeit von 30 s bei 800 °C mit  $D_{\text{eff}}^i = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_{\text{eff}}^V = 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (—),  $D_{\text{eff}}^V = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (---),  $D_{\text{eff}}^V = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (.....),  $D_{\text{eff}}^V = 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (----) bzw.  $D_{\text{eff}}^V = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (-.....).



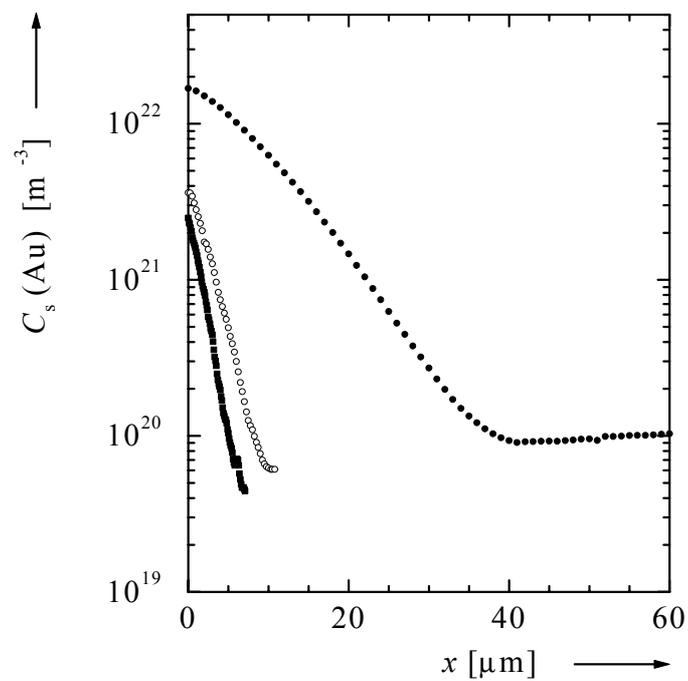
**Abbildung 66:**  $C_s$ -Profile in Germanium nach Kurzzeittemperungen von 626 s (•), 119 s (◦), 47 s (■), 22 s (◻) und 5 s (+) bei 650 °C.



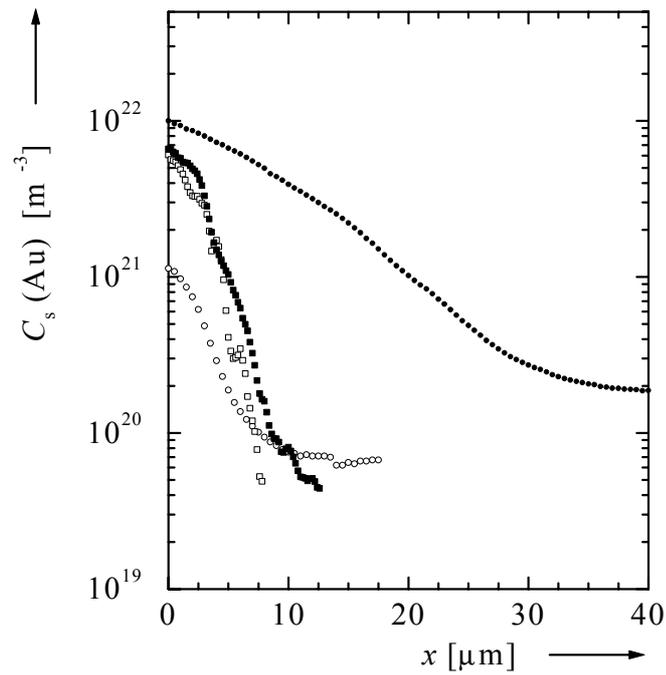
**Abbildung 67:**  $C_s$ -Profile in Germanium nach Kurzzeittemperungen von 591 s (•), 175 s (◦), 22 s (■) und 8 s (◻) bei 750 °C.



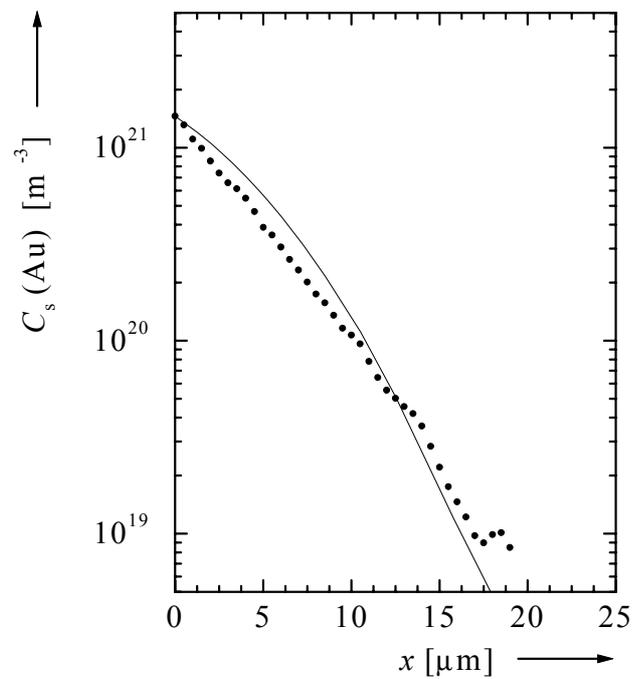
**Abbildung 68:**  $C_s$ -Profile in Germanium nach Kurzzeittemperungen von 120 s (•), 31 s (◦), 21 s (■) und 11 s (◻) bei 800 °C.



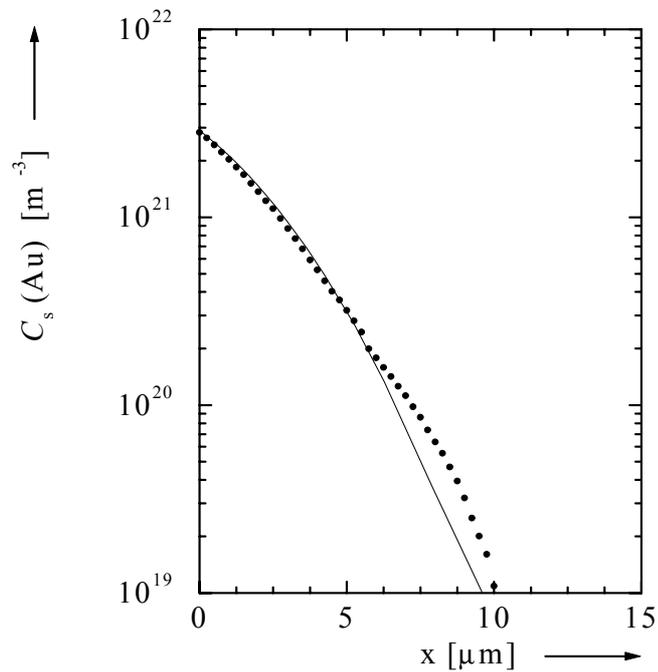
**Abbildung 69:**  $C_s$ -Profile in Germanium nach Kurzzeittemperungen von 294 s (•), 20 s (◦) und 10 s (■) bei 850 °C.



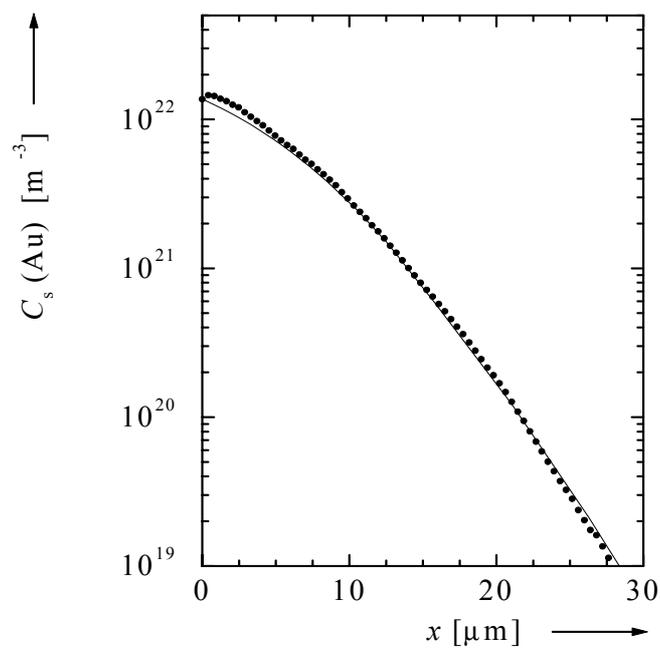
**Abbildung 70:**  $C_s$ -Profile in Germanium nach Kurzzeittemperungen von 174 s (•), 4 s (◦), 30 s (■) und 7 s (□) bei 900 °C.



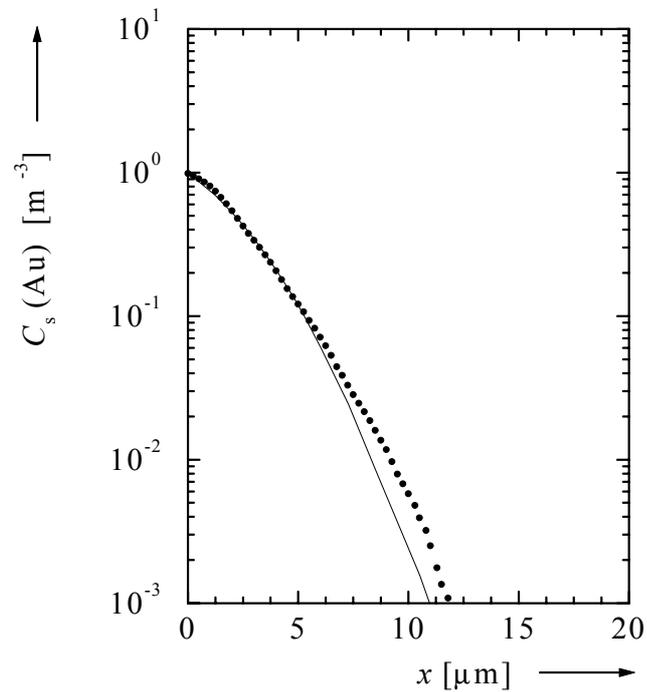
**Abbildung 71:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperatur von 626 s bei 650 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 2,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



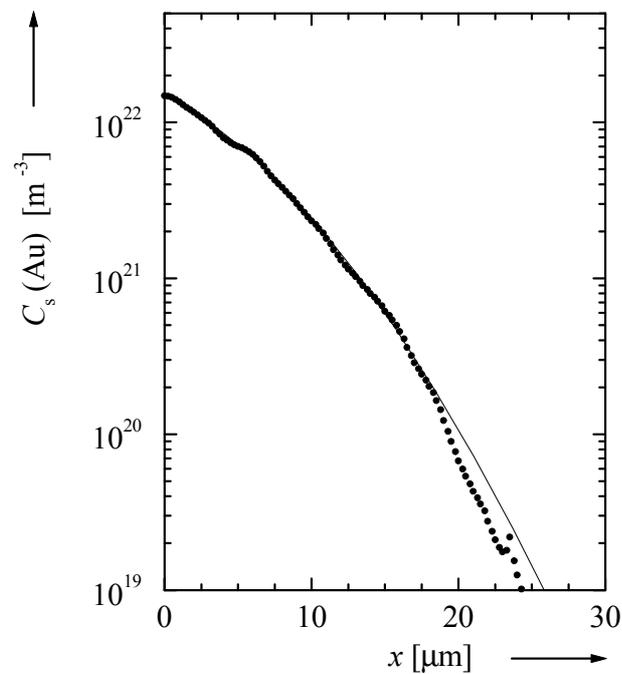
**Abbildung 72:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 119 s bei 650 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 4,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



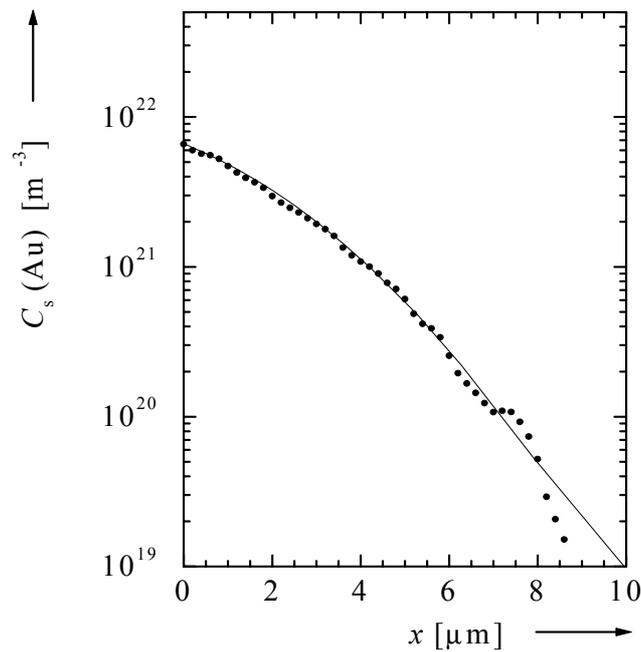
**Abbildung 73:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 591 s bei 750 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 5,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



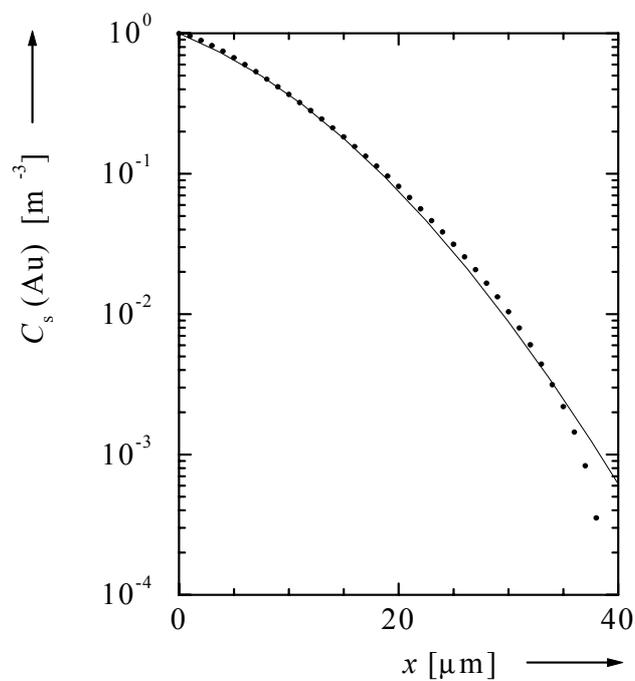
**Abbildung 74:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 175 s bei 750 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



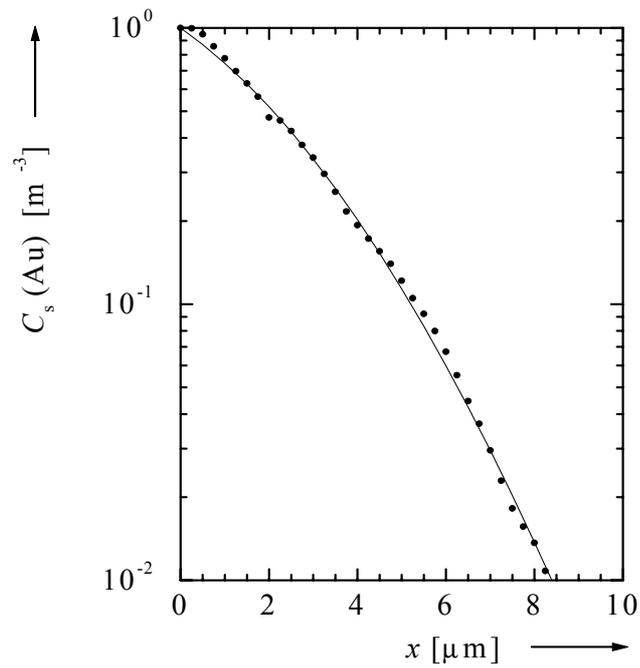
**Abbildung 75:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 120 s bei 800 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



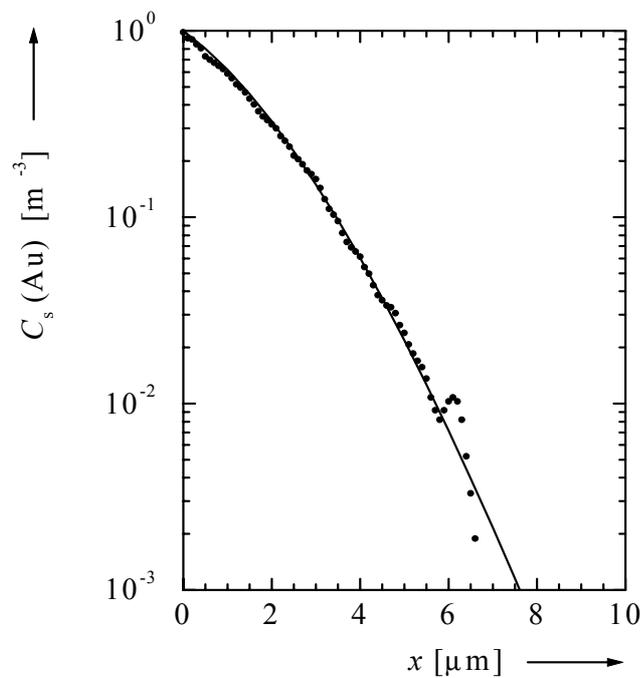
**Abbildung 76:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 31 s bei 800 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



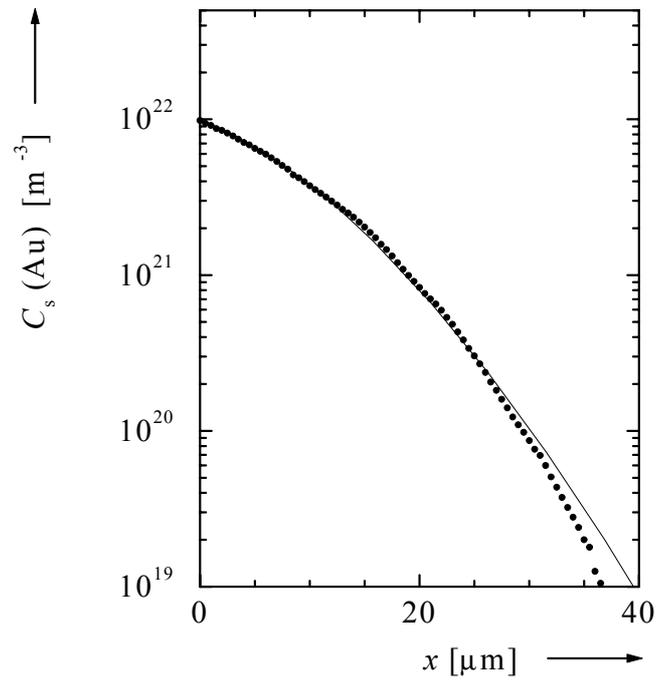
**Abbildung 77:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 294 s bei 850 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



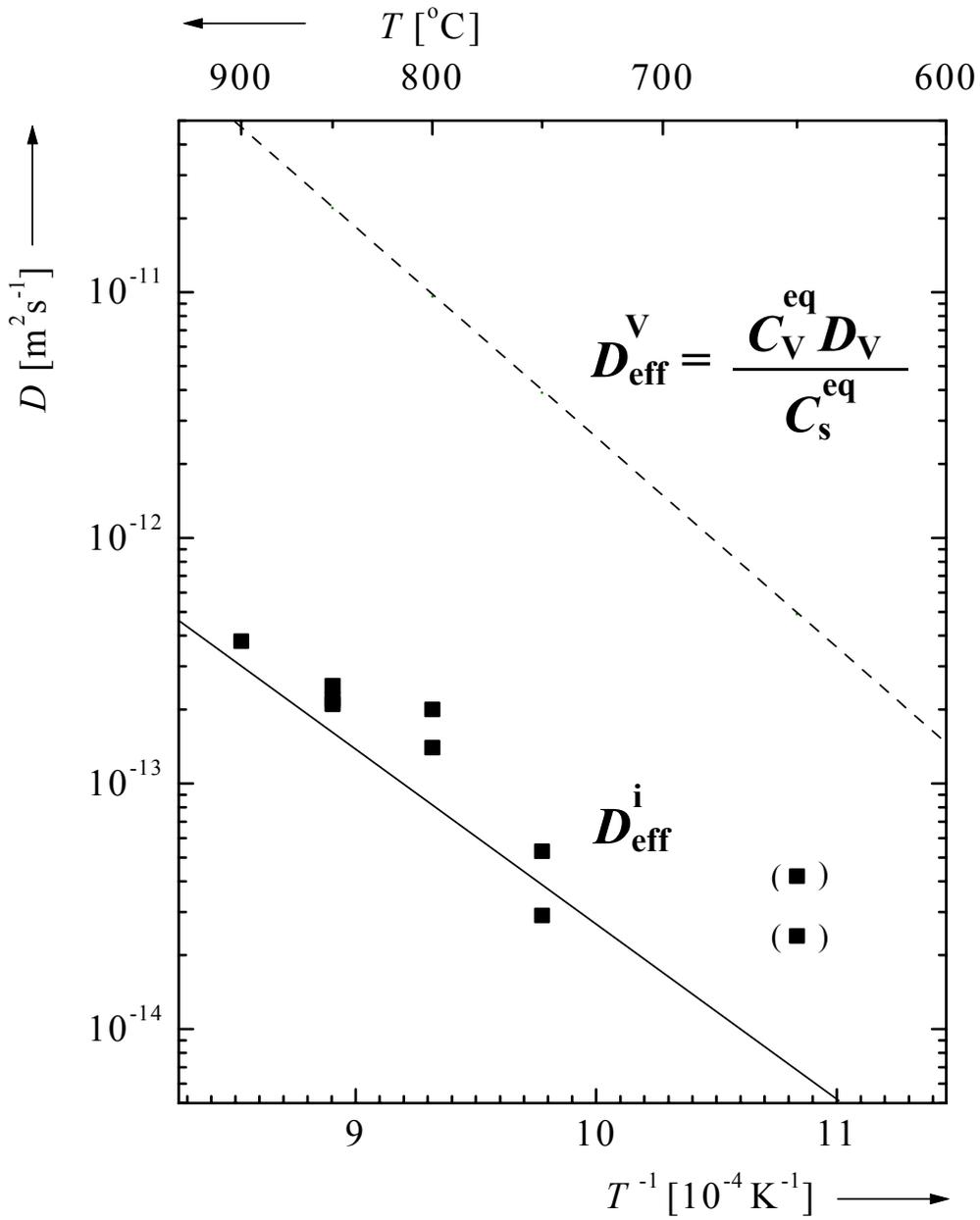
**Abbildung 78:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 20 s bei 850 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



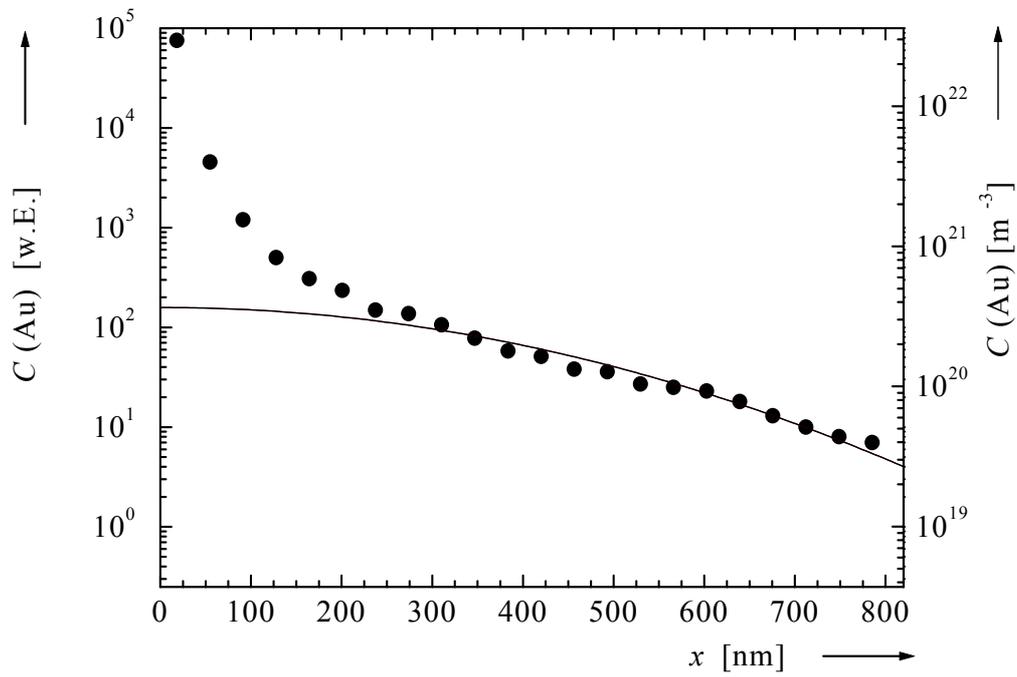
**Abbildung 79:**  $C_s$ -Profil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 10 s bei 850 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



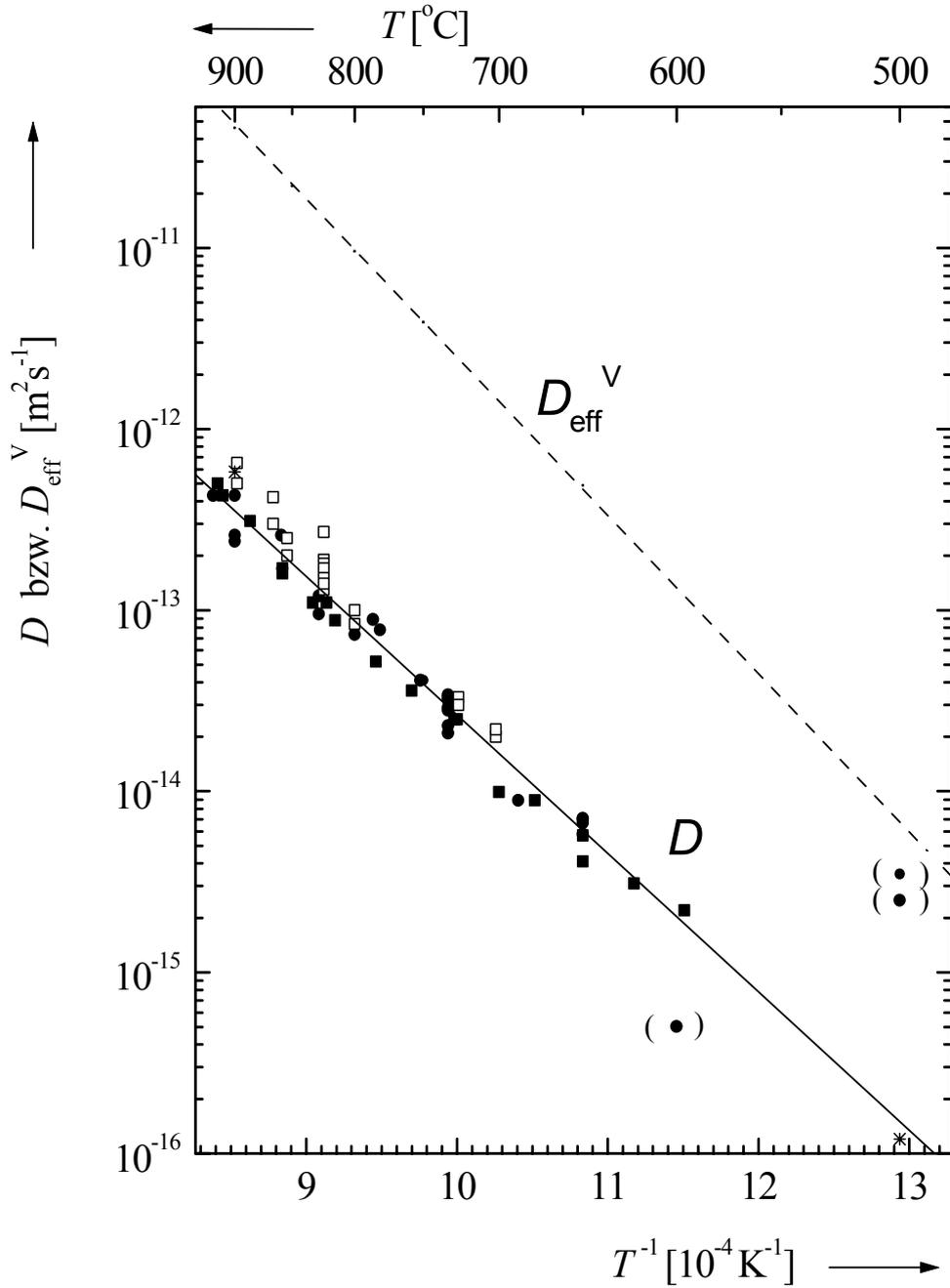
**Abbildung 80:** Goldprofil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 174 s bei 900 °C. Die numerische Simulation des  $C_s$ -Profils mit ZOMBIE (—) liefert  $D_{\text{eff}}^i = 3,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .



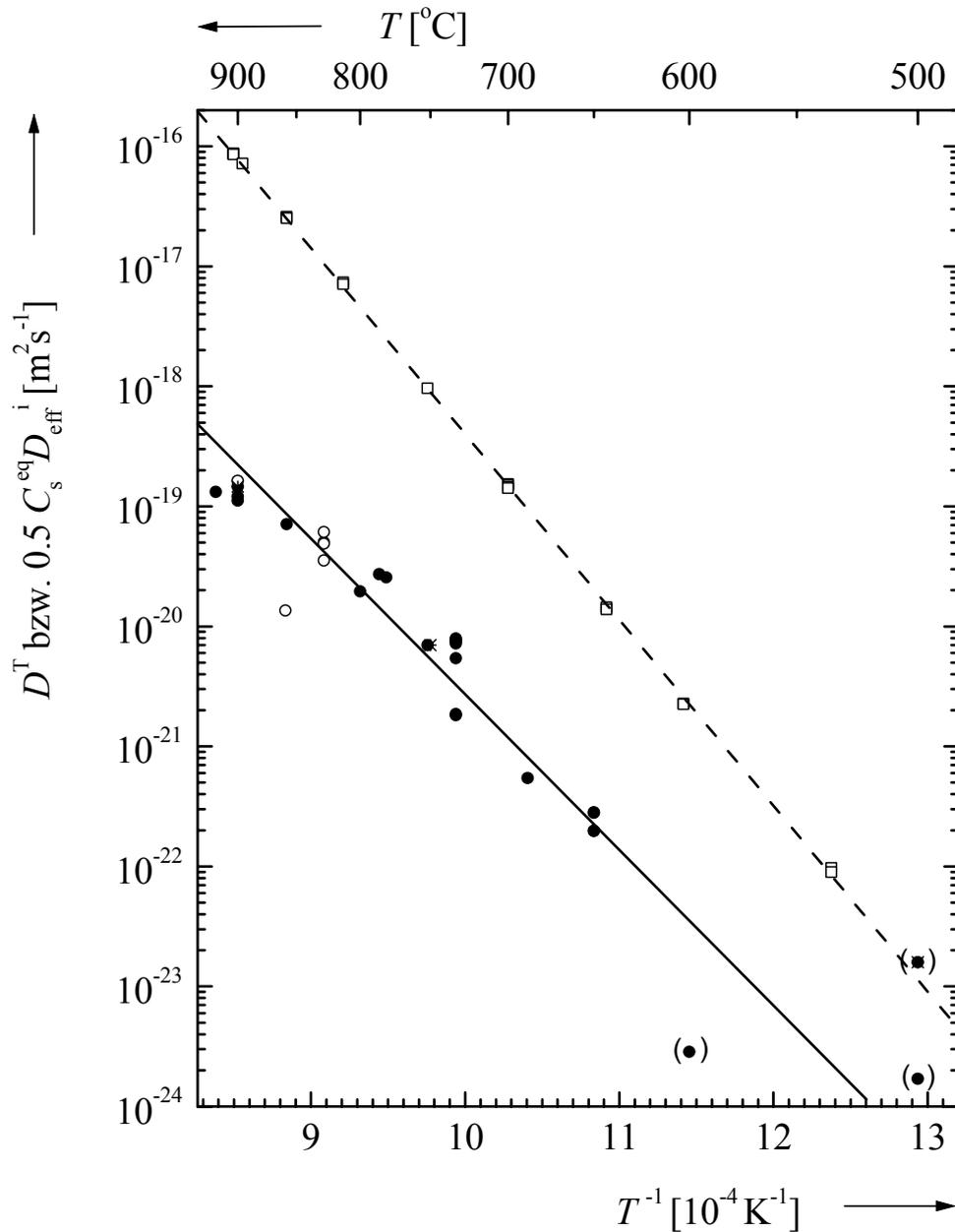
**Abbildung 81:** Arrhenius-Auftragung der mit „ZOMBIE“ bestimmten Werte für  $D_{\text{eff}}^{\text{i}}$  (■) sowie die Arrhenius-Gerade für  $D_{\text{eff}}^{\text{i}}$  (—) aus Gleichung (5.1). Außerdem ist die nach Gleichung (6.11) berechnete Arrhenius-Gerade für  $D_{\text{eff}}^{\text{V}}$  (---) eingetragen.



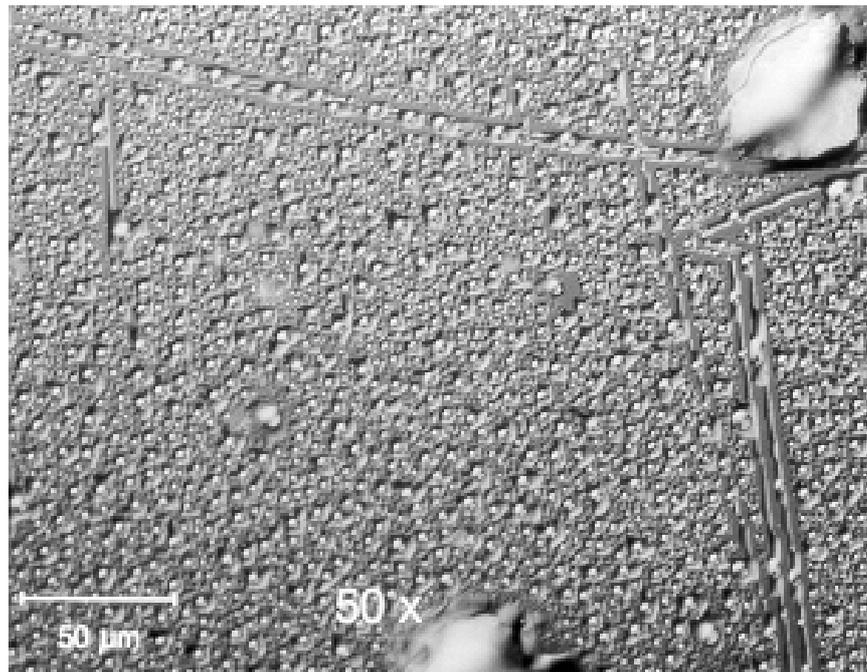
**Abbildung 82:** Mittels Ionenstrahlzerstäubung bestimmtes Goldprofil in Germanium nach Kurzzeittemperung von 480 s bei 500 °C und numerische Anpassung einer Dünnschichtlösung (—).



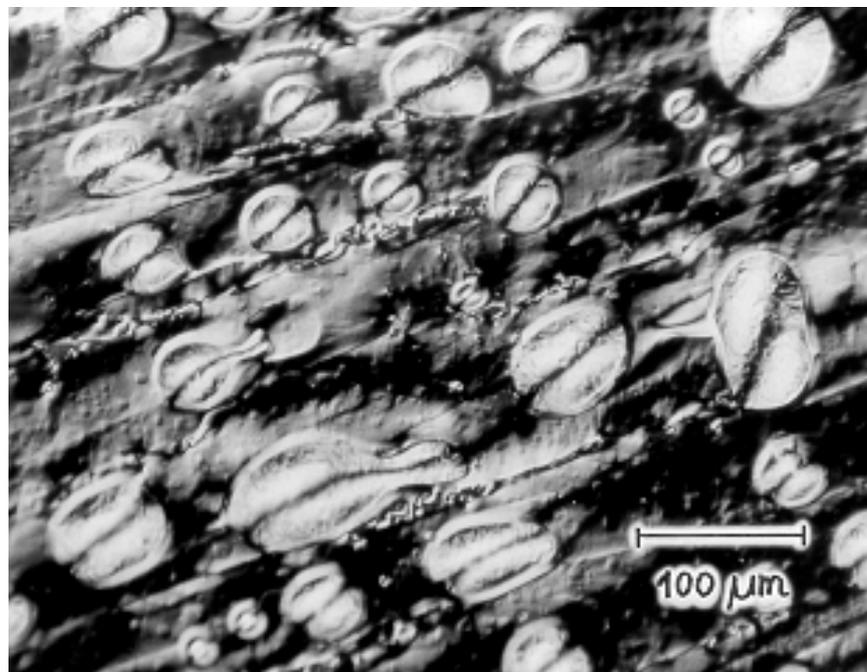
**Abbildung 83:** Arrhenius-Darstellung für Diffusionskoeffizienten von Gold in Germanium ( • bzw. —  $D$  aus Ausbreitungswiderstands-Experimenten in dieser Arbeit bzw. numerische Anpassung, \*  $D$  aus Radiotracer-Experimenten in dieser Arbeit, ■  $D$  aus Radiotracer-Experimenten von Almazouzi [36], □  $D$  aus Ausbreitungswiderstands-Experimenten nach Bracht [28], ---  $D_{\text{eff}}^V$  berechnet nach Gleichung (6.11) ).



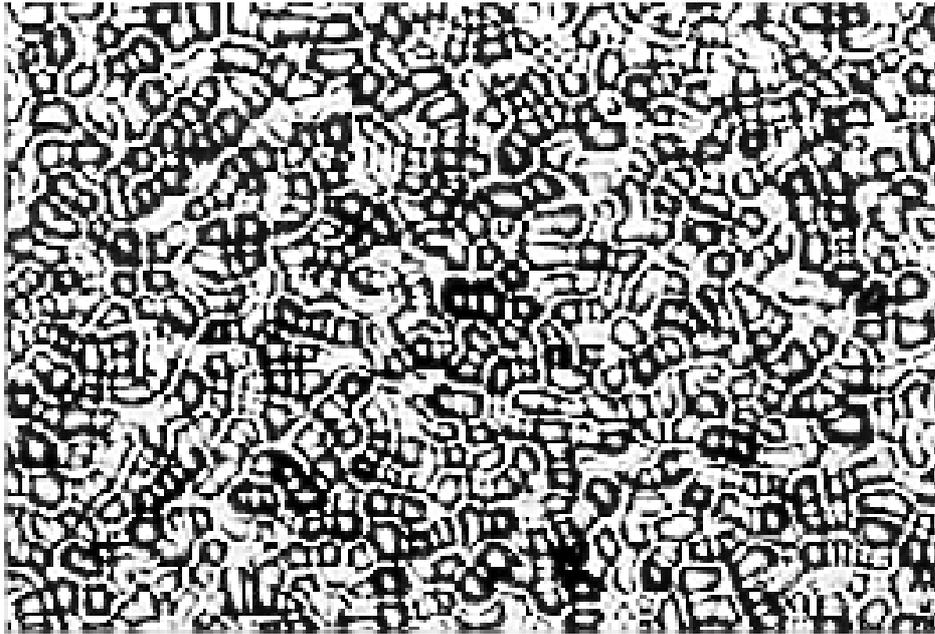
**Abbildung 84:** Vergleich von  $\frac{1}{2} C_s^{eq} D_{eff}^i$  (diese Arbeit) mit Tracer-Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^T$  in Germanium (• einseitig bedampfte Proben, ° beidseitig bedampfte Proben, \* mit  $^{195}\text{Au}$  implantierte und zusätzlich mit Gold bedampfte Proben, □ bzw. --- Tracer-Selbstdiffusionsdaten nach Werner [39] bzw. deren numerische Anpassung durch eine Arrhenius-Gerade).



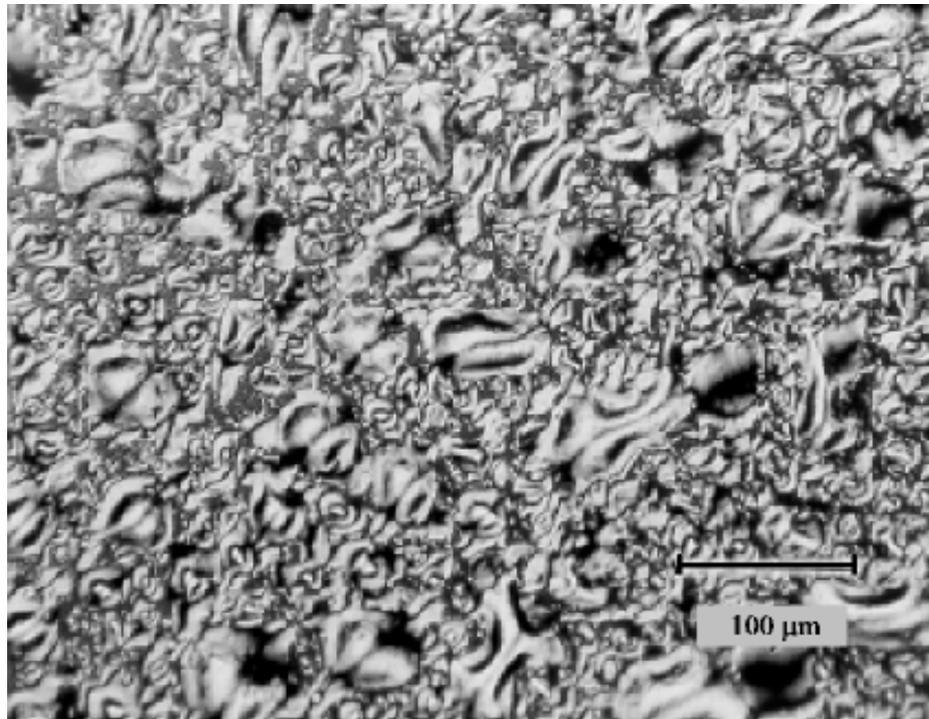
**Abbildung 85:** Oberflächenstruktur einer goldbedampften Germaniumprobe nach 72,5stündiger Temperung bei 733 °C (lichtmikroskopische Aufnahme).



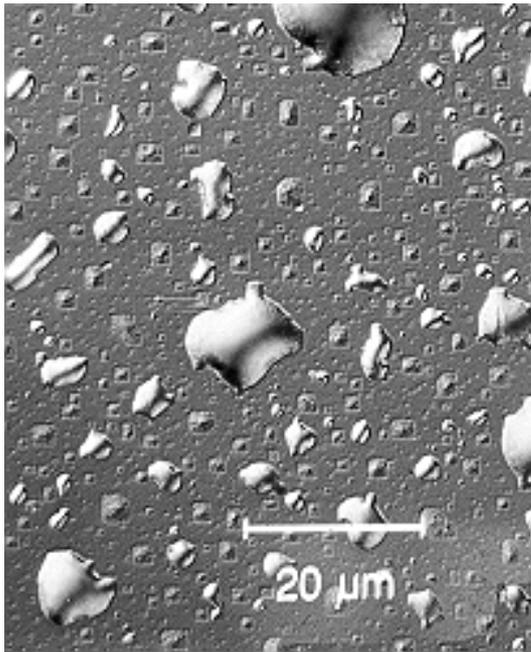
**Abbildung 86:** Oberflächenstruktur einer goldbedampften Germaniumprobe nach 86stündiger Temperung bei 786 °C (lichtmikroskopische Aufnahme).



**Abbildung 87:** Oberflächenstrukturen auf der Rückseite einer goldbedampften Germaniumprobe nach 59stündiger Temperung bei 900 °C (lichtmikroskopische Aufnahme).



**Abbildung 88:** Oberflächenstrukturen einer Germaniumprobe nach einer 591 s langen Temperung bei 750 °C in einem Spiegelofen (lichtmikroskopische Aufnahme).



(a) Lichtmikroskopische Aufnahme quadratischen



(b) TEM-Aufnahme einer Struktur aus (a)

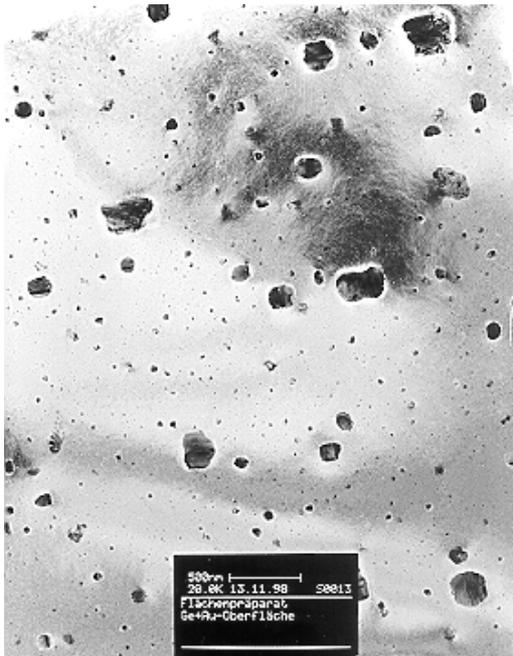


(c) Beugungsbild: dunkler Bereich aus (b)



(d) Beugungsbild: heller Bereich aus

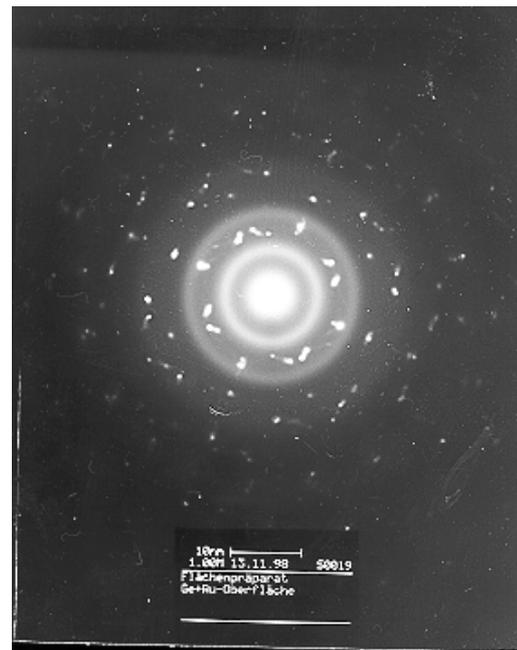
**Abbildung 89:** Oberflächenstrukturen einer goldbedampften Germaniumprobe nach 2stündiger Temperung bei der eutektischen Temperatur (361 °C). Die Aufnahme (b) zeigt eine Vergrößerung einer quadratischen Struktur aus (a). Diese Struktur enthält eine Phase mit erhöhter Goldkonzentration (c).



(a) Oberfläche ohne größere Au-Agglomerate

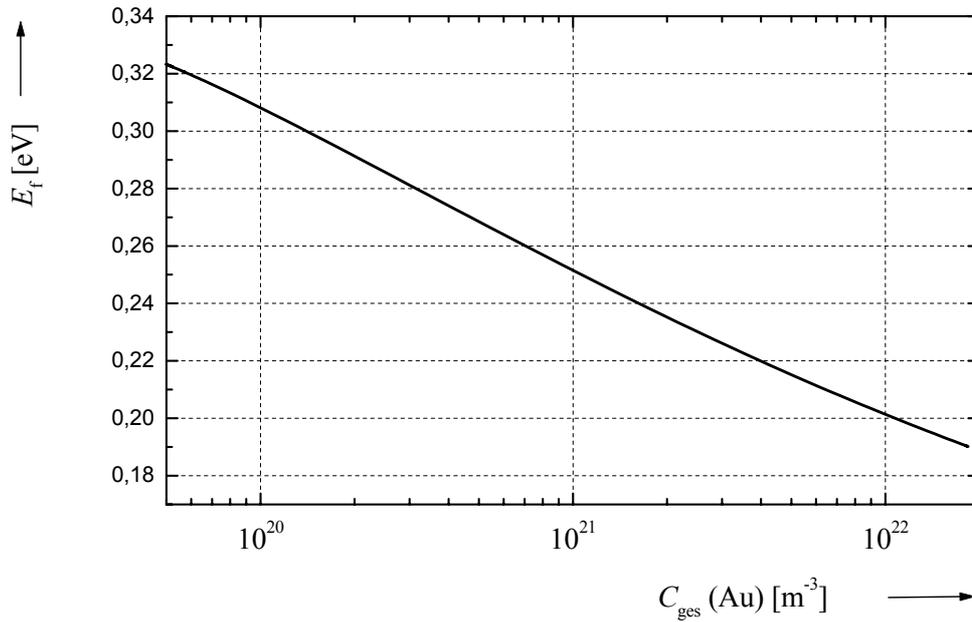


(b) Beugungsbild der Oberfläche aus (a) mit erkennbaren Germanium-Reflexen

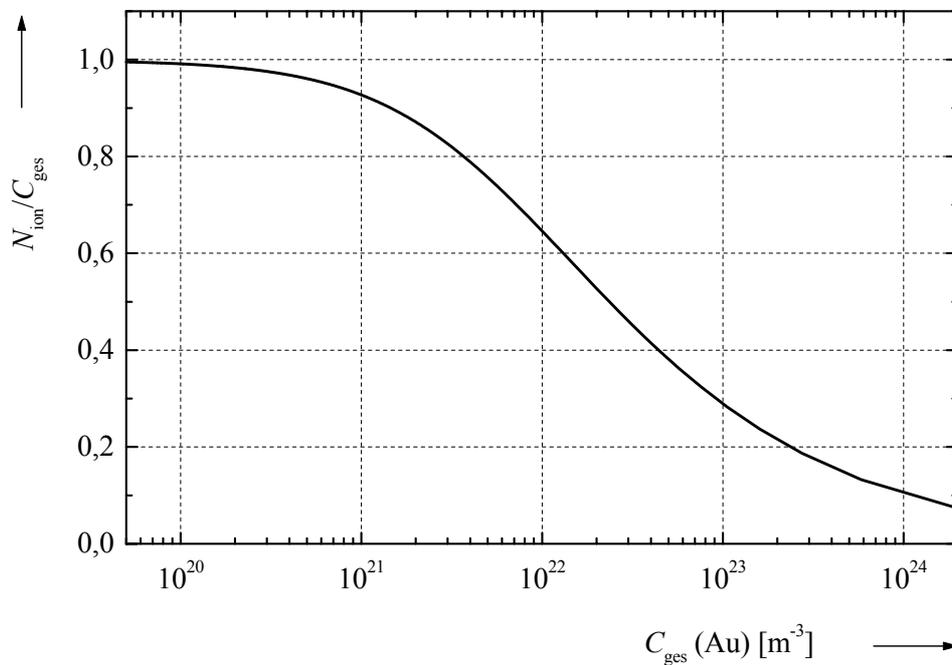


(c) Beugungsbild der Oberfläche aus (a) ohne erkennbare Germanium-Reflexe

**Abbildung 90:** Weitere TEM-Aufnahmen der Probe aus Abb. 89. Untersucht wurde der Bereich ohne größere Goldagglomerate (a). Neben Ge- und Au- Reflexen sind polykristalline oder amorphe Ge-Beugungsringe in (b) und (c) erkennbar.



**Abbildung 91:** Fermi-Energie in Abhängigkeit von der Gold-Gesamtkonzentration.



**Abbildung 92:** Ionisierungsgrad der Goldakzeptoren in Germanium als Funktion der Gold-Gesamtkonzentration.