

Ljutovič, A. S.:

**Silizium-Epitaxie aus Molekularströmen in verdünnter Wasserstoffatmosphäre**

Deutsche Auszugsübersetzung aus:

Ionno-aktivirovannaja kristallizacija plenok. Taškent: FAN, 1982, S. 28-47.  
(Akademie der Wissenschaften der Uzbekischen SSR. U. A. Arifov-Elektronik-Institut)

Russisch:

Эпитаксия кремния из молекулярных потоков в атмосфере разреженного водорода

Épitaksija kremnija iz molekuljarnych potokov v atmosfere razrežennogo vodoroda

Das moderne System MVE-500 zur Herstellung und Analyse von Epitaxieschichten wurde für die Abscheidung von Stoffen mit Hilfe eines Molekularstrahles auf ein Substrat entwickelt, das sich bei einer bestimmten Temperatur unter den Bedingungen des Hochvakuums befindet [23]. Dank dieser Methode ist es möglich, Schichten mit schnellem Wechsel der Zusammensetzung der Abscheidungsschicht und der Konzentration der ihr zugeführten Dotierstoffe herzustellen. Die gewonnenen Schichten haben optische und strukturelle Eigenschaften von Halbleitern, die zur Herstellung komplizierter Bauelemente notwendig sind (IMPATT-Dioden; Dioden mit wechselnder Konzentration der Dotierstoffe; Trioden mit Schottky-Barriere; Halbleiterlaser mit Ladungsträgerinjektion; Lichtleiter). Für die Produktion und Reproduzierbarkeit ist es unbedingt notwendig, daß man halbleiterreines Material verwendet und über Meßmethoden verfügt, die zur Untersuchung sowohl der Zusammensetzung als auch der Oberflächenstruktur geeignet sind.

Ésaki [24] verwendet für die Kristallzüchtung eine der kompliziertesten derzeit existierenden Apparaturen, eine Anlage für Epitaxiezüchtung im Höchstvakuum  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Pa, mit sechs Quellen für das Aufdampfen von Mehrstoffsystemen, einem massenspektrographischen Analysator, um das Erreichen der gewünschten Zusammensetzung zu kontrollieren und einem Elektronendiffraktometer mit hoher Elektronenenergie, das die Oberflächenrauigkeit jeder Schicht mißt. Die gesamte Anlage arbeitet rechnergesteuert, mit Hilfe zweier Programme. Das erste Programm erledigt das Kalibrieren und führt die Parameter ein. Das Steuersystem bekommt Informationen vom massenspektrographischen Analysator und bestimmt nach diesen Daten die Aufdampfzeit für jede Komponentenserie. Das zweite Programm steuert die Komponenten.

Zu den strukturellen und elektrischen Eigenschaften von Homoepitaxie-Siliziumschichten und *p-n*-Übergängen, die bei niedrigen Temperaturen durch Verdampfung und Kondensation im Ultrahochvakuum abgeschieden wurden, sind Untersuchungsergebnisse veröffentlicht worden [25]. Defektfreie Epitaxieschichten wurden auf (111)-Oberflächen bei einer Temperatur über  $650^{\circ}\text{C}$  und auf (100)-Oberflächen bei einer Temperatur unter  $500^{\circ}\text{C}$  gezüchtet. Die Übergänge, die gewöhnlich ein deutliches Profil der Störstellenverteilung haben, werden durch einen niedrigen Sättigungssperrstrom und eine niedrige Durchschlagsspannung charakterisiert, die der theoretischen nahekommt.

Die Silizium-Bauelemente-Technologie ist immer noch mit Prozessen verbunden, bei denen zur Erzeugung von Übergängen Hochtemperaturdiffusion und Epitaxie eingesetzt werden. Hohe Temperaturen ( $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$ ) gewährleisten die erforderlichen kristallographischen Eigenschaften der Epitaxieschichten, wirken sich jedoch negativ auf die Qualität der Bauelemente im ganzen aus. So erhält man auf Grund der Störstellenumverteilung durch die Diffusion ein stufenartiges Übertragungsprofil, die Diffusion unerwünschter Störstellen kann die Lebensdauer der Träger verkürzen oder Abscheidungen verursachen, in deren Folge sich ungleichmäßige Übergänge mit lokalen Durchschlägen bilden. Die Notwendigkeit, Niedertemperaturverfahren für die Bildung von Übergängen zu finden, ist also offensichtlich. Dies entspricht voll und ganz der modernen Tendenz in der Technologie der Bauelementeherstellung: Verfahren bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ( $600^{\circ}\text{C}$ ) werden bereits bei der Herstellung von Kontakten und Diffusionsmasken sowie der Passivierung von Siliziumbauelementen eingesetzt.

Bekannt ist ein Versuch von orientiertem Siliziumwachstum durch Siliziumabscheidung aus der Gasphase bei einer Temperatur von  $700^{\circ}\text{C}$  [26].

Bedeutend bessere Resultate wurden jedoch bei der Siliziumsublimation im Höchstvakuum erzielt, die erstmalig von Widmer [27] durchgeführt wurde. Spätere Untersuchungen [28] bestätigten, daß dicke Silizium-Epitaxieschichten durch Sublimation bei niedrigeren Temperaturen gewonnen werden können, das Höchstvakuum war jedoch eine unerläßliche Bedingung. Die Autoren [28] führten eine systematische Einschätzung der Struktureigenschaften von sublimierten Homoepitaxie-Siliziumschichten in einem breiten Wachstumstemperaturbereich durch. Dabei wurden die Schichten mit Hilfe der Niedrigenergieelektronendiffraktion und danach elektronenmikroskopisch untersucht. Insbesondere wurden die Niedertemperaturgrenzen für die Homoepitaxie von Silizium ermittelt: 350°C für (100)-Oberflächen und 400°C für (111)-Oberflächen.

Dieselben Autoren haben in der Arbeit [25] gezeigt, daß bei mit Bor dotiertem Silizium eine Übertragung der Dotierungsbeimischung fast im Verhältnis 1:1 erreicht werden kann, trotz des großen Unterschiedes im Dampfdruck dieser Elemente.

Es wurde geprüft, ob es möglich ist, bei Temperaturen von 500-650°C a) reproduzierbare dotierte Homoepitaxieschichten mit gleichmäßiger Störstellenverteilung und guter Struktur zu gewinnen und b) qualitativ hochwertige *p-n*-Übergänge zu züchten. Die Siliziumschichten wurden bei einem Druck von  $6,5 \cdot 10^{-8}$  Pa unter einer rostbeständigen Stahlkappe in Verbindung mit einer Ionengetterpumpe auf das Substrat aufgetragen. Die Anlage für die Siliziumsublimation bestand aus sechs dicht beieinander liegenden Stäben, die in einzelnen Tantalklemmen befestigt waren. Jeder Stab (Länge 2,5 cm; Querschnitt  $1,75 \text{ mm}^2$ ) wurde (durch einen Widerstand) auf 1350°C erhitzt; man erzeugte Schichten mit einer Dicke bis zu 100 µm, bei einer Abscheidungsrate auf das 1 cm entfernte Substrat von 1200 Å/min. Als Substrat dienten rechtwinklige Wafer (13x7,5x0,4 mm), die zuvor bis zum Erhalt glatter, defektfreier (100)- oder (111)-Oberflächen geschliffen und geätzt wurden. Vor der Schichtabscheidung wurden sie kurzzeitig bei 1200°C getempert. Mit Hilfe der Niedrigenergieelektronendiffraktion konnte ein scharfes Beugungsbild erzielt werden, eine Eigenschaft der reinen Siliziumoberfläche. In der Vakuumkammer konnten sich bis zu vier Substrate gleichzeitig befinden, die der Reihe nach mit Hilfe einer Rotationsvorrichtung unter die Quelle geschoben wurden. Die Substrattemperatur wurde mit Hilfe eines Infrarot-Strahlungs-pyrometers mit verbessertem Absorptionsvermögen in einem Wellenlängenbereich von 2,0-2,6 µm gemessen. Die absolute Meßgenauigkeit betrug  $\pm 50^\circ\text{C}$ . Die Struktur der Epitaxieschicht wurde mit Hilfe des Elektronenmikroskops IEM-7 eingeschätzt, mit dem die Beugung der reflektierten und durchlaufenden Elektronen untersucht werden kann. Das Substrat wurde mit Hilfe des Strahlätzverfahrens entfernt. Der Leitfähigkeitstyp der Epitaxieschicht wurde nach dem herkömmlichen Thermosondenverfahren und dem Vierspitzenverfahren bestimmt. Der spezifische Widerstand als Funktion der Tiefe der gezüchteten Schicht wurde mit Meßspitzen für spreading resistance-Messungen bestimmt.

Im Zusammenhang mit dem in den letzten Jahren gelösten Problem der Gewinnung großer Mengen hochreinen Wasserstoffs in Filteranlagen aus Palladiumlegierungen [29] und durch andere Verfahren ist auch die Möglichkeit von Interesse, die Ultrahochvakuum-Umgebung durch das Medium des hochreinen Wasserstoffs zu ersetzen.

Betrachten wir einige Einschätzungen des Sauerstoff-Restgehalts (die schädlichste Beimischung bei der Schichtkristallisation) unter den Anwendungsbedingungen Vakuum und hochreiner Wasserstoff [29]

$$n=9,7 \times 10^8 \times P/T,$$

wobei  $n$  - die Molekülzahl pro  $\text{cm}^3$  ist;  $P$  - der Druck und  $T$  - die absolute Temperatur, K.

Die Berechnung zeigt, daß in einem Vakuumraum mit  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa immer noch etwa  $10^{10}$   $\text{cm}^3$  Gasmoleküle enthalten sind. Wenn es sich dabei um Luftmoleküle handelt, so sind darin N und O in einem Verhältnis von 4:1 vermischt. Es ist zweckmäßig, die Reduktionskammer zuerst mit reinem Wasserstoff zu säubern, danach wird die Luft aus der Kammer abgepumpt. Um den Sauerstoff weiter zu verringern, muß man die Evakuierung und Säuberung mit Wasserstoff zwei-, dreimal wiederholen. Das Verfahren ist jedoch sinnlos, wenn man keinen reinen Wasserstoff verwendet, dessen Taupunkt nicht höher als bei  $-70$ - $75^\circ\text{C}$  liegt. Hochreiner Wasserstoff mit einem Taupunkt von  $-75^\circ\text{C}$  kann problemlos in Anlagen mit Palladiumfiltern gewonnen werden. In solchem Wasserstoff sind  $0,0008$  mg/l ( $0,000000044$  mol/l) Wasser enthalten. Folglich ist  $n(\text{H}_2\text{O})=2 \cdot 6 \times 10^{16}$  1/l. Das bestätigt die Effektivität der wiederholten Kammerreinigung mit Wasserstoff derselben Reinheit und Behandlung im Vakuumraum.

### **Versuchsmethode und -technik zur Gewinnung von Halbleiter-Epitaxieschichten**

In der Literatur werden verschiedene Methoden der Epitaxie aus Molekularstrahlen im Höchstvakuum und der Schichtkristallisation aus der Gasphase beschrieben [30-65]. Darin heißt es, daß die Substrate nach sorgfältiger mechanischer Bearbeitung und chemischer Säuberung (zur Säuberung wird die Oberfläche auch mit positiven Inertgasionen bombardiert) in einer Vakuumkristallisationskammer bei einem Druck unter  $1,3 \cdot 10^{-6}$  Pa in einem bestimmten Zeitraum bis auf  $1200$ - $1350^\circ\text{C}$  erhitzt werden. Danach wird die Siliziumdampfquelle erhitzt, und in demselben Vakuum unter Beibehaltung einer bestimmten Substrattemperatur erfolgt die Abscheidung der Epitaxieschichten auf das Substrat.

Somit ist für die dargestellten Verfahren der Einsatz komplizierter Hochvakuumtechnik und anderer Präzisionsanlagen erforderlich.

In unseren Untersuchungen [66] zeichnete sich die Versuchstechnik dadurch aus, daß die Kristallisationskammer nach Einbringen der Einkristallsubstrate nicht evakuiert, sondern mit einem hochreinen Wasserstoffstrom bei atmosphärischem Druck durchgeblasen wurde. Unter denselben Bedingungen wurde auch die zweite Etappe realisiert - das reinigende Hochtemperaturtempern der Oberfläche. Der eigentliche Züchtungsprozeß der Epitaxieschichten wurde ebenfalls in einem kontinuierlichen Strom hochreinen Wasserstoffs durchgeführt, unter Beibehaltung eines Kammervakuums nicht unter  $6,5 \cdot 10^{-1}$  Pa und einer Substrattemperatur von  $600$ - $900^\circ\text{C}$ .

Das Durchblasen der Kammer mit Wasserstoff gibt uns die Möglichkeit, die Luft daraus zu entfernen und die Kammer von schädlichen Sauerstoffbeimengungen freizumachen. Sind Wasserdampf, Sauerstoff und andere sauerstoffhaltige Stoffe vorhanden, so bilden sich auf den Substratoberflächen Siliziumoxide, die das Haupthindernis für die Abscheidung epitaktischer Schichten sind. Bei einem Wasserstoff-Dampfdruck von  $1,3 \cdot 10^4$  Pa, übersteigt die Wasserstoffkonzentration die der sauerstoffhaltigen Beimengungen so stark, daß beim Erhitzen der Substrate praktisch eine vollständige Zerstörung und Entfernung der Siliziumoxide von der

Substratoberfläche erfolgt, auch wegen der vom Hochfrequenzfeld aktivierten chemischen Reduktionsreaktionen. Der reine Wasserstoffstrom fängt bei einem Druck von  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Pa alle schädlichen Verschmutzungen auf, die von der Kammerinnenfläche desorbieren und durch Undichtigkeiten in der Anlage in die Kammer eindringen. Er trägt sie fort, noch bevor sie das Kammerzentrum mit dem Substrat erreichen. Dabei wirkt sich die Anwesenheit von reinem Wasserstoff bei einem Druck in einer Größenordnung von  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Pa nicht schädlich auf den Wachstumsprozeß von Halbleiterepitaxieschichten und auf deren physikalische Parameter aus.

Das Epitaxiewachstum konnte auch in einem Vakuum von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa durchgeführt werden.

Die Experimente wurden auf einer Anlage (Abb. 12) mit einer Arbeitskammer, einem Vakuumsystem, einem Hochfrequenzgenerator für das Erwärmen der Bauelemente und einem System für die Wasserstoffzufuhr durchgeführt. In der Arbeitskammer 15 ist an einer Stange 6 ein Halter 7 aus schwerschmelzbarem Material angebracht, an dem das Substrat 8 befestigt wird. Zwischen dem Substrat und dem Induktor-Ring 10, der mit einem Hochfrequenzgenerator verbunden ist, befindet sich ein Shutter 9, der die Siliziumatome in der Vorbereitungsperiode vom Substrat fernhält. An der Stange 14 ist die Siliziumdampfquelle befestigt, deren unterer Teil 13 kristallin ist, während der obere 12 im Prozeßverlauf geschmolzen ist.

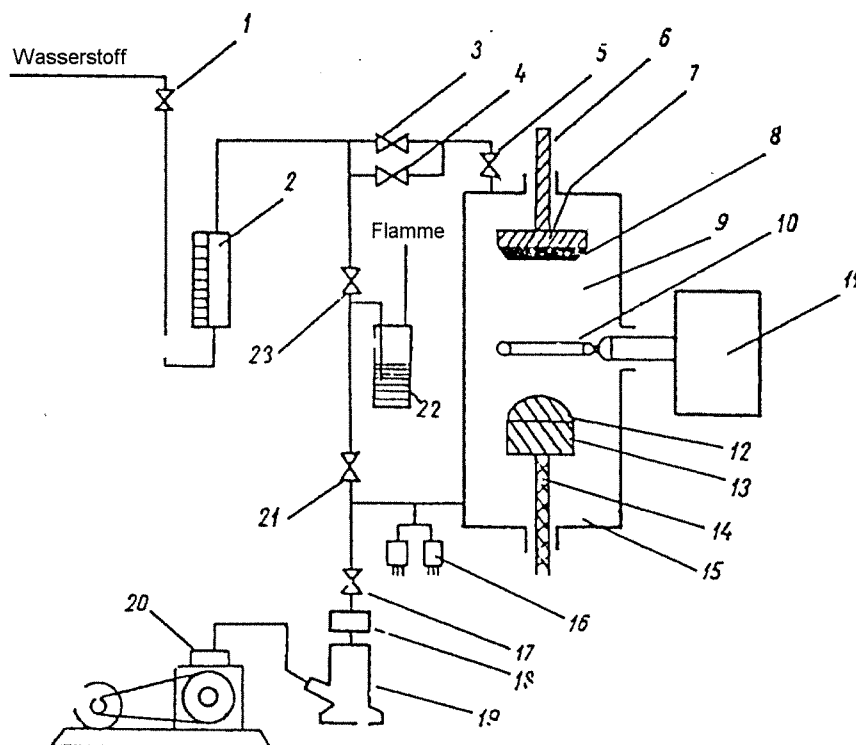


Abb. 12. Schematische Darstellung der Anlage zur Untersuchung der Siliziumepitaxiewachstumsprozesse im Vakuum und in Wasserstoffumgebung

Die Stangen 6 und 14 lassen sich in vertikaler Richtung bewegen und drehen, ohne das Vakuum in der Arbeitskammer zu stören. Die Erzeugung und Aufrechterhaltung des Vakuums in der Kammer erfolgt mit einer Vorvakuumpumpe 20, Diffusionspumpe 19 und einer Stickstoffalle 18, die in Reihe geschaltet sind; das Vakuum in der Kammer wird mit Hilfe von Manometern 16 gemessen. Der Ausstoß des benutzten Wasserstoffes in die Atmosphäre (über eine Flamme) erfolgt durch den Wasserverschluß 22.

Vor Arbeitsbeginn werden bei geschlossenen Ventilen der Generator 11 zum Aufwärmen und das Vakuumsystem 18-20 eingeschaltet, das für den Zeitraum der Beschickung der Arbeitskammer zum Arbeitsablauf gehört. In der Kammer 15 wird der Shutter 9 zur Wand zurückgeschoben, auf dem Halter 7 wird das einkristalline Siliziumsubstrat 8 befestigt, das mit den bekannten mechanischen und chemischen Verfahren vorbereitet worden ist. Danach wird die Kammer geschlossen. Durch das Öffnen des Ventils 17 wird die Verbindung zum Vakuumsystem hergestellt und die Luft aus der Kammer bis zu einem Vakuum von ca. 13 Pa evakuiert, wofür man etwa 5 min braucht. Das ist erforderlich, um in der Kammer die Bildung eines explosiven Wasserstoff-Luft-Gemisches zu vermeiden. Danach wird das Ventil 17 geschlossen und 1, 3, 4 und 5 werden geöffnet. Die Kammer wird mit hochreinem Wasserstoff gefüllt bis ein Druck gleich dem atmosphärischen erreicht wird. Hiernach wird das Ventil 21 geöffnet und die Kammer etwa 15 - 25 Minuten lang mit Wasserstoff durchgeblasen. Mit Hilfe des Ventils 1 wird der Wasserstoffstrom verringert, bis der Arbeitsstrom erreicht ist, der mit dem Rotameter 2 kontrolliert wird. Die Stange 6 wird in die erforderliche Lage gebracht und der Halter mit dem Substrat (mit Hilfe des Generators 11) bis zur Temperatur des Reinigungstemperns (1100-1250°C) 15-25 min lang erhitzt. Danach wird die Heizung abgeschaltet und das Substrat, während weiter Wasserstoff durchgeblasen wird, auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Shutter 9 und die Ventile 4 und 21 werden geschlossen, das Ventil 17 wird geöffnet und das Vakuum in der Kammer durch Regulieren mit dem Feinregulierungsventil 3 auf  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Pa gebracht. Die Stangen 6 und 14 werden in die erforderliche Lage gebracht, und die Generatorheizung 11 wird eingeschaltet.

Der Siliziumstab erwärmt sich, und an seinem oberen Teil bildet sich eine Zone geschmolzenen Siliziums 12. Das Substrat 8 wird vom Halter aus auf 800°C erwärmt, danach wird der Shutter 2 geöffnet, und der Wachstumsprozeß der Siliziumepitaxieschicht beginnt. Falls erforderlich, kann 2-3 min nach Wachstumsbeginn die Substrattemperatur auf 600°C gesenkt werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Epitaxieschicht variierte bei unseren Versuchen zwischen 0,5 und 12  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Am Ende des Prozesses wird den Siliziumdämpfen mit Hilfe des Shutters der Weg von der Quelle zum Podest versperrt. Die Quelle und das Substrat werden auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Das vorgeschlagene Verfahren kann unserer Meinung nach angewendet werden:

- beim tiegelfreien Zonenschmelzen von Silizium und anderen Stoffen, darunter auch schwerschmelzbaren Stoffe (Wolfram, Molybdän, Rhenium u. a.) - zur Gewinnung besonders reiner Einkristalle mit verringertem Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt;
- in der Mikroelektroniktechnologie - zur Erzeugung von Epitaxiestrukturen, passiven Elementen (Widerständen, dielektrischen Schichten, Schutzschichten) und Magnetschichten im Vakuum;

- im Maschinenbau - zur Erzeugung von Schutzschichten und Schutzhüllen im Vakuum, zur Herstellung von Mehrschichtensystemen aus verschiedenartigen Stoffen.

Auf das Substrathaltermaterial müssen wir genauer eingehen, da es Einfluß auf die Qualität der gezüchteten Epitaxiestruktur hat, weil es sich direkt im Volumenmittelpunkt der Kristallisationskammer befindet. Das ausgewählte Material muß gewährleisten, daß das Verfahren steril abläuft und keine unerwünschte Gasentwicklung an der Materialoberfläche entsteht. Es darf keine chemischen Reaktionen mit anderen eingesetzten Stoffen eingehen, muß sich bei der Reinigung leicht von der Oberfläche entfernen lassen, schwerschmelzbar sein und die erforderliche Konfiguration des Wärmefeldes sowohl beim Reinigungstempern des Substrats als auch unmittelbar im Verlauf des Epitaxiewachstums der Schichten gewährleisten. Zur Untersuchung dieses Problems haben wir Graphit, Silizium, Molybdän und Wolfram ausgewählt.

Graphit ist einer der wichtigsten Stoffe, der gegenwärtig bei der Gewinnung von Halbleiterepitaxieschichten in Industrie und Labor eingesetzt wird. Setzt man Graphit als Heizelement des Substrats ein, wird es einer speziellen Bearbeitung unterzogen. Danach ist es mit einer Siliziumkarbidschicht bedeckt. Dies wird durch einige aufeinanderfolgende Prozesse der Siliziumabscheidung an der Oberfläche des Graphitheizelementes mit anschließendem Einlegieren ins Innere erreicht. Dabei läuft eine chemische Reaktion ab, bei der sich im oberflächennahen Bereich eine Siliziumkarbidschicht bildet.

Die Wahl des Siliziums als Substrathalter war in unserem Fall dadurch bedingt, daß wir einen Stoff brauchten, der sowohl im Vakuum als auch in der Wasserstoffatmosphäre beständig ist und keine chemische Reaktion mit dem Siliziumsubstrat eingeht.

Die Notwendigkeit auch Molybdän und Wolfram als Substrathaltermaterial zu erproben, ergab sich daraus, daß diese Elemente hinreichend schwerschmelzbar sind und gegenwärtig in einem Umfang gewonnen werden können, der für die Durchführung der Halbleiterepitaxie ausreichend ist. Außerdem haben Wolfram und Wolfram-Silizium-Verbindungen eine hohe Schmelztemperatur, sind beständig gegen die Einwirkung verschiedener chemisch aktiver Medien und, was ebenfalls wichtig ist, gegen krasse Temperaturwechsel. Es wurde eine vollständige Analogie zwischen den Silizidphasen des Molybdän-Silizium-Systems und des Wolfram-Silizium-Systems festgestellt und bewiesen, daß die Phasenbildungsreaktion wegen der überwiegenden Siliziumdiffusion zur Phasengrenze verläuft, d. h. man kann annehmen, daß Wolfram und Molybdän als Halter für das Siliziumsubstrat eine positive Rolle spielen [67]. Setzt man Wolfram und Molybdän als Heizelementhalter ein, treten keine Sandwich-Erscheinungen beim Wachstum von Siliziumepitaxieschichten auf Silizium auf, da die hohe Löslichkeit von Silizium in Wolfram die Phasenbildungsfront bei der Silizium-Reaktionsdiffusion in die Tiefe des Kristallgitters des Wolframsubstrats verschiebt [67].

Auf unserer Versuchsanlage konnten alle vier Stoffe in Folge, ohne zwischenzeitliches Öffnen der Reaktionskammer, als Substrathalter verwendet werden, d. h. unter einheitlichen technologischen Bedingungen.

Das Graphitheizelement (aus besonders reinem Graphit) hatte die Form eines massiven Zylinders mit einem Durchmesser von 16 - 40 mm und einer Höhe von 4 bis 15 mm. Die Karbidisierung des Graphits erfolgte auf einer Anlage mit vertikalem Reaktor mit einer Technologie, entsprechend den Standardanforderungen zur

Vorbereitung von Graphithaltern für die Epitaxiezüchtung von Siliziumschichten in der Gasphase durch Zersetzen von  $\text{SiCl}_4$ .

Das Silizium-Heizelement wurde aus Silizium der Marken "KDB-10, KÉS-0,01, KÉF-0,01 und KÉF-0,35" hergestellt, in Form eines massiven Zylinders, dessen Durchmesser sich in den Grenzen von 16 - 32 mm bewegte, mit einer Höhe von 4 - 10 mm. Das mit der Probe in Kontakt stehende Ende des Halters wurde mit Siliziumkarbid-Mikropulver mit der Körnung M14 geschliffen und anschließend in einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure geätzt. Danach erfolgte direkt in der Anlage das Tempern in Wasserstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur von 1300 - 1350°C.

Die Molybdän- und Wolfram-Heizelemente wurden aus bei hoher Temperatur gepreßten Mikropulverstäbchen hergestellt, aber auch aus einkristallinem oder großformatigem polykristallinem Molybdän und Wolfram, ebenfalls in Form eines massiven Zylinders, dessen Durchmesser in einem Intervall von 16 - 31 mm lag, mit einer Höhe von 3 - 7 mm. Nach der mechanischen Bearbeitung wurden die Heizelemente durch elektrochemische Ätzung in einer 10%igen KOH-Lösung von Verschmutzungen gereinigt und anschließend in kochendem deionisiertem Wasser gewaschen. Direkt in der Versuchsanlage wurde innerhalb von 30 min das Reinigungstempere in Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1300-1400°C durchgeführt.

Der Eignungsgrad der ausgewählten Stoffe wurde durch Tempern der Siliziumsubstrate ermittelt. Dazu wurden gleichzeitig vier Halter aus verschiedenen Stoffen mit Substraten aus Silizium der Marke KDB-0,5 und KDB-0,1 mit der Orientierung (111), einer Dicke von 250  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 16 - 31 mm in die Arbeitskammer eingebracht. Bei der Mehrzahl der Versuche hatte das Substrat einen Durchmesser von 25 mm. Die Vorbereitung der Substratoberfläche erfolgte entsprechend den Erfordernissen der Standardtechnologie.

Beim Tempern in Wasserstoff-Atmosphäre, wie auch im Vakuum, wurde auf den Graphit- und Siliziumhaltern eine starke Inhomogenität des Substrat-Wärmefeldes beobachtet, dessen Gradient sich in Richtung Peripheriebereich erhöhte. Bei einer mittleren Tempertemperatur von 1200°C erreichte das Temperaturgefälle zwischen Zentrum und Peripherie auf Substraten mit 31 mm Durchmesser 150°C. Beim Tempern im Vakuum wurden auf der Oberfläche des Substrats, dessen Halter aus Graphit hergestellt war, in 80% der Fälle mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Anlauffarben beobachtet, die in konzentrischen Kreisen um das Substratzentrum herum angeordnet waren. Die Rückseite des Substrats hatte dabei einen deutlich ausgeprägten gelblichen Belag. Nach dem Tempern in Wasserstoffatmosphäre blieb die beanspruchte Seite des Substrats spiegelnd wie zuvor. Auf den Haltern aus gepreßtem Molybdän- und Wolfram-Mikropulver lag das Temperaturgefälle Zentrum-Peripherie bei einem Substratdurchmesser von 31 mm in den Grenzen von 30 - 50°C. Auf den Heizelementen aus einkristallinem oder großformatigem polykristallinem Molybdän und Wolfram betrug das Temperaturgefälle 10 - 20°C, bei einer mittleren Tempertemperatur von 1200°C.

Auf der beanspruchten Substratfläche der Graphit- und Siliziumhalter erschienen Gleitlinien, die sich nach Ätzung in selektivem Standard-Chromätzmittel als Dislokationsketten erwiesen. Dies läßt sich durch die Entstehung mechanischer Spannungen im Substrat infolge der großen Inhomogenität des Wärmefeldes beim Tempern erklären. Auf den Substraten von Haltern aus gepreßten Molybdän- und Wolfram-Mikropulverstäben wurden im metallographischen Mikroskop bei 500facher



Vergrößerung gut sichtbare charakteristische Defekte festgestellt. Die Substratoberfläche von Haltern aus einkristallinem Molybdän und Wolfram blieb nach 30minütigem Tempern glatt und sauber, ohne jegliche Störungen, wie Beobachtungen im metallographischen Mikroskop (x600) zeigten. Die Anzahl der Dislokationen entsprach der Ausgangszahl.

Bei den durchgeführten Versuchen ist auch die Störstellenverschiebung aus dem Halter in das Substrat aus Silizium der Marke KDB-0,01 untersucht worden. Die Rückseite des Substrats wurde mit der Diamantpaste ASM-2 und ASM-0,5 bearbeitet. Nach 60minütigem Tempern in Wasserstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur von 1200°C wurden die Substrate auf den Leitfähigkeitstyp hin untersucht (von der Rückseite, die am Podest anliegt). Die Bestimmung des Leitfähigkeitstyps erfolgte durch das Verfahren der Gleichrichtung im Punktkontakt. Die Galvanometeranzeige wurden nach geeichten Siliziumproben mit unterschiedlichen spezifischen Widerständen kalibriert. Die Substrate vom Graphithalter hatten, wie bereits erwähnt, von der Rückseite einen Belag, der mit bloßem Auge gut sichtbar war, deshalb waren sie im gegebenen Falle uninteressant. Auf der Rückseite der Substrate vom Siliziumhalter (Silizium der Marken KÉF-0,01 und KÉS-0,01) war eine starke Erhöhung des spezifischen Oberflächenwiderstandes zu beobachten, in einigen Fällen sogar der *n*-Typ der Leitfähigkeit. Erklären läßt sich dieser Effekt durch die Verlagerung der Dotierungs- und Donatorverunreinigung aus dem stärker erhitzten Halter in das weniger erhitzte Substrat und deren Kompensation durch die Akzeptorverunreinigung des Substrats, in Einzelfällen sogar mit einer Überkompensation. Bei den Substraten mit Molybdän- und Wolframhalter blieb der *p*-Typ stabil, und die Größe des spezifischen Widerstandes ließ sich in den Genauigkeitsgrenzen des angewendeten Verfahrens mit der Kontrollseite identifizieren.

Der Vergleich verschiedener Stoffe, die als Heizelemente für das Tempern von Siliziumsubstraten erprobt wurden, deutet also darauf hin, daß man einkristallinem oder großformatigem, polykristallinem Molybdän und Wolfram den Vorzug geben sollte. Um endgültig sicher zu gehen, daß die getroffene Schlußfolgerung richtig ist, wurden Kontrollversuche auf Siliziumsubstraten der Marke KDB-1 durchgeführt. Die Substrate wurden nach der Standardtechnologie vorbereitet und auf dünnem Chromoxid endbehandelt. Als Material für die Heizelemente dienten Silizium der Marke KÉS-0,01 und einkristallines Wolfram. Die Substrate hatten die Orientierung (111), einen Durchmesser von 25 mm und eine Dicke von 250 µm. Sie wurden 30 min lang bei einer Temperatur von 1180°C getempert. Das Wachstum der epitaktischen Schichten verlief in einem Vakuum von  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Pa bei einer Temperatur von 800°C in einem Zeitraum von 60 min. An den gewonnenen Strukturen wurde auf einer halbautomatischen Anlage nach der Van-der-Pauw-Methode der Hall-Effekt gemessen.

Die Meßergebnisse zeigten, daß die Beweglichkeit der Träger in den Epitaxieschichten, die auf einem Substrat gezüchtet wurden, das sich auf einem Siliziumpodest befand, stark verringert ist:

Nummer der Probe	Spezifischer Widerstand, $\Omega\cdot\text{cm}$	Beweglichkeit $\text{cm}^2/\text{Vs}$	Dicke der Schicht, $\mu\text{m}$	Haltermaterial
Vor dem Abschneiden der Ränder der Epitaxiestruktur				
1	3,1	780	5,3	KÉS-0,01
2	3,9	820	4,8	
3	2,7	1090	4,7	Mo, W
4	5,1	1130	4,9	
Nach dem Abschneiden der Ränder der Epitaxiestruktur				
1	4,2	1070	5,8	KÉS-0,01
2	4,3	1050	4,8	
3	2,8	1100	4,7	Mo, W
4	5,3	1110	1,9	
Epitaxieschicht - Substrat				
5	22,4	1120	17,2	Mo, W
5	38,5	400	29,0	

Dieselbe Epitaxieschicht ergibt einen bedeutend höheren Wert für die Beweglichkeit der Ladungsträger, wenn die Ränder der Struktur abgeschnitten werden und damit ein Kurzschluß mit der Rückseite des Substrats ausgeschlossen wird. Die Epitaxieschichten, die auf einem Substrat gezüchtet wurden, das sich auf einem Wolframpodest befand, hatten die gleiche Beweglichkeit der Ladungsträger unabhängig davon, ob die Ränder der Struktur abgeschnitten wurden oder nicht.

Die durchgeführten Versuche erlauben folgende Schlußfolgerungen:

1. Heizelemente, die aus Graphit und Silizium hergestellt sind, erzeugen starke Temperaturgradienten in den Substraten, die zur Entstehung mechanischer Spannungen und zu einer ungleichmäßigen Ätzung der Substratoberfläche führen, falls gasförmige Ätzmittel zum Zeitpunkt des Temperns eingesetzt werden.
2. Ein Graphit-Heizelement ist (besonders im Vakuum) eine Quelle unerwünschter Verunreinigungen durch Sauerstoff, Feuchtigkeit und Kohlenstoff, was zur Oxidation und Verschmutzung der Oberfläche des Siliziumsubstrats führt.
3. Ein Silizium-Heizelement hat den Vorteil, daß es - wie auch das Substrat - gleichzeitig getempert und der Reinigungsbehandlung eines gasförmigen Ätzmittels ausgesetzt werden kann, aber es muß ausreichend stark mit einer beliebigen Beimischung dotiert sein, um die Möglichkeit der Starterheizung zu gewährleisten.
4. Heizelemente aus einkristallinem Molybdän und Wolfram lassen sich leicht durch Tempern reinigen, wobei sie einen metallischen Glanz bekommen. Sie reagieren

\* *n*-Typ der Leitfähigkeit bei den Proben 1-4, bei der Probe Nr 5 in der ersten Zeile - *n*-Typ in der zweiten Zeile *p*-Typ.

nicht mit Wasserstoff, bleiben bei schnellem Temperaturwechsel stabil und sind keine Quelle für Verunreinigungen, die in die wachsende Epitaxieschicht übergehen. Der Temperaturgradient Substratzentrum - Substratperipherie von 15 - 20°C ist für das Verfahren der Vakuumkristallisation von Siliziumepitaxieschichten ausreichend.

### Gewinnung von dotierten Silizium-Epitaxieschichten

Die Autoren [25] haben die Verunreinigungen in Silizium-Dotierungsschichten durch Messungen des Ausbreitungswiderstandes mit Hilfe von Sonden an Schrägschliffen der epitaktisch gezüchteten Strukturen bestimmt. Für Epitaxieschichten, die dünner als 10  $\mu\text{m}$  waren, wurde ein Schliffwinkel von nominell 1° angewendet, für dickere Schichten 3°. Das mit Hilfe des Thermosondenverfahrens und des Viersondenverfahrens charakterisierte Quellenmaterial wurde aus mit Bor und Phosphor dotierten Siliziumblöcken herausgeschnitten, die nach der Czochralski-Methode mit (111)-Orientierung gezüchtet wurden. Die Epitaxieschichten, die zur Einschätzung der Übertragung der Dotierungsstörstellen verwendet wurden, sind auf (111)- oder (100)-Siliziumsubstrate abgeschieden worden, die den gleichen Leitfähigkeitstyp wie die Siliziumquelle hatten. Damit werden Ungenauigkeiten vermieden, die durch das Vorhandensein von  $p$ - $n$ -Übergängen in die Meßdaten eingehen.

Abbildung 13 zeigt die Verteilung des spezifischen Widerstands im Verhältnis zur Dicke der Epitaxieschicht, deren Sublimierung solange fortgesetzt wurde, bis die (mit Bor dotierte) Siliziumquelle mit einem spezifischen Widerstand von 0,05  $\Omega\cdot\text{cm}$  versiegte; die Widerstände der verschiedenen Schichten, die aus dem Block gewonnen wurden, bewegten sich zwischen 0,05 und 1,00  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Bei 550°C wurde die Schicht auf Siliziumsubstrate des  $p$ -Typs mit der Orientierung (100) abgeschieden. Die Werte, die für Silizium des  $p$ -Typs mit einem Widerstand von 1,5  $\Omega\cdot\text{cm}$  ermittelt wurden, haben einen ähnlichen Charakter, wobei der spezifische Widerstand in den Anfangsstadien der Sublimation bis zum Maximum ansteigt, sich danach verringert und, wenn die Sublimation genügend lang fortgeführt wird, offenbar gegen den Widerstandswert des Quellstoffes strebt.

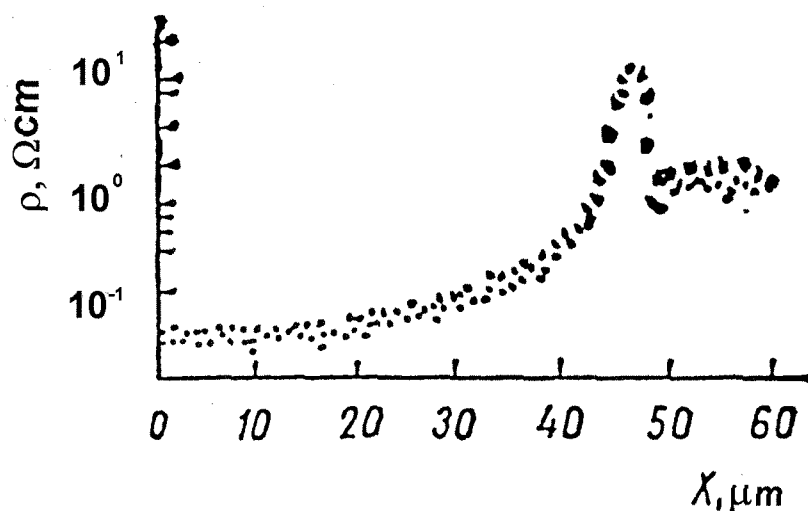


Abb. 13. Verteilung  $\rho$  nach der Schichttiefe.

Die Übertragung der Dotierungsstörstellen bei der Sublimation aus einer Quelle, bestehend aus aktiviertem Silizium des  $n$ -Typs, wird durch eine analoge Verteilung des spezifischen Widerstandes charakterisiert. In den Versuchen wurde der Film bei einer Temperatur von  $550^{\circ}\text{C}$  auf ein Substrat (100) des  $n$ -Typs mit einem spezifischen Widerstand von  $2 \Omega\text{-cm}$  aufgetragen, wobei die Sublimation solange fortgeführt wurde, bis die Quelle (nominal  $0,01 \Omega\text{-cm}$ , mit Phosphor dotiert) versiegte. Es ergab sich eine Verteilung des spezifischen Widerstandes im Verhältnis zur Dicke ähnlich wie bei den Schichten, die aus Silizium des  $p$ -Typs sublimiert wurden. Zuerst erreichte er ein kleines Maximum, an der Grenze näherte er sich dem Quellenwiderstand an.

Die angeführten Daten zeugen davon, daß Epitaxieschichten mit einer ungefähr gleichmäßigen Verteilung der Störstellen sowohl bei der Sublimation von dotiertem Silizium des  $n$ - als auch des  $p$ -Typs gezüchtet werden können, wenn man die oberen Schichten des Sublimats nicht verwendet. Obwohl sich die gleichmäßige Übertragung der Dotierungsstörstellen erst einstellt, nachdem nicht weniger als  $1/3 - 1/2$  des Quellenmaterials sublimiert sind, ist der Homogenitätsgrad, der bei der folgenden Abscheidung erreicht werden kann, hoch. Es hat sich außerdem herausgestellt, daß keine nennenswerte Anzahl unerwünschter Verunreinigungen während des Schichtwachstums eingedrungen ist, oder daß diese Verunreinigungen in elektrischer Hinsicht inaktiv waren.

Die Sublimation im Ultrahochvakuum hat große Perspektiven als Verfahren für die Züchtung dünner Epitaxieschichten, bei dem man die Rückdiffusion der Störstellen aus dem Substrat umgehen kann. Nachdem man die Quelle einige Zeit lang eingesetzt hat, nähert sich der spezifische Widerstand der Schicht dem Anfangswert des spezifischen Widerstands des Quellenmaterials an. Bennett und Parish [68] haben ein theoretisches Modell vorgestellt, das diese empirische Erscheinung erklärt und zur Bestimmung allgemeinerer Bedingungen für die Kontrolle der Störstellenkonzentration in homoepitaktischen Halbleiterschichten eingesetzt werden kann, die mit Hilfe des Sublimationsverfahrens im Ultrahochvakuum gezüchtet wurden.

Thomas und Francombe [25, 26\*] zeigten, daß im Falle von Silizium der spezifische Widerstand der Schichten vom Anfangswiderstand des Quellenmaterials abhängig ist, unter der Bedingung, daß die Quelle teilweise (ca.  $1/3 - 1/2$  des Volumens) verbraucht ist, bis zu dem Niveau, wo die empirische Abhängigkeit mit dem Modell übereinstimmt, das in [69] beschrieben ist. In diesem Modell wird berücksichtigt, daß das Störstellenprofil der Schichten durch den relativen Partialdruck der Störstellen im Vergleich zum Siliziumdruck reguliert wird. Man nimmt an, daß das Vorzeichen für den Gradienten des Störstellenprofils am Interface Substrat - Epitaxieschicht für eine Schicht, die aus einer mit Phosphor dotierten Quelle gezüchtet wurde, entgegengesetzt dem Vorzeichen einer Schicht ist, die aus einer mit Bor dotierten Quelle gezüchtet wurde. Diese Schlußfolgerung wurde von Thomas und Francombe nicht experimentell nachgewiesen, deshalb muß ein anderer Mechanismus existieren, der die Störstellenübertragung in die wachsende Schicht reguliert.

Einen solchen Mechanismus haben Smites und Miller [22] angeboten, die im Verlauf der Diskussion der Diffusion unter Berücksichtigung der gasförmigen Quelle die Notwendigkeit der Einführung eines Partialkoeffizienten  $K$  erkannten, der durch

---

\*Literatur [26] bezieht sich auf Friser, R. S., womit wahrscheinlich R. G. Frieser gemeint ist, Literaturstelle nicht nachgewiesen

das Verhältnis der Konzentrationen in der Gasphase bestimmt wird. Die Grenze kann als Potentialbarriere für den Durchgang der Störstellen betrachtet werden. Das bedeutet, daß der Dampfdruck der Störstelle der primäre Faktor für deren Übertragung ist.

Die Verbindung zwischen dem Partialkoeffizienten und der Diffusion in einem Medium, dessen Grenzen sich verlagern, betrachten Atalla und Tannenbaum [70] bei der Diskussion der Störstellenumverteilung im Prozeß der thermischen Siliziumoxidation.

Die Autoren [68] haben Formeln zur Bestimmung der Störstellenkonzentration in den Epitaxieschichten hergeleitet und ein Verfahren für deren zeitliche Veränderung entwickelt. Wenn man die Geschichte der Quelle kennt, kann man damit das Störstellenprofil in der Schicht errechnen. Das wiederum ermöglicht uns, die Bedingungen für die Erzeugung einer homogenen Dotierung der Schicht oder Schichten mit einer vorgegebenen Störstellenverteilung zu bestimmen.

Das Modell [68] erklärt das in den Experimenten beobachtete Verhalten der Störstellenverteilung in den Epitaxieschichten, die durch Sublimation oder Verdampfung gezüchtet wurden. Infolge der Annahmen, daß es sich um eine große Quellenfläche und eine konstante Sublimationsgeschwindigkeit handelt, kann es einige Abweichungen zu den Versuchsergebnissen geben. Da aber die wirklichen Quellen entweder Scheiben, sphärische Tropfen oder zylindrische Stäbe sind, können diese Annahmen nicht streng begründet sein.

Die wichtigste Schlußfolgerung aus der Arbeit [68] ist, daß die Störstellenverteilung durch die Parameter  $t_0$  und  $z_0$  beschrieben werden kann, die wiederum vom Diffusionskoeffizienten in der Quelle  $D$  und der Sublimationsgeschwindigkeit  $v$  abhängig sind.

Um mit einem Verfahren, bei dem das Quellenmaterial aufgebraucht wird, eine homogene Verteilung zu erreichen, muß man die Quelle zunächst mit einer hohen Sublimationsgeschwindigkeit ausbeuten und dann die Quellentemperatur verringern, um die Geschwindigkeit zu erzeugen, die für das gegebene Experiment erforderlich ist.

Die Autoren [61] untersuchten die Verlagerung von Phosphor-, Arsen- und Aluminiumstörstellen aus Siliziumquellen in Schichten, die durch Sublimation in einem Vakuum von  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Pa gewonnen wurden. Die Störstellenkonzentration in der Schicht wurde als Funktion der Schichttemperatur beim Wachstum  $T$  und der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  betrachtet und für die Phosphor- und Arsenstörstellen als Funktion ihrer Konzentration in den Quellen  $N$ . Als Substrate wurden Siliziumwafer mit der Orientierung (110) verwendet. In einigen Fällen schwankte die herkömmliche Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten, die bei  $3,5 \mu\text{m/h}$  liegt, mit der Veränderung des Abstandes Quelle - Substrat zwischen 12 und  $0,3 \mu\text{m/h}$ . Die Temperatur der Siliziumquelle betrug während der Züchtung der Schicht und beim vorherigen Tempern  $1370^\circ\text{C}$ . Alle Schichten, die von den Autoren [61] gewonnen wurden, waren einkristallin mit einer Dichte der Stapel- und Versetzungsfehler von 0 bis  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ . In den Schichten  $n$  und Quellen  $N$  wurde die Störstellenkonzentration durch Messung des Hall-Effekts bei  $20^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Beziehungen  $n(T)$  haben im Bereich der unvollständigen Phosphorübertragung Exponentialcharakter. Im Bereich der vollständigen Störstellenübertragung ( $n=N$ ) hängt die Störstellenkonzentration in der Schicht nicht von der Züchtungstemperatur ab. Bei einer Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten von  $3,5 \mu\text{m/h}$  liegen für eine Phosphorkonzentration in den Quellen von  $2 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{17}$  und  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die Aktivierungsenergien jeweils bei

30,  $29 \pm 2$  und  $31 \pm 2$  kcal/mol. Im Bereich der unvollständigen Phosphorübertragung bei  $T \leq 1000^\circ\text{C}$  (bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  und Wachstumsgeschwindigkeiten  $< 1 \mu\text{m/h}$  beginnt die Störstellendiffusion in das Substrat die Konzentration in der Schicht zu beeinflussen) und  $v = 3,5 \mu\text{m/h}$  kann für  $2 \cdot 10^{15} \leq N \leq 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die Abhängigkeit  $n(T, N)$  durch folgende Formel dargestellt werden:

$$n = A(N) \exp(30/RT),$$

wobei  $T$  die Temperatur in K ist;  $R$  die universelle Gaskonstante in kcal/mol·Grad und  $A(N)$  eine Funktion von  $N$ , die unabhängig von der Temperatur ist.

Für die Geschwindigkeiten 1,3; 3,5 und  $10 \mu\text{m/h}$  und die Substrattemperaturen  $900, 960$  und  $1000^\circ\text{C}$  wurde die Abhängigkeit der Trägerkonzentration in den Schichten mit Phosphor von der Störstellenkonzentration in der Quelle untersucht. Für  $v = 3,5 \mu\text{m/h}$  und  $T = 960^\circ\text{C}$  kann sie durch folgendes Verhältnis ausgedrückt werden:

$$n \sim N^{0,7 \pm 0,01}.$$

Für andere Geschwindigkeiten und Temperaturen ähnelt der Charakter der Abhängigkeit dem gezeigten.

Im Falle von Arsen ist die Abhängigkeit der Trägerkonzentration von der Substrattemperatur in den Schichten, die aus einer Siliziumquelle mit einer Arsenkonzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in einem Temperaturbereich von  $600 - 700^\circ\text{C}$  gewonnen wurden, nicht exponentiell, und die Trägerkonzentration in den Schichten ist um ein Vielfaches geringer als erwartet (bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  z.B. drei- bis fünfmal). Diese Erscheinung wird damit erklärt, daß sich während des Temperns elektrisch inaktive Cluster Arsen-Leerstelle bilden. Dabei ist man der Meinung, daß Arsen in der festen Lösung bleibt.

Die Abhängigkeit  $n(N)$ , die bei  $T = 830^\circ\text{C}$  und  $v = 5 \mu\text{m/h}$  nach den Ergebnissen von zwei Versuchen für die mit Arsen dotierten Schichten ermittelt wurde, hat ungefähr dieselbe Form wie die für die Schichten mit Phosphor:

$$n \sim N^{0,65}.$$

Für eine Quelle mit einer Arsenkonzentration von  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei einer Substrattemperatur von  $830^\circ\text{C}$  wird die Abhängigkeit der Konzentration der Ladungsträger in den Schichten von der Geschwindigkeit ihres Wachstums durch folgendes Verhältnis beschrieben:

$$n \sim v^{0,42 \pm 0,07}.$$

Die Abhängigkeit der Defektelektronenkonzentration in den Schichten von der Substrattemperatur wurde für zwei Siliziumquellen mit Aluminiumbeimischungen untersucht. Die Konzentrationen der Ladungsträger  $n$ , die bei  $20^\circ\text{C}$  in den Quellen gemessen wurden, betragen  $3 \cdot 10^{17}$  und  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die Wachstumsgeschwindigkeit betrug bei Verwendung der ersten Quelle  $3,5 \mu\text{m/h}$ , bei Verwendung der zweiten Quelle  $2,3 \mu\text{m/h}$ . Mit der Verringerung der Kristallisationstemperatur wächst die Trägerkonzentration in den Schichten exponentiell. Die Aktivierungsenergie, die für die Quelle mit  $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt wurde, betrug  $42 \pm 2$  kcal/mol und lag somit in der Nähe des Wertes, der für die Quelle mit  $N = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt wurde.

Die Vorzüge der Niedertemperaturepitaxie - minimale Autodotierung und begrenzte Entstehung und Diffusion von Haftstellen, die die Lebensdauer verringern - machen dieses Verfahren besonders interessant für die Erzeugung von:

1.) Energieumwandlungselementen, 2.) Hochleistungsgleichrichtern und 3.) integrierten Schaltkreisen, wo übersteile Übergänge erforderlich sind, die eine hohe Lebensdauer in der Basis haben. Die abgeschiedenen Systeme ermöglichen es, Reihen aktiver Elemente zu formieren, die nur durch Fotomaskenverfahren gewonnen werden können.

Die praktische Anwendung der Vakuumepitaxie wird dadurch eingeschränkt, daß es schwierig ist, Dotierungsbeimischungen während der Züchtung in die abgeschiedenen Schichten einzubringen.

In [71] wird ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe man Siliziumepitaxieschichten, die durch Elektronenbündel verdampft wurden, während des Abscheidungsprozesses dotieren kann, indem man den entsprechenden Gasstrom, der das Zusatzdotierungsgemisch enthält, auf das Substrat richtet. Der Vakuumverdampfer besteht aus einem glockenförmigen Hochvakuumexsikkator aus rostfreiem Industriestahl. Ionen- und Kryopumpen gewährleisten das Erreichen des Basisdrucks von  $5,2 \cdot 10^{-9}$  Pa. Die Quellen wurden aus einem Silizium-Einkristall des *p*-Typs herausgeschnitten mit einem Widerstand von  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ , der nicht mehr als  $2 \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup> Sauerstoff enthielt. Eine Siliziumquelle mit niedrigem Sauerstoffgehalt ermöglicht es, den Druck- und Temperaturbereich, in dessen Grenzen eine Epitaxie erreicht werden kann, erheblich zu erweitern. Die Quellen wurden nach der Säuberung von Öl geätzt, in deionisiertem Wasser gewaschen und mit Hilfe einer Elektronenkanone mit magnetischer Steuerung und einem Strom von 100 bis 300 mA bei 4 kV einem Elektronenbeschuß ausgesetzt. Die Verdampfungsgeschwindigkeiten schwankten zwischen 3 und  $10 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$ . Schichtdicke und Verdampfungsgeschwindigkeit wurden mit Hilfe eines Quarzkristalloszillators bestimmt. Die direkten Messungen erfolgten mit einem Mehrstrahlinterferometer.

Die verwendeten Substrate waren polierte (111)-Siliziumwafer). Sie wurden an einem Tantalstreifen angebracht, der durch Elektronenbeschuß erhitzt wurde. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines am Tantalstreifen befestigten Thermopaars kontrolliert und mit den direkten Pyrometermessungen bei hohen Temperaturen verglichen.

Für die Gasdotierung wurden Arsin und Diboran ausgewählt, die sich bei den niedrigen Temperaturen zersetzen, die in den Grenzen der Abscheidungs-temperaturen entstanden ( $650\text{-}750^\circ\text{C}$ ), d. h. ungefähr  $300^\circ\text{C}$  für Arsin und  $700^\circ\text{C}$  für Diboran. Die genannten Gase wurden in einer Konzentration von 1% im Gemisch mit besonders reinem Wasserstoff verwendet. Die Dotiergase durchströmten das System über Ultrahochvakuum-Durchlaßventile und wurden durch ein Rohr aus rostfreiem Stahl auf das Substrat geleitet.

Bei gewöhnlicher Verdampfung wurde das System zunächst bis zu einem Druck von  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Pa evakuiert, und die Substrattemperatur wurde für die Entgasung innerhalb von 5 min auf  $800^\circ\text{C}$  erhöht. Beim Vorwärmen stieg der Druck ungefähr auf  $1,04 \cdot 10^{-5}$  Pa an. Danach wurde die Substrattemperatur bis zur Verdampfungstemperatur abgesenkt und das Substrat solange durch einen Shutter abgedeckt, bis die Verdampfung die gewünschte Rate erreicht hatte. Der erforderliche Partialdruck des Dotiergases im System wurde mit Hilfe eines Durchlaßkanals erreicht. Nach Öffnen des Shutters wurde eine dünne Schicht

abgeschieden. Bei den höchsten Dotierungskonzentrationen wurde im System ein Gesamtdruck von  $1,17 \cdot 10^{-4}$  Pa erreicht.

Auf den Substratoberflächen, die man vorher durch zehnmütiges Erhitzen auf  $1250^\circ\text{C}$  in einem Vakuum von  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Pa gereinigt hatte, wurde eine Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  beibehalten. Das Schichtwachstum lief Stufe für Stufe nacheinander ab.

Das Vorwärmen bei hohen Temperaturen, das für die Bildung einer sauberen Substratoberfläche notwendig ist, führt zu einer beträchtlichen Verdampfung von Bor und Phosphor. Folgende charakteristische Besonderheit wurde beobachtet: auf einem Substrat des *n*-Typs aus einem Material mit  $2 \Omega\text{-cm}$  Widerstand erschien während des Vorwärmens auf  $1250^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 min eine Schicht des *p*-Typs.

Im Verlauf der Experimente [71] wurde bemerkt, daß dünne Siliziumschichten mit Hall-Beweglichkeiten, ähnlich den Beweglichkeiten des Volumenmaterials, bei Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$  verdampften, wenn sich ungefähr  $50 \text{ \AA}$  des Siliziums bei Temperaturen von  $775^\circ\text{C}$  auf den Substraten kristallisiert hatten. Um die Effektivität des Gasbeschusses als Schichtdotierungsverfahren zu bestimmen, wurde eine Serie von  $0,2$  bis  $0,5 \mu\text{m}$  dicken mit Bor und Arsen dotierten Schichten auf Substrate des entgegengesetzten Leitungstyps mit einem Widerstand von  $10 \Omega\text{-cm}$  abgeschieden. Die Dotierungskonzentrationen, -widerstände und Beweglichkeiten der Ladungsträger wurden unter Verwendung des Hall-Effektes und durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt. Ungefähr  $0,0002\%$  der Arsin-Moleküle und  $0,002\%$  der Diboran-Moleküle, die auf die Oberfläche gelangten, wurden bei  $700^\circ\text{C}$  in die Epitaxieschichten eingeschlossen. Während der Abscheidung wurden die Strömung des Dotiergases und die Abscheidungsrate konstant gehalten.

Bei der Gasdotierung handelt es sich um ein Verfahren, das die Reproduzierbarkeit der verdampften Halbleiterschichten gewährleistet. Die dotierten Schichten, die bei  $700^\circ\text{C}$  auf die Substrate abgeschieden und vorher durch Verdampfung von  $50 \text{ \AA}$  Silizium bei  $775^\circ\text{C}$  gereinigt wurden, haben eine Beweglichkeit, die ungefähr der Beweglichkeit des Volumenmaterials entspricht. Die Zerfallsgeschwindigkeiten des Arsins und Diborans bei  $700^\circ\text{C}$  und die Druckbereiche, in deren Grenzen eine Siliziumepitaxie erreicht werden kann, sind groß genug für deutliche Veränderungen der Dotierkonzentration.

Die entgegengesetzt dotierten Silizium-Mesadioden (Ergebnis der übersteilen Übergänge) werden durch Verdampfen von dotierten Schichten des *p*- und *n*-Typs auf Substraten gebildet und zeigen gute Gleichrichtereigenschaften sowie Kapazitäts- und Leitfähigkeitscharakteristiken. Die geringste Lebensdauer der Träger in den Bereichen der Diodenbasis stimmt gut mit der Lebensdauer überein, die im Volumen von hochwertigem Silizium erreicht wurde. Die erhöhte Konzentration der Zusatzdotierung im Trägergas soll zur Erhöhung der Konzentration der Zusatzdotierung im abgeschiedenen Film beitragen, der bei niedrigem Druck im System mit anschließender Verringerung der unkontrollierbaren Störstellen und der Defektkonzentration in den Epitaxieschichten gewonnen wurde.

Die Autoren [71] meinen, daß die Vakuumepitaxie mit Gasverdampfung ein vielseitiges Verfahren zur Erzeugung von Silizium-*p-n*-Übergängen bei niedrigen Temperaturen ist. Solche Übergänge lassen sich als Dioden für die Energieumformung oder als Hochleistungsverstärker einsetzen, wenn feine Strukturen erforderlich sind, die eine hohe Lebensdauer in der Basis haben.

Die Siliziumepitaxie aus dem Molekularstrahl mit gleichzeitiger Dotierung durch Antimon aus einer gesonderten Quelle hat der Autor der Arbeit [62] untersucht. Es wurden Schichten mit abrupten Dotierungsübergängen gewonnen.



Auf diesem Material wurden erfolgreich bipolare Höchstfrequenztransistoren hergestellt.

Oft ist bei der Anwendung der Schichten die Erzeugung großflächiger, gleichmäßig dicker Schichten notwendig. Dies läßt sich erreichen, indem man entweder speziell konstruierte Verdampfer verwendet, die über die entsprechenden Eigenschaften verfügen, oder indem man die ungleichen Eigenschaften dieser Verdampfer modifiziert, oder wenn man das Substrat während der Abscheidung dreht, was eine gleichmäßige Dotierung gewährleistet.

Die einfachsten Verdampfer sind "Punktquellen" oder "Oberflächenquellen". Der Punktverdampfer ist ein kleiner Bereich, der die gleichmäßige Verdampfung des Materials in alle Richtungen gewährleistet. Am genauesten wird diese Konfiguration durch eine Spitze aus einem verdampfbaren Stoff imitiert, der sich durch Elektronenbeschuß erhitzen läßt. Wenn der Stoff schmilzt, bildet sich am Ende des Drahtes ein Tropfen, der durch die Oberflächenspannungskräfte vor dem Zerfließen bewahrt wird. Die Oberflächenquelle ist eine kleine Fläche, von der aus die Verdampfung in eine Richtung geht, in den Grenzen des Raumwinkels zwischen der Normalen, der Verdampfungsfläche und der Verdampfungsrichtung. Die Verdampfung aus Tiegeln ist gewöhnlich eine gute Approximation zur Verdampfung von einer Oberflächenquelle, obwohl die Oberfläche der Schmelze mit den Tiegelwänden einen kleinen Meniskus bildet. Wenn die Schmelze das Material des Schiffchens nicht benetzt und die Materialmenge gering ist, kann sie sich in einem sphärischen Tropfen sammeln. Eine solche Quelle steht in ihren Eigenschaften der Punktquelle am nächsten.

Unter diesen Bedingungen wird die Filmdicke auf einem ebenen Substrat durch folgenden Ausdruck definiert:

$$t = \frac{mh^2}{\pi\rho r^4} ,$$

wobei  $m$  - die Gesamtmasse des verdampften Stoffes in g ist;  $\rho$  - die Dichte des verdampfenden Stoffes in  $\text{g/cm}^3$ ;  $h$  - der vertikale Abstand von der Quelle zur Substratfläche;  $r$  - der Abstand von der Quelle zum betrachteten Punkt.

Die Streuung der Dicke zwischen Substratzentrum und -peripherie beträgt für den Fall  $h$  gleich 20 und 25 mm, jeweils 51,5 und 44,5%, d. h. zum Substratrand hin verringert sich die Schichtdicke. Die Kurven bei gleichbleibender Dicke sind kreisförmig. So verringert sich die Streuung Zentrum - Peripherie mit steigendem Abstand zwischen Quelle und wachsendem Film  $h$ . Proportional zu  $h^2$  verringert sich jedoch die Filmdicke, d. h. die Wachstumsgeschwindigkeit sinkt, was unerwünscht ist. Im Zusammenhang damit ist es sinnvoll, Quellen mit einem stärkeren isotropen Charakter zu entwickeln, als ihn Punkt- oder Oberflächenquellen haben.

Um eine gleichmäßigere Abscheidung zu erreichen, haben einige Autoren viele einzelne Stabquellen eingesetzt, deren Anordnung eine komplizierte Konfiguration aufweist. Einige Forscher verwendeten ringförmige Quellen und ermittelten Formeln für die Verteilung der Schichtdicke.

Die Versuchsergebnisse stimmen recht gut mit den theoretischen Einschätzungen überein. Kleinere Abweichungen entstehen, weil es schwierig ist, eine ringförmige Quelle zu realisieren, die ihre Ausgangsform während des Aufdampfens nicht verändert. Die beschriebenen ringförmigen Quellen eignen sich nur für das Aufdampfen sublimierender Stoffe oder solcher Stoffe, die sehr gleichmäßig verteilte

Schmelzschichten an der Oberfläche eines hochschmelzenden Drahtes mit der entsprechenden Form ergeben.

Verwendet man Tiegel als Quellen, wird die Schichtdicke mit der Entfernung vom Zentrum schnell geringer. Diese Ungleichmäßigkeit kann man umgehen, indem man zwischen Quelle und Substrat einen relativ schnell rotierenden, speziell geformten Shutter plaziert, der die Materialdampfströmung umverteilt.

Bei der Gewinnung von Siliziumschichten mit gleichmäßig verteilter Dicke der gezüchteten Schicht entlang des Waferdurchmessers ist folgendes zu beachten:

a) Man darf die Siliziumdampfquelle nicht in Tiegeln schmelzen oder die Tropfen an erhitzten Tiegeln aus hochschmelzendem Material aufhängen. Die starke Reaktionsfähigkeit des geschmolzenen Siliziums führt zur chemischen Wechselwirkung mit dem Containermaterial, infolge dessen kommt es zur Verschmutzung der Schmelze durch unkontrollierbare Beimischungen, die danach in die wachsende Schicht übergehen. Die Fähigkeit des Siliziums, beim Erhitzen das Volumen zu vergrößern, läßt zum Prozeßende den Tiegel schmelzen. Zur Kontrolle des Effektes wurden Versuche zur Erzeugung der Schmelze in Tiegeln aus Quarz, Aluminiumoxid und Glasgraphit durchgeführt. In allen Fällen war das Ergebnis negativ.

b) Zur Erzeugung einer geschmolzenen Siliziumoberfläche muß man ein tiegelfreies Verfahren anwenden, wobei die Quelle über die Eigenschaften einer Ringquelle verfügen muß.

c) Um die erforderliche Wachstumsgeschwindigkeit zu erreichen, muß die Oberfläche der Schmelze ausreichend groß sein.

d) Die Quelle darf während des gesamten Prozesses nicht aufgezehrt werden.

Da für die Erhitzung ein Hochfrequenzverfahren ausgewählt wurde, haben wir eine Quelle verwendet, bei der die geschmolzene, verdampfende Siliziumoberfläche ringförmig ist. Damit erreichten wir bis zu einem gewissen Grad die Annäherung an die Erfordernisse des Punktes b).

Bei konstanter Führung der Erhitzung muß das Volumen der geschmolzenen Quelle ebenfalls konstant sein, die verdampfende Siliziummenge wird automatisch durch das gleiche Volumen aus der Quelle kompensiert, das aus der festen Phase geschmolzen wird. Das tiegelfreie Verfahren zur Erwärmung der Quelle schließt den Kontakt zu fremden Stoffen aus und ermöglicht die Züchtung von Epitaxieschichten mit der erforderlichen Reinheit. Für den Fall einer Hochfrequenzquelle mit einem spezifischen Widerstand über  $1000 \Omega\text{cm}$  wurden bei der Anfangserwärmung Molybdän-Nadelkristalle eingesetzt, die gleichzeitig die Funktion einer Halterung ausübten, die die Quelle in der erforderlichen Lage hielt. Die Kontaktfläche der Molybdän-Nadelkristalle zum unteren Quellenteil ist für eine schnelle Erhitzung der Quelle ausreichend, aber zu klein, um eine Überhitzung des Molybdäns bei einer Schmelztemperatur der Quelle von  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$  auszuschließen. Die Temperatur der Molybdän-Nadelkristalle in der Nähe ihres Kontaktes zur Quelle steigt nicht über  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ . Die Geometrie der Quelle ist so gestaltet, daß die Quelle die Verschmutzungsatome von der Oberfläche des erhitzten Molybdäns verdampft und die Oberfläche der wachsenden Schicht gegen das Auftreffen dieser Atome abgeschirmt wird. Auf Grund des Flächeninhaltes der geschmolzenen Oberfläche der Siliziumquelle ist es möglich, die Wachstumsgeschwindigkeit der Epitaxieschicht bei Bedarf auf  $8\text{-}10 \mu\text{m/h}$  zu bringen.

Die Erzeugung von Silizium-Epitaxieschichten mit gleichmäßiger Verteilung des spezifischen Widerstandes entlang der Strukturoberfläche stellt ein eigenständiges Problem dar. In unseren Versuchen haben wir die Möglichkeit geprüft,

Schichten eines gegebenen Nennwertes zu züchten, wobei als Quelle Bor- bzw. Phosphor-dotiertes Silizium verwendet wurde. Die Stabilität der Eigenschaften der Quelle wurde in Abhängigkeit zu der Zeit untersucht, in der sie sich in geschmolzenem Zustand befand. Jede der gewählten Silizium-Quellen KÉF-0,1 und KDB-0,5 mit einem Durchmesser von 31 und 33 mm, wurde im Verlauf von 10 h unter Betriebsbedingungen in einem Vakuum von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Pa getempert.

Der spezifische Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) betrug für KDB-0,5: im ersten Punkt - 0,42, im zweiten - 0,33, im dritten - 0,32, im vierten - 0,40, im fünften - 0,51, im sechsten - 0,51; für KÉF: im ersten Punkt - 510, im zweiten - 910, im dritten - 980, im vierten - 790, im fünften - 170, im sechsten - 0,12. Der Leitfähigkeitstyp veränderte sich nicht.

Mit Phosphor dotiertes Silizium kann bei der reproduzierbaren Erzeugung dotierter Epitaxieschichten des  $n$ -Typs nicht als Quelle der dotierten Siliziumschichten dienen.

Bei der Untersuchung der Verteilung des spezifischen Widerstandes von Epitaxieschichten mit einem Durchmesser von 25 mm, die unter Verwendung der Quelle KDB-0,01 mit einem Durchmesser von 28 mm gezüchtet wurden, wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Werte von Schicht zu Schicht festgestellt. Die Schichten wurden in einem Vakuum von  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Pa bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min gezüchtet. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Quelle betrug 15 - 10 U/min. Die Größe des spezifischen Widerstandes wurde mit dem Viersonden-Verfahren an 9 Punkten, die auf der Schichtoberfläche in zwei rechtwinklig zueinander verlaufenden Richtungen lagen, auf 23 epitaktischen Strukturen bestimmt.

Die minimale Streuung des spezifischen Widerstandes auf der Fläche einer Struktur betrug 9,3%, die maximale 22%, der minimale Mittelwert des spezifischen Widerstandes einer Struktur  $0,097 \Omega \text{cm}$ , der maximale  $0,115 \Omega \text{cm}$  in allen 23 Epitaxieschichten. Die Unterschiede in der Dicke der Epitaxieschichten betragen pro Fläche 5 - 10% bei einer mittleren Dicke von 3 - 4  $\mu\text{m}$ .

In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Messungen des spezifischen Widerstandes und der Dicke der Epitaxieschicht angeführt, die mit Hilfe einer phosphordotierten Siliziumquelle KÉF-0,075 (Leitfähigkeitstyp  $n$ ) ermittelt wurden.

Nummer des Musters	Spezifischer Widerstand, $\Omega \text{cm}$	Schichtdicke, $\mu\text{m}$
1	1,85	3,0
2	$1,23 \cdot 10^{-1}$	3,1
3	$3,4 \cdot 10^{-1}$	3,6
4	$4 \cdot 10^{-1}$	2,5
5	$8,2 \cdot 10^{-1}$	2,6

Die Streuung der Werte des spezifischen Widerstandes und der Dicke pro Fläche einer einzelnen Epitaxiestruktur ist so durchaus befriedigend, während die Streuung der Werte des spezifischen Widerstandes von Schicht zu Schicht recht groß ist. Bei einigen Dutzend Epitaxiestrukturen beträgt die Streuung des spezifischen Widerstandes dann 1 - 1,5 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) und der Mittelwert des spezifischen Widerstandes der einzelnen Struktur erhöht sich schrittweise.

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Epitaxiestruktur von den Parametern der mit Bor dotierten Siliziumdampfquellen ist linear und ermöglicht die Gewinnung von Silizium-Epitaxieschichten des  $p$ -Typs mit dem erforderlichen spezifischen Widerstand mit hinreichendem Genauigkeitsgrad.

## Literatur

- [22] Smites, F. M.; Miller, R. C.: Rate Limitation at the Surface for Impurity Diffusion in Semiconductors. In: *The Physical Review*, New York, 1956, vol. 104, p. 1242 - 1245.
- [23] Проспект фирмы "Рибер" В. Р. 231-92505.  
Prospekt der französischen Firma "Riber", V. R. 231-92505.  
/Nicht nachgewiesen/
- [24] Эсаки, Л.: Сверхрешетки для создания нового класса приборов. Обзорение электронной техники. "Электроника", 1973, № 2, с. 14-15.  
Ésaki, L.: Sverchrešetki dlja sozdanija novogo klassa priborov. In: *Obozrenie élektronnoj tehniki. Élektronika*, 2 (1973), S. 14-15.  
/Supergitter zur Erzeugung einer neuen Klasse von Bauelementen; russ./
- [25] Thomas, R. N.; Francombe, M. H.: Low-Temperature Epitaxial Growth of PN Junctions by UHV Sublimation. In: *Applied Physics Letters*, 1968, vol. 13, p. 270.
- [26] Фрисер, Р. С.: Экспресс-информация. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы, 1968, нр. 3 (8), с. 64.  
Frieser, R. G.: Ékspress-informacija. Prjamoje preobrazovanie teplovoj énergii v élektričeskuju i toplivye élementy, 1968, Nr 3 (8), S. 64.  
/Nicht nachgewiesen/
- [27] Widmer, H.: Epitaxial Growth of Si on Si in Ultra High Vacuum. In: *Applied Physics Letters / publ. by the American Institute of Physics, Knoxville*, 1964, vol. 5, p. 108 - 110.
- [28] Thomas, R. N.; Francombe, M. N.: Low-Temperature Epitaxial Growth of Doped Silicon Films and Junctions. In: *Solid-State Electronics*. Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1969, vol. 12, p. 799-811.
- [29] Назначение чистого водорода. Проспект фирмы "Ниппон дзюн-суисо КО", Токио, 1965.  
Reiner Wasserstoff und seine Funktion, Prospekt der Firma "Nippon dzjun-suisa Co", Tokio, 1965.
- [30] Овсянников, М. И.; Логинова, Г. Р.; Рубцова, Р. А.: Автоэпитаксиальные слои кремния, полученные сублимацией в вакууме из высоколегированных бором источников. "Кристаллография", 1970, т. 15, №. 6, с. 1261.  
Ovsjannikov, M. I.; Loginova, R. G.; Rubcova, R. A.: Avtoépitaksial'nye sloi kremnija, polučennye sblimacijej v vakuume iz vysokolegированных borom iztočnikov. In: *Kristallografija*, Moskva, 15 (1970), Heft 6, s. 1261-1262.  
Engl: Autoepitaxial Silicon Layers Produced by Vacuum Sublimation from Sources Heavily Doped with Boron. In: *Soviet Physics-Crystallography/ American Institute of Physics*. New York, vol. 15, n. 6, S.1105-1106.

- [31] Дистлер, Г. И.; Власов, В. П.: Отсутствие ориентации первичных зародышей при эпитаксиальном росте AgCl и PbS. "Кристаллография", 1971, т. 16, с. 663-664.  
 Vlasov, V. P.; Distler, G. I.: Otsutstvie orientacii pervičnych zarodyšej pri épitaksial'nom roste AgCl i PbS. In: Kristallografija, Moskva, 16 (1971), S. 663-664.  
 Engl.: Vlasov, V. P.; Distler, G. I.: Lack of Orientation in Primary Nuclei in Epitaxial Growth of AgCl and PbS. In: Soviet Physics-Crystallography. 16 (1971), S. 578-579.
- [32] Hirth, J. P.; Hruska, S. J.; Pound, G. M.: Theory of Nucleation in Deposition on Substrates. In: Single Crystal Films: Proceedings of an International Conference held at Philco Scientific Laboratory, Blue Bell, Pennsylvania, May (13.-15.), 1963/ Ed. by M. H. Francombe and H. Sato, Oxford u. a.: Pergamon Press, 1964. S. 9-29.
- [33] Moazed, K. L.: The Application of the Theory of Heterogeneous Nucleation to Epitaxy. In: The Use of Thin Films in Physical Investigations, London and New York: Academic Press, 1966, pp. 203-212.
- [34] Hirth, J. P.; Moazed, K. L.: Nucleation Processes in Thin Film Formation. In: Physics of Thin Films. New York and London: Academic Press, 1967, vol. 4, p. 97 - 136.
- [35] Rhodin, T. N.; Walton, D.: Nucleation of Oriented Films. In: Single Crystal Films. M. N. Francombe, H. Sato. Eds. Pergamon Press. London, 1964, p. 31-41.
- [36] Rhodin, T. N.: Nucleation and Growth on Solid Surfaces: Theory and Application. In: The Use of Thin Films in Physical Investigations, London and New York: Academic Press, 1966, pp. 187-201.
- [37] Neugebauer, C. A.: Structural Disorder Phenomena in Thin Metal Films. In: Physics of Thin Films/ Ed. by G. Hass and R. E. Thun, New York, London: Academic Press, vol. 2, 1964, pp. 1-62.
- [38] Pashley, D. W.: The Growth and Structure of Thin Films. In: Thin Films./American Society for Metals. Ohio: Metals Park, 1964, S. 59-98.
- [39] a) Pashley, D. W.: The Study of Epitaxy in Thin Surface Films. In: Advances in Physics. London: Taylor & Francis, vol. 5, p. 173 - 240.  
 b) Pashley, D. W.: The Nucleation, Growth, Structure and Epitaxy of Thin Solid Surface Films. London: Taylor & Francis, 1965, vol. 14, p. 327 - 416.
- [40] Pashley, D. W.: The Direct Observation of Imperfections in Crystal. In: Reports on Progress in Physics. London, 1965, vol. XXVIII, S. 291 - 330.
- [41] Neugebauer, C. A.: Condensation, Nucleation and Growth of Thin Films. In: Handbook of Thin Film Technology/ Leon I. Maissel and Reinhard Glang, New York: Mc Graw-Hill, 1970, pp. 8-3 - 8-44.
- [42] Frenkel, J.: Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen. In: Zeitschrift für Physik. Berlin: Springer; Braunschweig: F. Vieweg & Sohn AG; 26 (1924), S. 117-138.
- [43] Lewis, B.: Condensation of Zinc Under Conditions of Vapour Accumulation. In: Thin Solid Films, Lausanne: Elsevier Sequoia S. A., 2 (1968), pp. 353-362.
- [44] Walton, D.: Nucleation of Vapor Deposits. In: The Journal of Chemical Physics. Lancaster Pa. and New York, 37 (1962), pp. 2182-2188.

- [45] Walton, D.; Rhodin, T. N.; Rollins, R. W.: Nucleation of Silver on Sodium Chloride. In: The Journal of Chemical Physics. Lancaster Pa. and New York, 38 (1963), pp. 2698-2704.
- [46] Lewis, B.; Campbell, D. S.: Nucleation and Initial-Growth Behavior of Thin-Film Deposits. In: The Journal of Vacuum Science and Technology, New York: American Institute of Physics, 4 (1967), pp. 209-218.
- [47] Poppa, H.: Heterogeneous Nucleation of Bi and Ag on Amorphous Substrates (*In Situ* Electron Microscopy Studies). In: Journal of Applied Physics/ American Institute of Physics, New York, 38 (1967), pp. 3883-3894.
- [48] Ball, D. J.; Venables, J. A.: An Experimental Test of Nucleation Theory: Formation of Rare Gas Crystals. In: The Journal of Vacuum Science and Technology, New York: American Institute of Physics, 6 (1969), pp. 468-471.
- [49] Poppa, H.: Progress in the Continuous Observation of Thin-Film Nucleation and Growth Processes by Electron Microscopy. In: The Journal of Vacuum Science and Technology, New York: American Institute of Physics, 2 (1965), pp. 42-48.
- [50] Halpern, V.: A Theory of Orientation Effects in Nucleation on a Crystalline Substrate. In: British Journal of Applied Physics, London: Institute of Physics, 18 (1967), pp. 163-173.
- [51] Zinsmeister, G.: A Contribution to Frenkel's Theory of Condensation. In: Vacuum. Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1966, vol. 16, p. 529-535.
- [52] Zinsmeister, G.: Theory of Thin Film Condensation. Part B: Solution of the Simplified Condensation Equation. In: Thin Solid Films, Lausanne: Elsevier Sequoia S.A., 2 (1968), p. 497-507.
- [53] Palmberg, P. W.; Rhodin, T. N.; Todd, C. J.: Low-Energy Electron Diffraction Studies of Epitaxial Growth of Silver and Gold in Ultrahigh Vacuum. In: Applied Physics Letters/ American Institute of Physics, Knoxville, Tenn., 10 (1967), p. 122-124.
- [54] Stirland, D. J.: Some Observations on the Structure of Gold Deposits on Rocksalt Substrates. In: Thin Solid Films, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1 (1967), p. 447-473.
- [55] Pashley, D. W.; Stowell, M. J.; Jacobs, M. H.; Law, T. J.: The Growth and Structure of Gold and Silver Deposits Formed by Evaporation Inside an Electron Microscope. In: The Philosophical Magazine, London: Taylor and Francis, 10 (1964), S. 127-158.
- [56] Pashley, D. W.; Stowell, M. J.: Nucleation and Growth of Thin Films as Observed in the Electron Microscope. In: The Journal of Vacuum Science and Technology/ American Institute of Physics, New York, 3 (1966), pp. 156-166.
- [57] Гриднева, Г. Б.; Чупров, В. П.; Арушанов, А. Я.; Юматов, К. А.: Сверхвысоковакуумная установка для испарения полупроводников и металлов с помощью электронного луча. Электронная техника, серия 14, 1970, вып. 5, с. 131-134.  
Gridneva, G. N.; Čuprov, V. N.; Arušanov, A. Ja.; Jumatov, K. A.: Sverchvysokovakuumnaja ustanovka dlja isparenija poluprovodnikov i metallov s pomošč'ju élektronnogo luča. In: Élektronnaja tehnika. Serija 14. Materialy/ Ministerstvo élektronnoj promyšlennosti SSSR. Moskva, 5 (1970), S. 131-134.  
/Ultrahochvakuumanlage zur Verdampfung von Halbleitern und Metallen mit Hilfe eines Elektronenstrahls; russ./

- [58] Толomasов, В. А.; Абросимова, Л. Н.; Горшенин, Т. Н.: Получение эпитаксиальных слоев кремния *n*-типа сублимацией в вакууме. Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 6, с. 1233.  
 Tolomasov, V. A.; Abrosimova, L. N.; Goršenin, G. N.: Polučenie épitaksial'nych sloev kremnija *n*-tipa sublimaciej v vakuume. In: Kristallografija, Moskva, 15 (1970), S. 1233-1238.  
 Engl.: Epitaxial Films of *n*-Type Silicon Obtained by Vacuum Sublimation. In: Soviet Physics. Crystallography/ publ. by the American Institute of Physics. New York u. a., 1971, vol. 15, No. 6, p. 1076 - 1080.
- [59] Кузнецов, В. П.; Постников, В. В.: Некоторые свойства эпитаксиальных слоев Si, полученных сублимацией в вакууме из источников, легированных As и P. Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3, с. 529.  
 Kuznecov, V. P.; Postnikov, V. V.: Nekotorye svojstva épitaksial'nych sloev Si, polučennyh sublimaciej v vakuume iz istočnikov, legirovannyh As i P. In: Kristallografija, Moskva, 14 (1969), S. 529-531.  
 Engl.: Various Properties of Epitaxial Films of Si Obtained by Sublimation in Vacuum from Sources Doped with As and P. In: Soviet physics. Crystallography/ publ. by the American Institute of Physics. New York u. a., 1969, vol. 14, No. 3, pp. 441 - 443.
- [60] Кузнецов, В. П.; Рубцова, В. А.; Сергиевская, Т. Н.; Постников, В. В.: Слои кремния, полученные сублимацией в вакууме при температуре 600-1000°C из источников, легированных P, As, Sb. Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 2, с. 432-436.  
 Kuznecov, V. P.; Rubcova, V. A.; Sergievskaja, T. N.; Postnikov, V. V.: Sloi kremnija, polučennye sublimaciej v vakuume pri temperature 600-1000°C iz istočnikov, legirovannyh P, As, Sb. In: Kristallografija, 1971, t. 16, vyp. 2, s. 432-436.  
 Engl.: Silicon Films Obtained by Vacuum Sublimation at 600-1000°C from Sources Doped with Phosphorus, Arsenic and Antimony. In: Soviet Physics. Crystallography/ publ. by the American Institute of Physics. New York u. a., 1971, vol. 16, No. 2, p. 356 - 360.
- [61] Кузнецов, В. П.; Постников, В. В.: О переносе примесей P, As, Al из источников кремния в слои, полученные сублимацией в вакууме. Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 2, с. 348  
 Kuznecov, V. P.; Postnikov, V. V.: O perenose primesej P, As, Al iz istočnikov kremnija v sloi, polučennye sublimaciej v vakuume. In: Kristallografija, 19 (1974), Heft 2, S. 348. (S. 346-351)  
 Engl.: Transfer of the Impurities P, As and Al from Silicon Sources into Films Obtained by Vacuum Sublimation. In: Soviet Physics. Crystallography/ publ. by the American Institute of Physics. New York u. a., 1974, vol. 19, No. 2, p. 211 - 213.
- [62] König, U.; Kibbel, H.; Kasper, E.: Si-MBE: Growth and Sb doping. In: Journal of Vacuum Science & Technology. New York, 1979, vol. 16 (4), p. 985-989.
- [63] Shiraki, Y.; Katayama, Y.; Kobayashi, K.; Komatsubara, K.: Molecular Beam and Solid-Phase Epitaxies of Silicon under Ultra-High Vacuum. In: Journal of Crystal Growth. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978, vol. 45, 287-291.
- [64] Cho, A. Y.: Recent Developments in Molecular Beam Epitaxy (MBE). In: Journal of Vacuum Science & Technology. New York, 1979, vol. 16 (2), p. 275-284.
- [65] Becker, G. E.; Bean, J. C.: Acceptor Dopants in Silicon Molecular-Beam Epitaxy. In: Journal of Applied Physics/ publ. by the American Institute of Physics. New York, 1977, vol. 8, p. 3395-3399.

- [66] Александров, Л. Н.; Криворотов, Е. А.; Лютович, А. С.; Суворов, А. Н.; Федина, Л. И. Исследования начальных стадий роста гомоэпитаксиальных слоев кремния при осаждении в вакууме. В кн.: Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. II. Новосибирск, 1977, с. 149-154.  
Aleksandrov, L. N.; Krivorotov, E. A.; Ljutovič, A. S.; Suvorov, A. N.; Fedina, L. I.: Issledovanija načal'nych stadij rosta gomoépitaksial'nych sloev kremnija pri osaždenii v vakuume. Im Sammelband: Rost i legirovanie poluprovodnikovych kristallov i plenok. Teil 2. Novosibirsk: Nauka, 1977, S. 149-154.  
/Untersuchung der Anfangswachstumsstadien homoepitaktischer Silizium-schichten bei Vakuumabscheidung; russ./
- [67] Гулидов, Д. Н.: Гетероэпитаксия Si/W. Автореф. канд. дисс. М., 1969.  
Gulidov, D. N.: Geteroépitaksija Si/W. Autoreferat zur Kandidatendissertation, Moskau, 1969.  
/Heteroepitaxie von Si/W; russ./
- [68] Bennett, R. J.; Parish, C.: Control of Impurity Density on Homoepitaxial Semiconductor Layers Grown by Sublimation at UHV. In: Solid-State Electronics, Oxford, New York, Braunschweig: Pergamon Press, 1973, vol. 16, p. 497-501.
- [69] Tannenbaum, E.; Handelman, F.; Povilonis, E. I.: Epitaxial Growth of Silicon by Vacuum Sublimation. In: Journal of the Electrochemical Society, Pennington, New York, 111 (1964), S. 201 - 206.
- [70] Atalla, M. M.; Tannenbaum, E.: Impurity Redistribution and Junction Formation in Silicon by Thermal Oxidation. In: The Bell System Technical Journal. New York: American Telephone and Telegraph Company, 39 (1960), pp. 933 - 946.
- [71] Shewchun, J.; King, F. D.: Gas Doping of Vacuum Evaporated Epitaxial Silicon Films. In: Solid-State Electronics, Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1972, vol. 15, p. 775-781.

Stuttgart, den 11. Januar 2000

Übersetzt von:



(Sören Ludwig)



Ottmar Pertschi  
(Diplomübersetzer)