

Kapitel 1

Das binäre System (Si,Ge)

Silizium und Germanium wurden als die ersten Elementhalbleiter entdeckt und finden heute eine vielseitige Verwendung. Die Mischkristallbildung aus Si und Ge erweitert die Anwendungsmöglichkeiten von Kristallen aus der IV. Gruppe des Periodensystems. Anders als die Verbindung aus Si und C, die nur im Mengenverhältnis 1:1 auftritt, können Mischkristalle aus Si und Ge lückenlos im ganzen Zusammensetzungsbereich ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $0 \leq x \leq 1$) gezüchtet werden.

In diesem Kapitel werden zunächst die Struktur von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristallen und das Phasendiagramm des Materialsystems kurz erläutert. Anschließend werden die angewandten Züchtungsmethoden zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten (Si,Ge)-Proben näher beschrieben.

1.1 Struktur von (Si,Ge)-Mischkristallen

Die binären Phasen von Si und Ge kristallisieren in der Diamantstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). In dieser Struktur ist jedes Atom mit vier anderen Atomen in Form eines Tetraeders koordiniert. Eine Elementarzelle besteht aus 8 Atomen der folgenden Lagen:

$$\begin{aligned} & (0, 0, 0), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right). \end{aligned}$$

Die substitutionelle Mischkristallbildung von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Si- und Ge-Atome statistisch auf die Gitterplätze verteilen¹ [SJ93]. Eine solche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Elementarzelle wird in Abb. 1.1.A gezeigt, welche aus der Verschiebung von zwei kubisch-flächenzentrierten Untergittern gegeneinander um ein Viertel entlang einer Raumdiagonale ableitbar ist. Die allge-

¹Hinweise auf geordnete Mischkristalle (Überstrukturen) findet man in der Literatur [EMF⁺89, MNM⁺91, SR95].

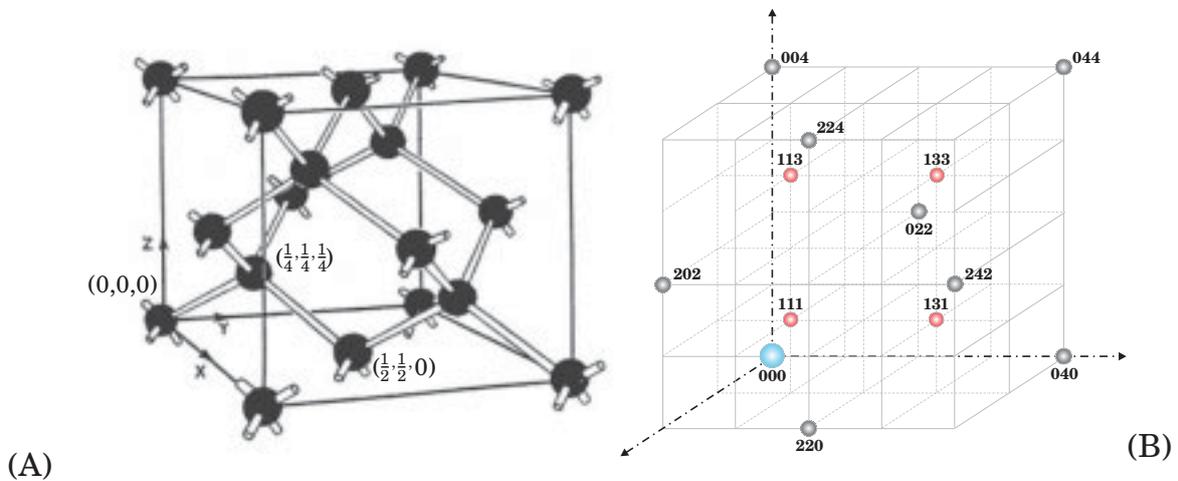


Abbildung 1.1: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Mischkristalle (Diamantstruktur, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$). A) Eine (Si,Ge)-Elementarzelle, Si- und Ge-Atome verteilen sich statistisch auf den Gitterplätzen. B) Das reziproke Gitter der (Si,Ge)-Struktur.

meinen Auslöschungen für die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ sind:

$$hkl : h + k = 2n \text{ und } h + l = 2n \text{ und } l + k = 2n$$

$$0kl : k + l = 4n \text{ und } k, l = 2n$$

$$hhl : h + l = 2n$$

$$h00 : h = 4n$$

Für die Diamantstruktur mit der Wyckoff-Position a gelten folgende spezielle Auslöschungen zusätzlich:

$$hkl : h, k, l = 2n + 1 \text{ oder}$$

$$hkl : h, k, l = 2n \text{ und } h + k + l = 4n$$

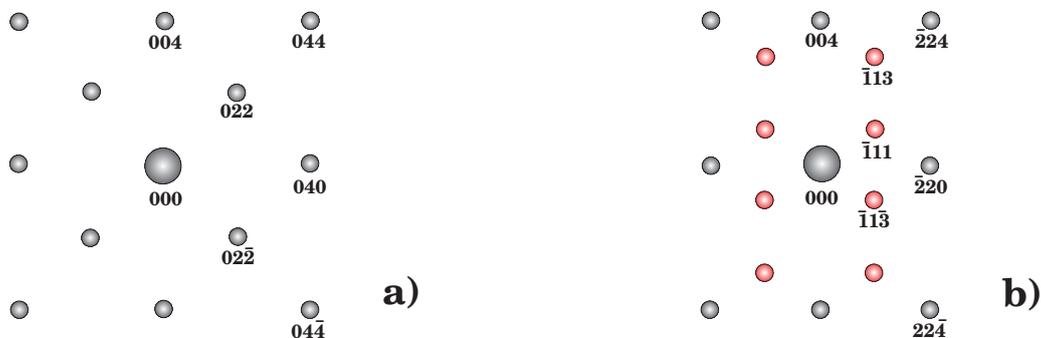


Abbildung 1.2: Kinematische Elektronenbeugungsdiagramme für die a) $\langle 100 \rangle$ - und b) $\langle 110 \rangle$ -Zonenachsen.

Aus diesen Strukturdaten lassen sich sowohl das reziproke Gitter, s. Abb. 1.1.B, als auch die kinematischen Beugungsdiagramme in verschiedenen Richtungen, s. Abb. 1.2, einfach konstruieren.

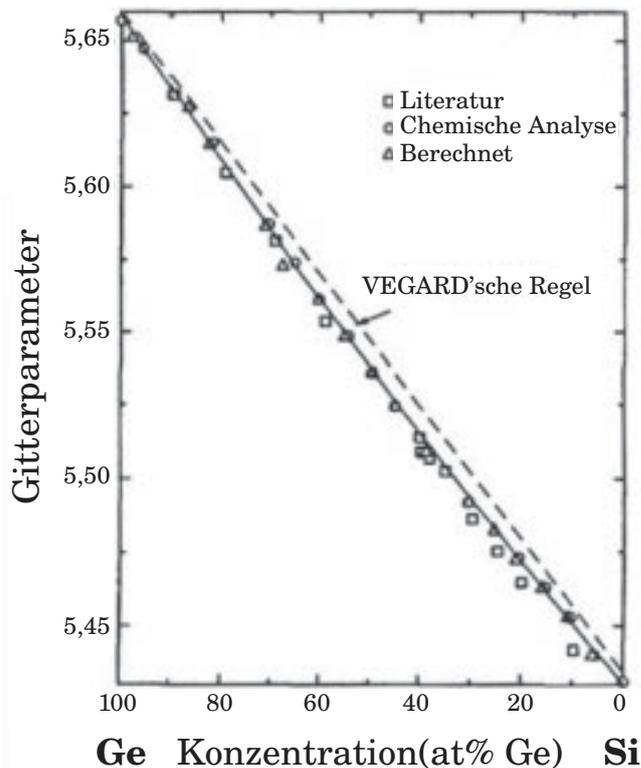


Abbildung 1.3: VEGARD'sche Regel der Gitterparameter von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristallen und die Abweichungen unter Berücksichtigung eines quadratischen Terms nach DISMUKES et al. [DEP64].

Die Gitterkonstanten von Si und Ge unterscheiden sich um ca. 4,2% ($a_{\text{Si}} \approx 5,431 \text{ \AA}$, $a_{\text{Ge}} \approx 5,658 \text{ \AA}$). Für das binäre (Si,Ge)-System lässt sich der Gitterparameter in erster Näherung als lineare Interpolation aus den beiden Gitterkonstanten der Randkomponenten Si und Ge nach der VEGARD'schen Regel [Veg21] berechnen, s. Abb. 1.3:

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = (1 - x)a_{\text{Si}} + x \cdot a_{\text{Ge}} \quad (1.1)$$

Abweichungen von der VEGARD'schen Regel in diesem Materialsystem wurden von DISMUKES et al. bei Untersuchungen von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Volumenkristallen gefunden [DEP64]. Unter Berücksichtigung eines quadratischen Terms ergibt sich der Gitterparameter von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dann zu:

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 0,0273x^2 + 0,1992x + 5,431 \text{ (\AA)} \quad (1.2)$$

Der Betrag der negativen Abweichung Δa von der linearen Approximation lässt

sich aus der Gl. 1.2 wie folgt bestimmen:

$$\begin{aligned} |\Delta a| &= a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} - (1-x)a_{\text{Si}} - x \cdot a_{\text{Ge}} \\ &= 0,0273 \cdot x(1-x) \text{ (\AA)} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Die Abweichung $|\Delta a|$ erreicht den maximalen Wert von 0,683 pm bei 50 at% Ge-Gehalt, s. Abb. 1.3. Vergleichbare Ergebnisse bei den systematischen Untersuchungen der Gitterparameter von epitaktischen (Si,Ge)/Si-Schichtsystemen wurden von KASPER et al. gefunden [KSB⁺95].

1.2 Das (Si,Ge)-Phasendiagramm

Wenn $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristalle bisher, trotz ihrer exzellenten Eigenschaften, praktisch kaum eingesetzt werden, ist dies vor allem durch Schwierigkeiten bei der Kristallzucht bedingt. Obwohl das (Si,Ge)-System eine unbegrenzte Mischbarkeit zeigt, bedingen die je nach Zusammensetzung deutlich von 1 verschiedenen Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten $\eta = \frac{x_S}{x_L}$ (x_S bzw. x_L : Ge-Gehalt in der festen bzw. flüssigen Lösung) bezüglich der signifikanten Spreizung zwischen der Liquidus- und der Soliduskurve im Phasendiagramm eine starke und ausgeprägte Segregation, s. Abb. 1.4. Die große Differenz von ca. 480 °C der Schmelzpunkte von Si und Ge verhindert ein gemeinsames Aufschmelzen der reinen Komponenten. Das System neigt deshalb besonders auf der Ge-reichen Seite zu konstitutioneller Unterkühlung [SK39].

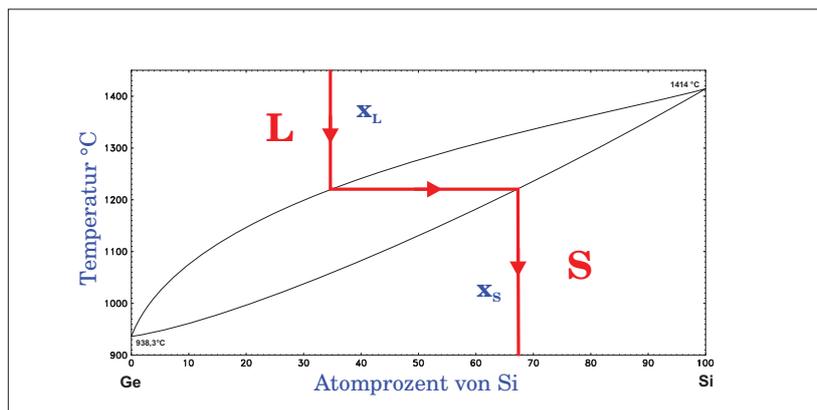


Abbildung 1.4: Das (Si,Ge)-Phasendiagramm nach STÖHR und KLEMM [SK39]. Das Wachstum startet mit einer Konzentration x_L , so entsteht ein Mischkristall mit geringerem Ge-Gehalt x_S .

Der Unterschied von etwa 4,2% zwischen den Gitterkonstanten von Si und Ge führt bei Konzentrationsgradienten im Kristall zu Verspannungen, Versetzun-

gen und schließlich zu polykristallinem Wachstum. Eine Reihe weiterer physikalischer Eigenschaften differieren ebenfalls in einer für die Züchtung ungünstigen Weise (z. B. Schmelzwärme, Wärmeleitfähigkeit etc. [LB82]).

1.3 Züchtung von (Si,Ge)-Volumenkristallen

Ein großer Bedarf an $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Volumenkristallen besteht vor allem wegen der Anwendungen als Photodetektoren [BYKW81], Solarzellen [KWWQ93] und Röntgenoptiken [KBV⁺83]. Für solche Applikationen werden $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Mischkristalle mit stets hoher Homogenität und guter Kristallinität gefordert [SR95]. Verschiedene Techniken wurden zur Züchtung von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Einkristallen angewandt, vor allem das horizontale [DY65, SDB96] und vertikale BRIDGMAN-Verfahren [RCF85, AB87, DFHK94], das Floating Zone (FZ)- [DY65, WSS96a] und das CZOCHRALSKI (CZ)-Verfahren [Pet56, KS94, ARA⁺96]. Hervorzuheben sind einige Arbeiten, die in den letzten Jahren gemacht wurden: Auf der Si-reichen Seite konnten versetzungsfreie Einkristalle bis 8 at% Ge mit Durchmessern von bis zu 37 mm mit dem FZ-Verfahren gezüchtet werden [WSS96a, WSS96b]. Auf der Ge-reichen Seite führte vor allem das BRIDGMAN-Verfahren zu großen einkristallinen Bereichen bis etwa 40 at% Si, wobei allerdings starke Reißbildung [DFHK94] bzw. Reaktionen mit dem Quarztiegel und mangelnde Kontrolle der Orientierung durch fehlenden Keim [KT97] zu vermerken sind. YONENAGA et al. erzielten Mischkristalle mit einkristallinen Bereichen bis 64 at% Si mit dem CZ-Verfahren [YMT⁺95].

Für diese Arbeit standen zwei Probenreihen zur Verfügung, welche im Institut für Kristallzüchtung Berlin (IKZ) hergestellt wurden. Die Proben der ersten Reihe wurde mit der herkömmlichen CZ-Methode von N. V. ABROSIMOV [ARA⁺96, ART⁺97] und die anderen mit einer von J. WOLLWEBER entwickelten tiegelfreien FZ-Methode [Wol00] gezüchtet. Im folgenden werden diese beiden Verfahren kurz beschrieben.

1.3.1 Das CZ-Züchtungsverfahren

Das CZ-Züchtungsverfahren ist für die Züchtung von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Einkristallen mit großem Durchmesser geeignet. Alle Experimente wurden mit der konventionellen CZ-Technik für die Züchtung von Halbleiter-Kristallen durchgeführt. Die CZ-Apparatur ist mit einem Kristallgewichtssensor ausgerüstet, die Translations- und Rotationsbewegungen sowohl für den Kristall als auch für den Tiegel erfolgen computergesteuert, s. Abb. 1.5. Der Kristall und der Tiegel können mit einer

Translationsgeschwindigkeit kleiner als 0,5 mm/h bewegt werden. Die Züchtung wird generell unter Ar-Atmosphäre ausgeführt.

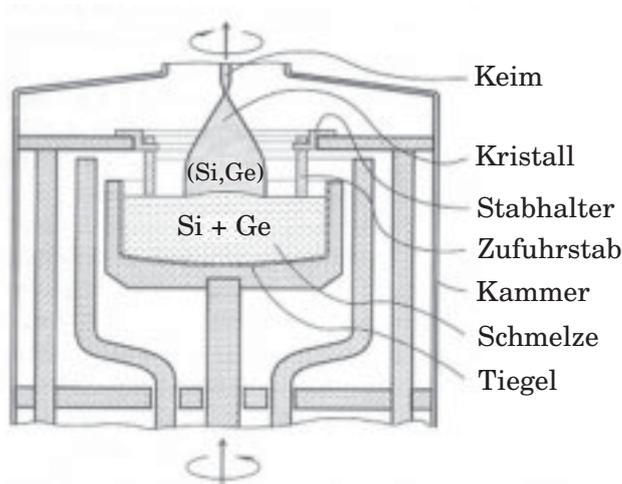


Abbildung 1.5: Schema der Züchtung von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristallen nach der herkömmlichen CZ-Methode [ART⁺97].

Die Ausgangsmaterialien waren polykristallines Ge und undotiertes polykristallines Si oder B-dotiertes polykristallines Si. Der Quarztiegel wurde mit der Schmelze von Si und Ge aufgefüllt. Si-Keime mit $\langle 111 \rangle$ - oder $\langle 001 \rangle$ -Orientierung mit einer anfänglichen Ge-Konzentration bis zu 7 at% wurden verwendet. Die gezüchteten Kristalle haben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung unterschiedliche maximale Durchmesser: für $\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02}$ 48 mm, für $\text{Si}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}$ 40 mm, und für $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ 38 mm.

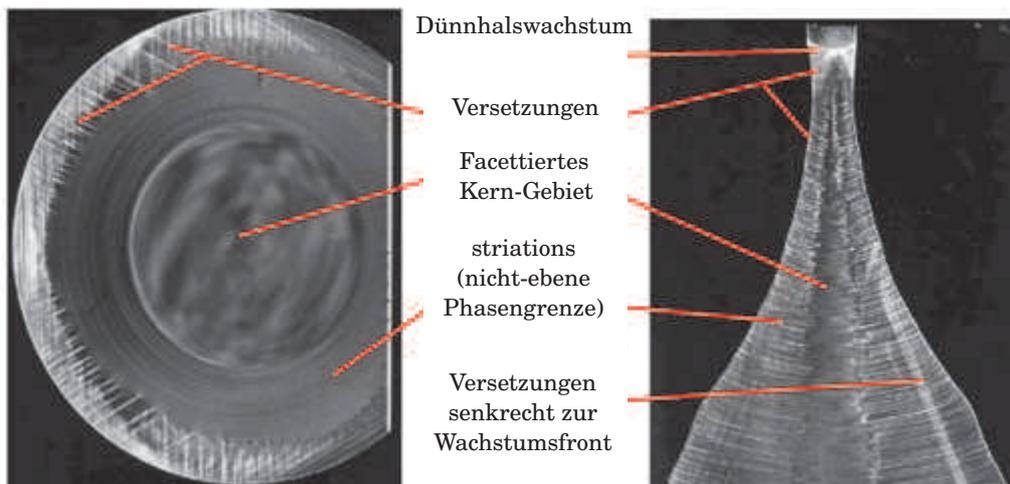


Abbildung 1.6: LANG-Röntgentopogramm von einem mit der CZ-Methode gezüchteten $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristall, (111)-Wafer mit Durchmesser 40 mm [Bic01].