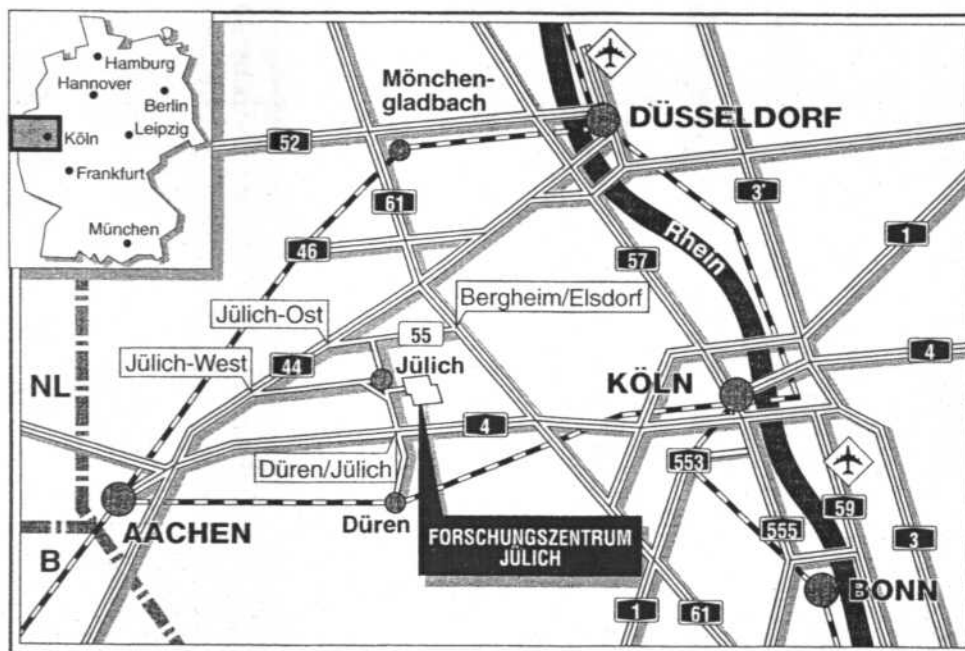


Institut für Festkörperforschung

**Industrierelevante Entwicklungen der
Vertikalen Bridgman-Methode zur
Herstellung von versetzungsarmem
Gallium-Arsenid**

Martin Althaus



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3252

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jülich-3252

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

Industrierelevante Entwicklungen der Vertikalen Bridgman-Methode zur Herstellung von versetzungsarmem Gallium-Arsenid

Martin Althaus

Abstract

GaAs-single crystals (2" and 4") have been grown in different furnaces. All these furnaces are Bridgman-like. Two are classical Stockbarger-type furnaces, one of them has an additional heater near the phase boundary. The third furnace is one where the crucible is fixed and the crystal is grown by lowering the bottom heater. This furnace is characterized by a mainly axial heat flow. The crucible material was either quartz glass or pBN. In the latter one only 2" crystals have been grown.

Using the quartz crucible a single crystal yield of about 90% has been achieved by using the total liquid encapsulation technique, which means by using B_2O_3 , that provides a perfect encapsulation of the crystal and the melt. The problem, that the quartz crucible and the crystal have different thermal expansions coefficients, so that the crystal is broken on cooling down to room temperature, is solved by destroying the crucible at a temperature of about $500^\circ C$ in a KOH-melt. The quality of the crystal is not influenced by this process.

Due to the high single crystal yield in the quartz crucible in combination with the B_2O_3 encapsulation experiments considering polycrystalline growth and twin nucleation have been done. These experiments show that Arsenic-loss is the most probably cause for polycrystalline growth and dust in the form of small particles the most probable cause for the nucleation of twins. But the nucleation of twins seems to be much more complicated. Doping and stoichiometry may also influence the twin-nucleation.

Si-doped GaAs has been grown. The range of the Silicon concentration was $10^{18}/cm^3$ up to the solution limit of $10^{20}/cm^3$. At high Silicon concentration the material is dislocation free with the exception of some crystallographically orientated dislocations. The microstructure that appears at a Silicon concentration of about $6 \times 10^{18}/cm^3$ has been identified as interstitial loops. It is not clear whether there is a build up of Ga- and As-Interstitials or of Silicon. Photoluminescence-, Hall-, density measurements, etching- and TEM-studies show, that during the generation of this microstructure vacancies on the Ga-sublattice are involved. The formation can be explained by the Petroff-Kimmerling mechanisms under the assumption that the crystal is Arsenic-rich.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
1.1	Einführende Gedanken	13
1.2	Vergleich der Zuchtverfahren	15
1.3	Züchtungsrelevante Sachverhalte	18
1.3.1	Kristallstöchiometrie und Schmelzzusammensetzung	18
1.3.2	Thermische Spannungen	21
2	GaAs-Zucht in Quarzriegeln	27
2.1	Vergleich der Tiegeltechniken	27
2.2	Handhabung der Quarzriegeltechnik	32
2.3	Untersuchungen zum Polywachstum	40
2.4	Untersuchungen zum Zwillingswachstum	47
3	Neue Zuchtanlagen	55
3.1	Hutofen	56
3.2	Hochdruckofen	63
4	Si-hochdotiertes GaAs	69
4.1	Einleitung	69
4.2	Si-Dotierung	71
4.3	Versetzungsscharakterisierung	72
4.4	TEM- und DSL-Analysen	78
4.5	Elektrische Eigenschaften	83
4.6	Photolumineszenz	95
4.7	Dichteanalysen	104
4.7.1	Gitterparametermessung	108
4.7.2	Dichtemessung	111
4.8	Numerische Modellierung	116
4.9	Defektmodell	126
5	Zusammenfassung und Ausblick	129
A	Schmelzzusammensetzung während der Zucht	135
B	Makrosegregation von Dotierstoffen	137
C	Thermische Spannungen	139
D	Lage der Phasengrenze	141

E	Thermische Dämpfung	143
F	Widerstand und Mobilität von Si-dotiertem GaAs	145
G	Thermodynamische Berechnung	147
H	Te-dotiertes GaAs	151
I	Ätzverfahren	155
	Literaturverzeichnis	157

Abbildungsverzeichnis

1.1	Funktionsschema einer LEC-Anlage	16
1.2	Funktionsschema einer Vertikalen Bridgmananlage	17
1.3	Phasendiagramm von GaAs	20
2.1	Einfluß einer pBN-Wand auf die Kristallausbeute	29
2.2	Einer Alkalihydroxidschmelze ausgesetztes Quarzglas	34
2.3	Tellur und undotierte Einkristalle	36
2.4	Quarzeinsatz für das System pBN-Tiegel plus Boroxidabdeckung	38
2.5	Bor- Si-Korrelation für das HB-Verfahren	39
2.6	Borkonzentration abgetragen gegen die Tellur- und Siliciumkonzentration	39
2.7	Skizzierung der Züchtungsversuche mit beschichteten Quarztiegeln	42
2.8	Diagramm des polykristallinen Wachstums	43
2.9	Gebiet eines polykristallinen Wachstumsbereichs	44
2.10	Gebiet des polykristallinen Wachstums auf der zylindrischen Kristalloberfläche	45
2.11	Skizzierung der Züchtungsversuche mit beschichteten Quarztiegeln	46
2.12	Mögliche Formen der DPG. a) die Lateralen Wachstumsstufen werden von der DPG nicht absorbiert; b) Fall, in der sie von der DPG absorbiert werden.	49
2.13	a) Aufsicht auf eine (111)-Facette, (1+2) ist ein Keim, der auf einer nichtberandeten Fläche wächst. b) Ein an der DPG-Grenze erzeugter Keim (1)-Queransicht.	49
2.14	Versetzungsfreies Facettenwachstum	51
2.15	Die unterschiedlich behandelten Tiegel, die zum Einsatz kamen. a) Quarztiegel plus Boroxid liefert eine nahezu 90%-ige Ausbeute, b) Quarztiegel mit begrenzter Beschichtung führt zum Zwillingswachstum. Die Beschichtungen waren sowohl aus Kohlenstoff als auch aus pBN (pBN-Einsatz).	52
2.16	Stark verzwilligte Kristalle, die in einem Quarztiegel mit Kohlenstoffbeschichtung und pBN-Einsatz gezogen wurden. Die Höhe der Beschichtung war so gewählt, daß Kristall und Schmelze vom Boroxid versiegelt ist.	52
2.17	Die unterschiedlich behandelten Tiegel, die bei der Untersuchung des Poly- und Zwillingswachstums zum Einsatz kamen. b) Quarztiegel mit begrenzter Beschichtung führt zum Zwillingswachstum c) Quarztiegel mit durchgehender Graphitbeschichtung führt zum Polywachstum. Die Beschichtungen waren sowohl aus Kohlenstoff als auch aus pBN (pBN-Einsatz).	53
3.1	Prinzipskizze des Hutofens	56
3.2	Isothermenverlauf für den Hutofen	57
3.3	4"-Kristall	58
3.4	Temperaturverlauf im Dummy	60
3.5	Zerklüftete Phasenfläche	61

3.6	Versetzungsdichte und Öffnungswinkel der Facette abgetragen über die axiale Position . .	62
3.7	2"-Kristall, gezogen in einem pBN-Tiegel	63
3.8	Konvexe Phasengrenze	65
3.9	Prinzipskizze Stockbarger Ofen	66
3.10	Temperaturverlauf im Dummy	66
4.1	Versetzungsklettern in einer Laserschicht.	70
4.2	Siliciumkonzentration abgetragen gegen die Erstarrung. Ein Vergleich zwischen theoretischer Kurve und Meßwerten zeigt, daß es zu einer vollständigen Durchmischung der Schmelze kommt.	72
4.3	KOH-Ätzbilder	73
4.4	Radiale Versetzungsdichten für unterschiedliches Wafermaterial	74
4.5	IR-Phasenkontrastaufnahme der Versetzungsstruktur a). Die Versetzungen sind durch die erhöhte freie Ladungsträgerdichte in ihrer Umgebung sichtbar. Eine erhöhte Ladungsträgerdichte erniedrigt den Brechungsindex. Die Umgebung der Versetzung erscheint deshalb heller als die Matrix.	74
4.6	Versetzungsschleifen hinter der Phasengrenze	75
4.7	Ätzbild der Versetzungsstruktur (a). Die Wachstumsrichtung des Kristalls ist von links nach rechts gerichtet.	76
4.8	Versetzungsschleifen und ihre Lage.	76
4.9	IR-Doppelbrechungsinterferenzkontrast von einer (110)- [110]- (links) bzw. (100)-[100]-Versetzung (rechts).	77
4.10	KOH-Ätzbild eines hochdotierten Kristalls.	77
4.11	IR-Doppelbrechungsinterferenzaufnahme eines hochdotierten Kristalls. Aus der Orientierung des Burgersvektors (senkrecht zur Korngrenze) läßt sich die Versetzungsreihe als eine Kleinwinkelkorngrenze (110 Versetzung auf einer (110)-Kleinwinkelkorngrenze) erkennen.	78
4.12	DSL-geätzte Proben	79
4.13	TEM-Aufnahme von Si-hochdotiertem Material	82
4.14	Mobilität und Widerstand abgetragen gegen die Siliciumkonzentration	85
4.15	Ladungsträgerdichte abgetragen gegen die Siliciumkonzentration	86
4.16	Ortsaufgelöster Verlauf der Siliciumkonzentration und der Ladungsträgerdichte für einen Diffusionsprozeß	87
4.17	Reversibler Verlauf der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Temperaturen	92
4.18	Kompensation abgetragen gegen die Siliciumkonzentration.	94
4.19	a) Verlauf des PL-Spektrums für eine Probe mit einer Siliciumkonzentration von $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Ladungsträgerdichte von $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. b) Der theoretische Intensitätsverlauf eines PL-Spektrums für eine Elektron-Loch-Rekombination.	96
4.20	Verlauf des PL-Spektrums für eine Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$	98
4.21	Verlauf des PL-Spektrums für eine Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ für T gleich 2, 30, 70 Kelvin.	99
4.22	Verlauf des PL-Spektrums für eine borhaltige Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Von links nach rechts: wie gewachsen, 1100°C (Temperaturung A), 600°C (Temperaturung B).	100
4.23	Verlauf des PL-Spektrums für eine borfreie Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Von links nach rechts: wie gewachsen, 1100°C (Temperaturung A), 600°C (Temperaturung B).	101

4.24	PL-Ausbeute als Funktion der freien Ladungsträgerdichte für verschiedene Kristalle des Laser 2000-Projekts.	102
4.25	PL-Ausbeute als Funktion der Siliciumkonzentration	102
4.26	PL-Übergänge in Si-dotiertem GaAs	103
4.27	Schottkydefekte und deren Einfluß auf die Dichte	106
4.28	Frenkeldefekte und deren Einfluß auf die Dichte	107
4.29	Gitterparametervariation in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration und der Borkonzentration	110
4.30	Vergleich der gemessenen Dichte mit der Röntgendichte	113
4.31	Vergleich der gemessenen Dichtewerte für thermisch unterschiedlich behandelte Proben . .	114
4.32	Verlauf der 3-fach negativ geladenen Leerstellenkonzentration für eine geringe und hohe Dotierung	118
4.33	Verlauf der 2-fach und 1-fach geladenen Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur.	120
4.34	Der Verlauf der 3-fach geladenen Leerstellenkonzentration für einen entarteten Halbleiter	121
4.35	Verlauf der 2-fach und 1-fach geladenen Leerstellenkonzentration für einen entarteten Halbleiter in Abhängigkeit der Temperatur.	122
4.36	a) Ladungsträgerdichte n_e und Komplexkonzentration Kom ; b) Konzentration der ungebundenen Leerstellen.	123
4.37	Ladungsträgerdichte und Komplexkonzentration für verschiedene Siliciumkonzentrationen	125
4.38	Vergrößerung eines Loops durch den Petroff-Kimmerling-Effekt	127
F.1	Widerstand und Mobilität abgetragen gegen die Ladungsträgerdichte (Material aus der eigenen Zucht)	145
F.2	Widerstand und Mobilität abgetragen gegen die Ladungsträgerdichte (Fremdmaterial) . .	146
H.1	Ladungsträgerdichte von Te-dotiertem GaAs	151
H.2	Widerstand von Te-dotiertem GaAs	152
H.3	Mobilität von Te-dotiertem GaAs	152
H.4	Dichte von Te-dotiertem GaAs	153

Tabellenverzeichnis

1.1	Materialspezifische Parameter zur Bestimmung der Dammköhlerzahl	24
1.2	Vergleich verschiedener Dammköhlerzahlen für InP, GaAs und Si	24
2.1	Vergleich der verschiedenen Tiegelssysteme	31
4.1	Gegenüberstellung der Siliciumkonzentration in der Schmelze und der Kristallkonzentration, welche mit SIMS bestimmt wurde	71
4.2	Kompensationsgrade, die auf verschiedene Art und Weise bestimmt wurden	94
4.3	Tabellarische Zusammenstellung der Bor und Siliciumkonzentration	110
G.1	Defektreaktionen und ihre Bildungsenergien	148

Abkürzungsverzeichnis

AXT kommerzieller GaAs-Hersteller
BAF Bergakademie Freiberg
BPL Bandphotolumineszenz
CSI kommerzieller GaAs-Hersteller
DPG Drei-Phasen-Grenze
DSL dilute sirtl-like etch with light
FBH Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik (Berlin)
FEC fully encapsulated Czochralski (Verfahren)
HB horizontales Bridgman (Verfahren)
HWC hot wall Czochralski (Verfahren)
IC integrated circuit
KWKG Kleinwinkelkorngrenze
LEC liquid encapsulated Czochralski (Verfahren)
LED light emission diode
LPE liquid phase epitaxie
LVM local vibration measurements
MCP kommerzieller GaAs-Hersteller
MOCVD metallorganic chemical vapour deposition
NIR nahe-infrarot Mikroskopie
pBN pyrolytisches Bornitrid
pC pyrolytischer Graphit
PL Photolumineszenz
PK polykristallin
RF-SSMS radiofrequency spark source mass spectrometer
SI semiisolierend
SIMS secondary ion source mass spectrometer
SPL spektrale Photolumineszenz
TEM transmission electron microscopy

(Temperung A) tempern bei 1100° C für 2h plus abschrecken

(Temperung B) tempern bei 600° C für 8h plus abschrecken

VB vertikales Bridgman (Verfahren)

VGF vertical gradient freeze (Verfahren)

ZfW Zentrum für Funktionswerkstoffe Göttingen

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführende Gedanken

Das Halbleitermaterial GaAs gehört zu der Gruppe der III/V-Halbleiter und weist gegenüber dem klassischen Halbleiter Silicium einige physikalisch interessante Eigenschaften auf. Hier sind vor allem der semiisolierende Charakter des GaAs, der direkte Bandübergang sowie die hohe Mobilität zu nennen. Die wirtschaftliche Bedeutung dieses Materials liegt in seinem hohen Anwendungspotential in der Optoelektronik und Hochfrequenztechnik, die den wachsenden Anforderungen einer Informationsgesellschaft Rechnung tragen [1].

Für Anwendungen wie LED's, Lasern, Mikrowellendioden (Gunn-Dioden) sowie Solarzellen werden hochdotierte Einkristallwafer für die Herstellung benötigt [2, 3]. Die Anwendung des III/V-Materials für den Bau von integrierten Schaltungen (IC's) begünstigt dagegen das semiisolierende GaAs. Um die hohen Anforderungen hinsichtlich dieser Anwendung zu erfüllen, ist ein sowohl extrem homogenes als auch ein extrem versetzungsfreies Material vonnöten. Bekannt ist der negative Einfluß von Versetzungen auf das Schwanungsverhalten der Schwellenspannung von Transistoren [4, 5]. Desweiteren können Versetzungen in Form von sogenannten Diffusionspipes die Güte elektronischer Bausteine stark herabsetzen [6].

Die unterschiedlichen Anwendungsbereiche stellen unterschiedliche Anforderungen an die geometrischen Abmessungen des Einkristalls. Die optischen Bauelemente sind so winzig, daß hierfür Kristalldurchmesser von ca. 5 cm genügen. Für die IC-Produktion werden dagegen Durchmesser von 10 cm und mehr verlangt, um einen möglichst hohen Integrationsgrad der Produktionsverfahren, die in der Siliciumtechnologie bereits zur Anwendung kommen, zu gewährleisten.

Ein weiteres in der Forschungsphase befindliches Gebiet ist die Erstellung von Heterostrukturen, die mittels Epitaxietechniken (z.B. MetallOrganic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)-Verfahren) auf III/V-Substrate abgeschieden werden. Notwendige Bedingung für diesen Anwendungsbereich in der Halbleitertechnologie ist die Existenz von III/V-Substraten hoher Güte. Hohe Güte bedeutet, daß das Material nur geringe Inhomogenitäten aufweist.

genitäten in Form von Dotierfluktuationen oder in Form von Versetzungen besitzt, wobei letztere z.B. die Lebensdauer von freien Ladungsträgern reduzieren. Solche unerwünschten Inhomogenitäten wirken sich auf die Bauelementeigenschaften aus, dies umso stärker, je mehr die Miniaturisierung der Bauelemente fortschreitet.

Die Sicherung und Verbesserung der GaAs-Substratherstellung ist eine wesentliche Voraussetzung für eine industrielle Anwendung der III/V-Halbleitertechnologie, so daß hinsichtlich dieser Zielsetzung der hohe Forschungsaufwand auf dem Gebiet der Kristallzüchtung gerechtfertigt ist.

Ziel dieser Arbeit war, die Verbesserung von vertikalen Tiegelzuchtverfahren voranzutreiben. Vorteile der vertikalen Tiegelzuchttechniken sind die Züchtung von versetzungsarmen und homogenen Kristallen sowie die Wirtschaftlichkeit dieser Zuchtverfahren. In letzter Zeit zeigt sich die große Bedeutung des verwendeten Tiegelsystems für die einkristalline Ausbeute bei der Anwendung der vertikalen Tiegelzuchttechnik.

Kapitel 2 enthält somit neben der Bewertung der momentan in der Anwendung befindlichen Tiegelsysteme eine ausführliche Beschreibung der Handhabung des Tiegelsystems Quarztiegel plus Boroxidabdeckung, wie es hauptsächlich während dieser Arbeit verwendet wurde. Die mit diesem Tiegelsystem einhergehende Problematik der Trennung von Tiegel und Kristall bei hohen Temperaturen wurde während dieser Arbeit gelöst, indem die chemische Zerstörung des Tiegels bei hohen Temperaturen gelang. Diese Tiegeltechnik gewährleistet die totale Flüssigkeitseinkapselung des Systems (Kristall/Schmelze). Mit einer Ausbeute an einkristallinem Material von ca. 90% mit diesem Tiegelsystem ist ein wesentlicher Schritt hin zur industriellen Anwendung der vertikalen Tiegelzuchttechniken getan.

Weiterhin erlaubt diese Tiegeltechnik mit ihrer hohen Ausbeute, Versuche durchzuführen, die zur Klärung des Poly- und Zwillingswachstums beitragen. Ein besseres Verständnis dieser gängigsten Wachstumsstörungen ist von unmittelbarem Interesse für die Tiegelzuchttechnik, da diese Störungen der Anwendung der vertikalen Tiegelzuchttechnik mit anderen Tiegelmateriale als Quarzglas im Wege stehen.

Kapitel 3 stellt die neuen vertikalen Bridgman-Verfahren vor, die durch ihr Potential gekennzeichnet sind, kostengünstiges Substratmaterial herzustellen, sowie die Zucht hochwertiger Materialien mit großem Durchmesser zu ermöglichen. Die Inbetriebnahme dieser Öfen verdeutlicht den Einfluß der Temperaturfelder, d.h. der thermischen Spannungen, auf die Versetzungsdichte.

Kapitel 4 enthält die Charakterisierung des während dieser Arbeit im Rahmen des LASER 2000-Projekts gezogenen Si-dotierten Materials. Lasermaterial ist ein typisches Beispiel für die Notwendigkeit von versetzungsarmen Materialien, da hier die Versetzungen als Ursache für die Zerstörung der Funktionsfähigkeit des Bauelements bekannt sind.

Die Zucht von kommerziell nicht erhältlichem extrem hochdotiertem einkristallinem GaAs ($[Si] \geq 10^{19}/cm^3$) erlaubt ein Studium der bei dieser Dotierung in hoher Konzentration auftretenden Eigendefekte. Photolumineszenzmessungen, Hallmessungen, TEM-Untersuchungen und Dichtemessungen tragen zum Verständnis der Defektphysik in GaAs seitens

der Kristallzucht bei und enden in einem Modell, welches die Bildung einer Mikrostruktur in Form von interstitiellen Loops bei hoher Siliciumkonzentration in Abhängigkeit der thermischen Behandlung erlaubt. Das Modell ist an das Petroff–Kimmerling–Modell angelehnt und beschreibt erstmals die Ausbildung einer Mikrostruktur in GaAs unter gleichzeitiger Emission von Ga–Leerstellen infolge einer Frenkeldefektreaktion. Die Messungen wurden von numerischen Untersuchungen begleitet, die die Frenkelreaktion in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration und des elektrischen Einbaus des Silicium untersuchten. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

1.2 Vergleich der Zuchtverfahren

Das gegenwärtig in der Industrie meist genutzte Verfahren für die Zucht von einkristallinem GaAs ist das Czochralskiverfahren. Seine Anwendung liegt zu einem sehr großen Teil in dem erfolgreichen Einsatz dieses Verfahrens in der Siliciumkristallzucht begründet. Es handelt sich hierbei um ein vertikales Zuchtverfahren, wobei der Kristall nach dem Animpfen aus der Schmelze gezogen wird. Kristall, Schmelze und Ziehvorrichtung befinden sich in einem abgeschlossenen Rezipienten. Da im Fall des Verbindungshalbleiters GaAs das Arsen bei hohen Temperaturen ein hochflüchtiges Element ist, findet das eben genannte Verfahren seine Anwendung in einer modifizierten Form (LEC-Verfahren; Liquid Encapsulated Czochralskiverfahren). Um das Ausdampfen der Komponente aus der Schmelze zu verhindern, wird diese mit einer zähen Flüssigkeit, d.h. Boroxid (B_2O_3), abgedeckt und alsdann unter Druck gesetzt. Hierzu wird im allgemeinen der Rezipient mit Stickstoff oder Argon beschickt. Näheres kann der Abbildung 1.1 entnommen werden. Der Kristall selber wird dann durch diese Schicht gezogen. Der für diese Flüssigkeitseinkapselung notwendige Druck kann in seinen Tendenzen dem Phasendiagramm (Abbildung 1.3) auf Seite 20 entnommen werden. Je nach Zusammensetzung der Schmelze, die den erforderlichen Außendruck bestimmt, werden verschiedene Bereiche der Soliduskurve erreicht. Für den kongruenten Punkt, d.h. für den Fall, daß Schmelze und Festkörper die gleiche Stöchiometrie aufweisen, wird ungefähr ein Arsendruck von 2–3 atm. benötigt. Im Fall der Zucht von semiisolierendem GaAs garantiert nur eine richtig eingestellte Schmelzzusammensetzung die Zucht desselbigen Materials. Für die Zucht von hochdotiertem Material für die Lasertechnologie spielen stöchiometrische Effekte eine untergeordnete Rolle.

Obwohl das LEC–Verfahren für die Weiterverarbeitung günstige runde Kristalle liefert, verursachen die thermischen Spannungen während der Zucht eine unakzeptable hohe Dichte von Defekten. Arbeiten in größerem Umfang konnten eindeutig einen qualitativen Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Versetzungsdichte und dem Verlauf der thermischen Spannungen für hohe Versetzungsdichten aufzeigen, so daß die thermischen Spannungen für die geringe Qualität der Kristalle in Form einer erhöhten Versetzungsdichte verantwortlich sind. Geringere thermische Spannungen werden durch kleinere Temperaturgradienten erreicht. Infolge des hohen Dissoziationsdrucks des GaAs über dem Kristall kann bei einer begrenzten Boroxidabdeckung der axiale Temperaturgradient nicht beliebig

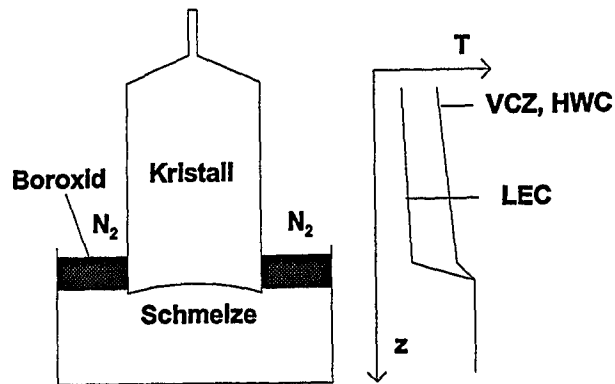


Abbildung 1.1: Funktionsschema einer LEC-Anlage. Der Kristall wird nach dem Animpfen aus der Schmelze durch die Boroxidabdeckung gezogen, die ein Ausdampfen des Arsens verhindert. Hierzu wird der Rezipient mit Stickstoff oder Argon beschickt. Rechts sind die Temperaturverläufe für verschiedene Czochralskiverfahren skizzenhaft eingezeichnet. Näheres siehe Text.

herabgesetzt werden, da sonst ein Arsenverlust des Kristalls droht (s. hierzu Abbildung 1.1). Es bieten sich drei Möglichkeiten, einen Arsenverlust des Kristalls zu umgehen. Zum einen kann man die Boroxidabdeckung erhöhen (FEC–Fully Encapsulated Czochralski), so daß auch der Kristall eingekapselt ist. Anwendung findet dieses System bei Hewlett Packard [7]. Als weitere Möglichkeit kann man der Stickstoffatmosphäre einen Arsenpartialdruck zusetzen, dem der Dissoziationsdruck über dem Kristall entspricht. Dieses Verfahren ist als VCZ (Vapour pressure controlled CZochralski)–Verfahren bekannt und ist bei Sumitomo Electric zur industriellen Anwendung gereift [8]. Es wird von einer Versetzungsreduktion um den Faktor 10 im Vergleich zum herkömmlichen LEC–Verfahren berichtet. Für Si-Material wird eine Versetzungsdichte von unterhalb $5 \times 10^3/cm^2$ für einen 4"-Kristall ermittelt. Die glänzende Kristalloberfläche zeigt, daß mit diesem Verfahren das Ausdampfen des Arsens verhindert werden kann, und somit der Kristall bei kleinem axialen Temperaturgradienten gezogen werden kann. Als letzte und dritte Möglichkeit bietet sich die Zucht unter vollständiger Arsenatmosphäre ohne Boroxidabdeckung, die dem Arsendampfdruck über der Schmelze entspricht. Dieses Verfahren wird HWC (Hot Wall Czochralski)–Verfahren genannt. Diese Möglichkeit ist bereits im experimentellen Rahmen zur Anwendung gekommen [9] und ist Gegenstand anderer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten [10].

Ein völlig anders arbeitendes Verfahren ist das Horizontale Bridgman (HB)–Verfahren. Hierbei werden in einer geschlossenen Ampulle und unter i.a. geregelter Arsenatmosphäre Kristalle in einem Tiegel Schiffchen mit gerichteter Erstarrung gezogen. Es droht bei diesem Verfahren somit kein Arsenverlust über dem Kristall. Der hierbei mögliche niedrigere Temperaturgradient von bis zu einer Größenordnung im Vergleich zum LEC–Verfahren ermöglicht, Kristalle mit geringer Versetzungsdichte zu ziehen. Die nichtrunde Form der Wafer, die bei diesem Verfahren entstehen, beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens. Weiterhin begünstigen Konvektionsrollen in der Schmelze an der vertikalen

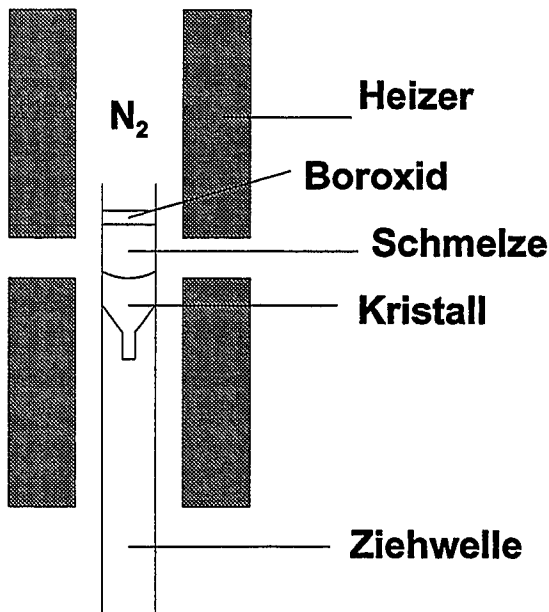


Abbildung 1.2: Funktionsschema einer Vertikalen Bridgmananlage. Die Leistungen der beiden Heizer werden so gewählt, daß sich im oberen Teil des Tiegels die Schmelze befindet. Durch Senken des Tiegelhalters wird die Schmelze zum Erstarren gebracht. Die Boroxidschicht verhindert ein Ausdampfen der flüchtigen Arsenkomponente, wobei eine Stickstoffatmosphäre von ca. 2 at. im Ofeninneren vorliegt.

Phasengrenze die unerwünschte Striationbildung.

Das Vertikale Bridgman-Verfahren (VB) (Abbildung 1.2) bietet die Möglichkeit, die Vorteile beider Verfahren zu vereinigen. Das Funktionsprinzip dieses Verfahrens besteht darin, eine Schmelze in einem Tiegel mithilfe eines Impflings gerichtet erstarren zu lassen, wobei auch hier die Schmelze völlig eingekapselt ist, oder aber sich Tiegel und Schmelze in einer abgeschlossenen Ampulle befinden und somit die Zucht unter Arsenatmosphäre erlauben. Aber auch die Züchtung in einer geschlossenen Ampulle mit einer geregelten Arsenatmosphäre ist für die VB-Zucht möglich [11] und ist somit die HWC-Technologie bei den Tiegelzuchttechniken.

Das Temperaturfeld, welches über die Qualität und hier vor allem über die Versetzungsdichte des gezogenen Materials entscheidet, wird durch die Heizersysteme bestimmt. Nach dem klassischen Stockbarger-Verfahren wird das Temperaturfeld im wesentlichen durch zwei Heizer bestimmt. Die Erstarrung selber erfolgt durch Bewegen des Tiegels bzw. der Heizer oder aber durch die Regelung des Temperaturfeldes. Letztere Möglichkeit wird häufig auch als VGF-Verfahren bezeichnet [12].

Ein Vergleich der Verfahren HB, LEC und VB zeigt die Vorteile des VB-Verfahrens auf. Hinsichtlich der Versetzungsdichte, der gleichmäßigen Versetzungsverteilung, der Fähigkeit, semiisolierendes Material zu ziehen, den Anschaffungskosten, den Betriebskosten, der Stöchiometriekontrolle sowie des Entwicklungspotentials hin zu größeren geometrischen Kristallen schneidet das VB-Verfahren besser bzw. gleich gut im Vergleich mit den anderen Verfahren ab. Ein abschließender Vergleich mit den modifizierten Czochralski-Verfahren ist nicht möglich, da aussagekräftige Ergebnisse mit diesen modifizierten Techniken noch nicht erzielt wurden.

Am Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich - Abteilung Materialentwicklung - stehen mehrere VB-Anlagen zu Verfügung, die für die Zucht von 2"- bis 4"- Kristallen ausgelegt sind. Das Design zweier Öfen ist mehr oder weniger an den klassischen Stockbarger Ofen angelehnt. Die Zucht der Einkristalle geschieht bisher überwiegend in einem Quarztiegel unter Boroxidabdeckung. Bei diesem Tiegelmateriale weist das Kristallwachstum eine bedeutend geringere Tendenz zum Poly- und Zwillingswachstum auf. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß neben der ofenbedingten Temperaturführung die Verwendung des Tiegelsystems wesentlichen Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit nimmt. Die mit diesem Tiegelmateriale einhergehende Problematik der Zerstörung des Einkristalls beim Abkühlen konnte durch gezielte Zerstörung des Quarztiegels in einer KOH-Schmelze gelöst werden (siehe hierzu Kapitel 2). Mit dieser Technik wurde Si-dotiertes Material im Rahmen des LASER 2000-Programms gezogen. Eine ausführliche Charakterisierung des Materials folgt in Kapitel 4.

Desweiteren ermöglicht die hohe Ausbeute an einkristallinem Material, speziell mit diesem Ofen Versuche zum Themengebiet Poly- und Zwillingswachstum durchzuführen, da Veränderungen des Kristallwachstums mit den Veränderungen der Experimentparameter korrelieren sollten. Sie sind ebenfalls Gegenstand des Kapitels 2.

1.3 Züchtungsrelevante Sachverhalte

Thermodynamik und thermische Spannungen sind die wesentlichen Punkte, die Einfluß auf die Defekte in dem Kristall nehmen. Die Thermodynamik des GaAs bestimmt die Schmelzzusammensetzung und somit die Stöchiometrie des Kristalls sowie das Verhalten der Dotierelemente in dem ternären System GaAs-Dotierelement. Thermische Spannungen führen zu plastischen Relaxationsprozessen im Material und somit zu einer Versetzungsmultiplikation, wobei dieser Prozeß mit einer Emission von Punktdefekten verbunden ist.

1.3.1 Kristallstöchiometrie und Schmelzzusammensetzung

Im Gegensatz zum klassischen Halbleiter Silicium spielt die Thermodynamik der III/V-Legierung GaAs infolge des binären Charakters sowie infolge der hochflüchtigen Arsenkomponente eine wesentliche Rolle bei der Zucht von GaAs, deren kontrollierbare Handhabung für die kommerzielle Nutzung von Interesse ist. Die IC-Halbleitertechnologie benötigt ein Substrat mit semiisolierenden Eigenschaften als Ausgangsmaterial ($\rho = 10^6 - 10^8 \Omega \text{cm}$). Bei dem klassischen Halbleitermaterial Silicium sorgen Restverunreinigungen von flachen Akzeptoren oder Donatoren für Ladungsträgerdichten von nicht unter $10^{14}/\text{cm}^3$. Semiisolierendes Material kann hier nur durch Zugabe von Dotierelementen mit tiefem Energieniveau erreicht werden, die eine Kompensation der flachen Niveaus ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit, die semiisolierende Eigenschaft des Siliciums zu erhalten, ist durch

die Passivierung des Substratmaterials gegeben, indem eine SiO_2 -Schicht aufgebracht wird. Im Vergleich zum Silicium liegt das Interesse an dem Verbindungshalbleiter GaAs darin begründet, daß die Zucht eines semiisolierenden Substrats ohne Zugabe von Dotierelementen möglich ist. Dieser Sachverhalt wird durch die Tatsache ermöglicht, daß die elektrischen Eigenschaften des III/V-Halbleiters GaAs im Gegensatz zum Silicium durch Stöchiometrieeffekte beeinflußt wird. Gerade diese Stöchiometrieeffekte sind für die semiisolierende Eigenschaft des GaAs verantwortlich.

Ein stöchiometrische Legierung liegt im Fall des GaAs dann vor, wenn von beiden Spezies gleich viele Atome vorliegen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß keine Defekte im Kristall vorliegen dürfen, noch daß ein stöchiometrischer Kristall ein Minimum an Defekten besitzt. Eine Stöchiometrieabweichung s ist durch die Defekte im Kristall gegeben und kann durch untenstehenden Ausdruck beschrieben werden, wobei neben den Leerstellenkonzentrationen $[V_{Ga}]$, $[V_{As}]$ auf den beiden Untergittern die Antisitedefektkonzentrationen $[Ga_{As}]$, $[As_{Ga}]$, mögliche interstitiell gelöste Atome $[Ga_i]$, $[As_i]$ und Fremdatome $[X_{As}]$, $[X_{Ga}]$ auf den beiden Untergittern die Stöchiometrieabweichung s bestimmen. Die möglichen unterschiedlichen Ladungsträgerzustände der Defekte sollen hier nicht betrachtet werden. $[\sum As]$ und $[\sum Ga]$ sind die jeweiligen Gesamtkonzentrationen der Elemente im Kristall.

$$s = \frac{([Ga_i] + [V_{As}] + [Ga_{As}] + [X_{As}]) - ([As_i] + [V_{Ga}] + [As_{Ga}] + [X_{Ga}])}{([\sum As] + [\sum Ga])} \quad (1.1)$$

$$s = ([\sum Ga] - [\sum As]) / ([\sum As] + [\sum Ga]) \quad (1.2)$$

$$s = 1 - 2[\sum As] / ([\sum As] + [\sum Ga]) \quad ; \quad s = 1 - 2x \quad (1.3)$$

Im allgemeinen sind die Bildungsenergien der Defekte auf den beiden Untergittern verschieden, so daß die Bildung eines stöchiometrischen Kristalls eher die Ausnahme als die Regel ist. Abweichungen von der Stöchiometrie, sogenannte Stöchiometrieeffekte, beeinflussen das elektrische Verhalten von undotiertem GaAs. Arsenreiche Kristalle bilden einen bezüglich der Bandkante tiefen intrinsischen Antisitedefekt, der sogenannte EL2-Defekt, wobei nach Gleichung 1.1 die Stöchiometrieabweichung nur zu einem Teil durch die Antisitedefekte gegeben ist. Die Konzentration des EL2-Defekts wird im wesentlichen durch die Konzentrationen der Antisitedefekte und weniger durch die Stöchiometrieabweichung selber bestimmt. Der Defekt gewährleistet, daß bei geeigneten Zuchtbedingungen semiisolierendes Material gezogen wird. Der tiefe Donator EL2 kompensiert den als flacher Akzeptor wirkenden Kohlenstoff und ermöglicht somit die Zucht von semiisolierendem Material ohne Dotierung mit einem Element, welches ein tiefes Niveau besitzt [13, 14].

Ziel einer Defektanalyse ist es, die Defektkonzentrationen und somit die Stöchiometrieabweichung in Abhängigkeit der Schmelzzusammensetzung vorauszusagen. Umfangreiche Defektanalysen wurden jüngst durchgeführt [15]. Es soll hier jedoch nur das GaAs-Phasendiagramm (Abbildung 1.3) in seinen Tendenzen besprochen werden.

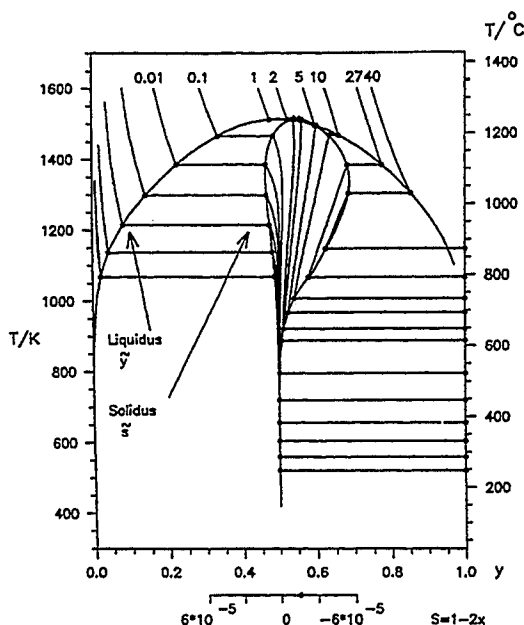


Abbildung 1.3: Phasendiagramm von GaAs. Für geringe Arsendrücke werden Kristalle aus Ga-reichen Schmelzen gezogen. y ist der Arsenstoffmengenanteil in der Schmelze und x derjenige im Festkörper. s beschreibt die Stöchiometrieabweichung. Zusätzlich sind in diesem Phasendiagramm einige Isobaren des Arsengesamtdruckes eingezeichnet, die mit dem System Kristall/Schmelze im Gleichgewicht stehen. Für die Züchtung eines stöchiometrischen Kristalls wird zum Beispiel ein Gesamtdruck von ca. 1-2 bar benötigt. [16].

Bei dem Verbindungshalbleiter GaAs handelt es sich um einen Halbleiter mit einer hochflüchtigen Arsenkomponente. Infolgedessen wird die Schmelzstöchiometrie weniger durch die getätigten Einwaagen in der Schmelze als vielmehr durch den Arsendampfdruck über der GaAs-Schmelze bestimmt. Die Liquiduskurve gibt an, bei welcher Temperatur eine Schmelze mit vorgegebener Zusammensetzung und somit vorgegebenem Arsendruck erstarrt. Die Soliduskurve gibt an, welche Zusammensetzung der erstarrte Kristall bei dieser Temperatur und der vorgegebenen Schmelzzusammensetzung hat. Ein veränderter Druck der hochflüchtigen Komponente führt zu einer veränderten Schmelzzusammensetzung und somit auch zu einer veränderten Stöchiometrie der erstarrten Schmelze. Für geringe Arsendampfdrücke werden Kristalle gezogen, die Ga-reich sind und somit im linken Teil der Soliduskurve liegen; für höhere Arsendrücke werden arsenreiche Kristalle gezogen. Eine an diesem Institut durchgeführte Arbeit zeigte [68], daß die Soliduskurve gänzlich auf der arsenreichen Seite zu liegen scheint, da Kristalle, die aus extrem Ga-reichen Schmelzen gezogen wurden, Arsenausscheidungen aufweisen.

Eine Schmelze konstanter Zusammensetzung wird die Zucht eines Kristalls mit konstanter Stöchiometrie liefern. Die Technologie, die dieser Betrachtung entspricht, ist die HWC-Technologie. Sie ermöglicht die Zucht von Kristallen mit konstanter Stöchiometrie. Mit dieser Technik konnte der Übergang von p-leitendem Material zu n-leitendem semiisolierendem Material in Abhängigkeit des Arsendampfdruckes und somit der Stöchiometrie gezeigt werden [9]. Mit einer geschlossenen Ampulle, in der sich eine temperaturgeregelte Arsenquelle befindet, ist dies jedoch auch bei der VB-Zucht möglich, bei der im Tiegel ohne Boroxidabdeckung Kristalle gezogen werden [11, 12].

Anders dagegen die Situation bei der Zucht aus einer Schmelze, deren Zusammensetzung

während eines Zuchtvorgangs nicht konstant ist, wohl aber die Zusammensetzung des Gesamtsystems aus Kristall und Schmelze. Eine solche Züchtung, die konservative Züchtung genannt wird, ist zum Beispiel für die Zucht in einer Ampulle unter Boroxidabdeckung gegeben, so wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Zusammensetzung der Schmelze ist somit im wesentlichen durch die Einwaage der Elemente zu Beginn des Züchtungsprozesses sowie durch den Druck des Inertgases im Ofen gegeben, der ein Ausdampfen der flüchtigen Komponente durch das Boroxid verhindert. Für die Berechnung der makroskopischen Zusammensetzung der Schmelze während der Zucht reicht die Annahme, daß GaAs eine Soliduskurve mit dem Stöchiometrieverhältnis s von nahezu 0,5 besitzt. Anhang A zeigt, daß unter dieser Annahme eine Ga-reiche Schmelze während des Zuchtvorgangs Ga-reich bleibt, ebenso gilt dies für eine As-reiche Schmelze. Besonders gegen Ende der Züchtung nimmt dieser Ga- bzw. As-Reichtum zu. Bei hinreichend großem Inertgasdruck ist somit eine Zucht unter As-Reichtum mithilfe der Boroxidabdeckung während des gesamten Zuchtvorgangs möglich.

Für die Zucht von dotiertem GaAs im Bereich von ca. $10^{18}/\text{cm}^3$ und mehr ist jedoch primär der Einbau des Dotierelements von Interesse und weniger der der intrinsischen Defekte. Der Einbau wird durch den effektiven Segregationskoeffizienten k_{eff} beschrieben. Die Konzentration c_s des Dotierelements im Festkörper ist durch $k_{eff}c_l$ gegeben, wobei c_l die Konzentration in der Schmelze ist. Für hinreichend langsames Wachstum ist er gleich dem thermodynamischen Segregationskoeffizienten des ternären Systems Ga-As-Dotierelement. Ein vollständiger Konzentrationsausgleich infolge der im System vorherrschenden Konvektion zeigt sich in dem hyperbelartigen Verlauf der Dotierkonzentration abgetragen über die axiale Position. Der Konzentrationsverlauf kann in diesem Fall durch die Relation $c = k_{eff}c_o(1 - g)^{k_{eff}-1}$ beschrieben werden, wobei g der Erstarrungsgrad und c_o die Startkonzentration in der Schmelze ist. Eine Herleitung findet sich in Anhang B. In unseren Öfen kann ein vollständiger Konzentrationsausgleich aus dem hyperbelartigen Verlauf der Dotierkonzentration geschlossen werden. Läge dieser Ausgleich nicht vor, so müßte eine nahezu konstante Dotierkonzentration im Kristall vorliegen, die ungefähr der Konzentration c_o entspricht. Die maximale Konzentration des Dotierelements ist durch die Löslichkeitsgrenze gegeben. Für das Element Si liegt sie bei ca. $10^{20}/\text{cm}^3$ [17].

1.3.2 Thermische Spannungen

Ein wesentliches Ziel der gegenwärtigen Kristallzuchtforschung ist es, die Versetzungsdichte von GaAs-Substraten zu reduzieren. Hierfür ist die Kenntnis der Versetzungsphysik vonnöten, wobei das Augenmerk vor allem auf dem Mechanismus der Versetzungsgenerierung liegt. Da Versetzungen mit Bildungsenergien in der Größenordnung von 10 bis 100 eV nicht thermisch aktivierbar sind, müssen Reaktionen anderer Defekte zu einer Versetzungsbildung führen [6]. Ein häufig diskutierter Bildungsmechanismus ist die Kondensation von Punktdefekten zu Versetzungen. Diese Kondensation findet beim Abkühlen des Kristalls statt, da sich die Punktdefekte bei geringeren Temperaturen nicht mehr im

thermischen Gleichgewicht mit dem Festkörper befinden. Es liegt somit eine Übersättigung des Festkörpers mit Punktdefekten vor.

Die Anzahl der Punktdefekte, die an der Phasengrenze in den Festkörper eingebaut werden, ist durch die Schmelzzusammensetzung und somit durch deren Schmelztemperatur T_m vorgegeben¹. Allein unter diesem Gesichtspunkt hätte die Kristallzucht nur die Möglichkeit, die Versetzungsdichte im Rahmen einer Variation der Schmelzzusammensetzung zu kontrollieren. Die unterschiedlichen Versetzungsdichten bei verschiedenen Zuchttechniken würden somit auf einen Vorgang hindeuten, der allein durch die Defektthermodynamik gegeben ist. Schmelzzusammensetzung und somit der Arsendampfdruck über der Schmelze würden die Versetzungsdichten im Kristall bestimmen. Diese Annahme widerspricht der Tatsache, daß die Zucht von extrem versetzungsarmen Material, welches lediglich unter Boroxidabdeckung gezogen wurde, möglich ist und kommerziell erworben werden kann. In diesen Systemen ist kein Einfluß auf die Schmelzstöchiometrie während der Zucht möglich. Auch ein Vergleich der Zuchtergebnisse für die LEC-, FEC- und der VCZ-Technik zeigt, daß die Stöchiometrie nicht der entscheidende Faktor für die Ausbildung der Versetzungen in der Größenordnung von $10^3/cm^2 - 10^4/cm^2$ sind, da alle Verfahren aus einer mit Boroxidabdeckung verschlossenen Schmelze die Kristalle ziehen, die Versetzungsdichte jedoch um eine Größenordnung variiert [8].

Vielmehr zeigt sich in den letzten Jahren die Bedeutung der thermischen Spannungen für die Versetzungsbildung. Die in [18] ermittelten radialen Verläufe der Versetzungen sind mit den Verläufen der Spannungen [19] im Kristall identisch. Da die thermischen Spannungen von Zuchtverfahren zu Zuchtverfahren variieren, können sie somit die Versetzungsdichtevariationen bezüglich der einzelnen Zuchtverfahren erklären. Thermische Spannungen können eine plastische Verformung bewirken und somit zu einer Versetzungsmultiplikation führen.

Eine Abschätzung der in den eigenen Kristallen auftretenden Spannungen soll zeigen, ob eine Versetzungsmultiplikation möglich ist. GaAs kristallisiert in der ZnS-Struktur. Die dichtgepackteste Atomebene ist die (111)-Ebene, in der primär die Gleitprozesse stattfinden. Höhere Spannungen können auch zu Gleitprozessen auf Gitterebenen führen, die eine höhere kritische Scherspannung haben. Die Größenordnung der Spannungen, die für das Gleiten benötigt werden, ist durch die kritische Scherspannung τ_{krit} gegeben. Diese materialspezifische Konstante liegt für GaAs bei 0,558 MPa für die Schmelztemperatur und bei 1,64 MPa für $T/T_m = 0,666$ [20, 21]. Die Wechselwirkung der Versetzungen untereinander liefern diese hohen Spannungen nicht. Betrachtet man dagegen die thermischen Spannungen, die während eines Zuchtprozesses auftreten, so erreicht man Spannungen in der Größenordnung, die für die Gleitprozesse und somit für die Versetzungsmultiplikationen benötigt werden.

Eine Abschätzung der während der Kristallzucht vorherrschenden Spannungen soll dies

¹Die kinetischen Vorgänge, die im Zusammenhang mit dem Kristallwachstum an den Grenzflächen der flüssigen und der festen Phase ablaufen, haben aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Geschwindigkeit einen vernachlässigbaren Einfluß auf die gesamten Phasengleichgewichte. Unbetrachtet bleiben hier auch die aufgrund geringer Beweglichkeit im bereits erstarrten und teilweise abgekühlten Kristall "eingefrorenen" Bereiche.

verdeutlichen. Mit Hilfe der Krümmung der Striations im Kristall, die es mit Hilfe des vertikalen Temperaturgradienten ermöglichen, den radialen Temperaturgradienten zu bestimmen, ist eine Abschätzung der maximalen Scherspannung τ_{Sch}^{max} in einem alten VB-Ofen nach [22] möglich. Die Abschätzung zeigt, daß die thermischen Spannungen groß genug sind, um eine Versetzungsmultiplikation und somit eine plastische Verformung zu erzeugen.

$$\tau_{Sch}^{max} = aE\Delta T F / 4(1 - \nu)$$

$$\tau_{Sch}^{max} > 1 MPa$$

$$\tau_{Sch}^{max} > \tau_{krit, T_m}$$

a = thermischer Expansionskoeffizient, $a = 10^{-5}/K$

E = Elastizitätsmodul, $E = 1,2 \times 10^{11} Pa$

ΔT = radialer Temperaturgradient, $\Delta T = 2,6^\circ K$

F = Effizienzfaktor, $F = 0,95$

ν = Poissonzahl, $\nu = 0,3$

Das in der Kristallzucht häufig zitierte Modell der Versetzungserzeugung infolge von thermischen Spannungen ist das viskoplastische Modell, welches die Versetzungsmultiplikation als einen dynamischen Vorgang betrachtet. Es handelt sich hierbei um eine semiempirische Beschreibung des Vorgangs der Versetzungsgenerierung. In [23, 24] wird der Vorgang der Versetzungsgenerierung mithilfe der dimensionslosen Dammköhlerzahl beschrieben. Das Wesen dieser dimensionslosen Zahl ist, daß sie das Größenverhältnis zweier die Zeitachse skalierender Effekte beinhaltet. Der erste Prozeß ist die Versetzungsmultiplikation und der zweite der Wachstumsprozeß selber. Ein Wert $D < 1$ bedeutet, daß die Wachstumsgeschwindigkeit viel größer als die Prozeßgeschwindigkeit der Versetzungsmultiplikation ist. Für $D > 1$ dominiert die Versetzungsmultiplikation. Desweiteren gibt sie an, inwieweit experimentell zugängliche Parameter Einfluß auf die Dammköhlerzahl nehmen. Die Dammköhlerzahl ist durch folgenden Ausdruck gegeben.

$$D = KB_0 R e^{-Q/kT_m} \sigma_0^{(m+1)} / V$$

B_0 = experimentell ermittelte Konstante, die die Gleitgeschwindigkeit von Versetzungen charakterisiert.

K = empirische Konstante, die die Versetzungsmultiplikation beschreibt.

k = Boltzmannkonstante

Q = Energiebarriere, die überschritten werden muß, damit ein Gleitprozeß stattfindet.

T_m = Schmelztemperatur

R = Radius des Kristalls

V = Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls

σ_0 = Spannungen

m = effektiver Spannungskoeffizient

/	Si	GaAs	InP
B	$8,6 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-8}$
Q(eV)	2,2	1,5	1,0
K(m/N)	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
m	1,1	1,7	1,4

Tabelle 1.1: Materialspezifische Parameter zur Bestimmung der Dammköhlerzahl [25, 26].

Mit Hilfe der Literaturwerte läßt sich die Dammköhlerzahl für Si, InP und GaAs für einen Kristall mit 10 cm Durchmesser und einer Ziehgeschwindigkeit von 1 cm/h berechnen. Die Werte finden sich in Tabelle 1.2 wieder. Tabelle 1.1 enthält die hierfür benötigten materialspezifischen Konstanten. Tabelle 1.2 zeigt, daß auch für Silicium Dammköhlerzahlen größer Eins vorliegen, obwohl die Zucht von versetzungsfreiem Silicium unter diesen Bedingungen möglich ist. Die Dammköhlerzahl ermöglicht somit lediglich eine qualitative Diskussion dieses Sachverhalts. Diese zeigt aber den Unterschied zwischen den III/V-Halbleitern und dem klassischen Halbleiter Silicium hinsichtlich der Anfälligkeit gegenüber thermischen Spannungen auf.

Spannung/MPa	Si	GaAs	InP
0,1	80	1460	1000
1	10000	733570	247000

Tabelle 1.2: Vergleich verschiedener Dammköhlerzahlen für InP, GaAs und Si bei einem Kristalldurchmesser von 10 cm und einer Wachstumsgeschwindigkeit von 1 cm/h.

Für den Kristallzüchter sind vor allem die veränderlichen Parameter R, σ_0 sowie V von Interesse. Die Idee einer Versetzungsreduktion mit Hilfe einer Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit liegt nahe, jedoch zeigen Untersuchungen von Völkl und Müller für den III/V-Halbleiter InP, daß hierfür unrealistisch hohe Wachstumsgeschwindigkeiten vonnöten wären [22]. Eine Verringerung des Radius wird aus wirtschaftlichen Gründen nicht angestrebt. Jedoch ist bei den dotierten halbleitenden GaAs-Substraten für die Optoelektronik ein Durchmesser von ca. 5 cm ausreichend. Dem Kristallzüchter steht somit nur der Weg der Versetzungsreduktion durch Verringerung der Spannung zur Verfügung, wobei die thermischen Spannungen nahe der Schmelztemperatur, d.h. nahe der Phasengrenze, so gering wie möglich gehalten werden sollten, da hier nach [27] die Versetzungsmultiplikation stattfindet. Anhang C diskutiert den Fall, wann ein zylindrischer Stab im thermischen Feld spannungsfrei ist. Für den axialen Gradienten heißt dies bei von Null verschiedenem radialen Temperaturgradienten, daß er so klein wie möglich zu wählen ist. Wachstumsgeschwindigkeit sowie Temperaturschwankungen sind hier jedoch die limitie-

renden Faktoren. Sie werden in Kapitel 3, welches erste Züchtungsergebnisse mit dem neudesignten Öfen vorstellt, diskutiert.

Eine Versetzungsreduktion durch eine Dotierung mit einem Fremdelement ist ebenfalls möglich, jedoch zeigt sich auch hier, daß bei hohen thermischen Spannungen zu große und damit unakzeptable Dotierkonzentrationen benötigt werden, die wiederum einen negativen Einfluß auf die Defektstruktur der Substrate nehmen, wie die ausführliche Charakterisierung des Si-dotierten Materials in Kapitel 4 zeigt.

Kapitel 2

GaAs-Zucht in Quarztiegeln

2.1 Vergleich der Tiegeltechniken

Im folgenden sollen die verschiedenen Tiegelsystemvarianten, die bei der Zucht von GaAs Verwendung finden, beschrieben und nach dem Kenntnisstand vom Januar '95 miteinander verglichen werden. Ein solcher Vergleich erscheint wichtig, da es immer klarer wird, daß das Tiegelsystem mindestens ebenso stark die Ausbeute der VGF-Zucht bestimmt, wie dies für die Führung des Temperaturfelds der Fall ist. Eine solche Bewertung der verschiedenen Varianten wird zwangsläufig etwas subjektiv bleiben, da keine genauen Zahlen über die einkristalline Ausbeute für die Tiegelsysteme vorliegen und die Ursachen für das Polywachstum, das die Ausbeute begrenzt, nicht genau bekannt sind. Sie zeigt aber, daß es bis jetzt kein ideales Tiegelsystem gibt, das allen Anforderungen für eine industrielle VGF-Produktion von GaAs gerecht wird. Es ist deshalb notwendig, alle möglichen Varianten auch weiterhin systematisch zu untersuchen, um die für eine industrielle Nutzung optimale Lösung zu finden.

Für die Wahl des Tiegelsystems sind neben dem Tiegelmateriale auch die Maßnahmen zur Unterbindung der As-Ausgasung wichtig. Die verschiedenen Varianten sind in der Tabelle 2.1 auf Seite 31 zusammengestellt. Sie beinhaltet auch die industriellen Hersteller MCP, CSI und AXT, wobei von AXT außer der verwendeten Abdeckung wenig bekannt ist. Wichtig für die Ausbeute erscheint auch die Oberflächenbehandlung des Tiegels, wie man bei MCP bzw. CSI erkennen kann, bzw. wie dies auch von dem Einfluß der Voroxidation von pBN-Tiegeln her bekannt ist.

I. Bewertung der Varianten nach der einkristallinen Ausbeute:

Wie in Abschnitt 2.3 dieses Kapitels näher diskutiert wird die Begrenzung der Ausbeute durch Polywachstum (PW) vermutlich folgendermaßen verursacht:

Kleinwinkelkorngrenzen bilden sich durch Polygonisation aus einer lokalen, sehr starken Erhöhung der Versetzungsichte. Diese Erhöhung entsteht durch:

(A) Versetzungsnukleation an der Kristalloberfläche (z. B. durch Ausgasung von As aus

dem GaAs-Kristall nahe der Phasengrenze)

- (B) Multiplikation der Versetzungen durch thermische Spannungen: Z. B. infolge von
- starken radialen T-Gradienten,
 - ungünstige Form der Phasenfläche bei der Berührung von Facetten,
 - differenzielle Ausdehnung von Tiegel und Kristall (Kristall klebt am Tiegel).
 - asymmetrisches Temperaturfeld

Ein Vergleich der verschiedenen Tiegelvarianten deutet darauf hin, daß beide Faktoren (A) und (B) zur Ausbildung von PW führen können, wobei nach unseren Ergebnissen Punkt A notwendig, wenn nicht sogar hinreichend für die Nukleation des Polywachstums ist. Dies zeigt z.B. die Methode (1), bei der eine As-Ausgasung völlig unterdrückt ist. Ähnliches gilt wahrscheinlich auch für (5b). Auch bei sehr hohen thermischen Spannungen und ungünstiger Phasenlage (Abschalten des Ofens während der Zucht oder Berührung von Facetten) wächst der Kristall einkristallin.

Es gibt zwei experimentelle Hinweise, daß bei der Verwendung von pBN-Tiegeln As-Ausgaseffekte eine Rolle spielen. Es ist allerdings bis jetzt nicht klar, wie diese Lecks entstehen (z.B. entlang der Innenseite auf Grund einer schlechten Benetzung des Tiegels durch die B_2O_3 -Abdeckung, oder auch durch eine Delamination der Tiegelwand).

a) Vergleich der Ergebnisse von (3b) und (5a) zeigt sehr hohe Ausbeutevorteile für (3b).

In beiden Fällen sollten gleiche Verhältnisse vorliegen hinsichtlich der Unterdrückung einer Tiegel-Kristallverklebung und des Einflusses von Oberflächenrauigkeiten der Tiegelwand. Auch die verwendeten Öfen und T-Felder sind sehr ähnlich.

Der eigentliche Unterschied zwischen beiden Methoden liegt in der zusätzlichen Verwendung einer geregelten As-Atmosphäre über der B_2O_3 -Abdeckung und um den pBN-Tiegel herum bei der Methode (3b).

Wenn man annimmt, daß As-Lecks vorhanden sind, so spielen diese wegen der geregelten As-Atmosphäre bei (3b) eine geringere Rolle als bei (5a). As-Lecks auf Grund einer Gaspermeation durch die B_2O_3 -Abdeckung spielen keine Rolle, weil diese sich auch bei der Methode (1) bemerkbar machen müßten ((1) zeigt aber eine extrem hohe Ausbeute). Deshalb schließen wir auf As-Lecks entlang oder durch die pBN-Tiegelwand. Für den Quarztiegel sind solche Lecks durch eine ideale Benetzung dieser Tiegel mit B_2O_3 – diese führt zu einer totalen Flüssigeinkapselung des Kristalls – ausgeschlossen.

Diese Interpretation wird dadurch bestätigt, daß die Methode (5a) durch eine Voroxidation des pBN-Tiegels (5b) extrem verbessert werden kann. Durch diese Oxidation bildet sich eine homogene B_2O_3 -Schicht zwischen Kristall und Tiegel, die ähnlich wie bei (1) zu einer gasdichten Einkapselung des Kristalls führt. Den positiven Effekt einer Voroxidation haben bereits früher die Gruppe um W. Gault bei AT&T und Bourret in Berkeley nachgewiesen [12, 30]. Neuere Untersuchungen in Japan, die sich in einer Patentanmeldung von Sumitomo Electric niederschlagen, bestätigen diese Ergebnisse ebenfalls.

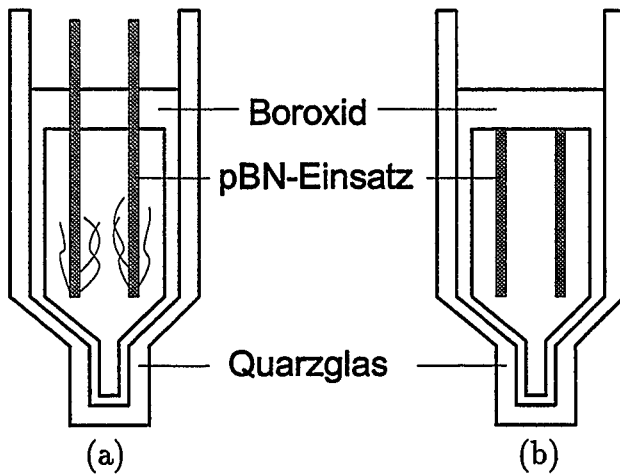


Abbildung 2.1: Einfluß einer pBN-Wand auf die Kristallausbeute. Links ein Quarztiegelsystem mit einem durchgehenden pBN-Einsatz, in dem ein polykristalliner Kristall gezogen wurde (a). Rechts ein auf die Schmelzhöhe beschränkter pBN-Einsatz, der kein polykristallines Wachstum induzierte (b).

b) Einfluß einer pBN-Wand auf die Kristallausbeute.

Wie in Abbildung 2.1 skizziert, kommt es im ersten Fall (a) zum Polywachstum an der pBN-Wand, im zweiten Fall (b) nicht. Wechselwirkungen der pBN-Wand – wie Kleben etc. – sind in beiden Fällen gleich. Der Unterschied liegt darin, daß die pBN-Wand im zweiten Fall unterhalb der B_2O_3 -Abdeckung endet. Wenn man wieder annimmt, daß entlang oder in der pBN-Wand As-Lecks¹ auftreten, so läßt sich wie für (a) das PW verstehen. Die Erfahrungen ohne B_2O_3 -Abdeckung, aber mit As-Atmosphäre sind sehr unterschiedlich. Vergleiche (2), (3), (4a) und (4b). Man kann aber offensichtlich auch gute Ausbeuteergebnisse ohne B_2O_3 -Abdeckung erhalten. Die schlechten Ergebnisse von (4) deuten darauf hin, daß eine As-Zuwaage allein nicht die As-Ausgasung verhindern kann. Etwas besser gelingt es mit einer geregelten Atmosphäre, wie die Ergebnisse von (3a) zeigen. Daß die Methoden (2) und (4a) trotz der unregelmäßigen As-Atmosphäre gute Ausbeuten zeigen, läßt sich vielleicht durch die Oberflächenbehandlung der Tiegel erklären, die eine Übertragung von thermischen Spannungen auf Grund der differentiellen Ausdehnung vom Tiegel auf den Kristall ausschließt.

Die Variante (3b) zeigt sehr gute Ergebnisse, ist jedoch wegen der Notwendigkeit einer geregelten As-Quelle für eine industrielle Produktion wahrscheinlich zu kostspielig und kompliziert. Somit ist ein Test der vereinfachten Variante, bei der (nicht in der Tabelle enthalten) die As-Quelle durch eine As-Zuwaage ersetzt wird, erstrebenswert.

Hinsichtlich der industriellen Nutzbarkeit der Tiegelzuchttechnik wird jedoch die Zucht in einem pBN-Tiegel unter Boroxidabdeckung in einem offenen System gefordert, um die Erfahrungen aus der LEC-Zucht bei dem kontrollierten Einbau des Kohlenstoffs auch auf die Tiegelzuchttechnik anzuwenden. Insofern kann obige Ampullentechnik nur als ein Zwischenschritt hinsichtlich einer industriellen Anwendung angesehen werden.

¹ Das Experiment zeigt, daß es nicht Gas ist, was eventuell radial durch die Tiegelwand im ersten Fall (Fig. 2.1) entweichen könnte, da solche Lecks bei diesem Experiment nicht wirksam werden können.

II. Bewertung nach Kosten und Restverunreinigungen:

Der größte Vorteil von (2) und insbesondere von (1) (keine Ampulle nötig) sind geringe Tiegelkosten. Die Auflösung des Quarztiegels in KOH bei (1) wird mit einfachen Mitteln gut beherrscht. Bisher ist nicht nachgewiesen, ob damit SI-Material (mit vernachlässigbarer Si-Kontamination) reproduzierbar hergestellt werden kann. Durch Verwendung von B_2O_3 sollte dies für (1) leichter möglich sein als für (2). Als offenes System (keine Ampulle) sollte es auch für das System (1) möglich sein, die Erfahrungen einer Kontrolle des C-Gehalts über die Gasatmosphäre direkt von der LEC-Technik zu übernehmen. Der Vorteil von pBN-Tiegeln ist die nachgewiesene reproduzierbare Herstellung von SI-GaAs. Die nötige Verwendung einer B_2O_3 -Abdeckung (oder auch teilweise Abdeckung mit B_2O_3), um die Ausbeute zu steigern, begrenzt die Lebensdauer (Kostenfaktor) des Tiegels. Die Erfahrung der BAF, daß der Tiegel ≈ 10 mal wiederverwendet werden kann, gilt bis jetzt nur für sehr kurze Kristalle von 5 – 10 cm. Für eine industrielle Produktion müssen sicher Kristalle mit 25 cm angestrebt werden.

Borproblem: Für alle Varianten mit B_2O_3 -Abdeckung läßt es sich nicht vermeiden, daß – ähnlich wie beim LEC-Verfahren – für dotiertes Material (z. B. Lasersubstrat) Bor mit einer des Si-Gehalts ähnlichen Konzentration eingebaut wird (s. hierzu den Abschnitt Handhabung der Quarztiegeltechnik). Wenn es wichtig ist, daß für eine industrielle Fertigung gleiche Tiegelsysteme für undotiertes wie dotiertes Material verwendet werden und wenn sich herausstellt, daß Bor nicht toleriert werden kann (**bisher ist dies allerdings nicht erkennbar**), dann sollten auch die B_2O_3 -freien Varianten, wie sie MCP und CSI erfolgreich verfolgen (d.h. Tiegelwandbehandlung von SiO_2 [nur für Lasermaterial, da hier eine Si-Kontamination infolge des Tiegelmaterials nicht umgangen werden kann.] bzw. pBN), untersucht werden. Dies erscheint umso notwendiger, wenn sich für die Zucht von Lasermaterial in pBN-Tiegeln herausstellt, daß das Boroxid den Einbau des Siliciums in den Kristall verhindert. Sollte in diesem Fall dennoch der Weg mit einer Boroxidabdeckung in pBN-Tiegeln gegangen werden, wobei das Boroxid mit Siliciumoxid gesättigt wird, so steht mit der Quarztiegelzucht und ihrer hohen Ausbeute eine Technologie zur Verfügung, die dieses Material kostengünstiger herstellen kann.

Tabelle: Variationen des Tiegelsystems

		Material	Abdeckung	As-Atmosphäre in Ampullen geregelter Quelle	As- Zuwaage	einkristalline Ausbeute ¹	Sonstiges
1	KFA	SiO ₂	B ₂ O ₃	–	–	sehr gut	
2	MCP	SiO ₂	–	–	*	gut – sehr gut	Oberflächenbehandlung des Tiegels (Kristoballit)
3a	BAF	pBN	–	*	–	gut – befr.	
3b	BAF	pBN	B ₂ O ₃	*	–	sehr gut	
4a	CSI	pBN	–	–	*	gut	Oberflächenbehandlung des Tiegels; wahrscheinlich Aufrauung
4b	ZfW	pBN	–	–	*	mangelhaft	
5a	Erlangen	pBN	B ₂ O ₃	–	–	befr.	
5b	Erlangen	pBN voroxidiert	B ₂ O ₃	–	–	sehr gut	
6	AXT	?	B ₂ O ₃	?	?	sehr gut	Die Anwendung einer B ₂ O ₃ -Abdeckung wurde aus dem Borgehalt von Si-dotierten Wafern geschlossen

¹Die Benotung ist schwierig und bleibt subjektiv, da genaue Statistiken nicht gemacht worden sind, bzw. die Ausbeutewerte von den industriellen Herstellern mehr oder weniger geheim gehalten werden. Die Benotung wurde nur auf Grund von Gesprächen mit Firmenvertretern und den Partnern im LASER 2000-Projekt getroffen.

Tabelle 2.1: Vergleich der verschiedenen Tiegelsysteme.

2.2 Handhabung der Quarztiegeltechnik

In verschiedenen vertikalen Bridgman-Anlagen gelang es, GaAs-Einkristalle mit großem Durchmesser zu ziehen (2"- und 3"-Kristalle). In einigen Anlagen gelang dies, indem in pBN-Tiegeln mit einer B_2O_3 -Abdeckung gezogen wurde, um das Ausgasen des Arsens aus der GaAs-Schmelze zu verhindern [29, 30, 31]. Dieses Tiegelsystem aus pBN-Tiegel und B_2O_3 -Abdeckung, welches eines der verschiedenen Tiegelsysteme ist (vergleiche hierzu den vorherigen Abschnitt), hatte jedoch den Nachteil, daß es trotz dieser Flüssigkeitsumkapselung nicht zu einer hohen Ausbeute an einkristallinem Material kam. Um die Benetzung des Tiegels mit dem Boroxid zu verbessern, wurden die Tiegel voroxidiert. Da Quarz ideal von Boroxid benetzt wird, wurde von [28] die Zucht von GaAs in Quarztiegeln durchgeführt. Infolge der guten Benetzung des Quarzglases mit B_2O_3 befindet sich die Schmelze in einer vollständigen Flüssigkeitseinkapselung. Dies erlaubt ein quasi tiegelfreies Wachstum.

Ein solches Wachstum hat auch den Vorteil, daß die Tendenz zur Zwillingsbildung und zum Polywachstum während des Zuchtvorgangs bedeutend geringer ausgeprägt ist. Die Ausbeute an einkristallinem Material wird deutlich erhöht. Sie liegt bei nahezu 90%. Für diese Arbeit wurden die Kristalle fast ausschließlich in Quarztiegeln gezogen.

Die geringe Tendenz zur Zwillingsbildung macht die Zucht in einem Quarztiegel auch für InP interessant, da dieser Halbleiter infolge der geringeren Stapelfehlerenergie eher zur Zwillingsbildung während des Wachstums neigt. Arbeiten der AT&T-Gruppe [32], die die Quarztiegeltechnik bei der Zucht von InP einsetzten, zeigten, daß InP in einem ideal von Boroxid benetzten Tiegel viel eher zwillingsfrei wächst als in einem pBN-Tiegel mit Boroxidabdeckung.

Trennung von Tiegel und Kristall:

Der Quarztiegel hat den Nachteil, daß die Kristalle während des Abkühlvorgangs Risse bei der Verfestigung des Boroxids bilden; dieser Vorgang beruht auf den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglases und des GaAs. Die von R. Naeven [28] gemessene, verstärkt einsetzende Rißbildung im Kristall bei Temperaturen von ca. $200^\circ C$ liegt einerseits in der bekannten Erweichungszone des Boroxids begründet, die sich von ca. $325^\circ C$ bis hinauf zur Schmelztemperatur ($450^\circ C$) erstreckt [33], andererseits in dem notwendigen Aufbau eines Temperaturgradienten zwischen Tiegel und Kristall zur Erzeugung der benötigten Spannung. Da die differentiellen thermischen Spannungen nicht sofort nach dem Erstarren des Boroxids vorhanden sind, treten die Risse überwiegend erst bei einer Temperatur von ca. $200^\circ C$ auf. Eine Möglichkeit, einen unzerstörten Einkristall zu erhalten, ist durch die gezielte Zerstörung des Tiegels gegeben. Diese Zerstörung sollte oberhalb des Erstarrungspunktes des Boroxids liegen, d.h. bei Temperaturen von ca. $450^\circ C - 500^\circ C$. Somit ist gewährleistet, daß eine evtl. auftretende Rißbildung nicht eine Folge der Verfestigung des Boroxids ist, welches den Kontakt zwischen Tiegel und Kristall herstellt. Ansatzweise wurde diese Tiegel-Kristall-Problematik in der Arbeit [32] angegangen. Der eigentliche Tiegel, der den Kristall und das Boroxid faßte, ist von einem

zweiten Tiegel umgeben, wobei der zwischen den Tiegeln entstandene Zwischenraum mit einer chemischen Substanz ($CaCl_2$) gefüllt wurde, die einen höheren Erstarrungspunkt aufweist als das Boroxid. Bei der Erstarrung der Flüssigkeit wurde der innere Tiegel auf Zug belastet und zerstört. Da diese Zerstörung vor der Verfestigung des Boroxids passierte, wurde der Kristall nicht infolge des inneren Tiegels bei der Erstarrung des Boroxids auf Zug belastet. Die Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend, so daß diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

Weiterhin wurde die Zerstörung des Tiegels mithilfe eines Lasers oder chemisch mit einer Salzschnmelze diskutiert. Das erste Verfahren scheidet aus Kostengründen aus, es würde sich erst bei hinreichend hoher Stückzahl rechnen. Für die in der Forschungs- und Entwicklungsphase befindliche Kristallzüchtung wird eine schon bei geringer Stückzahl günstige und schnelle Lösung gesucht.

Während dieser Arbeit wurde die Tiegelzerstörung mit chemischen Substanzen gezielt untersucht, wobei zu erwähnen ist, daß Quarzglas in Übereinstimmung mit seinem hochmolekularen Bindungscharakter ein sehr reaktionsträger Stoff ist.

Erste Versuche mit LiCl-Schnmelzen erzielten richtungsweisende Ergebnisse, waren jedoch hinsichtlich der Reproduzierbarkeit unbefriedigend.

Die in diesen Versuchen beobachtete gelbliche Schichtbildung auf dem Tiegelmateriale läßt beim LiCl auf ein Lithiumsilikat und ein Polysiliciumdichlorid schließen [34]. Diese Beobachtung gab den Anlaß, verstärkt mit Substanzen zu arbeiten, die eine Silikatbildung begünstigen. Auch wurde ein Einfluß der Feuchtigkeitskonzentration in der Gasatmosphäre auf die Tiegelzerstörung beobachtet. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die beständigeren Silanolgruppen Si-O-Si in die weniger beständigeren Siloxangruppen Si-O-H transformieren und somit anfälliger für die oben angesprochene Silikatbildung sind.

Zu den silikatbildenden Chemikalien gehören unter anderem die Alkalihydroxide sowie die Stoffe Natriumtriphosphat und Natriumtrimetaphosphat. Auf Versuche mit den beiden letzten Substanzen als Vertreter der Poly- bzw. Metaphosphate wurde verzichtet, da mit den phosphatfreien Hydroxidverbindungen gute bis sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Bei den getesteten Hydroxidverbindungen handelt es sich um die Substanzen NaOH und KOH, wobei beide Substanzen im gleichen Preisniveau liegen. Gemessen an den Gesamtkosten für einen Kristallzüchtvorgang ist der Kostenanteil beider Substanzen unwesentlich. Beide Stoffe weisen einen Schmelzpunkt im 300–400°C-Bereich auf (NaOH= 318,4°C, KOH= 360,4°C) und einen Siedepunkt oberhalb der Schmelztemperatur von GaAs (NaOH= 1390°C, KOH= 1322°C) [35]. Somit eignen sie sich für die Zerstörung des Quarzglases bei ca. 500°C.

Beide Substanzen zeigten, daß eine Zerstörung des Quarzglases sowohl in der Gasphase als auch in der Schmelze möglich ist, jedoch wirkungsvoller und gleichförmiger, wenn das Glas von der Schmelze bedeckt wurde. Vom Standpunkt einer gleichmäßigen Zerstörung des Tiegels ist somit die direkte Zerstörung des Tiegels in einer Salzschnmelze vorzuziehen.

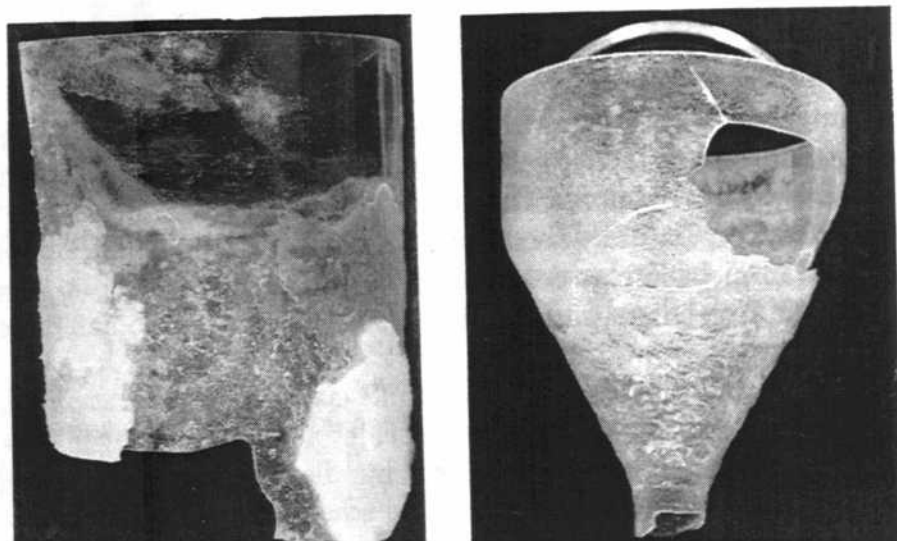


Abbildung 2.2: Einer Alkalihydroxidschmelze ausgesetztes Quarzglas. Das erste Photo zeigt eine Glascherbe, die einer NaOH-Schmelze bei ca. 400°C ausgesetzt wurde. Auf der Scheibe sind deutlich Reste der Silikatschicht zu erkennen sowie die Eintauchgrenze. Das einer KOH-Schmelze ausgesetzte Quarzglas auf dem zweiten Photo weist diese Schicht nicht auf. Das Verschwinden der Schicht ist nicht auf die bei diesem Versuch herrschende höhere Temperatur von ca. 500°C zurückzuführen. Vielmehr führt die erhöhte Temperatur zu einem erhöhten Dampfdruck und somit zu einer weniger deutlich ausgeprägten Eintauchgrenze.

Beide Hydroxide zerstörten den Tiegel in kurzen Zeiträumen von ca. einer Stunde, wobei für das KOH eine um den Faktor 2 größere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Es liegt nahe, die erhöhte Abtragungsgeschwindigkeit des KOH mit der Vorstellung zu erklären, daß die KOH-Schmelze das sich bildende Silikat verstärkt vom Quarzglas löst. Die beim NaOH beobachtete weiße Schicht auf dem Quarzglas wurde beim KOH nicht beobachtet. (s. Abbildung 2.2) Bei den in den Versuchen verwendeten Stoffmengen wurden Abtragungsgeschwindigkeiten von ca. 3 mm/h bei einer Temperatur von ca. 500°C beobachtet. Die Reaktion der Silikatbildung kann wie folgt geschrieben werden:



Infolge des bei der Silikatbildung entstehenden Wassers wurden die Lösungsversuche in einem offenen Gefäß durchgeführt. Diese Art der Handhabung wirft natürlich die Frage auf, wie das Boroxid, der Kohlenstoff (dient der Stützung des Quarztiegels) und das GaAs selber mit der Salzsäure reagieren.

Nach der Zerstörung des Quarztiegels durch die KOH-Schmelze reagiert die Schmelze mit dem Boroxid, welches den Kristall umgibt. Laut [36] ist Boroxid ein saures Oxid, so daß es mit einer Hydroxidschmelze zu giftigen Boraten reagiert, die eine Hydratisierung erfahren können. Das Boroxid kann bei einer Temperatur von ca. 500°C auch hydratisiert in Form der Metaborsäure vorliegen.

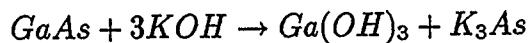
Bei einem Lösungsversuch wurden Bereiche in der Gasphase beobachtet, die sich selber entzündeten. Dies könnte entweder auf sich in Luft selbstentzündende Borane oder aber auf entweichenden Wasserstoff hinweisen. Beide Reaktionen sind jedoch bei den verwend-

ten Chemikalien eigentlich nicht zu erwarten, so daß die Reaktionschemie in diesem Punkt nicht geklärt ist. Der beschriebene Sachverhalt tauchte jedoch nur bei Lösungsvorgängen auf, die bei hohen Temperaturen (ca. 600°C) durchgeführt wurden. Da die Chemie der einzelnen Reaktionen nicht hinreichend bekannt ist, ist eine Abfuhr der Dämpfe zu gewährleisten sowie das Tragen von entsprechendem Atemschutz und Schutzkleidung nötig.

Durch Temperaturmessungen in der Boroxid-Haube, die den GaAs-Kristall abdeckt, wurde festgestellt, daß insbesondere die Reaktion der Schmelze mit dem Boroxid stark exotherm verläuft. Temperaturanstiege von ca. 200°C pro Minute wurden registriert, wobei zunächst nicht geklärt werden konnte; ob die Boratbildung oder eine mögliche Hydratisierung des Boroxids infolge der Wasserbildung stark exotherm verläuft. Versuche, bei denen das Boroxid aus dem Tiegel entfernt wurde, zeigten, daß das Boroxid für die heftige Reaktion verantwortlich ist. Diese starken Temperaturanstiege führten bei den zu lösenden Kristallen zu einem thermischen Schock, begleitet von einer verstärkten Rißbildung im Kristall. Durch periodisches Eintauchen des Tiegels in die Schmelze kann diese starke Wärmeentwicklung soweit kontrolliert werden, daß die Rißbildung verhindert wird.

Für die Wirkung der Salzschmelze auf das GaAs selbst sind zwei Gesichtspunkte zu bedenken: die Abtragungsrate des GaAs durch die Schmelze und eine mögliche Diffusion des Kaliums in das Kristallvolumen.

Aus der Untersuchung der Versetzungsdichte mittels einer KOH-Ätzung ist bekannt, daß KOH GaAs nur langsam angreift, so daß von dieser Seite keine unlösbaren Handhabungsprobleme erwartet wurden. GaAs reagiert wie folgt mit einer KOH-Schmelze:



Die durchgeführten Versuche mit in Quarzglas gezüchteten Kristallen bestätigen diese Erwartungen. Abbildung 2.3 zeigt tellurdotierte und undotierte Einkristalle, die in einer KOH-Schmelze vom Quarzglas getrennt wurden.

Die Diffusion des Kaliums in den Kristall sollte ebenfalls keine unlösbaren Probleme aufwerfen. Da die Diffusionsdaten für Kalium in GaAs nicht vorliegen, wurden Abschätzungen der Diffusionslänge mit den Daten des isoelektronischen Lithiums durchgeführt. Unter der Annahme eines Diffusionsprozesses mit einer gaußförmigen Dichteverteilung liefert eine Abschätzung der zu erwartenden Standardabweichung $\sqrt{(2Dt)}$ mit Hilfe der Diffusionskonstanten D des Lithiums von $10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ [37] Werte in der Größenordnung von 2,6 mm. Es wurde eine Expositionszeit t von einer Stunde angenommen, die der ungefähren Verweilzeit des Tiegels in der KOH-Schmelze entspricht. Das GaAs wird erst der Schmelze ausgesetzt, wenn das Quarzglas zerstört und die Boroxidschicht durchdrungen ist. Weiterhin liegt kein elementares Kalium vor.

Um diese Abschätzung zu verifizieren, wurden SIMS-Untersuchungen zusammen mit RF-SSMS (radiofrequency spark source mass spectrometer [38])–Messungen durchgeführt, mit denen die relative radiale Kaliumverteilung sowie die Absolutkonzentration im Kristall bestimmt werden konnte. Die mit SIMS gemessene Konzentrationsverteilung zeigt, daß die

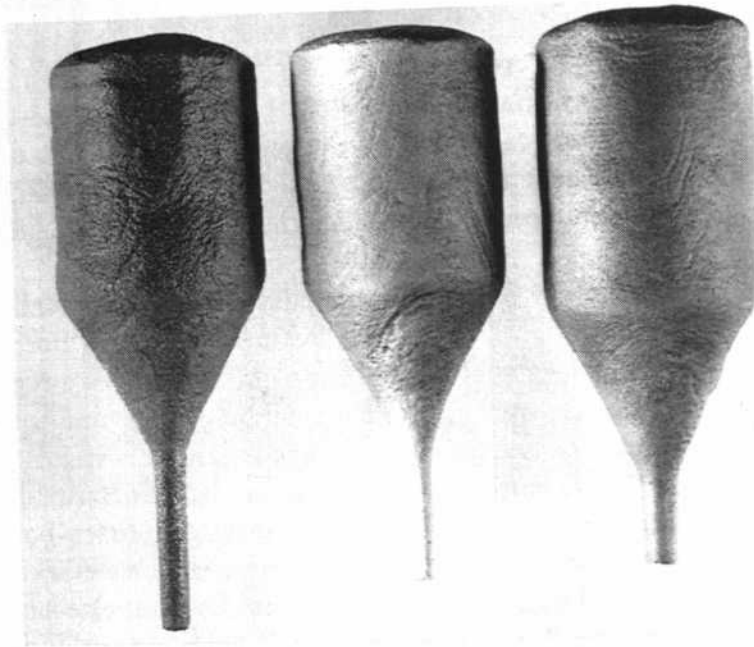


Abbildung 2.3: In der KOH-Schmelze vom Quarzglas gelöste tellurdotierte und undotierte Einkristalle. Deutlich ist die durch die Ätzung aufgeraute Oberfläche zu erkennen.

Kaliumkonzentration innerhalb weniger Mikrometer von der Oberfläche stark in Richtung Kristallinneres abfällt. Proben, die in einen Abstand von 2 mm von der Kristalloberfläche dem Kristall entnommen wurden, wiesen bei der RF-SSMS eine Kaliumkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze auf. Eine nachweisbare Kaliumdiffusion ist somit nicht vorhanden. Sie ist offensichtlich kleiner als die für Lithium abgeschätzte.

Vor- und Nachteile der Quarztiegelzucht ($\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$):

Dieses Tiegelsystem ermöglicht mit einer Ausbeute von nahezu 90% systematische Untersuchungen des Poly- und Zwillingswachstums. Die Abschnitte 2.3 und 2.4 zeigen, daß durch eine systematische Verschlechterung der Wachstumsbedingungen sowohl das Zwillingswachstum als auch das Polywachstum nukleiert werden kann.

Anders sieht es bei der Anwendung dieses Tiegelsystems für die Zucht von kommerziellen Materialien wie semiisolierendes GaAs für die IC-Technologie und Si-dotiertes GaAs als Substrat für die Lasertechnologie aus. R. Naeven konnte in seiner Arbeit zeigen, daß die VB-Zucht von semiisolierendem Material in Quarztiegeln unter Boroxidabdeckung möglich ist [28]. Die elektrische Mobilität liegt mit $3000\text{--}4000\text{cm}^2/\text{Vs}$ bei diesem Material noch weit unterhalb des Wertes, welcher bei der LEC-Zucht erzielt wird ($6000\text{cm}^2/\text{Vs}$). In [40] wurde jedoch gezeigt, daß für die LEC-Zucht aus Quarztiegeln der Widerstand des Wafermaterials und somit auch die Ausbeute an hochwertigem SI-Material kleiner ist als für die Zucht aus pBN-Tiegeln. Auch beobachtet man bei dem in Quarztiegeln gezo-

genen Material eine geringere Mobilität als bei dem in pBN-Tiegeln gezogenen. Beides sind Punkte, die gegen die Anwendung von Quarztiegeln bei der VB-Zucht von semiisolierendem Material seitens der LEC-Zucht sprechen.

Um die Anwendbarkeit der Tiegelzuchttechnik für die Zucht von semiisolierendem Material zu überprüfen, sind umfangreiche Züchtungsversuche mit Hinblick auf die Restverunreinigungen sowie die Stöchiometrie vonnöten, um deren Einfluß auf Ladungsträgerdichte und Mobilität zu erkennen.

Während dieser Arbeit wurde Si-dotiertes Material in größerem Umfang mithilfe der Quarztiegeltechnik für das LASER 2000-Projekt gezogen. Die Siliciumkonzentration variierte von $10^{18}/\text{cm}^3$ bis $10^{20}/\text{cm}^3$. Die Ladungsträgerdichte beträgt hier maximal $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (s. Abbildung 4.15). Eine ausführliche Charakterisierung dieses Materials findet sich in Kapitel 4. Mit steigender Siliciumkonzentration wurde ebenfalls eine steigende Borkonzentration beobachtet, die eindeutig mit dem Siliciumgehalt der Proben korreliert und in nicht vernachlässigbarer Größe vorliegt. Abbildung 2.6 zeigt die Borkonzentration aufgetragen gegen die Siliciumkonzentration. Die Borkonzentration überschreitet jedoch nicht deutlich die $10^{19}/\text{cm}^3$ -Grenze, obwohl die Siliciumkonzentration bis an die Löslichkeitsgrenze von $10^{20}/\text{cm}^3$ heranreicht. Bei der Charakterisierung des Materials wurde dieser hohe Borgehalt berücksichtigt.

Auch Te-dotiertes GaAs zeigt eine solche Korrelation zwischen Te und B; jedoch liegen hier die B-Konzentrationen um zwei Größenordnungen unter denen, die bei einer Siliciumdotierung beobachtet worden sind (s. Abbildung 2.6).

Eine denkbare Erklärung für die hohe Borkonzentration im Vergleich zur Siliciumkonzentration ist die Oxidation des in der Schmelze gelösten Siliciums zu Siliciumdioxid in dem die Schmelze umgebenden Boroxid bei gleichzeitiger Reduktion des Bors zu elementarem Bor. Der gleiche Sachverhalt ist aus der LEC-Zucht bekannt [41].



Für die Richtigkeit der obigen Reaktion spricht die Tatsache, daß bei der VB-Technik mit pBN-Tiegel plus Boroxidabdeckung nur schwer eine ausreichende Siliciumdotierung des Kristalls erreicht wird [39]. Dies könnte nach obiger Gleichung darin begründet liegen, daß durch Korrosion des Quarztiegels das B_2O_3 durch SiO_2 angereichert wird (Es wurden Werte von ca. 10% SiO_2 in B_2O_3 abgeschätzt). und das Reaktionsgleichgewicht zur linken Seite verschoben wird und somit der Reduktion des Bors entgegenwirkt.

Auch in unseren Öfen wurde Si-dotiertes GaAs in pBN-Tiegeln unter Boroxidabdeckung gezogen, wobei an dem Prozeß der Dotierung nichts geändert wurde. Die Analyse der Kristalle zeigte, daß wesentlich kleinere Si-Konzentrationen aber insbesondere auch wesentlich geringere Ladungsträgerdichten vorlagen. Daß Gleichung 2.1 die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse für die beiden Tiegelmaterien ist, zeigt auch ein Experiment, bei dem der GaAs-Kristall in einen pBN-Tiegel mit Quarzeinsatz gezogen wurde (s. Abbildung 2.4). Diese Anordnung führt aufgrund der Korrosion des Quarzglaseinsatzes durch das Boroxid ebenfalls zu einer hohen SiO_2 -Konzentration im B_2O_3 . Dieses Tiegel-

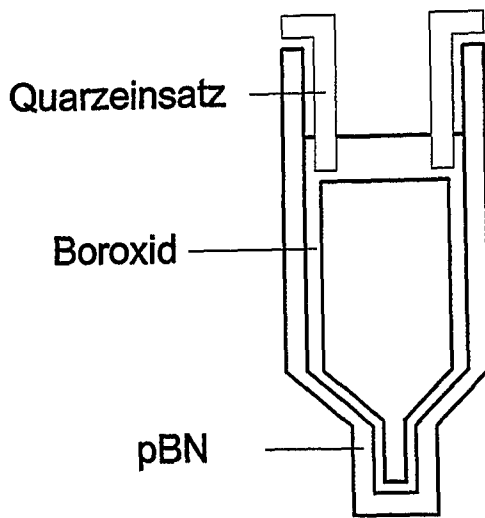


Abbildung 2.4: Quarzeinsatz für das System pBN-Tiegel plus Boroxidabdeckung. Mit diesem Einsatz wurden ähnlich hohe Siliciumkonzentrationen erzielt, wie mit der Quarztiegeltechnik.

system ergibt hinsichtlich der Si-Dotierung ungefähr das gleiche Ergebnis wie ein Quarztiegel. D.h., die Anreicherung des Boroxids mit SiO_2 wirkt der Oxidation des im GaAs gelösten Siliciums entgegen. D.h. die Schwierigkeiten der Si-Dotierung in pBN-Tiegeln können durch Verwendung von B_2O_3 , das mit SiO_2 angereichert ist, gelöst werden. Erste Untersuchungen der B-Konzentration für die drei Tiegelsysteme (Quarzglas, pBN und pBN mit Quarzeinsatz) bestätigen auch die Erwartungen, die man aus Gleichung 2.1 ziehen kann. Man findet die höchsten B-Konzentrationen für die Zucht in pBN-Tiegeln, da dort die Reduktion des B_2O_3 durch das Silicium am stärksten ist. D.h., die Kodotierung mit B wird durch die Si-Dotierung selbst verursacht. In diesem Zusammenhang ist ein Ergebnis der Gruppe Lagowski et al. [43] zu erwähnen, das zeigt, daß umgekehrt eine Bordotierung auch zu einer Kodotierung mit Silicium führen kann. Die Abbildung 2.5 zeigt, daß eine Bordotierung während einer GaAs-Zucht in einem pBN-Tiegel in einer Quarzampulle (HB-Verfahren) durch das von der Quarzampulle stammende SiO reduziert wird bei gleichzeitiger Oxidation des Bors zu B_2O_3 .

Die im Vergleich zur Si-Dotierung in pBN-Tiegeln noch wesentlich stärker reduzierte Ladungsträgerdichte ist bisher noch nicht gut verstanden. Erste Ergebnisse mit Hilfe der spektralen PL [44] deuten an, daß die erhöhte Borkonzentration in pBN-Tiegeln damit verbunden sein könnte. Die SPL-Messungen zeigen nämlich für dieses Material PL-Übergänge, die auf die Präsenz von Bor auf As-Plätzen hinweisen (Akzeptoren). Die niedrigere Ladungsträgerdichte könnte somit durch eine erhöhte Kompensation der Si_{Ga} -Donatoren durch B_{As} -Akzeptoren erklärt werden. Eine solche Deutung würde auch erklären, warum in diesem Material eine erhöhte Ladungsträgerdichte in der Umgebung (laterale Ausdehnung ca. $20\mu\text{m}$) von Versetzungen beobachtet wird. Wie in [44] gezeigt

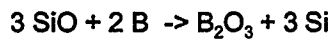
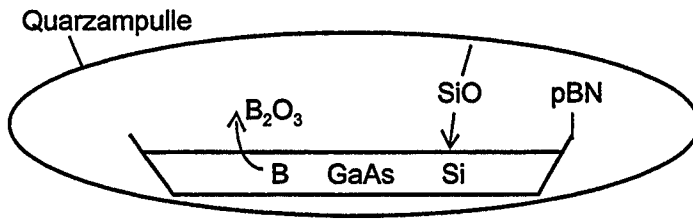


Abbildung 2.5: Bor- Si-Korrelation für das HB-Verfahren

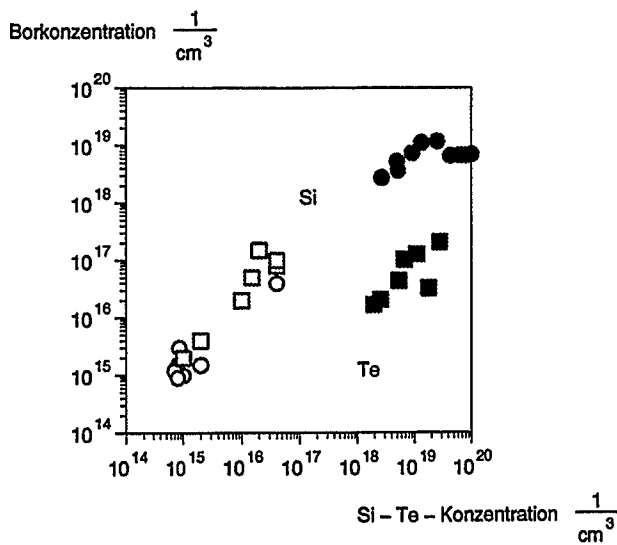


Abbildung 2.6: Verlauf der Bor-konzentration abgetragen gegen die Tellur- und Siliciumkonzentration. Deutlich sieht man, daß sich das Sättigungsverhalten des Siliciums auch in der Borkonzentration widerspiegelt. Die nicht ausgefüllten Symbole sind Meßwerte aus [42]. Diese Proben stammten teilweise aus Kristallen, die mit Boroxid gezogen wurden, das einen unterschiedlichen Wassergehalt aufwies. Deutlich sieht man, daß der Wassergehalt nicht der dominierende Effekt für die Bor-Siliciumkorrelation ist, da das in dieser Arbeit verwendete Boroxid durch ähnliche Wassergehalte gekennzeichnet war wie das der Literaturwerte (ca. 225 ppm).

wird, sind solche Ladungsträgervariationen wahrscheinlich auf eine reduzierte Konzentration der auf den As-Plätzen sitzenden Fremdatome zurückzuführen. O. Paetzold findet in der Tat, daß der mit B_{As} identifizierte PL-Peak in der Umgebung der Versetzung reduziert vorliegt. Da die Ergebnisse bisher nur auf der Auswertung eines einzelnen Kristalls basieren, müßten für eine endgültige Bewertung dieser Deutung weitere Messungen durchgeführt werden.

Wie bereits erwähnt zeigt Te-dotiertes Material im Gegensatz zum Si-dotierten Material nur eine sehr geringe Neigung B aus der B_2O_3 -Abdeckung aufzunehmen. Dies läßt sich dadurch verstehen, daß Si und B einerseits den Sauerstoff ähnlich stark binden, während die Sauerstoffbindung an Te wesentlich schwächer als die von B ist, d.h., wenn Si und Te selbst für die Kodotierung mit Bor verantwortlich sind, wird der Unterschied verständlich. Kommerzielles Material verschiedener Hersteller zeigt ebenfalls diese Bor-Siliciumkorrelation. MCP produziert borfreies Material in einem Quarztiegel ohne Boroxidabdeckung

in einer geschlossenen Ampulle. AXT-Material zeigt eine hohe Borkonzentration, d.h., daß dieses Material mit einer Boroxidabdeckung gezogen wurde. Allerdings herrscht über das verwendete Tiegelmateriel Unklarheit, wahrscheinlich ist es pBN.

Zusammenfassung:

- Mit der Quarztiegelzucht unter Boroxidabdeckung steht eine kostengünstige Produktionsmethode für Si-dotiertes Material mit einer fast 100%-tigen einkristallinen Ausbeute zur Verfügung.
- Die Siliciumkonzentration variierte bei diesen Züchtungen von $10^{18}/\text{cm}^3$ bis $10^{20}/\text{cm}^3$. Schwierigkeiten bei der Si-Dotierung in pBN-Tiegeln können durch Anreicherung der B_2O_3 -Abdeckung mit SiO_2 gelöst werden.
- Das Si-dotierte Material weist einen hohen Borgehalt auf.²
- Die genannten Hydroxidverbindungen stellen eine preisgünstige und schnelle Methode dar, das Tiegelmateriel zu zerstören, wobei sich das KOH gegenüber dem NaOH durch eine größere Abtragungsrate auszeichnet.
- Die KOH-Schmelze greift GaAs nur geringfügig an.
- Eine Kaliumdiffusion in das Kristallvolumen wurde nicht beobachtet.
- Die Zucht von semiisolierendem Material ist möglich, jedoch ist nicht geklärt, ob dieses Material die hohen Anforderungen an die elektrischen Eigenschaften erfüllt.
- Die hohe Ausbeute an einkristallinem Material ermöglicht die Durchführung von systematischen Untersuchungen zu den Themen Zwillingswachstum und Polywachstum (s. folgende Abschnitte).

2.3 Untersuchungen zum Polywachstum

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen GaAs-Herstellern [45, 46] und anderen Forschungsgruppen [12, 47, 29, 48] Anstrengungen unternommen, Einkristalle mit dem vertikalen Bridgman-Verfahren zu ziehen. Eine mögliche geringere Versetzungsdichte, eine größere Homogenität des Materials und eine kosteneffizientere Produktion sind die wesentlichen Motivationspunkte für diese Entwicklungen. Als Ergebnis dieser Anstrengungen ist es nun möglich, VB-GaAs kommerziell zu erwerben. Jedoch ist die Ausbeute, obwohl nicht offiziell von der Industrie bestätigt, noch immer sehr gering, besonders durch die Ausbildung von Kleinwinkelkorngrenzen während des Kristallwachstums, die zu einem polykristallinem (PK) Wachstum führen. Die Bildung der Kleinwinkelkorngrenzen wurde in den Arbeiten [49, 50] dokumentiert; die zugrunde liegenden Bildungsmechanismen sind jedoch auch heute noch kontrovers. Konkave Wachstumsflächen können zu Fokussierungseffekten der Versetzungen führen [52]. Als Folge dieser Fokussierung kann es zu einer

² Auch für die Tiegeltechnik (pBN-Tiegel, B_2O_3) ist dieser Sachverhalt zu erwarten.

verstärkten Versetzungsmultiplikation der Versetzungen führen. Ein Anstieg der Versetzungsdichte, wie in [52] beobachtet, muß jedoch nicht auf Fokussierungseffekte begründet sein, sondern kann auch durch Versetzungsmultiplikation aufgrund thermischer Spannungen entstanden sein. Desweiteren kann solch ein Fokussierungsmechanismus nur effektiv für die sogenannten "grown in"-Versetzungen sein, die sich selber senkrecht zur Wachstumsgrenze orientieren [51]. Die Analysen dieser Arbeit deuten jedoch darauf hin, daß der größte Teil der Versetzungen keine "grown in"-Versetzungen sind, sondern sich hinter der Phasengrenze in Form von Versetzungsschleifen bilden [53] (Kapitel 4), deren Multiplikation allein durch thermische Spannungen bzw. durch die Beweglichkeit der Versetzungen bestimmt ist. (s. auch [68]). Weiterhin sind es keine Versetzungen, die mit dem Kristall mitwachsen. Solche gibt es zwar auch (s. Kapitel 4.3, Typ 110 oder 100 in 100-Richtung), sie selbst aber orientieren sich nicht nach der Lage der Phasengrenze sondern ausschließlich nach ihrer kristallographischen Richtung.

Neben der Geometrie der Phasengrenze wurden weitere Faktoren diskutiert, die für den Umschlag des Einkristallwachstums in polykristallines Wachstum verantwortlich sind. Sie werden im allgemeinen mit dem Kontakt des Kristalls mit dem Tiegelmaterial in Verbindung gesetzt. Als Tiegelmaterial wird im allgemeinen pBN oder Quarzglas verwendet. Der Tiegelkontakt wird häufig auch als "Kleben" des Kristalls am Tiegelmaterial bezeichnet, wobei es infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Kristall und Tiegel zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte kommt. Dieser Kontakt mit der Ausbildung einer erhöhten Versetzungsdichte soll zu der Ausbildung der Kleinwinkelkorngrenzen führen. Um den Kontakt zwischen Kristall und Tiegel zu minimieren, was nichts anderes bedeutet, als die Benetzung des Tiegelmaterials mit der GaAs-Schmelze zu minimieren, wurde die innere Oberfläche des Tiegels entweder aufgeraut oder im Fall des Quarzglas-tiegels mit einer dünnen Christoballit-Schicht versehen [54]. Diese Technik wird gewöhnlich verwendet, wenn Kristall und Schmelze von einer Ampulle umschlossen sind. Wird eine flüssige B_2O_3 -Schicht für die Einkapselung der GaAs-Schmelze verwendet, so wird die innere Oberfläche des pBN-Tiegels oxidiert, in der Absicht, so eine bessere Benetzung mit dem Boroxid zu gewähren [30]. Unter optimalen Bedingungen kann solch eine Technik (s. auch [32], vergleiche hierzu [12, 29, 30]) eine vollständige Einkapselung des Kristalls und der Schmelze in einem pBN-Tiegel erreichen. Jedoch kann eine vollständige Flüssigkeitseinkapselung leichter und mit einer hervorragenden Reproduzierbarkeit erreicht werden, wenn statt des pBN-Tiegels ein Quarztiegel verwendet wird. Dieser veränderte Sachverhalt kann auf die höhere Benetzbarkeit des Quarzglas mit dem Boroxid zurückgeführt werden. Einkristalline Ausbeuten von nahezu 90% werden mit dieser Technik (s. a. [32]) auch bei schlechten Zuchtbedingungen erreicht. Weiterhin ist die Kristallzucht in Quarztiegeln unter Boroxidabdeckung als Referenzmethode geeignet, um die Wachstumsbedingungen systematisch zu untersuchen, die polykristallines Wachstum induzieren. Der Charakterisierung des polykristallinen Wachstums folgt die Beschreibung der Versuche, die die Induzierung von polykristallinem Wachstum ermöglichen.

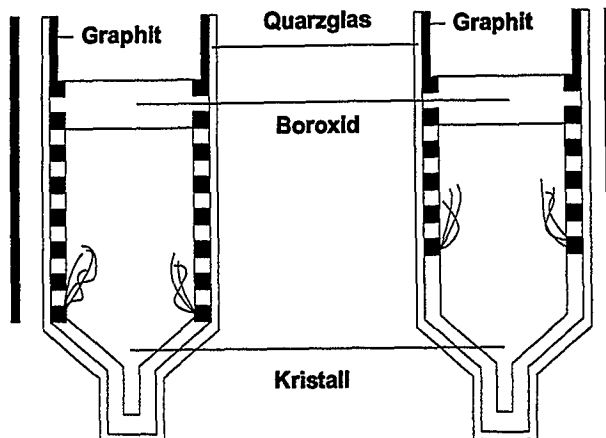


Abbildung 2.7: Skizzierung der Züchtungsversuche mit beschichteten Quarztiegeln. Beginn des Polywachstums und Starthöhe der Graphitbeschichtung korrelieren miteinander.

Induzierung und Charakterisierung des polykristallinen Wachstums:

Durch die hohe Benetzung des Quarzglases durch das Boroxid ist es möglich, den gewachsenen Kristall vom Quarzglas durch eine wenige Bruchteile eines Millimeters dicke Schicht aus Boroxid getrennt zu halten. Dieses Verfahren stellt somit eine komplette Flüssigkeitsumkapselung des Kristalls während des Zuchtvorgangs dar. Unsere Erfahrung über einen Zeitraum von zwei Jahren zeigt, daß diese Methode eine Ausbeute an einkristallinem Material von nahezu 100% liefert. Um zu überprüfen, ob die hohe Ausbeute allein auf die verringerte Wechselwirkung zwischen dem GaAs und dem Quarztiegel zurückzuführen ist, wurde die innere Oberfläche des Tiegels mit einer dünnen Schicht aus pyrolytischem Graphit versehen. Diese Schicht verringert die Benetzung des Tiegels mit dem Boroxid und erhöht somit die Wechselwirkung (oder Benetzung) des Tiegelmateri als mit dem GaAs. Wenn nur der zylindrische Teil des Tiegels mit einer Beschichtung versehen wurde, wurde einkristallines Wachstum in den unteren Teilen des Tiegels beobachtet, die nicht beschichtet waren. Polykristallines Wachstum entstand dagegen in dem beschichteten Teil des Tiegels. Eine Beschichtung, bei der ein Teil des zylindrischen Teils des Tiegels oberhalb des Konus nicht beschichtet war, zeigte, daß das polykristalline Wachstum tatsächlich mit der Schicht korreliert, da das gestörte Kristallwachstum bei dieser Tiegelpräparation später einsetzte. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 2.7 skizziert.

Aus diesen Ergebnissen könnte man den Schluß ziehen, daß das einkristalline Wachstum tatsächlich durch die erhöhte Wechselwirkung zwischen Kristall und Tiegel gestört wird (d.h. eine Erhöhung der thermischen Spannung bewirkend), wenn die Tiegeloberfläche beschichtet ist. Nach der Charakterisierung der verschiedenen Stufen des Wachstums von Kleinwinkelkorngrenzen wird jedoch in diesem Abschnitt gezeigt werden, daß tatsächlich andere Faktoren für die experimentellen Beobachtungen verantwortlich sind.

Abbildung 2.8: Schematisches Diagramm, das die unterschiedlichen Stufen des polykristallinen Wachstums beschreibt und die entsprechenden Versetzungsdichten angibt.

CRUCIBLE COATED WITH p-C		EPD (cm^{-2}) $4 \cdot 10^7$	PROCESS
		10^6	COALESCENCE OF SUBBOUNDARIES: POLYGONIZATION (2.STAGE)
		$\leq 5 \cdot 10^5$	FORMATION OF SUBBOUNDARIES: POLYGONIZATION (1.STAGE)
		$\leq 10^5$	?
CRUCIBLE UNCOATED		$\approx 10^4$	

Wie Abbildung 2.8 schematisch zeigt, startet das polykristalline Wachstum mit einer erhöhten Versetzungsdichte ($10^5/\text{cm}^2$) nahe der Kristalloberfläche, wenn der Kristall in den beschichteten Teil des Tiegels wächst. Erste Anzeichen von Polygonisation ("lineage"-Bildung, Ausbildung von Subkorngrenzen) können beobachtet werden, wenn die Versetzungsdichte sich erhöht, wahrscheinlich verursacht durch erhöhte thermische Spannungen. Die Versetzungsdichte beträgt dann $5 \times 10^5/\text{cm}^2$ [28]. Nach weiterer Zunahme der Versetzungsdichte werden weitere benachbarte Subkorngrenzen beobachtet. Dieser Prozeß erhöht die Zahl der Versetzungen in den sich ausbildenden Subkorngrenzen zu Werten, die es nicht mehr erlauben, die einzelnen Versetzungen mithilfe der Lichtmikroskopie nach dem chemischen Oberflächenätzen getrennt zu beobachten.

Während dieser Stufe werden die Subkorngrenzen an der Kristalloberfläche des Kristalls nach dem Abkühlen mit dem bloßen Auge sichtbar, wie Abbildung 2.9 zeigt. Im folgenden werden wir diese Subkorngrenzen als Kleinwinkelkorngrenzen (KWKG) bezeichnen. Ein hervorzuhebendes Merkmal des PK-Gebietes ist dessen V-förmiges Erscheinungsbild auf der Kristalloberfläche. Die Entwicklung dieser Erscheinungsform kann der Abbildung 2.9 a) entnommen werden, welche eine vergrößerte Sektion des Gebietes zeigt, in der die KWKG erstmals sichtbar werden. Nach einer Wachstumsdistanz von (1–2 mm) einer KWKG werden zwei benachbarte KWKG's erzeugt. Nach einer weiteren ähnlichen Wachstumsperiode werden diese wiederum von zwei zusätzlichen KWKG begleitet. Dieser Multiplikationsprozeß von KWKG setzt sich fort, um die typische Erscheinungsform des polykristallinen Wachstums auszubilden. Die KWKG's sind annähernd senkrecht zur Kristalloberfläche (Abbildung 2.9 b)) (parallel zur [110]-Richtung) und formen Subkörner entlang der Wachstumsrichtung, die ungefähr 0,2 – 0,5 mm breit und tief sind. Die [110]-Richtung der KWKG's stimmt mit der Beobachtung überein, daß Subkorngrenzen aus

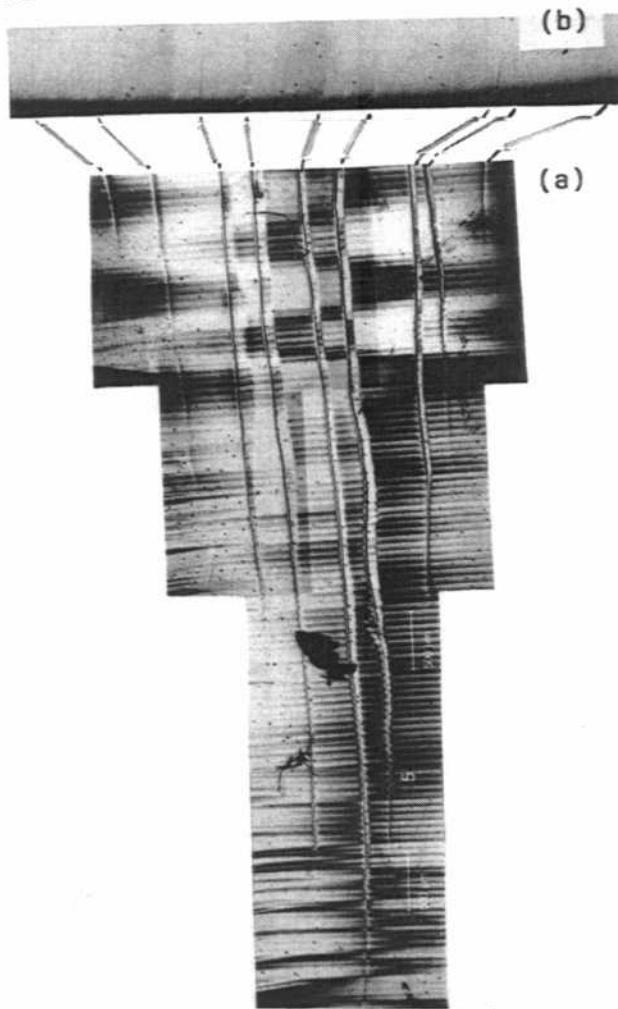


Abbildung 2.9: a) Gebiet eines polykristallinen Wachstumsbereichs auf der zylindrischen Kristalloberfläche, wie man sie direkt nach der Zucht beobachtet. b) Horizontaler Querschnitt ((100)-Ebene; chemisch geätzt) durch ein Gebiet mit polykristallinen Körnern nahe der Kristalloberfläche.

Versetzungen des Typs $\vec{u} = [112]$, $\vec{b} = [110]$ bestehen, wie sie durch die NIR-Dunkelfeld-Mikroskopie beobachtet wurden [68]. Die Orientierung der KWKG betrachtend, ist es nicht verwunderlich, daß das PK-Wachstum immer dicht an der Oberfläche entsteht, die senkrecht zu den vier radialen $[110]$ -Richtungen des Kristalls liegen. Die Orientierungen der Oberflächenkörner wurde bestimmt, indem die Lichtreflexe von der Kristalloberfläche analysiert wurden. Der Kristall wurde hierzu vorher sandgestrahlt, um eine große Anzahl von Mikropaltflächen auf der Oberfläche zu erzeugen. Aus der Abbildung 2.10 können folgende Schlüsse gezogen werden:

- i) benachbarte Körner sind um ca. 2° gegeneinander gekippt, wobei die Verkipprichtung parallel zur Wachstumsrichtung ist.
- ii) aus dem Wert der Verkipfung kann ein mittlerer Abstand zwischen den Versetzungen in den KWKG von ca. 10 nm berechnet werden. Die Mittelung der Anzahl der Versetzungen in den KWKG über die Größe des Kornes liefert eine Versetzungsdichte von $4 \times 10^7/cm^2$, die dem polykristallinen Bereich zugeordnet werden kann. Die Versetzungsdichte innerhalb des Kornes von ca. $10^6/cm^2$ kann für diese Berechnung vernachlässigt werden.
- iii) es ist ein interessantes Ergebnis, obwohl bis jetzt nicht richtig verstanden, daß das Vorzeichen der Versetzungen wechselt, wenn man die Korngrenzen der Reihe nach durchschreitet.

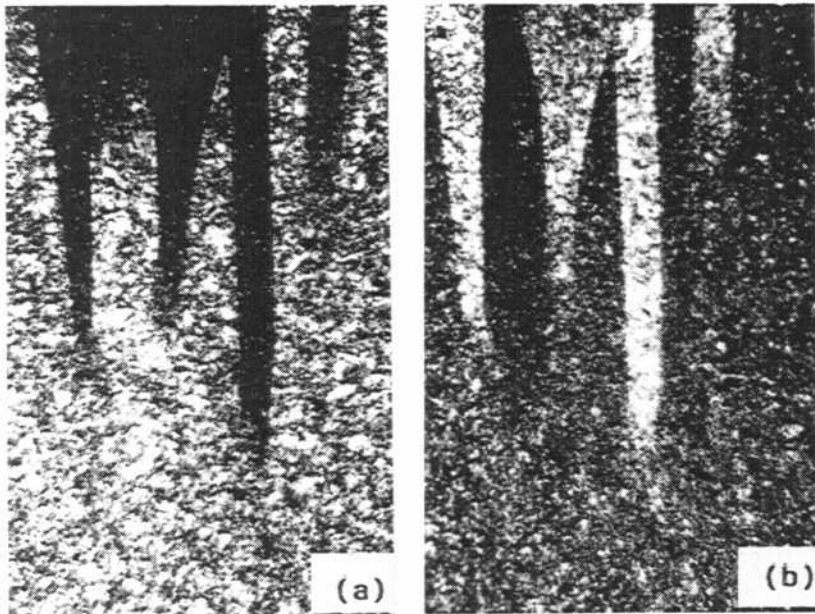


Abbildung 2.10: Gebiet des polykristallinen Wachstums auf dem zylindrischen Teil der Kristalloberfläche, wobei die Oberfläche gesandstrahlt wurde und senkrecht mit einer Lichtquelle bestrahlt wurde. Die rechte Seite zeigt die Lichtreflexe des Kristalls, welcher um 2° entlang der $[100]$ -Wachstumsachse im Vergleich zum linken Bild gekippt ist.

Die Zunahme der Versetzungsdichte und die Polygonisation erstreckt sich in der Wachstumsrichtung über mehrere Millimeter. Deshalb muß für die VB-Technik geschlossen werden, daß das polykristalline Wachstum nicht durch lokale Effekte induziert wird, wie z.B. der Einschluß von Partikeln, z.B. vom Tiegel [55] oder Ga-Einschlüsse, die als Ursache für die Triggerung von PK-Wachstum in der LEC-Technik herangezogen wurden [50]. Während der bisherigen Diskussion wurde die erhöhte Versetzungsdichte sehr vage mit einer verstärkten Wechselwirkung des Kristalls mit dem Tiegel in Verbindung gesetzt, wobei angenommen wird, daß der Kristall einer erhöhten thermischen Spannung ausgesetzt wird. Wesentlich erscheint jedoch, daß die reduzierte Benetzung des Tiegels durch das Boroxid in den beschichteten Bereichen zu einem Arsenverlust aus dem Kristall führen kann. Arsenverlust kann zur Bildung von Versetzungsschlaufen führen, die durch thermische Spannungen getrieben, Versetzungsquellen darstellen [56].

Mit der Absicht, einen Arsenverlust aus dem System Kristall-Schmelze auszuschließen, wurde die Beschichtung des Tiegels oberhalb des Systems GaAs-Schmelze-Kristall entfernt. Es lag somit eine reduzierte Beschichtung vor (s. Abbildung 2.11). Mit dieser Methode ist garantiert, daß Arsen weder aus der Schmelze noch aus dem Kristall entweichen kann, da das Boroxid oberhalb der Schmelze das Quarzglas direkt benetzt und somit die Schmelze plus Kristall versiegelt. Die Wechselwirkung zwischen dem GaAs und dem Tiegel gleicht jedoch dem Zustand, bei dem eine vollständige Beschichtung des Tiegels vorliegt. D.h., daß es auch in diesem Fall infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Tiegel und Kristall zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte bei einem Tiegelkontakt kommen sollte und somit zur Ausbildung des Polywachstums. Da jedoch kein PK-Wachstum

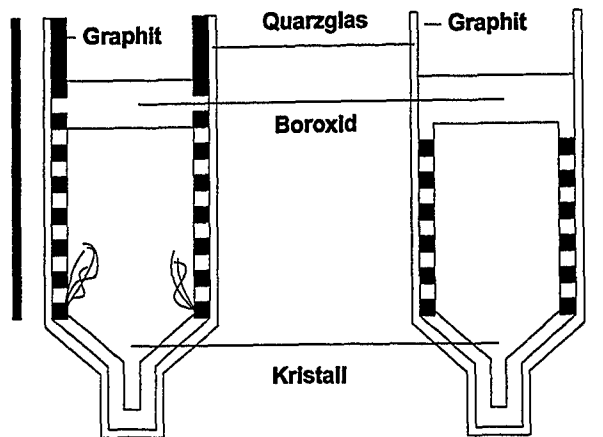


Abbildung 2.11: Skizzierung der Zuchtversuche mit beschichteten Quarztiegeln. Eine reduzierte Graphitbeschichtung, die es ermöglicht, das System Kristall-Schmelze zu versiegeln, führt nicht zu polykristallinem Wachstum.

für diese Tiegelkonfiguration der reduzierten Beschichtung beobachtet wurde, muß das PK-Wachstum auf einen Arsenverlust aus dem System Schmelze-Kristall zurückgeführt werden. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 2.11 wieder.

Interessanterweise erhält man die gleichen Ergebnisse, wenn man die Kohlenstoffbeschichtung durch einen pBN-Einsatz³ ersetzt (s. Abbildung 2.1), d.h., daß das PK-Wachstum für einen pBN-Einsatz beobachtet wird, der aus der Schmelze und dem Boroxid herausreicht, und kein PK-Wachstum für einen sich allein in der Schmelze befindlichen pBN-Einsatz. Auch bei dieser Konfiguration ist ein Tiegelkontakt der Schmelze mit dem pBN-Einsatz und somit ein "Verkleben" in beiden Fällen möglich. Desweiteren sollte erwähnt werden, daß alle Zuchtversuche ohne eine den Tiegel umschließende Quarzampulle durchgeführt wurden. Letztere Technik ist eigentlich die geeignetere, wenn man allein das Problem des Arsenverlustes betrachtet. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß sogar bei dem Gebrauch von geschlossenen Quarzampullen ein Arsenverlust aus dem Kristall nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, solange nicht der Arsendruck in der Ampulle über eine temperaturgeregelterte Arsenquelle geregelt wird. Selbst dann kann ein PK-Wachstum weiter unterdrückt werden, wenn zusätzlich eine B_2O_3 -Abdeckung eingesetzt wird (s. Abschnitt 2.1).

Zusammenfassung:

- Die Bildung und Anhäufung von Kleinwinkelkorngrenzen führt zu einem sich V-förmig verbreiternden Polywachstum. Dieser Effekt wird auch bei der LEC-Zucht beobachtet.
- Die Versuche zeigen, daß Arsenausgasungen aus dem Kristall eine wichtige Rolle bei

³Die pBN-Schicht ist entscheidend dicker (ca. 1mm) als die Graphitbeschichtung, da sie aus einem pBN-Tiegel gefertigt wurde.

der Nukleation von Polywachstum spielen.

2.4 Untersuchungen zum Zwillingswachstum

Lange Zeit war die Unterdrückung der Nukleation von Zwillingen Gegenstand intensiver Forschung. Obwohl deren Wachstum im Lauf der Zeit bei der Kristallzucht immer stärker unterdrückt werden konnte, bleibt die Frage, welche Ursachen das Zwillingswachstum bei der Zucht von III/V-Halbleitern induzieren, nach wie vor ungeklärt. Eine ausführliche Charakterisierung der während der Zucht auftretenden Zwillinge findet sich in der Literatur [57, 58, 28], jedoch gelang es bisher nicht, das Zwillingswachstum gewollt zu induzieren bzw. auszuschalten, so daß über die entscheidenden Parameter noch immer spekuliert werden kann.

Neben der nichtstöchiometrischen Schmelze (z.B. extrem Ga-reiche Schmelzen [59, 60]), den Verunreinigungen der Schmelze mit Fremdpartikeln besonders an der Phasengrenze [60], dem ungünstigen konischen Öffnungswinkel des Kristalls und dem ungünstigen Temperaturgradienten an der Phasenfläche [63] wird die Größe der Facetten [61] sowie der Wassergehalt des Boroxids [58] als Ursache für das Zwillingswachstum herangezogen.

Facettengröße, zu Ga-reiche Schmelze sowie ein zu hoher Wassergehalt des Boroxids können als Ursache für das Zwillingswachstum in den in dieser Arbeit verwendeten Öfen ausgeschlossen werden, da die Kristalle aus Ga-reichen Schmelzen (Arsenverluste während des Aufheizens des Ausgangsmaterials) gezogen wurden und die Facettengröße stark bei den Züchtungen in den in dieser Arbeit verwendeten drei VB-Öfen variierte, jedoch die Nukleation eines Zwillingswachstums nicht beobachtet wurde. Auch der Wassergehalt des gelieferten Boroxids variierte von 215 ppm bis 1215 ppm (Herstellerangaben). Der Wassergehalt kann somit in diesem angegebenen Startbereich als Ursache für das Zwillingswachstum ausgeschlossen werden [28]. Neuere noch nicht abgeschlossene Untersuchungen in unserem Labor zeigen jedoch, daß für sehr hohe Ga-Überschüsse in der Schmelze die Tendenz zur Zwillingsbildung besteht [62]. Der Ga-Gehalt kann mit einem Injektor eingestellt werden, und es werden Ga/As-Verhältnisse von 1,2 - 2 erreicht. Nach der Zwillingsbildung wächst der Kristall einkristallin weiter.

Grundsätzlich sollte man bei der Diskussion der Zwillingsgenerierung einräumen, daß die Zwillingsbildung nicht nur eine Ursache hat. Ein Zwilling kann möglicherweise aus dem Zusammenwirken verschiedener Faktoren folgen. Deutlich wird dies bei dem Vergleich der Zuchtergebnisse aus Ga-reichen Schmelzen, die einerseits durch den Arsenverlust beim Aufheizen des Rohmaterials, andererseits durch eine Gallium-Injektion gegeben sind. Die extrem Ga-reiche Schmelze infolge der Injektion zeigt ein anderes Verhalten bei der Zwillingsnukleation als im Vergleich zum Arsenverlust beim Aufheizen.

Auch der Einfluß der Facettengröße, die zum Beispiel von der Benetzbarkeit des Tiegelmaterials mit Boroxid abhängt und beim Durchwachsen des Konusbereichs variiert, ist in letzter Konsequenz nicht verstanden.

In GaAs existieren für den Fall, daß das einkristalline Wachstum allein durch das Zwill-

lingswachstum gestört wird, lediglich Zwillinge, die am Rand des Kristalls auf einer Facette erzeugt werden. Kristallographisch sind in GaAs zwei Arten von Zwillingen möglich. Bei dem ersten Zwilling handelt es sich um einen Rotationszwilling, der durch eine 180° -Drehung um eine (111)-Flächennormale gebildet wird, der zweite ist ein sogenannter Inversionszwilling und ist durch eine Ga-Ga-Bindung bzw. As-As-Bindung an der Zwillingsgrenze gekennzeichnet. Da die Polarität durch Richtung und Orientierung der Ga-As-Bindung gegeben ist, ändert sich diese bei der Nukleation eines Zwillings; d.h., beim Übergang in einen verzwillingten Kristallbereich ändert sich die Polarität. Kristalle aus unserer VB-Zucht weisen lediglich Rotationszwillinge auf, wie dies durch eine selektive Ätzung (s. Anhang I), welche die Polarität der (111)-Flächen sichtbar macht, gezeigt wurde. Es werden somit die Arbeiten von [57, 58] bestätigt, die das Zwillingswachstum bei der HB- und LEC-Zucht untersuchten, so daß davon ausgegangen werden darf, daß die Art der Zwillinge unabhängig von dem Zuchtverfahren sind.

Das Ergebnis zeigt weiterhin, daß die Bindungsverhältnisse die Nukleation eines Rotationszwillings begünstigen. Das heißt wiederum, daß die Stapelfehlerenergie der wesentliche Parameter ist, der den Start des Zwillingswachstums beschreibt. Die geringere Aktivierungsenergie eines Stapelfehlers für die III/V-Halbleiter erklärt deren stärkere Tendenz zum Zwillingswachstum im Vergleich zu den klassischen Halbleitern Si und Ge.

Da das Zwillingswachstum in einem Einkristall ausschließlich auf den (111)-Facetten beginnt, wird ein Nukleationsmechanismus gesucht, der mit einer Verringerung der freien Energie im Fall einer Zwillingsnukleation verbunden ist. Auffallend ist weiterhin, daß alle Zwillinge, die in unseren Kristallen beobachtet wurden, auf Ga-Flächen⁴ wachsen. Ga-Flächen sind die (111)-Kristallebenen, die eine $Ga \rightarrow As$ -Polarität aufweisen. H.J. Koh et al. [63] diskutieren die Bildung des Zwillingswachstums, welches ausschließlich auf As-Facetten beobachtet wird, an der konkav geformten Fest-Flüssig-Grenze am Rande des Kristalls, d.h. auf einer Facette mit einer hinreichend großen Unterkühlung für die Nukleation eines Zwillingskeims. Auch sollen nach deren Angaben Kristalle mit hoher Siliciumkonzentration infolge der dabei auftretenden konstitutionellen Unterkühlung stärker mit Zwillingen durchzogen sein. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit Si-hochdotiertem ($[Si] \leq 10^{20}/cm^3$) und Te-hochdotiertem ($[Te] \leq 2 \times 10^{19}/cm^3$) GaAs widerlegen dies, da trotz dieser Dotierung, welche nahe an der Löslichkeitsgrenze der Dotierstoffe lag, kein Zwillingswachstum beobachtet wurde.

Eine detaillierte und analytisch geschlossene Formulierung findet sich in der Arbeit von D.T.J. Hurle [64]. Er analysierte das Kristallwachstum auf den Facetten und hier insbesondere an der sogenannten Drei-Phasen-Grenze fest-flüssig-Boroxid, wie es der LEC- und VB-Zucht entspricht. Notwendige Bedingung für das Zwillingswachstum ist, daß die stufenartigen Facetten von der Drei-Phasen-Grenze (DPG) absorbiert werden. Die Abbildung (s. Abbildung 2.12) zeigt diesen Sachverhalt. Nach Hurle liegt für GaAs der Fall der völligen Absorption der Facettenstufen vor.

⁴jedoch nicht bei den Injektorversuchen

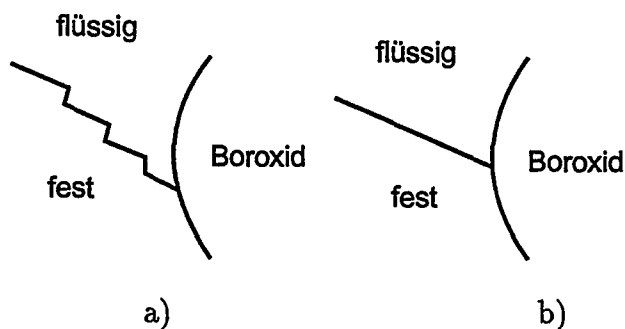


Abbildung 2.12: Mögliche Formen der DPG. a) die Lateralen Wachstumsstufen werden von der DPG nicht absorbiert; b) Fall, in der sie von der DPG absorbiert werden.

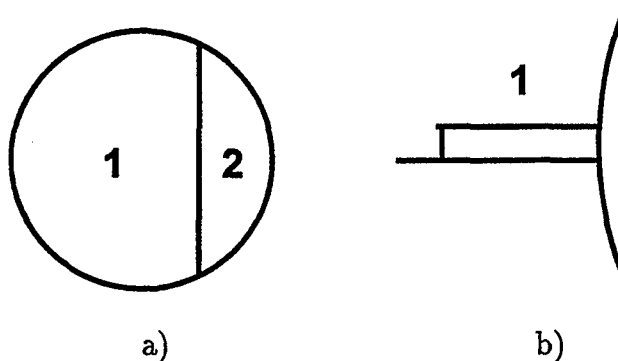


Abbildung 2.13: a) Aufsicht auf eine (111)-Facette, (1+2) ist ein Keim, der auf einer nichtberandeten Fläche wächst. b) Ein an der DPG-Grenze erzeugter Keim (1)-Queransicht.

Umgekehrt kann im Fall der Absorption die DPG ebenfalls Keime nukleieren. Voronkov zeigte, daß die Bildung eines solchen reduzierten Keimes (1) eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als die eines runden Keimes (1+2) auf der nichtberandeten Facettenfläche [65] (s. Abbildung 2.13). Hurle zeigte, daß für eine hinreichende Unterkühlung ein verzwilligter Keim an der DPG thermodynamisch begünstigt wird. Jedoch erlaubt diese analytische Abhandlung nicht den statistischen Charakter der Zwillingsbildung zu erklären. Es müssen noch andere Mechanismen eine Rolle spielen.

Einen numerischen Ansatz machten Hua Li et al. [66, 67]. Sie führten zur Thematik des Zwillingswachstum auf (111)-Ebenen numerische Untersuchungen durch, die eine qualitative Diskussion des Wachstums auf Facetten erlauben. Er konnte zeigen, daß das Wachstum auf den Facetten je nach Randbedingung durch einen Stapelfehler, eine Zwillingslamelle oder eine Schraubenversetzung charakterisiert ist. Facetten mit einer erhöhten Dichte an Schraubenversetzungen sollten bei geringeren Unterkühlungen wachsen, da die Schraubenversetzungen Nukleationskeime für die nächste ungestörte Facettenschicht sind.

Ein Zwillingswachstum ist nach dieser Vorstellung nur möglich, wenn eine versetzungsfreie Facette vorliegt, um die notwendige Unterkühlung zu erreichen. Somit ist es eigentlich verwunderlich, daß es bei einer hohen Versetzungsdichte, wie sie meist in III/V-Halbleitern vorliegt, zur Zwillingsbildung kommt. Versetzungen wirken normalerweise als Nukleationskeime für ein unfacettierte Wachstum auf den Facetten. Versetzungsreiche III/V-Materialien sollten somit eigentlich nicht anfällig für Zwillingswachstum sein.

Für die Bedeutung der Versetzungen für das Kristallwachstum auf den Facetten und somit für das einkristalline Wachstum ist es wichtig zu wissen, ob Versetzungen die Facetten berühren, oder ob sie hinter der Wachstumsfläche gebildet werden. Es sind zwei Punkte hinsichtlich der Einflußnahme der Versetzungen auf das Facettenwachstum hervorzuheben.

Die Erfahrungen aus der Zucht von Si-hochdotiertem Material zeigten, daß die Versetzungsdichte bei hinreichend hoher Dotierung bis auf wenige Versetzungen innerhalb weniger mm Kristallwachstum reduziert werden kann (s. hierzu Kapitel 4.3). Nur wenige kristallographisch geordnete Versetzungen durchziehen den Kristall. Diese Beobachtung legt nahe, daß die Versetzungen und somit die Versetzungsnetzwerke erst nach dem Kristallwachstum, also hinter der Phasengrenze gebildet werden. Sie stehen also in keinem direkten Zusammenhang mit dem Kristallwachstum an der Phasenfläche und somit mit der Nukleation eines Kristallkeims auf den Facetten.

Die Tatsache, daß außerdem das Versetzungsbild auf beiden Seiten einer Zwillingsgrenze – ein struktureller Defekt, für dessen Bildung keine Versetzungen benötigt werden – unterschiedlich aussieht, d.h. keine eindeutige Korrelation zwischen den Versetzungen auf beiden Seiten der Zwillingsgrenze erkennbar ist, legt die Interpretation nahe, daß die Zwillingsgrenzen als Gleitbarriere für die Versetzungen dienen und nicht von ihnen durchdrungen werden ([68]), da die Gleitebenen des verzwilligten Kristallbereichs nicht mit denen des Mutterkristalls übereinstimmen.

Eine versetzungsarme Facette während des Wachstums ist anfällig für die Induzierung von fehlorientierten Keimen, da hier eine starke Unterkühlung über der Facette vorliegt. Ein schnelles laterales Wachstum kann zu einer makroskopischen Ausbildung des Zwillings führen. Versuche, die zur Klärung der Frage beitragen könnten, ob eine Facette direkt nach dem Wachstum frei von Versetzungen ist, würden zum wesentlichen Verständnis des Sachverhalts der Zwillingsnukleation beitragen. Die Zucht von Si-dotiertem Material ($[Si] = 10^{18}/cm^3$) zeigt, daß Facetten versetzungsfrei wachsen können (s. Abbildung 2.14).

Die Zucht von GaAs in Quarztiegeln unter Boroxidabdeckung, die eine nahezu 90%tige Ausbeute an einkristallinem Material in (100)-Orientierung liefert, hat sich als geeignet erwiesen, die Bedingungen zu untersuchen, die zum Zwillingswachstum bei GaAs führen. Diese Technik garantiert erstens ein Wachstum des Kristalls ohne jeglichen Kontakt zur Tiegelwand und somit ohne irgendeinen Kontakt von Tiegelpartikeln an der DPG, und

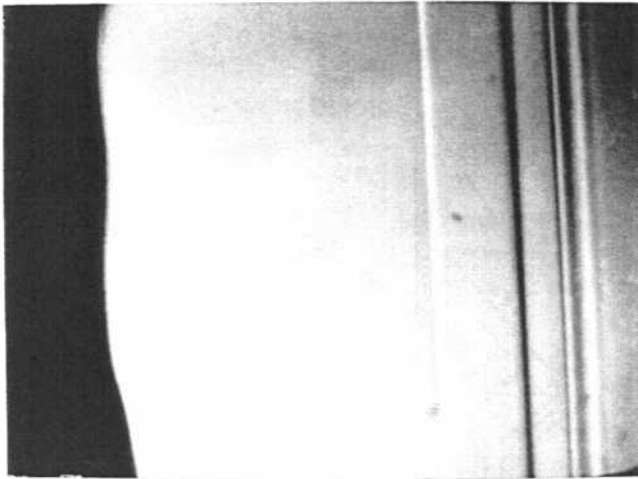


Abbildung 2.14: Versetzungsfreies Facettenwachstum für einen Si-dotierten Kristall ($[Si] = 10^{18}/cm^3$).

zweitens eine 100%ige Umkapselung des Kristalls und der Schmelze, so daß ein Arsenverlust ausgeschlossen werden kann.

Die Abbildung 2.15 enthält die verschiedenen Tiegelsysteme, mit denen das Zwillingswachstum eingehender untersucht wurde. a) zeigt das System Quarztiegel plus Boroxid, welches zu einer nahezu 100%igen Ausbeute führt. b) dagegen einen Quarztiegel mit einer begrenzten Graphitschicht, die zum Zwillingswachstum führt. Die Beschichtung beginnt am oberen Ende des Konus und endet am unteren Ende der Boroxidabdeckung. Der Graphit kann durch pBN-Einsätze ersetzt werden; an den Züchtungsergebnissen ändert dieser Materialwechsel nichts. Die Versuche mit dieser Graphitbeschichtung zeigten, daß mit dieser Methode Zwillinge reproduzierbar erzeugt werden können. Die Nukleation der Zwillinge ist jedoch nicht nur auf das Kristallgebiet beschränkt, welches in dem beschichteten Teil des Tiegels wuchs; in dem unbeschichteten Konusteil wurde ebenfalls Zwillingswachstum beobachtet.

Da sich die Zuchtbedingungen von b) im Vergleich zu a) nicht ändern, können Temperaturschwankungen oder ein veränderter axialer Temperaturgradient und somit eine veränderte Unterkühlung nicht allein die hinreichende Bedingung für den Start des Zwillingswachstums sein.

Der Unterschied zwischen a) und b) ist die zusätzliche Beschichtung in b), die zu einer Verunreinigung des Systems beiträgt. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, daß diese Verunreinigungen z.B. Einfluß auf die Oberflächenspannung nehmen, und somit nach [69] die Bildung eines Zwillingskeims erleichtern. Jedoch nicht jede Verunreinigung führt zu der Bildung eines Zwillings, wie die Versuche zeigten, bei denen die Kristalle mit Te und Si dotiert wurden. Die Dotierung reichte beim Silicium bis an die Löslichkeitsgrenze von $10^{20}/cm^3$.

Man muß somit annehmen, daß nur ganz besondere Fremdstoffe mit großem Einfluß auf die Oberflächenspannung oder aber Fremdstoffpartikel zu der Nukleation eines Zwillings führen. Interessant ist, daß die C-Beschichtung und der pBN-Einsatz zu gleichen Er-

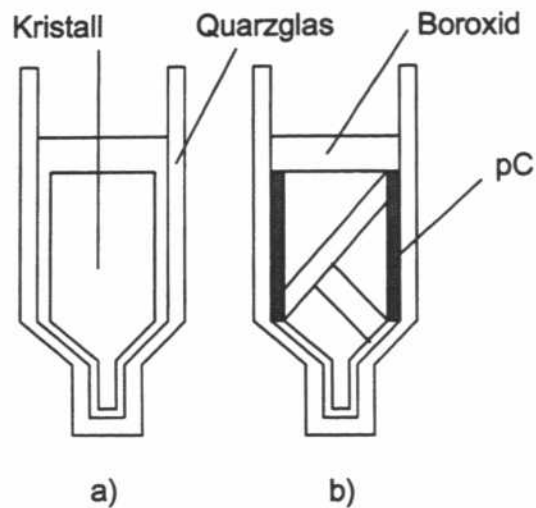


Abbildung 2.15: Die unterschiedlich behandelten Tiegel, die zum Einsatz kamen. a) Quarztiegel plus Boroxid liefert eine nahezu 90%-ige Ausbeute, b) Quarztiegel mit begrenzter Beschichtung führt zum Zwillingswachstum. Die Beschichtungen waren sowohl aus Kohlenstoff als auch aus pBN (pBN-Einsatz).

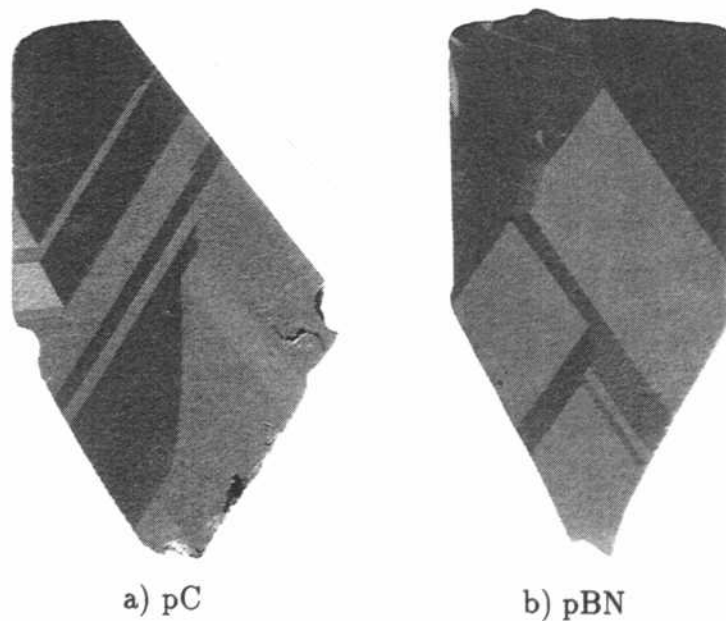


Abbildung 2.16: Stark verzwilligte Kristalle, die in einem Quarztiegel mit Kohlenstoffbeschichtung und pBN-Einsatz gezogen wurden. Die Höhe der Beschichtung war so gewählt, daß Kristall und Schmelze vom Boroxid versiegelt ist.

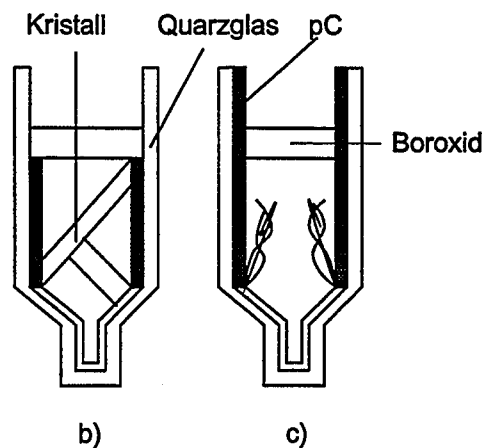


Abbildung 2.17: Die unterschiedlich behandelten Tiegel, die bei der Untersuchung des Poly- und Zwillingswachstums zum Einsatz kamen. b) Quarztiegel mit begrenzter Beschichtung führt zum Zwillingswachstum c) Quarztiegel mit durchgehender Graphitbeschichtung führt zum Polywachstum. Die Beschichtungen waren sowohl aus Kohlenstoff als auch aus pBN (pBN-Einsatz).

gebnissen führen; dies deutet darauf hin, daß Partikel für die Nukleation entscheidend sind. Veränderte thermische Spannungen am Kristallrand infolge der Beschichtung können ebenfalls ausgeschlossen werden, da im unbeschichteten Teil des Tiegels keine veränderten Verhältnisse vorliegen, dennoch aber Zwillingswachstum beobachtet wurde.

Eben erwähnte Fremdstoffe in Form von mikroskopischen Partikeln können das Zwillingswachstum erzeugen, indem sie sich auf der Phasengrenze, d.h. auf den Facetten absetzen, zumal das Zwillingswachstum auch in dem Bereich des Tiegels auftritt, der nicht beschichtet ist, d.h. im Konusbereich. Ein Partikel auf einer Facette stellt ebenfalls eine DPG dar, wie in der Arbeit von D.T.J. Hurle diskutiert wird. An ihm sollte somit die Nukleation eines Zwillingskeims ebenfalls begünstigt werden. Vor allem die Versuche mit den pBN-Einsätzen zeigen, daß hierin die Hauptursache für das Zwillingswachstum in pBN-Tiegeln zu liegen scheint. Die kommerziellen Hersteller zeigen jedoch, daß durch eine geeignete Oberflächenbehandlung dieses Problem soweit kontrolliert werden kann, daß die Zucht in pBN-Tiegeln für eine kommerzielle Anwendung in Betracht kommt.

Für einen kommerziellen Anbieter ist die einkristalline Ausbeute von großem Interesse, so daß ein Verständnis des Polywachstums angestrebt wird. Im Abschnitt 2.3 dieses Kapitels wurde das Polywachstum ebenfalls mit graphitbeschichteten Tiegeln untersucht. Abbildung 2.17 zeigt den Unterschied der Graphitbeschichtung, wie sie in diesem Abschnitt diskutiert wird, im Vergleich zu der Beschichtung auf, wie sie bei der Untersuchung des Polywachstums verwendet wird. Ein Vergleich der Varianten b) (Zwillingswachstum) und c) (Polywachstum) zeigt deutlich, daß die Verunreinigungen in Form von Kohlenstoff eine nicht hinreichende Bedingung für die Nukleation von Zwillingen sind. Dies zeigen die Versuche mit durchgehend beschichteten Quarztiegeln (Variante c)), die kein Zwillingswachstum aufweisen. Sind Verunreinigungen für die Nukleation hinreichend, so müßten

auch hier Zwillinge beobachtet werden. Diese Kristalle zeigen jedoch nur polykristallines Wachstum, so daß die Kohlenstoffbeschichtung notwendig, aber nicht hinreichend ist. Vielmehr deutet dieses experimentelle Ergebnis darauf hin, daß das Wachstum auf den Facettenflächen im Fall der durchgehenden Beschichtung von anderen Nukleationsvorgängen, d.h. Versetzungen, dominiert wird.

Ein Unterschied bei beiden Versuchen könnte somit die atomare Struktur auf der Kristalloberfläche sein, vor allem auf den $\{111\}$ -Facetten. Wie bereits diskutiert, führt die durchgehende Beschichtung zu einer Ausgasung des flüchtigen Arsens. R. Naeven konnte zeigen, daß solch eine Ausgasung zu einer Versetzungsdichteerhöhung auf den Facetten führt. Die hohe Versetzungsdichte ermöglicht die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen. Wie R. Naeven ebenfalls zeigte, bilden sich diese Kleinwinkelkorngrenzen während des Kristallwachstums aus und bestehen aus Versetzungen, die die Phasengrenze möglicherweise durchstoßen. D.h., es ist sehr wahrscheinlich, daß Wachstumsbedingungen auf den Facetten vorliegen, die ein laterales Wachstum, welches die Zwillingsbildung benötigt, unterbinden.

Im Widerspruch zu dieser Annahme steht die Beobachtung, daß für das Tiegelssystem c) kein Zwillingswachstum, jedoch für das Tiegelssystem b) Zwillingswachstum im konischen Bereich des Tiegels beobachtet wurde, obwohl die Wachstumsbedingungen in diesem Tiegelbereich in beiden Fällen identisch sind. Jedoch war die Anzahl der Züchtungen zu gering, um eindeutige Aussagen zu treffen, zumal auch mit der Technik b) Kristalle gezogen wurden, die kein Zwillingswachstum im Konusbereich aufwiesen.

Zusammenfassung:

- Temperaturschwankungen und axiale Temperaturgradienten können als Ursache für das Zwillingswachstum in unseren Öfen ausgeschlossen werden.
- Zwillinge können reproduzierbar und ohne gleichzeitige Bildung von Polywachstum erzeugt werden. Es ist somit eine Möglichkeit gegeben, die Entstehung des Zwillingswachstums zu untersuchen.
- Zwillinge werden durch Verunreinigungen erzeugt.
- Die Versuche mit durchgehender Tiegelbeschichtung, die eine Arsenausgasung am Kristallrand ermöglicht und zum Polywachstum führt, deuten darauf hin, daß in diesem Fall auf den Facetten Wachstumsbedingungen vorliegen, die ein für die Zwillingsbildung notwendiges laterales Wachstum verhindern.
- Die Zucht in Quarztiegeln unter einer Boroxidabdeckung, welche eine Ausbeute von nahezu 90% liefert, ist besonders für InP interessant, da gerade dieser Halbleiter infolge seiner geringen Stapelfehlerenergie besonders anfällig für das Zwillingswachstum ist [32].

Kapitel 3

Neue Zuchtanlagen

Während dieser Arbeit wurden zwei Öfen mit neuem Design für die GaAs Kristallzucht in Betrieb genommen. Bei dem Entwurf der Öfen wurde auf zwei unterschiedliche Gesichtspunkte Wert gelegt.

Ziel eines Ofens ("Hutofen") war es, einen möglichst wirtschaftlichen Ofen zu bauen, der es ermöglicht, Einkristalle mit einem Durchmesser von 2" bis 5" zu ziehen. Vom kristallzüchterischen Standpunkt aus sind bei diesem Ofen zwei Punkte von besonderem Interesse. Zum einen wäre die Zucht von 5" Kristallen ein Durchbruch bei den Bemühungen, die vertikale Tiegelkristallzucht von GaAs zu größeren geometrischen Abmessungen voranzutreiben. Zum weiteren ist die Frage von Interesse, ob ein preisgünstiger Ofen auch die Zuchtbedingungen für eine möglichst versetzungsarme Zucht liefert.

Der zweite Ofen (Hochdruckofen) wurde von der Zielvorgabe bestimmt, Aufschlüsse über den Einfluß der Phasengrenze auf das einkristalline Wachstum sowie auf die Versetzungsdichte zu gewinnen, um mit diesem Wissen die Zucht von versetzungsarmen Substratmaterial voranzutreiben. Merkmal dieses Ofens ist eine Stockbargeranordnung mit einer zusätzlichen Heizung in der Nähe der Phasengrenze, die es ermöglicht, den radialen Wärme flu ß zu regeln und somit die Geometrie der Phasengrenze zu kontrollieren. Beide Öfen sind auch für die industrielle Anwendung konzipiert.

Beide Öfen unterscheiden sich hinsichtlich des axialen Temperaturgradienten. Während der Hutofen auf sehr kleine Gradienten hin konzipiert ist, wurde beim Hochdruckofen aufgrund der Materialwahl der Ofenwand und der Heizieranordnung die Möglichkeit sehr steiler Gradienten in der Phasennähe geschaffen.

Über die Wirtschaftlichkeit eines neuen Ofendesigns entscheiden vorallem investitionspezifische Aspekte, da die wirtschaftliche Bedeutung des GaAs mit seinen interessanten physikalische Eigenschaften in dem enormen Wachstumspotential des GaAs-Marktes liegt. Dies bedeutet, daß ein Anbieter nicht allein den kostspieligen Weg der Erhöhung der Marktdurchdringung gehen kann, d. h., er umgeht teilweise einem direkten Verdrängungsprozeß. Bedingung für einen Produzenten ist jedoch, daß sich neue Produktionsanlagen

durch geringe Amortisationszeiten sowie durch eine kostengünstige Produktion auszeichnen. Durch die Verwendung der Quarztiegelzucht und der damit einhergehenden Ausbeute von nahezu 90% ist ein wesentlicher Schritt in Richtung hoher Wirtschaftlichkeit der vertikalen Tiegelzuchttechniken getan, zumindest für Si-dotiertes GaAs. Auf der anderen Seite sind die Öfen, insbesondere im Fall des "Hutofens", robust und betriebsfreundlich (z.B. leicht zu automatisieren) konzipiert und aus langlebigen Komponenten aufgebaut. Auch dies sollte zur Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses beitragen, falls diese Öfen dafür eingesetzt werden. Im folgenden werden die Öfen im einzelnen besprochen sowie die bisher erzielten Zucht-Ergebnisse mit diesen Öfen vorgestellt.

3.1 Hutofen

Beide VB-Konzepte sind entwickelt worden, um insbesondere flache oder konvexe Phasengrenzen zu erzeugen. Der erste Ofen (s. Abbildung 3.1) erreicht dieses Ziel, indem ein vorwiegend axialer Wärme flu ß zwischen den beiden Heizplatten erzeugt wird (1,2). Die obere Heizung wird auf einer Temperatur gehalten, die über der Schmelztemperatur T_m des GaAs liegt, während die Temperatur der unteren Heizplatte kontrolliert gesenkt wird, soda ß die Phasengrenze des Kristalls nach oben verschoben wird.

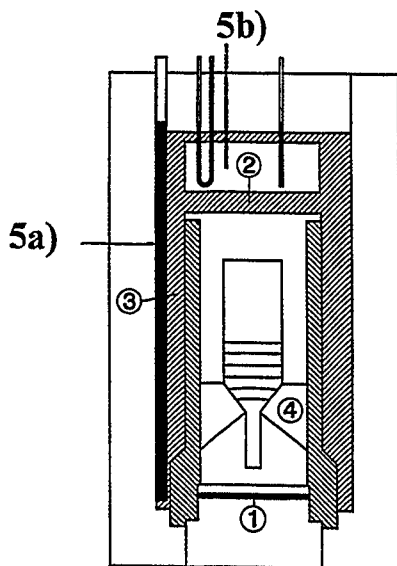


Abbildung 3.1: Schematisches Bild des "Hut"ofens .

Die Zylinder- und die oberer Wand des Ofens bestehen aus einem massiven "hut" förmigen Graphitteil mit hoher Wärmeleitung. Dadurch werden niedrige axiale T-Gradienten erzielt und es wird gewährleistet, daß neben der axialen Wärme flu ßkomponente eine nur nach innen gerichtete radiale Flu ßkomponente existiert. Letzteres ist möglich, da die "Hut"temperatur während der ganzen Zucht auf einer Temperatur gehalten wird, die etwas oberhalb der Schmelztemperatur von GaAs liegt. Als Folge ist der radiale Wärme flu ß immer nach innen gerichtet. Somit wird die Ausbildung einer konkaven Wachstumsfront

verhindert. Numerische Simulationen zeigten [72], daß tatsächlich sehr flache Wachstumsfronten mit diesem Konzept erreicht werden. Abbildung 3.2 ist eine Darstellung der Isothermen, wie sie eine numerische Simulation liefert. Die hervorgehobene Phasengrenze zu Beginn der Zucht und am Ende der Zucht zeigt, daß zu Beginn der Zucht konvexe Phasenflächen, d.h. nach oben gewölbte, und während der Zucht durch den zylindrischen Teil des Tiegels nahezu planare Phasenflächen vorliegen.

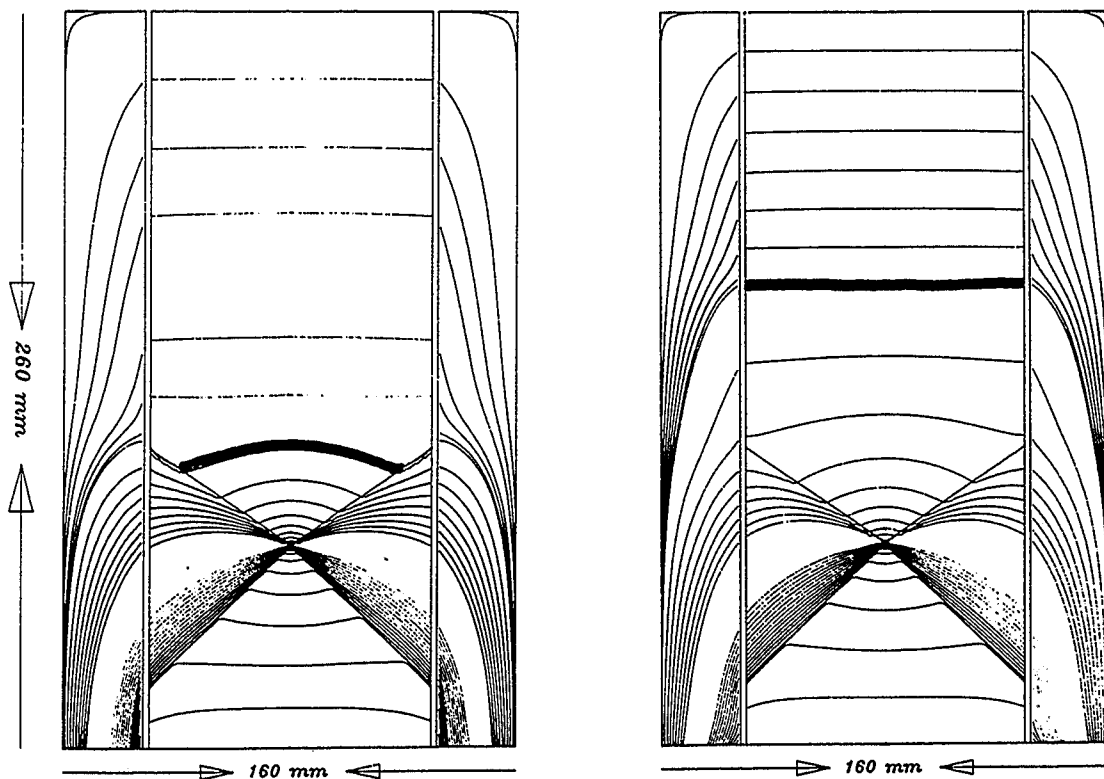


Abbildung 3.2: Isothermenverlauf für den Hutofen zu Beginn der Zucht und während der Zucht. Deutlich sieht man, daß zu Beginn der Zucht die Phasengrenze konvex ist, und während des Wachstums durch den zylindrischen Teil des Tiegels nahezu planar.

Wie in einer vorhergehenden Veröffentlichung [73] gezeigt wurde, entstehen im Konusgebiet konvexe Phasengrenzen dadurch, daß ein schlecht leitender Tiegelhalter, der wie ein Doppelkonus geformt ist, die Wärme vorwiegend über den Kristall abfließen läßt. Durch Variation des Konuswinkels und der thermischen Leitfähigkeit durch eine entsprechende Materialwahl kann die Geometrie der Phasengrenze optimiert werden.

Die Optimierung des Ofens geschieht lediglich durch Vorgabe der Temperaturen für die beiden Heizer und ist deshalb nur beschränkt möglich. Dies umso mehr, da der Tiegel während des Ziehvorgangs in dieser Anlage nicht bewegt werden kann. Erste Züchtungsergebnisse deuten an, daß diese einfachen Mittel nicht reichen, um z.B. einen optimalen axialen Temperaturgradienten einzustellen. Wir haben deshalb weitere Optimierungsmöglich-

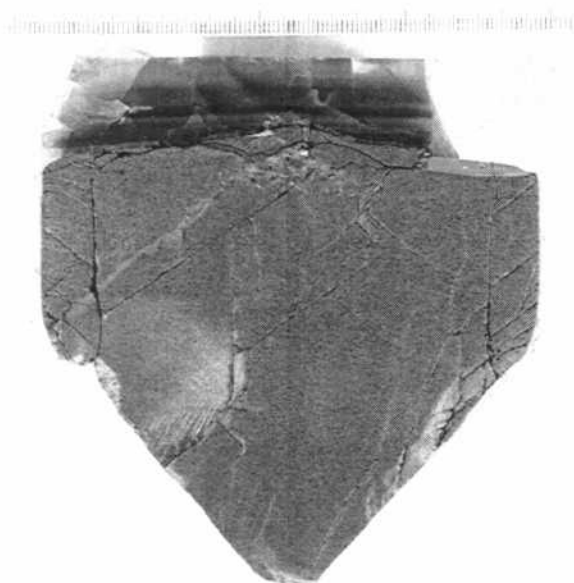


Abbildung 3.3: 4"-Kristall, gezogen in einem Quarztiegel unter Boroxidabdeckung. Die Rißbildung ist auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglas und des Kristalls zurückzuführen und kann durch Zerstörung des Tiegels bei hohen Temperaturen umgangen werden.

keiten durch Variation und Austausch von Isolationskomponenten, wie insbesondere auch eine mögliche unabhängige Temperaturkontrolle der Zylinderheizung (5a) und der Kopfheizung (5b), vorgesehen.

Infolge des hauptsächlich axialen Wärmeflusses ist dieses Ofenkonzept sehr flexibel bei der Zucht von Kristallen mit unterschiedlichen Durchmessern. Ohne Optimierung des Temperaturfeldes und anderer Wachstumsparameter ist ein 4"-Kristall mit dieser Anlage gezogen worden (s. Abbildung 3.3). Eben durch diese Flexibilität hinsichtlich der Variation des Durchmessers sollte es ebenfalls möglich sein, mehrere kleinere Kristalle gleichzeitig zu ziehen, indem man die Tiegel Seite an Seite anordnet. Die verwendete Geometrie erlaubt maximal den Einsatz von sieben 2"-Tiegeln. Diese Möglichkeit zusammen mit den Tatsachen, daß das Design sehr einfach gehalten und nur langlebige und kommerzielle Komponenten verwendet wurden, welche resistent gegen das hochreaktive Arsen sind, macht diesen Ofen für eine kosteneffiziente Produktion von GaAs interessant.

Der Ofen soll eine Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 3-4 mm/h in axialer Richtung gewährleisten. Diese Forderung kann nur für bestimmte im Kristall vorherrschende Temperaturgradienten erfüllt werden. Der minimale Temperaturgradient im Kristall, der bei dieser Wachstumsgeschwindigkeit existieren muß, kann mit Hilfe einer Wärmeflußbetrachtung berechnet werden. Während eines Zuchtvorgangs muß die bei der Erstarrung entstehende latente Wärme plus die aus der Schmelze stammende Wärme abgeführt werden. Dieser Sachverhalt wird in einer Wärmebilanzgleichung zusammengefaßt [74], wobei die

latente Wärme H als Quellterm in die Bilanzgleichung eingeht. Mit K_s , der Wärmeleitfähigkeit von festem GaAs, und K_l , der Wärmeleitfähigkeit von flüssigem GaAs, ergibt sich mit den Temperaturgradienten G_s und G_l im Kristall und in der Schmelze die Bilanzgleichung:

$$K_s G_s = K_l G_l + \rho v H \quad (3.1)$$

ρ ist die Dichte von flüssigem GaAs, v die Ziehgeschwindigkeit und H die latente Wärme, die bei der Erstarrung anfällt. Der minimale Temperaturgradient, der im Festkörper vorherrschen muß, damit die Wachstumsgeschwindigkeit gleich der vorgegebenen Ziehgeschwindigkeit ist, wird durch den Quellterm gegeben.

$$(dT/dz)_s = \rho v H / K_s \quad (3.2)$$

Mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 3 mm/h, einer Dichte von 5,7 g/cm und einer latenten Wärme von 728 J/g [75] ergibt sich ein minimaler Temperaturgradient von ca. 4,4° C/cm. Nach den numerischen Simulationsrechnungen sollten solche Bedingungen (d.h. der Wärmefluß wird durch die latente Wärmeproduktion dominiert und ist gleichzeitig axial gerichtet) möglich sein.

Erste Zuchtversuche zeigten, daß das Kristallwachstum in diesen neuen Öfen tatsächlich durch die latente Wärme während der Erstarrung dominiert wird. Jedoch zeigten sie auch, daß die geometrische Phasengrenze stark während der Züchtung variiert. Eine konkave Phasengrenze im zylindrischen Teil des Kristalls zeigt, daß bei diesen Kristallen die radiale Wärmeabfuhr das Kristallwachstum dominiert, und somit ein flacher axialer Gradient vorlag, der die Wärme nicht effizient genug in axialer Richtung abführte.

Dieser Sachverhalt war infolge der mit einem Kohlenstoffdummy durchgeführten Messung des axialen Temperaturfeldes zu erwarten. Ein starker Temperaturanstieg im Impflingsbereich von nahezu 25° C/cm einerseits erlaubte ein problemloses Animpfen. Ein flacher Gradient von ca. 1° C/cm andererseits im zylindrischen Teil ließ erwarten, daß hier die latente Wärme der dominierende Faktor für das Kristallwachstum ist und daß dieser Gradient für eine ausreichende Wärmeabfuhr zu klein ist. Der axiale Temperaturverlauf kann der folgenden Abbildung 3.4 a) entnommen werden, wobei das Thermoelement axial entlang des fixierten Tiegels geführt wurde. Um zu überprüfen, ob die Temperaturgradienten auch während der Zucht, d.h. beim Absenken der unteren Heizplatte, erhalten bleiben, wurden die axialen Temperaturverläufe auch bei niedrigerer Heizplattentemperatur aufgenommen, wobei jedoch die Huttemperatur des Ofens auf ihrem alten Wert blieb. Ergebnis dieser Messungen war, daß das Temperaturprofil mit sinkender Heizplattentemperatur insgesamt absinkt. Das heißt wiederum, daß die Temperaturgradienten während der Zucht erhalten bleiben (s. hierzu Abbildung 3.4 b)).

In Anhang D wird anhand einer eindimensionalen idealisierten Temperaturverteilung die Dynamik der Erstarrung in Abhängigkeit der unteren Heizplatte diskutiert. Ergebnis dieser Diskussion ist, daß bei konstanter Abkühlrate der Kristall zunächst schnell, dann jedoch immer langsamer wächst. Dieser Sachverhalt ist bei der Zucht durch eine geeigne-

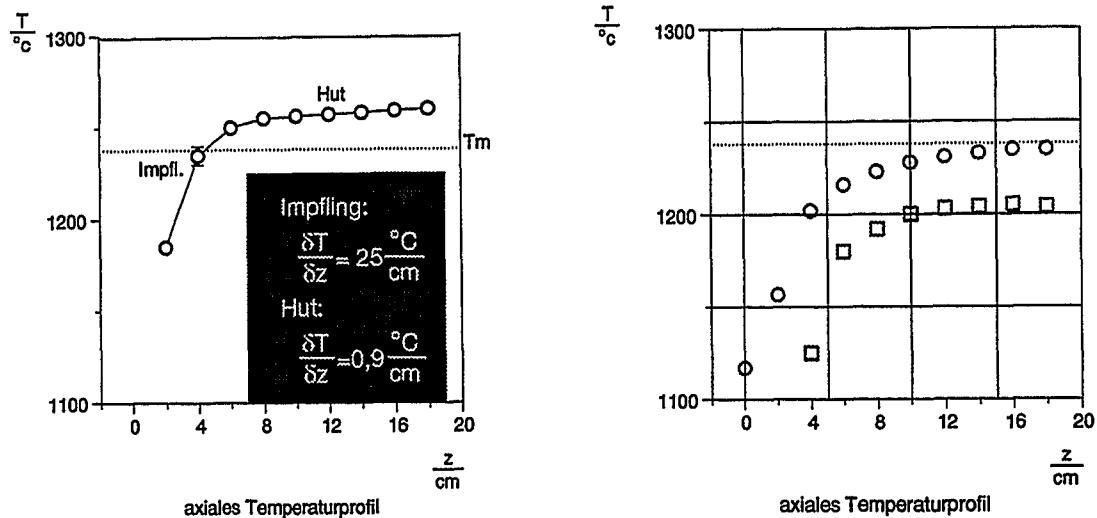


Abbildung 3.4: Axialer Temperaturverlauf in einem Kohlenstoffdummy, der steile Temperaturanstieg im Impflingsbereich erlaubt ein problemloses Animpfen, der flache Gradient im zylindrischen Teil des Kristalls bewirkt, daß hier das Kristallwachstum durch die latente Wärme bestimmt wird (a). b) Alleiniges Absenken der unteren Heizplattentemperatur liefert eine Verschiebung des Temperaturprofils hin zu kleineren Temperaturen. D.h., daß während der Zucht die Temperaturgradienten erhalten bleiben.

te Temperaturführung zu berücksichtigen.

Bisherige Zuchtergebnisse:

Ohne eine Optimierung der Temperaturfelder abzuwarten, wurden mehrere Kristallzuchtungen durchgeführt. Die einkristalline Ausbeute betrug auch bei diesem Ofen unter Verwendung der Quarztiegeltechnik mit Boroxidabdeckung ebenso wie in dem Stockbarger-Ofen nahezu 90%. Neben der Zucht von 2"-Kristallen gelang auch die Zucht von zwei 4"-Kristallen. Dies ist ein Durchbruch bei den Bemühungen, die Kristallzucht in Tiegel-systemen zu größeren Durchmessern voranzutreiben. Die Zucht der Kristalle mit großem Durchmesser war umso erstaunlicher, da dies ohne Optimierung des Temperaturfeldes gelang. Eine Charakterisierung der 2"-Kristalle zeigte aber, daß zwar die einkristalline Ausbeute zufriedenstellend war, jedoch die Versetzungsdichte noch zu hoch lag. Besonders hoch lag sie mit 10^4 Versetzungen pro Quadratzentimeter im Konusbereich für leicht Si-dotiertes Material, besser waren die Werte im Zylinder, hier wurden für das Lasermaterial Werte beobachtet, die bei einer Ladungsträgerdichte von $1,7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ zwischen 1500 und 2000 Versetzungen pro Quadratzentimeter lagen. Weiterhin war die Versetzungsdichte am Rand des Kristalls noch deutlich erhöht.

Große Facetten am Rand des Kristalls deuten darauf hin, daß der axiale Gradient während

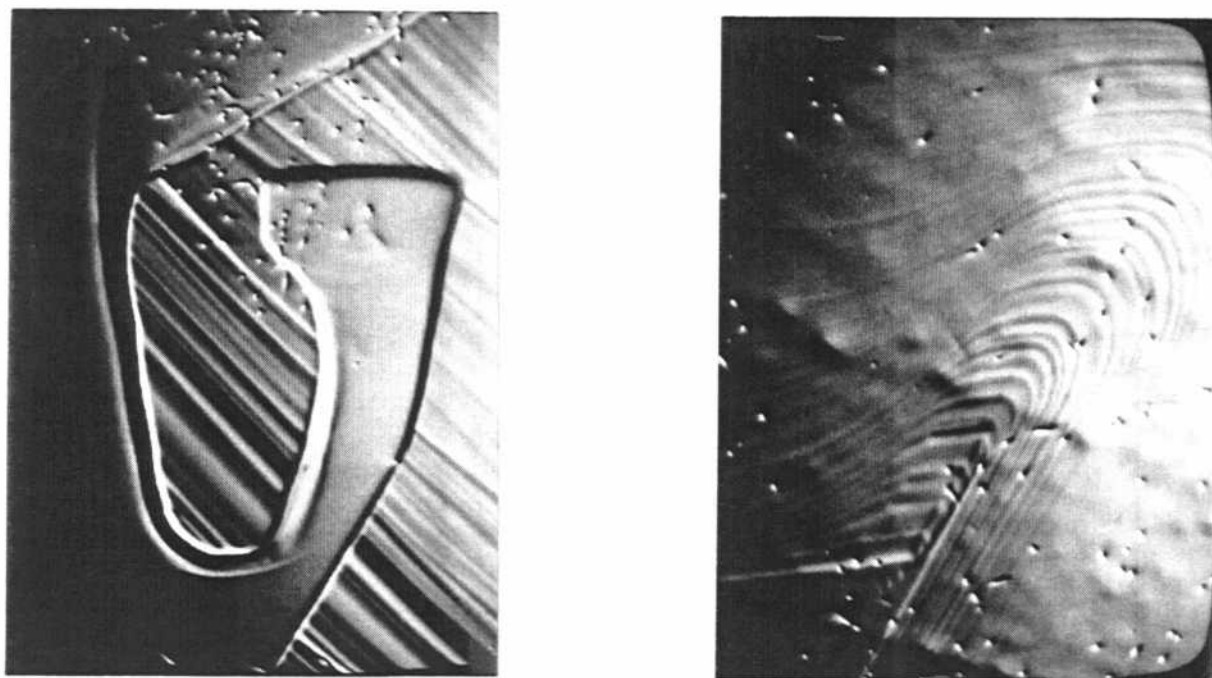


Abbildung 3.5: Zerklüftete Phasenfläche infolge von Rückschmelzungen im Randbereich eines Kristalls. Die Wachstumsrichtung ist von unten nach oben gerichtet.

der Zucht, wie bereits oben diskutiert, sehr klein ist. Ein weiterer Hinweis darauf ist, daß stark ausgeprägte Rückschmelzungen beobachtet wurden, die in Abbildung 3.5 dokumentiert sind. Erstaunlich ist, daß trotz dieser immensen Verbiegung der Phasengrenze es weder zu Polywachstum noch zu Zwillingswachstum kam. Da Facetten anders aufschmelzen als die atomar raue Phasenfläche treten die stärksten Verbiegungen der Phasenfläche hauptsächlich zwischen den Facettenbereichen und der restlichen Phasenfläche auf.

Weiterhin konnte auch gezeigt werden, daß die Facettengröße und somit der geringe axiale Temperaturgradient mit der axialen Versetzungsdichte korreliert. Ein erster Zuchtversuch eines 2"-Kristalls in einem pBN-Tiegel ergab auf Anhieb einen vollständigen Einkristall, obwohl der pBN-Tiegel nicht vorher oxidiert worden war (siehe auch die Diskussion in 2.1). Abbildung 3.7 zeigt diesen Kristall. Man erkennt andeutungsweise die Facetten, deren Breite in der Mitte des Kristalls stark zunimmt. Im oberen Drittel sind die Facetten so groß, daß sie sich berühren.

In Abbildung 3.6 ist neben der axialen Versetzungsdichte für undotiertes Material auch der Öffnungswinkel der Facette eingetragen. Berühren sich die Facetten so beträgt er 90° . Im unteren Bereich wurde der Winkel zu 20° bestimmt. In diesem Bereich liegt die Versetzungsdichte bei ca. 2500 - 3000 Versetzungen pro Quadratzentimeter. Die Versetzungsdichte steigt mit zunehmendem Öffnungswinkel an. Ein großer Öffnungswinkel bedeutet große Facetten und einen geringen axialen Temperaturgradienten. Die Folge ist, daß die Wärme nicht hinreichend in axialer Richtung abfließt und somit ein radialer nach außen gerichteter Wärmefluß entsteht, der wiederum mit der Ausbildung von thermischen Spannungen verbunden ist und somit zu einer Versetzungsmultiplikation führt. Ein weiterer

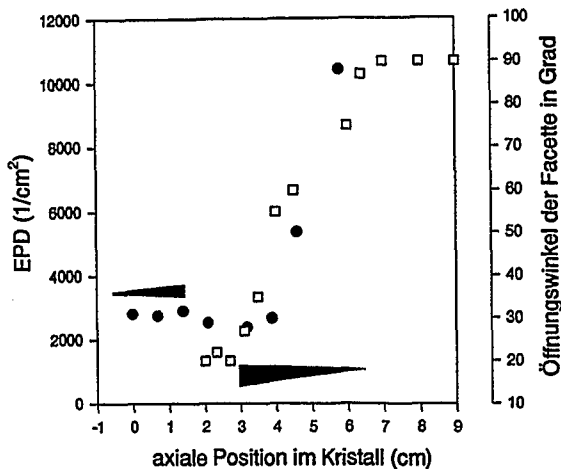


Abbildung 3.6: Versetzungsdichte und Öffnungswinkel der Facette abgetragen gegen die axiale Position. Beide Größen zeigen ein ähnliches Verhalten. Große Facetten bedeuten, daß ein geringer axialer Temperaturgradient und somit ein verstärkter radialer Wärmefluß vorliegt, der wiederum hohe thermische Spannungen bedingt.

Grund für die hohe Versetzungsdichte ist, daß große Facetten und kleine axiale Temperaturgradienten zu starken Rückschmelzungen und stark zerklüfteten Wachstumsflächen führen. Eine solche Wachstumsfläche ist zwangsläufig mit großen thermischen Spannungen verknüpft.

Zukünftiges Ziel ist es, einen höheren Temperaturgradienten im Kristall zu erzeugen, um einerseits die Rückschmelzungen zu vermeiden und um andererseits einen radialen Wärmefluß zu unterbinden.

Dieses Ziel soll dadurch erreicht werden, indem die Kopfheizung und die Zylinderheizung voneinander entkoppelt werden. Desweiteren wird überlegt, den Doppelkonus als Wärmeflußbarriere zurückzunehmen. Auch ist der Einsatz einer zylindrischen Isolierung geplant, um die axialen Gradienten des Heizersystems und des Kristalls zu entkoppeln. Die Gründe für die hohe Versetzungsdichte im Konus, könnte die infolge des Doppelkonus zu starke konvexe Krümmung sein oder aber auch die hohe Ziehgeschwindigkeit.



Abbildung 3.7: 2"-Kristall, gezogen in einem pBN-Tiegel.

3.2 Hochdruckofen

Der zweite Ofen (s. Abbildung 3.9) basiert auf einem Stockbarger-Ofen-Konzept. d.h., einer oberen (1) ($T \geq T_m$) und einer unteren Heizzone (2) ($T \leq T_m$), welche durch einen starken Temperaturgradienten getrennt sind. In Ref. [73] wird gezeigt, daß mit solch einer Anordnung flache bis leicht konvexe Phasengrenzen erzeugt werden können. Der starke Temperaturgradient und ein zusätzlicher Heizer in dem Gradientengebiet helfen dieses Ziel für jede Tiegelposition (jede Wachstumsphase des Kristalls) zu erreichen. Experimentell wurde diese konvexe Phasengrenze im Konusbereich des Kristalls gefunden (siehe hierzu Abbildung 3.8). Dies ist der erste experimentell beobachtete Fall, daß die konvexe Gestalt der Wachstumsfläche über den gesamten Querschnitt des Kristalls gefunden wurde. Insbesondere ist es bisher nicht gelungen, in den Randzonen die Phasengrenze experimentell konvex zu formen. Die Ursache für dieses Ergebnis ist einerseits in dem radialen nach innen gerichteten Wärmefluß durch die Boosterheizung (3) und andererseits in der bündelnden Wirkung des schlechtleitenden Doppelkonus (Tiegelträger) auf den totalen Wärmefluß zu suchen. Diese Aspekte waren wichtige Designkriterien bei der Konzeption der Anlage. Weitere sind im folgenden beschrieben:

(i) Die Komponente (4), welche die obere und untere Heizzone miteinander verbindet, besteht aus einem hoch anisotropen Material (pyrolytischen Graphit, die radiale Wärmeleitung ist um ca. zwei Größenordnungen größer als die axiale). Dies erlaubt, einen steilen Temperaturgradienten einerseits zu erzeugen sowie andererseits gleichzeitig die Injektion

von ausreichender Wärme von der Zusatzheizung (3) zu gewährleisten. Die Zusatzheizung muß aus Konstruktionsgründen in einiger Entfernung zum Tiegel positioniert werden. Auch deshalb ist die große radiale thermische Leitfähigkeit der Komponente (4) von Nutzen. Außerdem hilft sie die Rotationssymmetrie des Temperaturfeldes zu erhöhen.

(ii) Der Rotationssymmetrie des Temperaturfeldes wird unter Kristallzuchtfachleuten immer wieder eine große - wenn auch unverstandene - Bedeutung zugeschrieben. Die beobachtete hohe Kristallausbeute, die am Ende dieses Kapitels für unbehandelte pBN-Tiegel diskutiert wird, hängt vielleicht mit diesem Aspekt zusammen. Um die Rotationssymmetrie weiter zu erhöhen, wurde darauf geachtet, daß Komponenten auf Drehbankgenauigkeit bearbeitet und zentriert eingebaut wurden. Das gleiche gilt für Tiegel und Tiegelhalterung. Zusätzlich wurden hochleitende "Liner" (5) in den beiden Heizzonen eingebaut, die das Temperaturfeld auch in axialer Ausdehnung homogenisieren.

(iii) Dämpfungselemente (6), die zwischen den Hauptheizern (1,2) und den inneren Linern (5) positioniert wurden, sollen die thermischen Fluktuationen im Kristall so gering wie möglich halten. In Anhang E findet sich eine analytische Diskussion der Einflußnahme von thermischen Dämpfungsmaterialien auf die Temperaturschwankungen. Aus demselben Grund wird bei dieser Anlage nur temperaturkontrolliertes Wasser für die Kühlung des Ofens verwendet. Die Auswahl des Materials für die Heizer und die Liner sowie deren Entwurf und Fertigung waren durch die Zielvorgabe beeinflusst, einen möglichst verlässlichen Ofen und ein möglichst symmetrisches Temperaturfeld zu erhalten.

(iv) Mit einem verfügbaren Boosterheizer und der bezüglich des Boosterheizers symmetrisch eingestellten oberen und unteren Heizzone ist es möglich, mit diesem Ofen das vertikale Zonenschmelzen für die Kristallzucht von GaAs zu untersuchen [31]. Diese Methode sollte ein Material mit konstanter Zusammensetzung liefern, da eine stark reduzierte Makrosegregation vorliegt.

(v) Der Kaltmantel des Hochdruckofens ist bis 70 bar ausgelegt, so daß mit diesen Öfen sowohl eine Hochdruckzucht von GaAs (z.B. für eine Zucht aus extrem As-reicher Schmelze) möglich ist als auch die Zucht von InP-Kristallen. Der Dissoziationsdruck von InP beträgt bei Schmelztemperatur ca. 38 bar.

Für diesen Ofen wurde der axiale Temperaturverlauf für einen Kohlenstoffdummy bestimmt, wobei der Tiegel fixiert war, während das Thermoelement entlang des Tiegels geführt wurde. Die Tiegelzitze, in der sich ansonsten der Impfling befand, lag in der Nähe der Boosterheizung. Der gemessene Temperaturverlauf entspricht somit demjenigen zu Beginn der Zucht. Das Ergebnis dieser Messung findet sich in Abbildung 3.10 a). Während aller Messungen war die Temperatur des oberen Heizers fixiert. Die obere Meßkurve entspricht einem geregelten Temperaturunterschied zwischen dem oberen und unteren Heizer von 80°C . Der Booster wurde mit einer Leistung von $0,552\text{kW}$ betrieben. In der Nähe der Zitze wurde ein Temperaturgradient von $22^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ermittelt. Die mittlere Kurve wurde bei einer abgesenkten unteren Heizzone aufgenommen; der geregelte Temperaturunterschied betrug hier 130°C , und die Boosterleistung betrug auch hier $0,552\text{kW}$. Deutlich sieht man im Vergleich zur obigen Kurve eine Absenkung des Temperaturverlaufs, wobei der Temperaturgradient über den gesamten Längenbereich nahezu erhalten bleibt. Bei

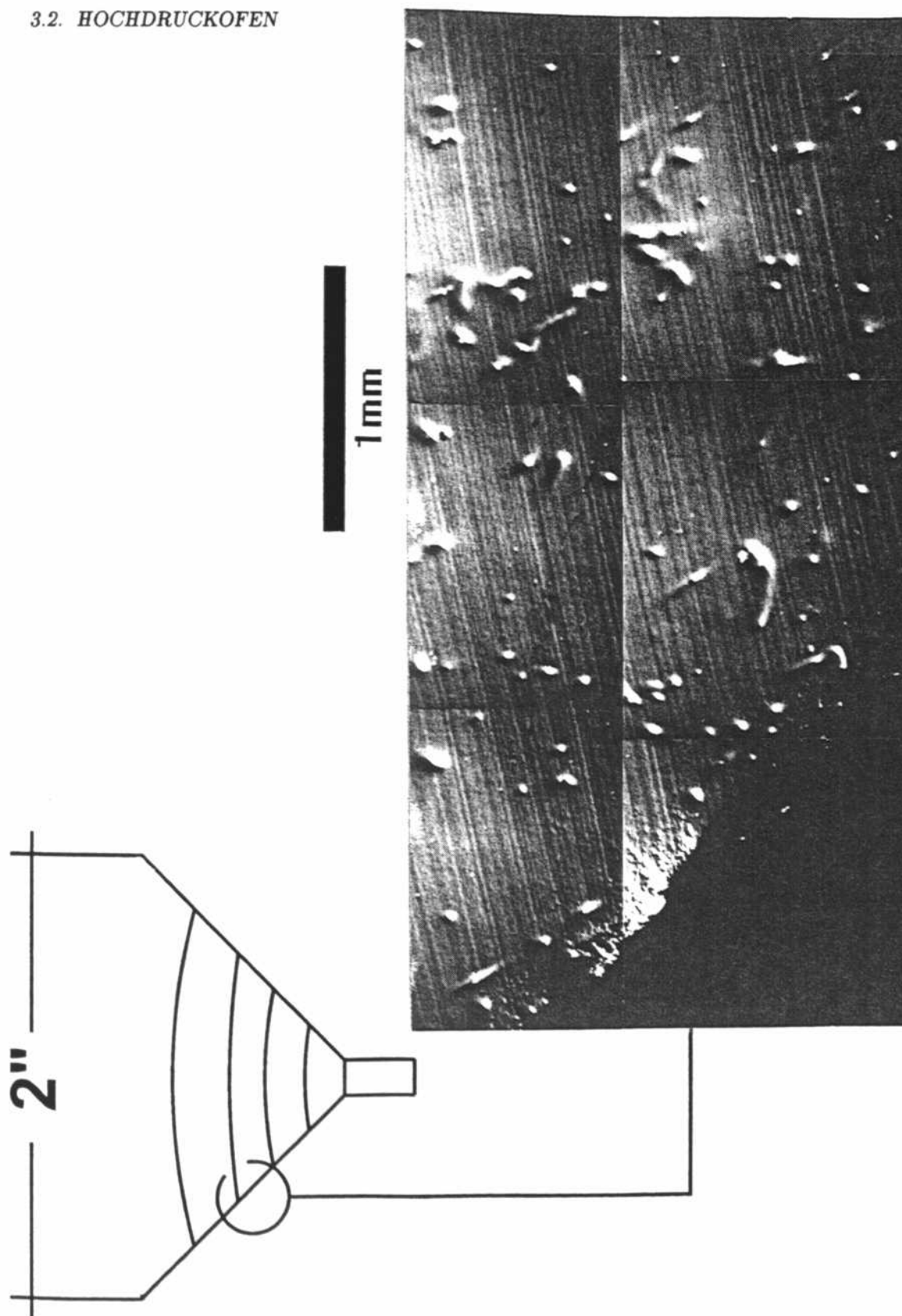


Abbildung 3.8: Konvexe Phasengrenze im Konusbereich eines 2"-Kristalls. Die Striations im Konusbereich wurden ausgemessen und maßstabsgetreu in die Abbildung eingetragen.

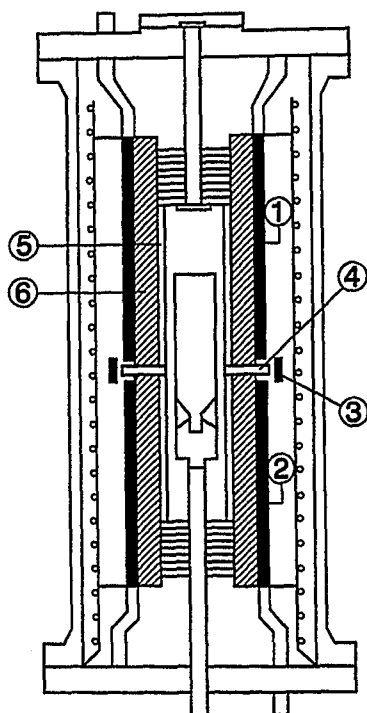


Abbildung 3.9: Prinzipskizze des Stockbarger-Ofens. Näheres s. Text.

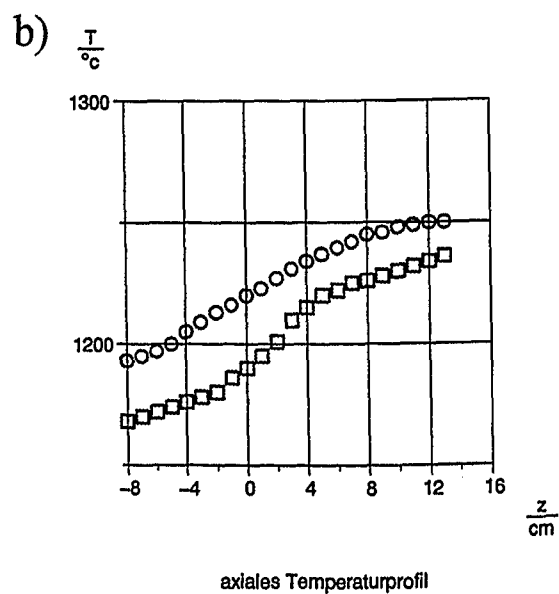
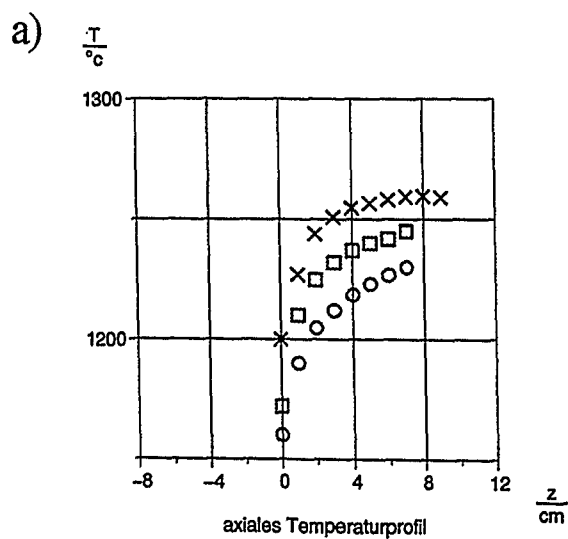


Abbildung 3.10: a) Axialer Temperaturverlauf in einem Kohlenstoffdummy, der steile Temperaturanstieg im Impfingbereich sollte ein problemloses Animpfen erlauben. b) Axialer Temperaturverlauf ohne Kohlenstoffdummy, der den Einfluß der Boosterheizung zeigt. Näheres siehe Text.

abgeschalteter Boosterheizung, aber ansonsten unveränderter Einstellung, erhält man die untere Kurve. Auch diese ist im Vergleich zu den vorherigen wieder leicht abgesenkt, jedoch ist eine deutliche Veränderung des axialen Temperaturgradienten nicht zu erkennen. Ein starker Temperaturgradient in der Nähe der Zitze sollte ein problemloses Animpfen ermöglichen. Versuche, bei denen der Tiegel mit GaAs gefüllt wurde, zeigten, daß die Lage der Anschmelzstelle während der Aufheizphase in Abhängigkeit der Aufheizdauer stark variiert. Dies ist auf das starke thermische Nachlaufen des Ofens zurückzuführen, was durch die eingebauten Dämpfungselemente verursacht wird. Es zeigt sich, daß es weitaus einfacher ist, die Anschmelzbedingungen des Impflings durch ein direktes Abtasten der Phasengrenze für einen mit GaAs gefüllten Tiegel zu bestimmen. Der Taster besteht aus zwei Teilen. Der Teil, der in die GaAs-Schmelze reicht und aus Kohlefasermaterial hergestellt wurde, der obere Teil bestand aus Wolframdraht. Die Anschmelzstelle des Impflings kann bis auf wenige mm (± 1) reproduziert werden, wenn gleiche Aufheizphasen angewendet werden.

Der Einfluß des Boosters wurde für eine Tiegelkonstellation ohne Dummy jedoch mit Tiegeleinsatz untersucht, wie es der Zucht im zylindrischen Teil des Tiegels entspricht. Abbildung 3.10 b) zeigt den axialen Temperaturverlauf für den Fall, daß der zylindrische Teil des Tiegels in der Nähe der Boosterheizung fixiert ist. Die Messung zeigt den Einfluß des Boosters auf den Temperaturverlauf. Neben der Verschiebung des Temperaturverlaufs hin zu höheren Temperaturen wird ebenfalls eine leichte Abnahme des Temperaturgradienten in der Nähe des Boosters bei dessen Betrieb beobachtet. Der Temperaturknick, der auf die zwei unterschiedlichen Temperaturbereiche hindeutet, verschwindet im Fall des Betriebs der Boosterheizung.

Bisherige Versuche:

Obwohl diese Versuche bisher noch nicht abgeschlossen sind, sind die Ergebnisse erwähnenswert. In dem Hochdruckofen wurden ausschließlich Kristalle unter Boroxidabdeckung in pBN-Tiegeln gezogen, wobei die Tiegel nicht voroxidiert wurden. Bei dem von uns verwendeten offenen System beobachtet man normalerweise eine geringere Ausbeute, es sei denn der Tiegel wurde durch eine Voroxidation behandelt (s. Abschnitt 2.1). Umso erstaunlicher ist das Resultat der hohen Ausbeute [76]. Von den ersten acht gezogenen Kristallen waren 5 durchgehend und ein weiterer bis auf ca. 1cm am Kristallende einkristallin.

Zusammenfassung:

- Beide Öfen haben sich bisher als sehr zuverlässig im Betrieb bewährt und trotz der geringen Zahl an Kristallzüchtungen stimmen die beiden folgenden Ergebnisse sehr optimistisch.
- In dem neuen Hochdruckofen wurde eine hohe Ausbeute trotz Verwendung eines offenen Systems (ohne Ampulle) und eines nichtoxidierten pBN-Tiegels beobachtet. Ein

solches Ergebnis wurde bisher nicht beobachtet. Der Grund hierfür ist noch nicht klar. Es zeigt sich, daß neben der Arsenausgasung auch noch anderer Faktoren für einkristalline Ausbeute wichtig sind. Vor allem über die Wirkung eines symmetrischen Temperaturfeldes auf die Einkristallausbeute darf spekuliert werden.

- Es wurden erfolgreich zwei 4"-Kristalle im Hutofen gezogen.

Kapitel 4

Si–hochdotiertes GaAs

4.1 Einleitung

Si-dotiertes Material wird als Ausgangssubstrat für die Herstellung von LED's und Lasern benötigt [77]. Während LED's auch mit versetzungsreichem Material produziert werden können, führen die Versetzungen im Falle der Lasertechnologie zu deren Zerstörung. Substrate für die Lasertechnologie müssen somit eine geringe Versetzungsdichte aufweisen, wobei versetzungsfreies Material vom Standpunkt des Lasers das Optimum darstellt, jedoch die mit der Versetzungsfreiheit einhergehende Sprödigkeit eine schlechte Bearbeitbarkeit bedingt, die z.B. ein einwandfreies Spalten der Wafer erschwert.

Aus älteren Arbeiten ist bekannt, daß eine Versetzungsreduktion durch eine Fremddotierung erreicht werden kann. Im Falle des SI-Materials wurde versucht, dieses Ziel durch eine Dotierung mit dem isoelektronischen Indium zu erreichen [78, 79, 80]. Um ein versetzungsarmes niederohmiges Material für die Lasertechnologie zu erhalten, welches einen niederohmigen Rückseitenkontakt für das Bauelement ermöglicht, wird das Dotierelement Silicium verwendet [81, 82, 83]. Für das Silicium wurden im Vergleich zu den Dotierelementen S und Te die besten Ergebnisse erzielt, die Versetzungsdichte wurde reduziert ohne Ausbildung einer Mikrostruktur [84, 85, 86]. Untersuchungen an LED's, die mittels des MOCVD-Verfahrens erstellt wurden, zeigen, daß bei codotiertem Substratmaterial, wobei Indium und Silicium als Dotierstoffe verwendet wurden, die Lichtausbeute der Diode umso größer ist, je geringer der Indiumanteil ist [87]. Die geringe Lichtausbeute wird auf die Wechselwirkung der eigentlich aktiven Schicht der LED's mit dem Substratmaterial zurückgeführt. Somit wurde bei dieser Arbeit ausschließlich Silicium als Dotierstoff verwendet. Auch kommerzielle Hersteller von Lasersubstraten wie MCP und AXT verzichten auf eine Codotierung. Dies zeigen unsere SIMS-Analysen an den Wafern dieser Firmen.

Die Identifizierung der Versetzung als Quelle für die Zerstörung des Lasers ist hinreichend dokumentiert, wobei der Mechanismus, der zur Zerstörung führt, bisher nicht eindeutig identifiziert wurde. Petroff und Hartmann [89] zeigten, daß mit einer Zerstörung des Lasers die Entstehung eines Versetzungsnetzwerkes infolge eines Versetzungskletterns statt-

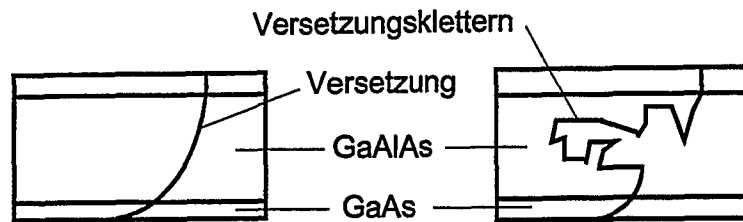


Abbildung 4.1: Versetzungsklettern in einer Laserschicht.

findet. Abbildung 4.1 verdeutlicht dies schematisch. Nach [90] ist die Ausbildung eines solchen Versetzungsnetzwerkes mit einer Abnahme der Photolumineszenz in diesem Bereich verbunden, da die Versetzungen als sogenannte DLD (Dark Line Defects) wirken. Weitere Arbeiten kommen zu dem Schluß, daß die entstehenden Versetzungsnetzwerke Loops mit interstitiellem Charakter sind, für deren Entstehung infolge eines Kletterprozesses Leerstellen emittiert werden [91, 92, 93, 94, 95, 96]. In [97] findet sich zusätzlich ein experimenteller Hinweis, daß um eine Versetzung tatsächlich eine erhöhte Konzentration an Ga-Leerstellen vorzufinden ist. Ga-Leerstellen sind somit ein möglicher Kandidat für die strahlungslosen Rekombinationszentren. Strahlungslose Rekombinationszentren treten auch bei mit Silicium und Tellur hochdotierten Proben auf, die eine Mikrostruktur in Form von Loops aufweisen [88, 85]. Bei den Kristallen, die während dieser Arbeit gezogen wurden, trat eine Mikrostruktur bei Siliciumkonzentrationen von ca. $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ auf. Die Ähnlichkeit beider Prozesse, i.e. die strahlungslosen Rekombinationszentren bei der Laserdegradation sowie gleichartige Rekombinationszentren für hochdotiertes Material infolge der Mikrostruktur in diesem Material, ließ es für die Untersuchung der Mikrostruktur als sinnvoll erscheinen, Material mit hoher Si-Dotierung bis hin zur Löslichkeitsgrenze zu ziehen.

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich eingehend mit der Charakterisierung solcher Proben. Neben der Si-Dotierung der Kristalle werden die chemischen Ätzverfahren (s. Anhang I), die zur standardmäßigen Auswertung der Versetzungsdichte herangezogen werden, die Untersuchungen mit der TEM, die elektrischen Hallmessungen, die Photolumineszenzmessungen und die Dichtemessungen diskutiert. Letztere wurden mit Messungen des Gitterparameters kombiniert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ein Beitrag zum besseren Verständnis des Verhaltens des Siliciums in GaAs seitens der Kristallzucht und enden in einem Modell, welches die Ausbildung der Mikrostruktur bei hohen Siliciumkonzentrationen erklärt. Die Untersuchungen erfaßten den interessanten Konzentrationsbereich von $10^{18}/\text{cm}^3$ bis zur Löslichkeitsgrenze von ca. $10^{20}/\text{cm}^3$.

4.2 Si-Dotierung

Die für die Versetzungsreduktion nötigen Dotierungen müssen in einer Größenordnung liegen, die einer freien Ladungsträgerdichte von mehr als $10^{18}/\text{cm}^3$ entsprechen. Die Dotierung selber geschah durch eine vorher synthetisierte *SiAs*-Legierung. Für die Kristallzucht in Quarztiegeln stellt sich heraus, daß die Dotierung mit SiAs anstelle von elementarem Silicium zu reproduzierbaren Dotierungskonzentrationen führte. Die Ursache dafür ist bisher nicht verstanden. Wir nehmen an, daß infolge der niedrigen Schmelztemperatur von SiAs von 1100°C im Vergleich zu 1410°C für Silicium es zu einer besseren Verteilung des Siliciums in GaAs kommt.¹ Da SiAs nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es in Hochdruckquarzrohren synthetisiert. Vorausgesetzt es kommt zu keiner Konzentrationsverringernng des Siliciums infolge einer Reaktion mit dem die Schmelze umgebenden Boroxid, so ermöglicht die Bestimmung der Konzentration des Siliciums in der Schmelze durch die Einwaage und die der Konzentration im Festkörper durch SIMS-Analysen die Ermittlung des effektiven Segregationskoeffizienten. Die Si-dotierten Kristalle, welche mit der Quarztiegeltechnik gezogen wurden, lieferten einen mittleren Koeffizienten von ca. 0,22 (näheres s. Tabelle 4.1). Dieser liegt um den Faktor 2 über dem Literaturwert. Mögliche

Einw. $10^{18}/\text{cm}^3$ (Schmelze)	Si-K. $10^{18}/\text{cm}^3$ (Kristall)	k_{eff}
14	4,28	0,306
30	7,28	0,242
32	5,70	0,178
55	11,6	0,211
45	7,69	0,171

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der Siliciumkonzentration in der Schmelze und der Konzentration im Kristall zu Beginn der Zucht. Die Konzentrationen wurden mit SIMS bestimmt. Der mittlere effektive Segregationskoeffizient beträgt 0,22.

Ursache hierfür könnte die Si-Oxidation² sein, sodaß der Segregationskoeffizient nicht nur durch den Einbau in den Festkörper bestimmt ist. Die folgende Abbildung 4.2 zeigt die Siliciumkonzentration aufgetragen gegen die Erstarrung. Zusätzlich ist die theoretische Segregationskurve nach der Scheilbeziehung eingezeichnet ($c_{Si} = k_{eff}c_0(1 - g)^{(k_{eff}-1)}$). Ein Vergleich zwischen der Kurve, die für den Fall der vollständigen Durchmischung der Schmelze hergeleitet wurde, und den Meßwerten zeigt, daß es in unserem System zu einer vollständigen Durchmischung der Schmelze kommt.

¹ Es gibt erste experimentelle Hinweise, daß für die Kristallzucht in pBN-Tiegeln diese Beobachtungen nicht gelten. Dort scheint eine Dotierung mit elementarem Silicium effektiver zu sein. Die Ursache ist weitgehend unverständlich. Wir nehmen an, daß die Oxidation des Si durch das B_2O_3 für SiAs effektiver ist als für das elementare Silicium.

² siehe auch Diskussion 2.2

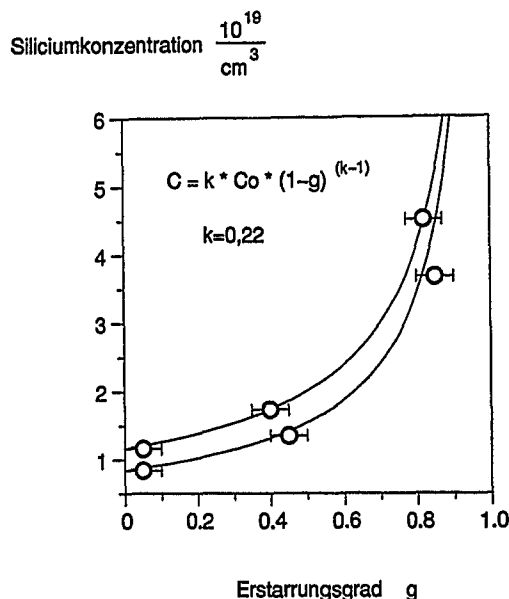


Abbildung 4.2: Siliciumkonzentration abgetragen gegen die Erstarrung. Ein Vergleich zwischen theoretischer Kurve und Meßwerten zeigt, daß es zu einer vollständigen Durchmischung der Schmelze kommt.

4.3 Versetzungscharakterisierung

Das Si-dotierte Material, welches mit den VB-Öfen gezogen wurde, wurde standardgemäß mithilfe der KOH-Ätze (s. Anhang I) untersucht, um die Versetzungsdichten zu ermitteln. Abbildung 4.3 zeigt das Versetzungsbild eines kommerziellen LEC-Wafers. Deutlich sind die Versetzungsgleitbänder am Rand des Wafers zu erkennen, welche kristallographisch orientiert sind. Rechts daneben befindet sich das Photo eines Wafers aus der VB-Zucht, der infolge der hohen Siliciumdotierung, bis auf einige Versetzungsfelder, die kristallographisch geordnet am Rand (in (100)-Richtung) und im Zentrum des Wafers liegen, versetzungsfrei ist. Das Bild beweist, daß sich die Versetzungsdichte mithilfe einer Si-Dotierung reduzieren läßt. Es sollte erwähnt werden, daß alle Kristalle, die in diesem Kapitel besprochen werden, mit einer älteren Ofenanlage gezogen wurden, in der große thermische Spannungen sich nicht während der Zucht vermeiden ließen. Unter diesen Bedingungen lassen sich sehr kleine Versetzungsdichten $< 100/\text{cm}^2$ nur durch Dotierung mit hohen Si-Konzentrationen ($[\text{Si}] > 10^{19}/\text{cm}^3$) erreichen.

Ein Vergleich der Versetzungsdichte eines MCP-Wafers mit einem Wafer aus der eigenen Zucht, der schwächer als der in Abbildung 4.3 (rechts) gezeigte Wafer dotiert wurde, zeigte, daß der MCP-Wafer ein ähnliches Versetzungsbild mit einer geringeren Ladungsträgerdichte erzielt. Der radiale Verlauf der Versetzungsdichte für die (100)- und (110)-Richtung ist in der Abbildung 4.4 enthalten. Gleiches gilt auch für die AXT-Wafer. Dies bestätigt die obige Annahme, daß die thermischen Spannungen in den älteren Ofenanlagen zu hoch

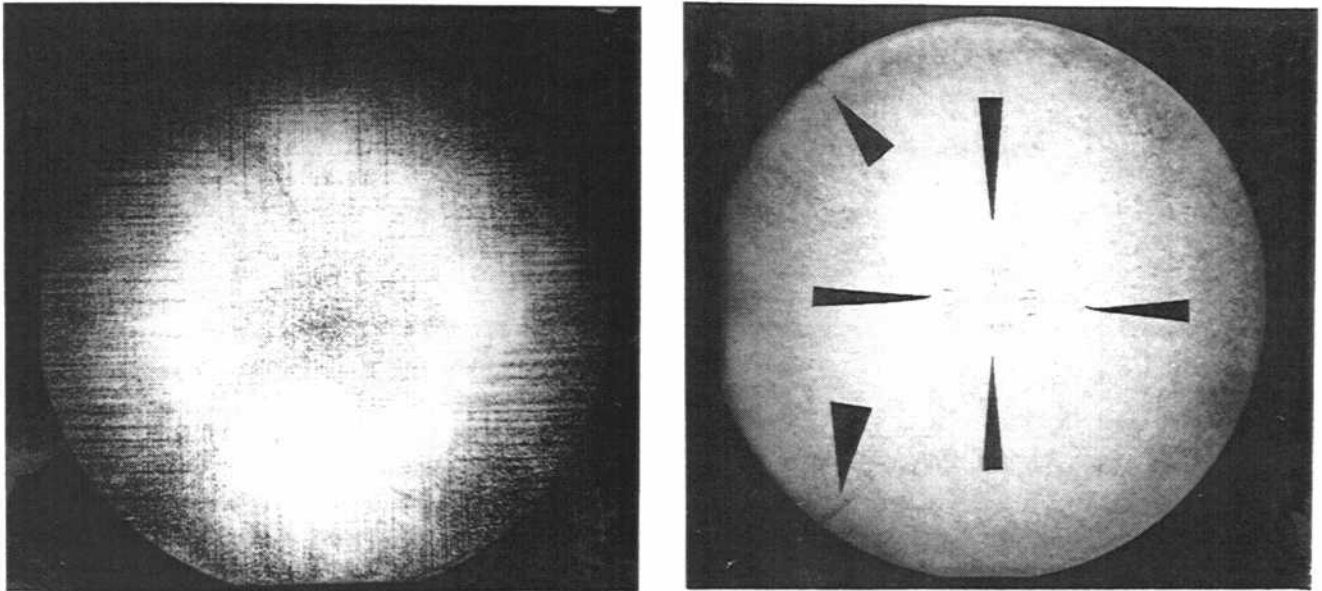


Abbildung 4.3: Das KOH-Ätzbild eines kommerziellen 2"-LEC-Wafers (links) im Vergleich zum hochdotierten 2"-Wafer (rechts), der bis auf einige kristallographisch orientierte Versetzungsfelder versetzungsfrei ist und aus der VB-Zucht stammt. Die Versetzungsfelder liegen kreuzförmig im Zentrum sowie linienförmig am Rand des Wafers.

sind.

In der Tat zeigen die Ergebnisse mit den neuen Öfen, daß mit einer geringen Siliciumkonzentration in Verbindung mit geringen thermischen Spannungen ein Substratmaterial gezogen werden kann, welches sowohl versetzungsärmer als auch frei von Mikrostrukturen ist.

Es folgt eine ausführliche Versetzungscharakterisierung, die mithilfe der DSL-Ätze (s. Anhang I) und der Nahen-Infra-Rot-Mikroskopie [68] durchgeführt wurde. Man findet in den Si-dotierten Kristallen im wesentlichen drei verschiedene Versetzungsstrukturen:

- a) Versetzungen mit einer (111)-Gleitebene und [110]-Burgersvektoren, die als dominanter Versetzungstyp auch in undotiertem Material auftreten. Die Versetzungen müssen bei sehr hohen Temperaturen entstanden sein, bei denen Klettervorgänge eine große Rolle spielen. Dies folgt aus dem sehr welligen Verlauf der Versetzungen wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Die Versetzungen können auch eine Zellstruktur aufbauen mit W-förmiger radialer Verteilung der Versetzungsdichte. Mit höherer Dotierung oder bei geringen thermischen Spannungen kann die Bildung dieser Versetzungen unterdrückt werden. Ein anschauliches Beispiel dafür ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Si-Konzentration nimmt auf Grund von Makrosegregation in axialer Richtung im Kristall zu. Im linken Teil des Bildes ist eine hohe Versetzungsdichte vorhanden (sichtbar durch DSL-Ätzung), die nach rechts hin mit steigender Si-Konzentration stark abnimmt. Die Reduktion der Versetzungsdichte geschieht in einer sehr kurzen Wachstumsstrecke (≈ 4 mm). Daraus muß man schließen, daß die Versetzungen bei ihrer Entstehung die Wachstumsfront nicht berühren, da sonst die Unterdrückung der Versetzungen über

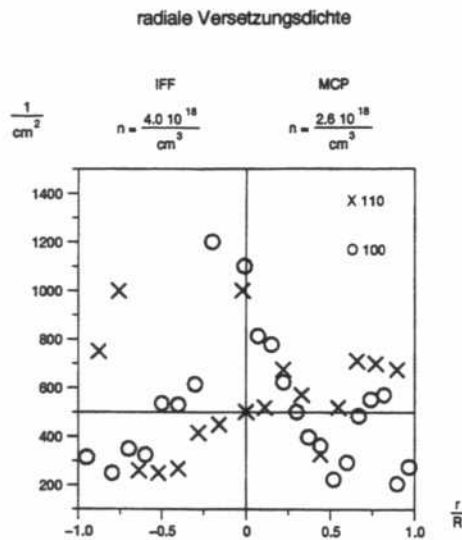


Abbildung 4.4: Radiale Versetzungsverteilung in (100) und (110) Richtung. R ist der Radius des Wafers. Deutlich erkennt man, daß der MCP-Wafer schon bei geringerer Ladungsträgerdichte und somit geringerer Siliciumkonzentration eine geringere Versetzungsdichte aufweist.

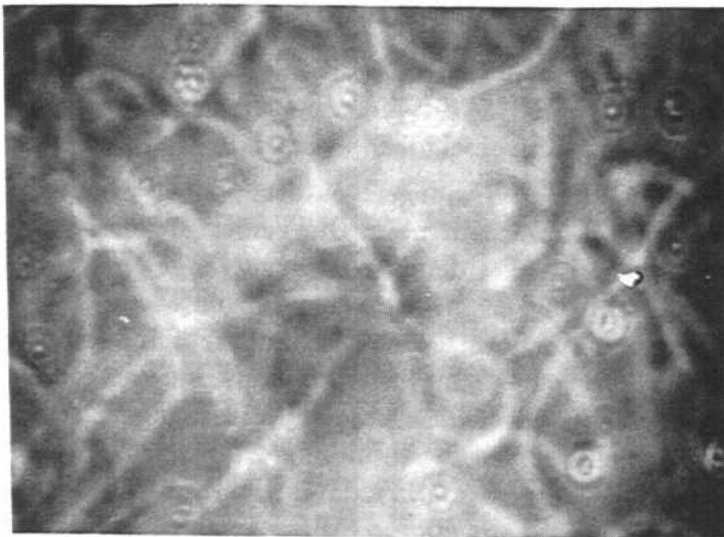


Abbildung 4.5: IR-Phasenkontrastaufnahme der Versetzungsstruktur a). Die Versetzungen sind durch die erhöhte freie Ladungsträgerdichte in ihrer Umgebung sichtbar. Eine erhöhte Ladungsträgerdichte erniedrigt den Brechungsindex. Die Umgebung der Versetzung erscheint deshalb heller als die Matrix.

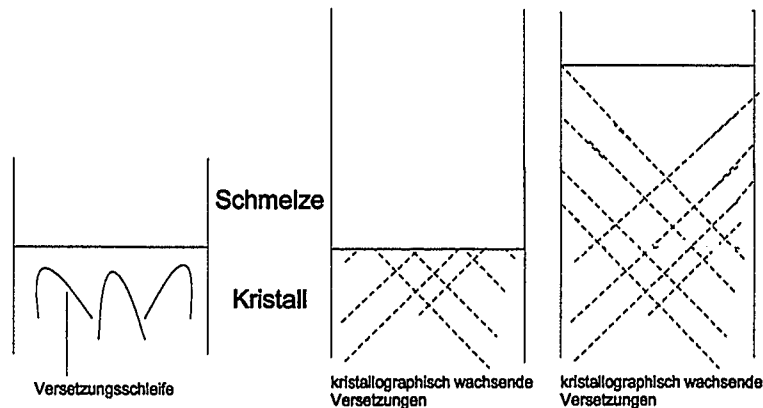


Abbildung 4.6: Nur Versetzungsschleifen, die nicht die Phasengrenze durchdringen, können den rapiden Abfall der Versetzungsdichte mit zunehmender Siliciumkonzentration erklären. Würden sie kristallographisch weiterwachsen, würde für die Reduktion eine Wachstumsstrecke benötigt, die dem Kristalldurchmesser entspricht.

eine viel größere Wachstumsstrecke ($\approx$ Kristalldurchmesser) ausgedehnt sein müßte (s. hierzu Abbildung 4.6). Das Ergebnis in Abbildung 4.7 läßt sich am ehesten unter der Annahme verstehen, daß das Versetzungsnetzwerk aus Versetzungsschleifen besteht, die nicht bis an die Phasengrenze heranreichen.

- b) Die zweite Versetzungsstruktur wird ausschließlich am Rand des Kristalls beobachtet. In einem (001)-Schnitt (Wafer) erscheinen diese Versetzungen als Ätzgrübchen, die entlang von $[110]$ -Richtung aufgereiht sind (s. Abbildung 4.3). Die Versetzungen bestehen aus Halbloops auf (111)-Gleitebenen (s. Abbildung 4.8). Die Bildung dieser Versetzungen läßt sich mit zunehmender Dotierkonzentration bzw. reduzierten thermischen Spannungen unterdrücken. Das charakteristische Merkmal ist, daß im Gegensatz zum Typ (a) die Versetzungen sehr geradlinig sind, d. h. an keinem Kletervorgang beteiligt sind. Daraus schließt man, daß sie erst in der Abkühlphase des Kristalls entstehen.

Ein weiteres Indiz für die Entstehung bei tiefen Temperaturen ist auch die Tatsache, daß die Defektzonen um diese Versetzungen eine viel kleinere laterale Ausdehnung aufweisen als die Versetzungstypen a) und c). Wie in [68] gezeigt wurde, entstehen die Defektzonen in einem Temperaturbereich von 900 bis 1000°C, d.h., daß der Versetzungstyp b) unterhalb dieser Temperatur gebildet werden muß.

- c) Die dritte Versetzungsstruktur besteht aus Versetzungen mit (110)- und (100)-Gleitebenen sowie $[110]$ - und $[100]$ -Burgersvektoren. Das Gleitsystem 100 wurde hier zum erstenmal in GaAs beobachtet und identifiziert. Beide Versetzungstypen verlaufen entlang der $[100]$ -Richtung, insbesondere parallel zur Wachstumsrichtung. Zwei Beispiele dieser Versetzungen sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Aufnahme zeigt einen IR-Doppelbrechungsinterferenzkontrast, wenn man entlang der Versetzung blickt.

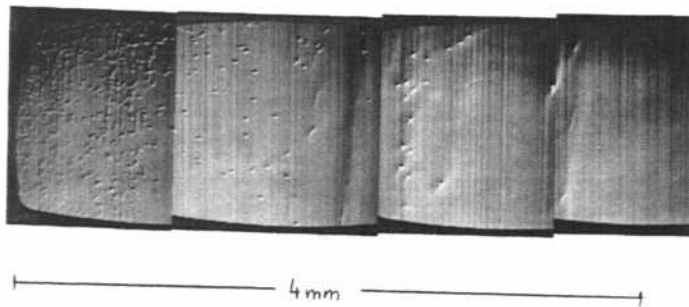


Abbildung 4.7: Ätzbild der Versetzungsstruktur (a). Die Wachstumsrichtung des Kristalls ist von links nach rechts gerichtet.

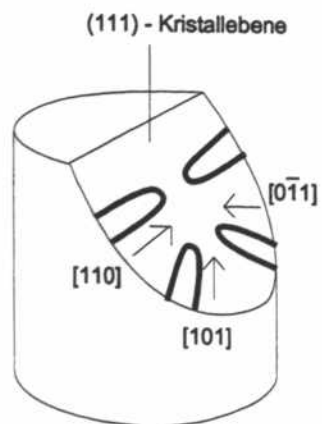


Abbildung 4.8: Versetzungsschleifen und ihre Lage.

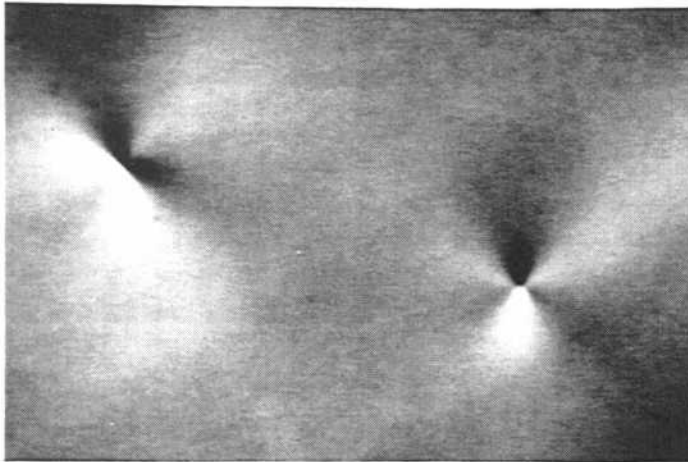


Abbildung 4.9: IR-Doppelbrechungsinterferenzkontrast von einer (110)-[110]- (links) bzw. (100)-[100]-Versetzung (rechts).

Aus der Form des Helldunkelkontrasts kann man unmittelbar die Gleitebene und die Richtung des Burgersvektors ablesen [98]. Der Anteil der Versetzungen vom Typ c) nimmt bei Abnahme der Versetzungsdichte durch Dotierung oder Reduktion von thermischen Spannungen zu; für Kristalle mit sehr kleiner Versetzungsdichte (siehe Wafer in Abbildung 4.3) ist die Mehrheit der verbleibenden Versetzungen diesem Typ c) zuzuordnen. Die Verteilung der Versetzungen des Typs c) ist oftmals sehr inhomogen. Ein Extremfall ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Interessant ist auch, daß man selbst bei sehr kleinen Versetzungskonzentrationen noch „Lineage“-Effekte beobachtet (Abbildung 4.11).

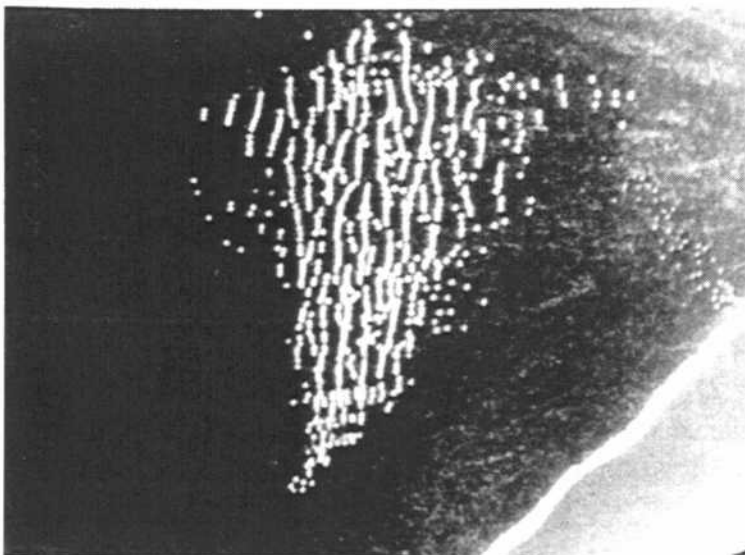


Abbildung 4.10: KOH-Ätzbild eines hochdotierten Kristalls.

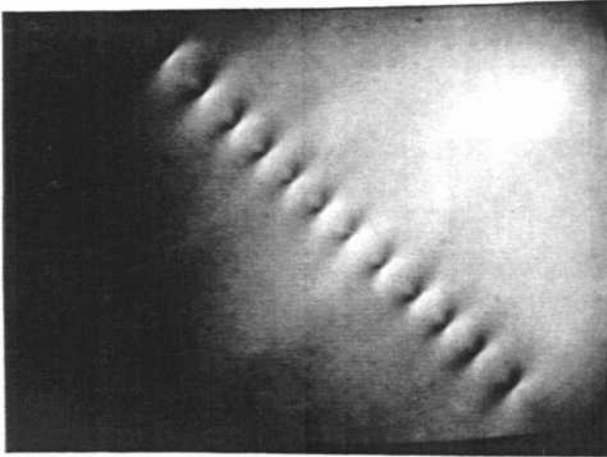


Abbildung 4.11: IR-Doppelbrechungsinterferenzaufnahme eines hochdotierten Kristalls. Aus der Orientierung des Burgersvektors (senkrecht zur Korngrenze) läßt sich die Versetzungsreihe als eine Kleinwinkelkorngrenze (110 Versetzung auf einer (110)-Kleinwinkelkorngrenze) erkennen.

Der Vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß in hochdotierten Kristallen oftmals ein vierter Typ von Versetzungen gefunden wird, dessen Struktur noch nicht verstanden ist. Die Struktur erstreckt sich entlang der Wachstumsrichtung und erscheint als Doppel- oder Mehrfachhelix, die sich zum Kristallende hin in eine sternförmige Struktur aus Versetzungsdipolen umwandelt.

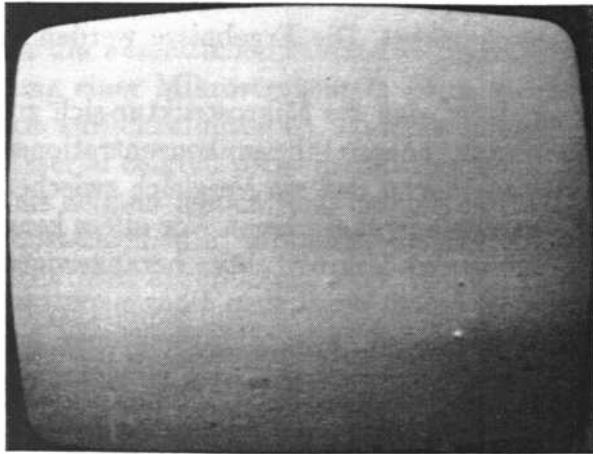
Zusammenfassung:

- Bei hinreichend hoher Si-Dotierung konnte die Versetzungsdichte weit unter 500 Versetzungen pro Quadratzentimeter gedrückt werden.
- Die Analyse der gezüchteten Kristalle hat gezeigt, daß die Versetzungsstruktur durch mindestens drei Versetzungstypen gekennzeichnet ist. Mit abnehmender Versetzungsdichte bleiben schließlich im wesentlichen Versetzungen entlang der [100]-Richtungen übrig, die (100)- bzw. (110)-Gleitebenen und [100]- bzw. [110] Burgersvektoren haben.
- Die Versetzungstypen a) und b) bilden sich hinter der Phasengrenze, d.h., sie haben keinen Kontakt mit dieser. Sie entstehen wahrscheinlich durch Multiplikation von Versetzungsschleifen. Diese Multiplikation kann durch Härtung des Materials durch eine genügend hohe Dotierung mit Silicium oder aber durch Verringerung der thermischen Spannung unterdrückt werden.

4.4 TEM- und DSL-Analysen

Das zweite standardmäßige Ätzverfahren, die DSL-Ätzung, erlaubt es, die bei hohen Siliciumkonzentrationen (ca. $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) entstehende Mikrostruktur genauer zu untersuchen. Bei dieser Ätzung wird zunächst das Material oxidiert und alsdann das Oxid in die Lösung überführt (s. Anhang I). Die Oxidationsrate ist von der Lage der Bandkante

a)



b)

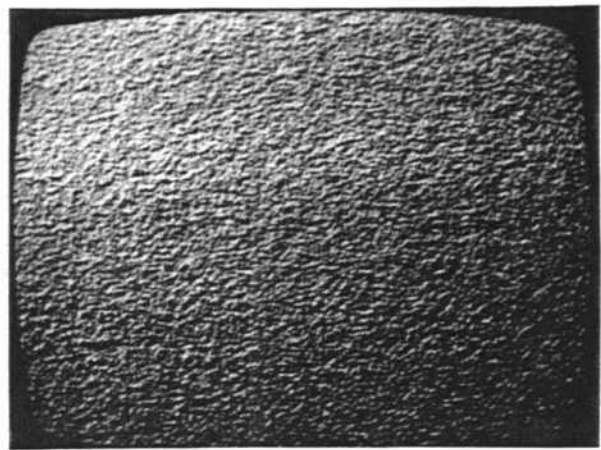


Abbildung 4.12: DSL-geätzte Proben, die unterschiedlich thermisch behandelt wurden. a) 1100°C plus schnelles Abkühlen (Temperung A), b) 600°C (Temperung B).

zur Fermienergie abhängig, d.h., daß diese Ätzung unterschiedliche Dotierkonzentrationen aufzeigt. Dotierkonzentrationsvariationen liegen zum Beispiel in Form von Striations infolge der Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit vor, oder aber auch um Versetzungen in Form der Defektdiffusionszonen. Versetzungen werden mit diesem Ätzverfahren in Form einer Spitze (reduzierte Ätzrate wegen Bandverbiegung) sichtbar. Da die Mikrostruktur – wie mit Hilfe der TEM-Untersuchungen gezeigt wurde – aus einer hohen Konzentration von Versetzungsloops besteht erscheint sie deshalb wie z.B. in Abb. 4.12 b) als Oberflächenrauhigkeit, was zur Einführung des Begriffs Mikrostruktur führt.

Um zu überprüfen bei welcher Temperatur die Mikrostruktur gebildet wird bzw. thermisch stabil ist, ist das Material nach der Züchtung bei hohen Temperaturen, rd. 1100°C, getempert und alsdann abgeschreckt worden. Nach dieser Behandlung wurde keine Mikrostruktur beobachtet. Es wurde bei diesen Proben keine Mikrostruktur beobachtet (s. Abbildung 4.12 a)). Ein erneutes Anlassen bei niedrigeren Temperaturen, d.h. 600°C, führt zur Neubildung der Mikrostruktur (s. Abbildung 4.12 b)). In der weiteren Arbeit werden diese Temperbehandlungen als **Temperung A** (1100°C) bzw. **Temperung B** (600°C) bezeichnet. Eine Wiederholung von Temperung A und B zeigt, daß die Bildung und Auflösung der Mikrostruktur reversibel ist. Hinsichtlich dieser reversiblen Prozesse benötigt man detailliertere Untersuchungen, die Auskunft darüber geben sollen, inwieweit sich die Reversibilität auch auf andere Eigenschaften des Materials bemerkbar macht. Neben der in dieser Arbeit gemessenen Ladungsträgerdichte, Photolumineszenz und Dichte sei an dieser Stelle auf die Arsenausscheidungen in den Proben hingedeutet, die Aufschlüsse über den Bildungsmechanismus des Defekts geben können. Diese Untersuchungen sollen Gegenstand einer weiteren Arbeit werden.

Die DSL-Ätzung gibt keinen Aufschluß darüber, mit welchem strukturellen Defekten diese Mikrostruktur verbunden ist; man kann aus der Form des Ätzprofils allenfalls auf einen versetzungsartigen Defekt schließen. Um diese Fragestellung zu beantworten, wur-

den TEM-Untersuchungen an diesem Material durchgeführt. Die Ergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Ein weiteres bisher noch unverstandenes Teilergebnis ist, daß die Mikrostruktur sich zuerst um Versetzungen ausbildet und sich anschließend für höhere Siliciumkonzentrationen in den Matrixbereich erstreckt. (Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß ein Vergleich zwischen der Defektbildung um Versetzungen und in der Matrix sinnvoll erscheint. Vor allem kann in diesem Fall auch die NIR-Mikroskopie zur Analyse der Mikrostruktur herangezogen werden, da unterschiedliche Ladungsträgerdichten zu einem deutlichen Phasenkontrast führen. Vor allem diese Parallelen zu den Reaktionen in den Defektdiffusionszonen um Versetzungen erlaubt den Sachverhalt des Defekts der Mikrostruktur besser zu verstehen [99, 68].)

Der Vorteil des beschriebenen und mehr qualitativ geprägten Nachweises einer Mikrostruktur mithilfe der DSL-Ätze ist die Schnelligkeit, mit der große Bereiche eines Kristalls charakterisiert werden können, so wie es die Kristallzucht während einer Optimierungsphase der Zucht verlangt. Da jedoch das chemische Ätzverfahren lediglich die Existenz eines strukturellen Defekts im Material feststellen, jedoch nichts über den Defekt selber aussagen kann, wurden Untersuchungen mit der TEM durchgeführt, die es erlauben, die Art des Defekts zu bestimmen.

Die TEM-Untersuchungen ergaben, daß das Material mit Versetzungsringen übersät ist. Um die mit der DSL-Ätzung beobachtete Mikrostruktur mit den Loops zu identifizieren, wurden TEM-Untersuchungen an hochtemperaturgetemperten Proben und an ungetemperten sowie an bei niedriger Temperatur wieder angelassenen Proben durchgeführt. Die Loops zeigten dasselbe Temperverhalten, wie die Mikrostruktur, welche durch die DSL-Ätze (s. Abbildung 4.12) sichtbar gemacht wurde: bei hohen Temperaturen (1100°C , Temperung A) und anschließendem Abschrecken werden die Loops aufgelöst. Lediglich die größeren Loops bleiben erhalten, wobei nicht geklärt werden konnte, ob sie sich erst bei höheren Temperaturen oder aber nach längeren Temperzeiten auflösen. Durch eine zusätzliche Temperung im Bereich 600°C (Temperung B) bis 800°C können die Versetzungsloops wieder neu gebildet werden. Die Auflösung (bei 1100°C , Temperung A) und die Neubildung (bei $600 - 800^{\circ}\text{C}$) von Versetzungsringen ist begleitet von reversiblen Änderungen der freien Ladungsträgerdichte wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wird. Durch Temperung auf 1100°C (Temperung A) werden die Kompensationseffekte, die im „as grown“ Material besonders für hochdotiertes GaAs ausgeprägt sind, drastisch reduziert. Durch erneutes Tempern im Bereich 600 (Temperung B) bis 800°C erreicht auch die freie Ladungsträgerdichte wieder die „asgrown“-Werte. Die Veränderungen der freien Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von obigen Temperbehandlungen läßt sich mit der Bildung (600 (Temperung B) bis 800°C) bzw. Auslösung (1100°C , Temperung A) von Akzeptoren beschreiben (s. Abbildung 4.15).

Loops und die Mikrorauigkeit nach der DSL-Ätzung sind offensichtlich korreliert.

In [100] wurde ebenfalls eine TEM-Analyse an Si-dotiertem Material durchgeführt, wobei

nur die wesentlichen Punkte aufgegriffen werden sollen. Die Arbeit zeigte, daß die Ausbildung einer Mikrostruktur in Form von Loops eindeutig auf die hohe Siliciumkonzentration zurückzuführen ist. Untersuchungen an undotiertem Material sowie leicht dotiertem Material zeigten diese Strukturen nicht. Langzeittemperungen des leichtdotierten Materials zeigten jedoch, daß helixartige Versetzungen entstehen. Ein Vergleich mit anderen Substanzen, d.h. Metallen, die bei einer ähnlichen Behandlung dieselben Versetzungsstrukturen ausbildeten, zeigt, daß die Ausbildung einer helixartigen Versetzung durch die Übersättigung des Materials mit Leerstellen bedingt ist. Somit liegt die Vermutung nahe, daß auch in GaAs leerstellenartige Defekte zu der Ausbildung solcher Strukturen führen, wobei der binäre Charakter des GaAs die Identifizierung des Leerstellentyps erschwert. Die Annahme, daß Leerstellen das Verhalten, d.h. die Loopbildung, des hochdotierten Materials bestimmen, wird weiterhin durch eine genauere Analyse der Loops im Material bekräftigt. Die Loops wurden in dieser Arbeit in zwei Gruppen unterteilt. Zum einen liegen Loops, die einen interstitiellen Charakter aufweisen, auf den (111)-Ebenen. Unklar ist jedoch, ob diese Loops aus Eigenatomen bestehen oder aber das Dotierelement Silicium enthalten. [101] zeigte in seiner Arbeit, daß sich in den großen Loops Silicium befindet. Die mit diesem Einbau einhergehende Gittervariation würde auch die Moiré-Kontraste der großen Loops erklären, die bei unseren TEM-Untersuchungen auftraten (s. Abbildung 4.13).

Zum anderen liegen prismatische Versetzungsloops auf den (110)-Ebenen vor, die aus Leerstellen bestehen. Dieses deutet auf eine Übersättigung des Materials mit beiden Leerstellentypen hin.

Temperungen bei hohen Temperaturen lösen die Mikrostruktur auf beiden Netzebenen auf. Dieses Temperverhalten wurde auch in dieser Arbeit von uns beobachtet. Ob es sich jedoch wirklich um einen Lösungsvorgang handelt oder um eine Vernichtung der interstitiellen Loops mit den leerstellenartigen Loops, ist nicht geklärt.

Auch zeigte [100], daß die Loops ein anderes Temperaturverhalten aufweisen, als man es von Metallen gewohnt ist. Im Gegensatz zu den Metallen nimmt die Anzahl der Loops bei 750°C im Vergleich zu den bei ca. 600°C getemperten Werten zu. Jedoch nimmt auch deren Größe gleichzeitig ab. Das unterschiedliche Verhalten wird auf ein sogenanntes Trapping-Center in GaAs zurückgeführt, das die Leerstellen bindet. Als möglicher Kandidat wird hier der $(\text{Si}_{\text{Ga}}, \text{V}_{\text{Ga}})$ -Komplex genannt.

Die eigenen TEM-Untersuchungen sollten zeigen, inwieweit auch unser Material die oben beschriebenen Defekte aufweist. Vor allem die Frage, ob es sich wirklich um eine Kombination von interstitiellen Loops und Leerstellenloops handelt, sollte beantwortet werden, da dies für die Kenntnis des Entstehungsmechanismus der Loops selber von Interesse ist. Hierzu wurden parallel Untersuchungen von verschiedenen Gruppen durchgeführt. Im Gegensatz zu den oben erwähnten TEM-Analysen zeigten die Gruppen, daß es sich ausschließlich um interstitielle Loops handelt, die sich bei einer Siliciumkonzentration von über $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ bilden [102]. Auch eine Analyse der diffusen Röntgenstreuung zeigte [104], daß es sich ausschließlich um interstitielle Loops handelt. Eine quantitative Aus-

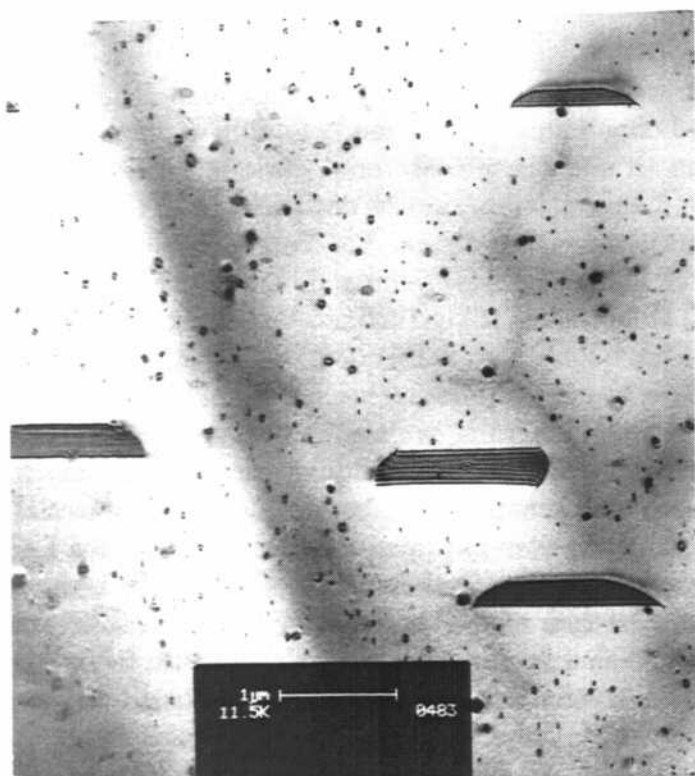


Abbildung 4.13: TEM-Aufnahme von Si-hochdotiertem Material. Neben den kleinen Loops sind ebenfalls große Loops zu erkennen, die einen Moiré-Kontrast aufweisen, was auf einen veränderten Gitterparameter in dem Loop im Vergleich zum Matrixmaterial hinweist.

wertung liefert für eine Siliciumkonzentration von $1,6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ eine Loopgröße von ca. 27nm und 8nm sowie eine Loopedichte von ca. $7 \times 10^{13}/\text{cm}^3$. Für höhere Siliciumkonzentrationen ($4,5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$) nimmt die Loopgröße zu (53nm und 20nm), die Dichte jedoch ab ($3 \times 10^{13}/\text{cm}^3$).

Die kleinen Loops liegen in (110)-Ebenen mit $\vec{b} = a/2 [110]$, die großen Loops dagegen auf (111)-Flächen mit $\vec{b} = a/2 [111]$. Alle Versetzungsringe zeigen interstitiellen Charakter, wie mittels TEM-Untersuchungen als auch durch diffuse Röntgenstreuung nachgewiesen wurde (siehe [103, 104]). Der interstitielle Charakter der Loops ist ein wichtiges Merkmal für die Erklärung ihrer Entstehung. Es ist jedoch bisher nicht klar, ob die Versetzungsringe sich aus Eigenzwischengitteratomen bzw. teilweise oder ganz aus Si-Zwischengitteratomen zusammensetzen.

Hinsichtlich der Charakterisierung der Loops auf der (110)-Ebene unterscheiden sich unsere Ergebnisse deutlich von denen von Narayaman [100].

Die Frage bleibt offen, wie die interstitiellen Loops entstehen und welche Kraft die Ausbildung der Loops treibt. Im Abschnitt "Numerische Modellierung" wird untersucht, inwieweit die Lage der Fermienergie einen Einfluß auf die Bildung von Leerstellen und somit auf die Bildung von interstitiellen Atomen hat.

Zusammenfassung:

- Die Loops sind nach einer DSL-Ätze als Mikrorauhigkeit zu erkennen.
- Material mit einer Siliciumkonzentration von über $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ enthält eine Mikrostruktur in Form von Loops. Die kleinen Loops liegen in (110)-Ebenen mit $\vec{b} = a/2$ [110], die großen Loops dagegen auf (111)-Flächen mit $\vec{b} = a/2$ [111]. Alle Versetzungsringe zeigen interstitiellen Charakter, wie mittels TEM-Untersuchungen als auch durch diffuse Röntgenuntersuchungen nachgewiesen wurde.
- Es ist bisher nicht klar, ob die Versetzungsringe sich aus Eigenzwischengitteratomen bzw. teilweise oder ganz aus Si-Zwischengitteratomen zusammensetzen.

4.5 Elektrische Eigenschaften

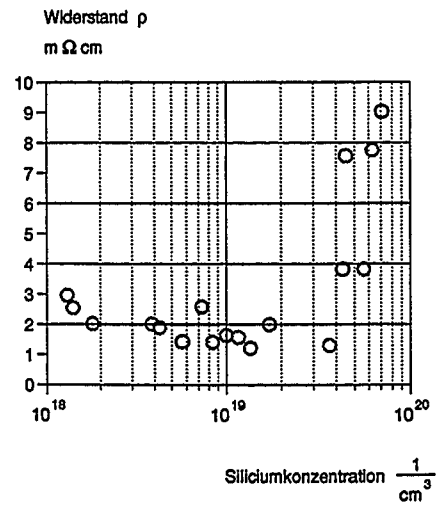
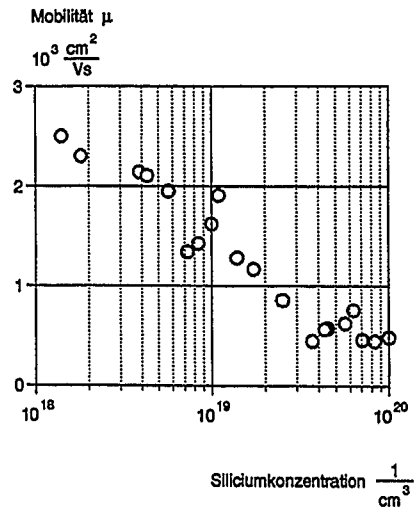
Substrate aus Halbleitermaterialien werden standardmäßig mit Hilfe ihrer elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Mobilität sowie Widerstand, abgetragen gegen die freie Ladungsträgerdichte, dienen im wesentlichen der Charakterisierung der Substrate. Widerstands- und Halleffektmessungen wurden nach der Methode von van der Pauw durchgeführt [105, 106, 107, 108]). Messungen wurden einerseits an Proben durchgeführt, die unmittelbar dem gezogenen Kristall entstammen, andererseits aber auch an Proben, die bei 1100°C (**Temperung A**) und 600°C (**Temperung B**) für jeweils zwei bzw. acht Stunden getempert wurden, wobei die Temperungsprozesse durch einen Abschreckvorgang beendet wurden. Temperungen bei einem As-Dampfdruck von ca. 1bar können mit einem Arsenverlust der Proben verbunden sein. Um allein Bulkeffekte zu diskutieren, wurde eine hinreichende Menge Material abgetragen. Somit nehmen auch keine Oberflächeneffekte Einfluß auf die Ladungsträgerdichte in diesem Bereich [109]. Im folgenden werden somit die elektrischen Eigenschaften von Bulkmaterial diskutiert. Die Ergebnisse der Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, finden sich in Abbildung 4.14. Da zu gleichen Ladungsträgerdichten unterschiedliche Werte für Mobilität und Widerstand beobachtet wurden, wurden sie gegen die Siliciumkonzentration und nicht gegen die Ladungsträgerdichte abgetragen. Letztere Art der Darstellung wird in Anhang F diskutiert. Die Werte nach der Temperung B (600°C) entsprechen etwa denen nach der Züchtung, so daß im wesentlichen diese Ergebnisse der Temperung B im Vergleich zu den Werten nach Temperung A diskutiert werden müssen.

Man sieht in den Abbildungen eine Homogenisierung der Meßwerte nach den Temperprozessen im Vergleich zu dem wie gewachsenen Material. Bei einer Ladungsträgerdichte von ca. $10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration kleiner $10^{19}/\text{cm}^3$ besitzen die Proben, die unmittelbar dem Kristall entnommen wurden, eine Beweglichkeit von ca. $2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einen spezifischen Widerstand von ca. $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Ebenso gelten diese Werte mit leichten Abweichungen für die bei 600°C getemperten Proben. Diese Werte entsprechen denen aus den Spezifikationen marktgängiger GaAs-Hersteller [2].

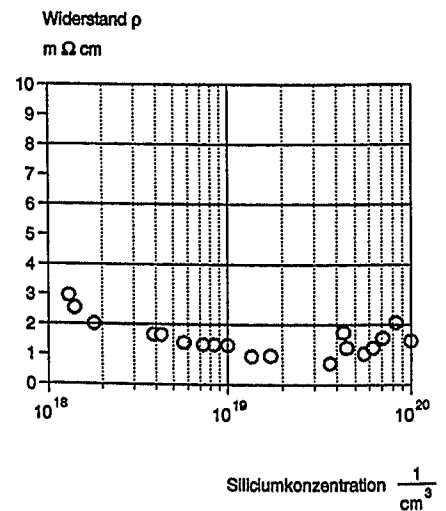
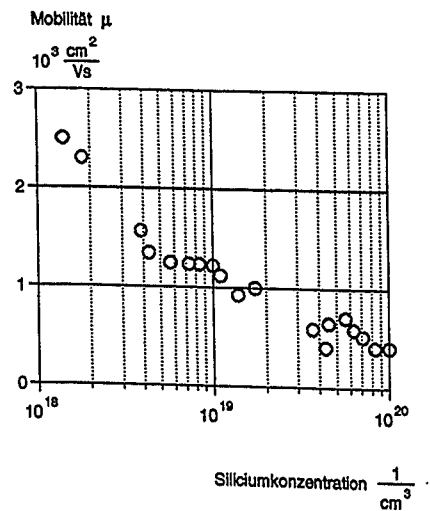
Mobilität

Widerstand

wie gewachsen



Temperung A (1100°C plus Abschrecken)



Temperung B (600°C plus Abschrecken)

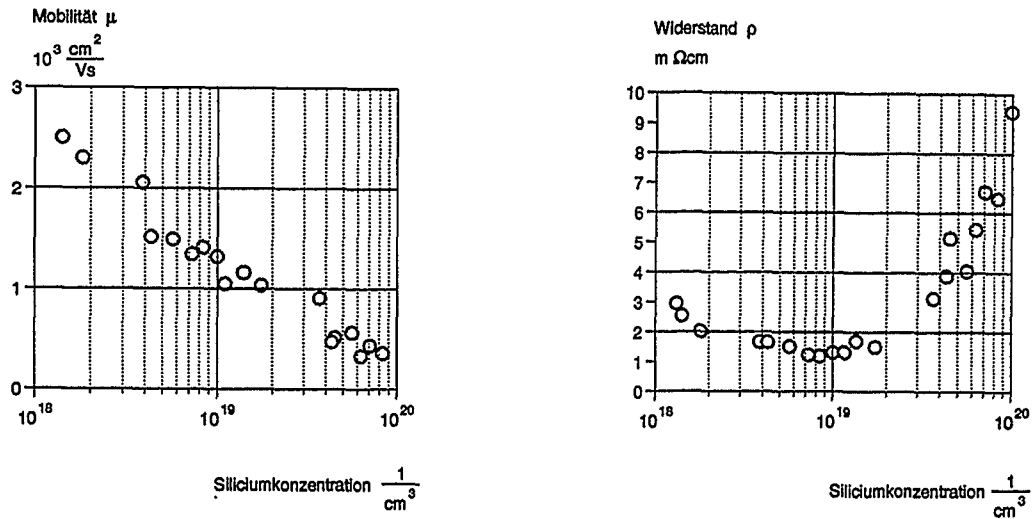


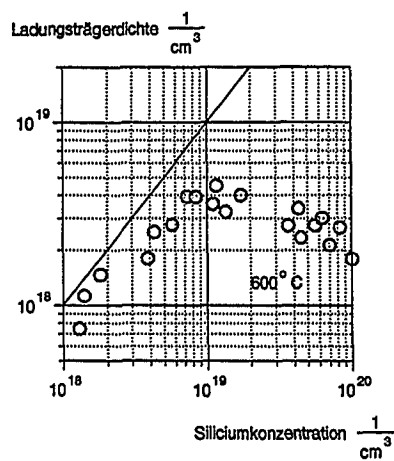
Abbildung 4.14: Obige Kurven enthalten die Mobilität und den Widerstand von GaAs-Proben aufgetragen gegen die Siliciumkonzentration.

Physikalisch interessanter ist dagegen der Bereich mit einer Siliciumkonzentration von mehr als $10^{19}/\text{cm}^3$. Oberhalb dieser Grenze steigt der Widerstand mit wachsender Siliciumkonzentration für die Temperung B (600°C) an. Für die bei Temperung A (1100°C) getemperten Proben wird dies nicht beobachtet. Die Mobilität selber zeigt nur geringe Änderungen für die thermisch unterschiedlich behandelten Proben. Der Widerstand ρ ist durch folgenden Ausdruck gegeben, wobei q die elektrische Elementarladung, n die Ladungsträgerdichte und μ die Beweglichkeit der einzelnen Spezies sind.

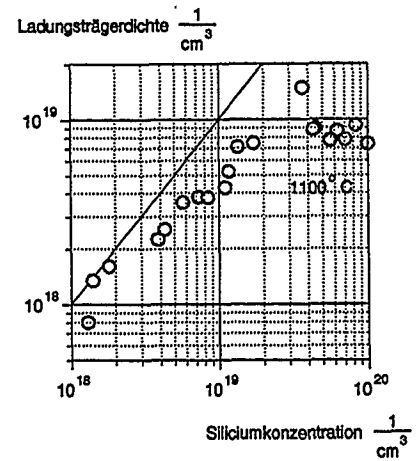
$$\rho = \frac{1}{qn_e\mu_e + qn_p\mu_p} \quad (4.1)$$

Im Falle einer für diese Proben vorliegende hohen n-Dotierung kann der Anteil der Löcher am Gesamtwiderstand vernachlässigt werden. Der Widerstand ist somit allein aus Mobilität und Ladungsträgerdichte der freien Elektronen bestimmt. Da die Mobilität für die thermisch unterschiedlich behandelten Proben nicht deutlich variiert, muß der veränderte Widerstand auf eine veränderte Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden. Dies wird deutlich, wenn man die freie Ladungsträgerdichte gegen die Siliciumkonzentration abträgt.

Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 4.15 wieder. Einerseits zeigen die Meßwerte den linearen Anstieg der Ladungsträgerdichte für kleine Siliciumkonzentrationen, wobei das Silicium für diese Konzentrationen nur leicht kompensiert ist und nahezu vollständig als



Temperung B



Temperung A

Abbildung 4.15: Ladungsträgerdichte abgetragen gegen die Siliciumkonzentration für eine achtstündige Temperung bei einer Temperatur von 600°C (Temperung B) und einer zweistündigen von 1100°C (Temperung A) plus einer schnellen Abkühlung. Deutlich ist der lineare Anstieg der Ladungsträgerdichte für kleine Siliciumkonzentrationen zu beobachten, wobei das Silicium fast vollständig als Donator wirkt. Für Siliciumkonzentrationen größer als $10^{19}/\text{cm}^3$ zeichnet sich ein deutliches Sättigungsverhalten ab. Ein Vergleich beider Darstellungen zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kurve, wobei der Einfluß für höhere Siliciumkonzentrationen stärker ausgeprägt ist.

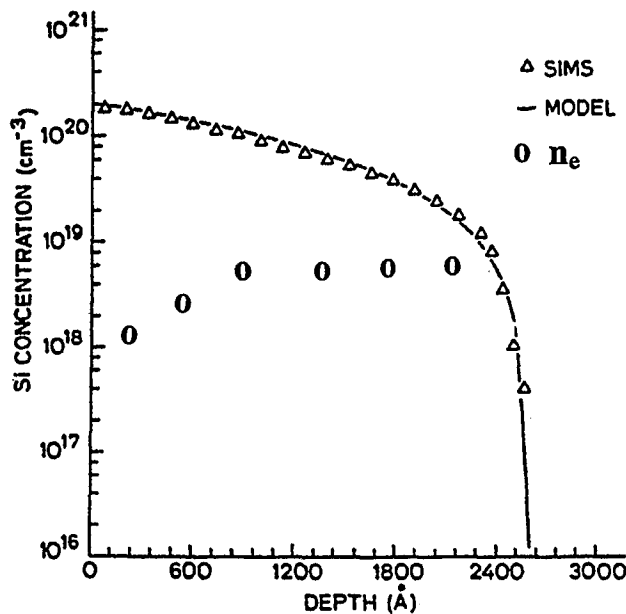


Abbildung 4.16: Ortsaufgelöster Verlauf der Siliciumkonzentration und der Ladungsträgerdichte für einen Diffusionsprozeß. Deutlich sieht man, daß sich die Diffusionsprozesse oberhalb und unterhalb einer Siliciumkonzentration von ca. $10^{19}/\text{cm}^3$ deutlich voneinander unterscheiden. Zusätzlich ist die Ladungsträgerdichte n_e eingezeichnet, die unterhalb der Siliciumkonzentration liegt.

Donator wirkt, andererseits zeigen sie deutlich das Sättigungsverhalten für hohe Siliciumdotierungen jenseits der $10^{19}/\text{cm}^3$ -Grenze, wobei das Sättigungsverhalten übergehend in einen Abfall der Ladungsträgerdichte von der thermischen Behandlung, d.h. der Temperung, der Proben abhängt. Diese Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der thermischen Behandlung wurde auch von Spitzer et al. untersucht und dokumentiert [111, 112]. Ladungsträgerdichteänderungen von ca. $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ erklären auch die Änderung des Widerstandes um den Faktor 4 für hohe Siliciumkonzentrationen 4.14 nahe an der Löslichkeitsgrenze in Abhängigkeit der Temperaturen A und B. Die nur gering veränderten Mobilitäten bei den verschiedenen Temperungen können diese Änderung der Ladungsträgerdichte nicht erklären.

Dieses bei Kristallen aus der VB-Zucht erstmals über den breiten Bereich von 10^{18} – $10^{20}/\text{cm}^3$ gemessene Verhalten wurde auch bei Epitaxieschichten beobachtet, die mittels MBE-Technik auf GaAs-Substraten abgeschieden wurden [113, 114]. Ein weitergehender Vergleich ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Wachstumstemperaturen und -verfahren nicht sinnvoll. Auch aus Diffusionsexperimenten mit Silicium in GaAs ist bekannt, daß die elektrische Ladungsträgerdichte in der sich ausbildenden Diffusionsschicht mit einer Siliciumkonzentration größer $10^{19}/\text{cm}^3$ weit unterhalb der Siliciumkonzentration liegt [115]. Ein zusätzlicher Abfall der Ladungsträgerdichte im extrem hochdotierten Bereich des Diffusionsprofils nahe der Oberfläche läßt auf eine fast vollständige Kompensation der Donatoren und Akzeptoren schließen, die mit einer Sättigungskonzentration der Ladungsträger einhergeht. Siehe hierzu Abbildung 4.16.

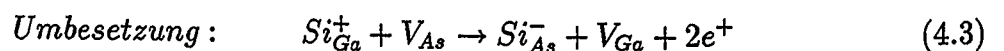
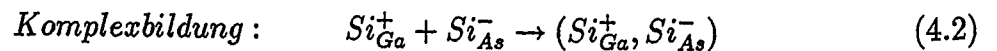
Greiner und Gibson diskutierten diesen experimentellen Befund mit einem Modell, welches den amphoteren Charakter sowie die Umbesetzung des Siliciums auf den beiden Gittern berücksichtigt. Mit diesem Modell ist eine Anpassung des experimentellen und des

theoretisch bestimmten Diffusionsprofils möglich. Neuere Arbeiten von Tan und Gösele zeigen jedoch, daß genauere Analysen von Diffusionsexperimenten mit vordotiertem GaAs das Diffusionsmodell von Greiner und Gibson widerlegen [116, 118, 119]. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes soll der experimentell ermittelte Verlauf der Ladungsträgerdichte vor dem Hintergrund des Modells von Gibson und Greiner diskutiert werden. Dies wird weitere Schwachstellen dieses Modells aufzuzeigen.

Eine Kompensation der Ladungsträger und somit Sättigung der Ladungsträgerdichte kann auf fünf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden.

Zum einen kann eine Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit mit einer zunehmenden Selbstkompensation des amphoteren Siliciums erklärt werden. Da die Sättigung von der thermischen Behandlung abhängt, wie Abbildung 4.15 zeigt, muß im Falle der Kompensation durch das amphotere Verhalten des Siliciums weiterhin eine Umbesetzung des Siliciums auf den beiden Untergittern in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung erfolgen, so daß eine veränderte Ladungsträgerdichte beobachtet werden kann.

Diese Selbstkompensation wird in der Arbeit von Greiner und Gibson zur Klärung des beobachteten Diffusionsverhalten von Si in GaAs benötigt [115, 121]. Eine hohe Siliciumkonzentration ermöglicht die Bildung eines $(Si_{As} - Si_{Ga})$ -Komplexes, der mithilfe der Leerstellen auf beiden Untergittern diffundieren kann und dessen Diffusionsverhalten sich somit von dem Fall einer niedrigen Siliciumdotierung unterscheidet, bei der sich das Silicium nur auf dem Ga-Gitter befindet. Der experimentelle Nachweis der $(Si_{As} - Si_{Ga})$ -Komplexe für mit Silicium hochdotiertes GaAs gelang mithilfe der Schwingungsspektren (LVM) [110, 112, 122]. Jedoch sollten die Bildung und Zerstörung des Komplexes, der jeweils aus einem Akzeptor und einem Donator zusammengesetzt wird, keinen Einfluß auf die elektrische Ladungsträgerdichte nehmen, so daß zusätzlich eine Umbesetzung des Siliciums auf den beiden Untergittern in Abhängigkeit der thermischen Behandlung benötigt wird, um die Abhängigkeiten der elektrischen Ladungsträgerdichte von der thermischen Behandlung zu erklären.



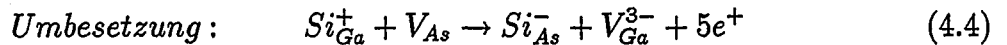
Mit diesen Grundgleichungen liefert das Modell ein lineares Ansteigen der Ladungsträgerdichte mit der Siliciumkonzentration für geringe Siliciumkonzentrationen (ca. $10^{18}/cm^3$), wobei sich das Silicium vollständig auf dem Ga-Gitter befindet, und eine zunehmende Kompensation bei Siliciumkonzentrationen von mehr als $10^{19}/cm^3$. Die Kompensation zeigt sich in einem Sättigungsverhalten der Ladungsträgerdichte. Jedoch wird in dieser Arbeit für die bei $600^\circ C$ getemperten Proben bei einer Siliciumkonzentration nahe an der Löslichkeitsgrenze ein Abfall der Ladungsträgerdichte beobachtet (s. Abbildung 4.15). Dieses Verhalten kann mit dem Modell von Greiner und Gibbons nicht erklärt werden. Weiterhin ist das Verhalten der Ladungsträgerdichte für verschiedene thermische Behand-

lungen nach dem Modell von Greiner und Gibson mit der Existenz sowie Bildung von Leerstellen verbunden. Das Modell erklärt dann zwar ein temperaturabhängiges Sättigungsverhalten, jedoch benötigt das Modell eine Leerstellenkonzentration auf den beiden Untergittern. Die von uns durchgeführten Temperungen von hochdotierten Proben zeigen, daß Ladungsträgerdichteänderungen von bis zu $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ beobachtet wurden. Laut Gleichung 4.3 wären hierfür $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ oder mehr Leerstellen auf dem As- bzw. auf dem Ga-Untergitter nötig, die eine Umbesetzung und somit eine Änderung der Ladungsträgerdichte bewirkt. Existieren diese hohen Konzentrationen an Leerstellen nicht, so müssen Quellen und Senken für diese Leerstellen existieren, die zu dieser großen Ladungsträgerdichteänderung führen. Versetzungen scheiden hier als mögliche Quelle oder Senke für die Versetzungen aus, da das Material bei diesen extrem hohen Dotierungen als versetzungsfrei betrachtet werden muß. Andere Bildungsmechanismen sind hier gefordert. In dieser Arbeit wird für das Si-dotierte Material ein Modell vorgestellt, welches eine homogene Erzeugung von Ga-Leerstellen im Bulkmaterial und eine Deutung der experimentellen Ergebnisse erlaubt.

In Widerspruch zu der Annahme, daß Umbesetzungen allein das Verhalten der Ladungsträgerdichte bestimmen, stehen die von Spitzer et al. durchgeführten Schwingungsspektrenanalysen (LVM) [122]. Der Vergleich zwischen der Ladungsträgerdichte, welche aus den LVM-Messungen ermittelt wurde, und der Ladungsträgerdichte, welche mit einer Hallmessung ermittelt wurde, zeigt, daß die Ladungsträgerdichteänderung nicht allein auf Umordnungsprozesse zurückzuführen sind, sondern ein weiterer elektrisch aktiver Komplex benötigt wird. Die Differenz aus den mithilfe der LVM-Messungen ermittelten Si_{Ga} - und den Si_{As} -Konzentrationen ist für das bei tiefen Temperaturen getemperte Material größer als die gemessene Ladungsträgerdichte, so daß von Spitzer ein unbekannter Akzeptor postuliert wurde, der in einer Konzentration von $(6 - 8) \times 10^{18}/\text{cm}^3$ vorliegen soll und gut mit unseren beobachteten Ladungsträgerdichteänderungen übereinstimmt. Die LPE-Technik zeigte, daß die Zucht von p-leitendem Material möglich ist, welches mit Silicium dotiert war. Analysen dieses Materials mit Hilfe von Schwingungsspektren zeigten, daß hier die Si_{Ga} -Konzentration größer als die Si_{As} -Konzentration ist. Die p-leitenden Eigenschaften können somit nicht mit der Si-Verteilung auf den beiden Untergittern erklärt werden, so daß die Postulation eines neuen unbekannten Akzeptors nahe liegt [123]. Die in Gleichung 4.3 auftretenden Ga-Leerstellen sind mögliche Kandidaten für diesen unbekannten Akzeptor und führen zu einem weiteren Mechanismus, der das Verhalten der Ladungsträgerdichte erlaubt.

Im allgemeinen werden den Leerstellen auf dem Ga-Untergitter die Eigenschaften eines Akzeptors zugeordnet, der zu einer Sättigung der elektrischen Ladungsträgerdichte führen kann (zweite Mechanismus). Nach Gibson und Greiner werden für die Umbesetzung Leerstellen auf beiden Untergittern benötigt. Die für die Reduktion der elektrischen Ladungsträgerdichte benötigten As-Leerstellen werden durch die Umbesetzung zu Ga-Leerstellen, die als Akzeptor wirken und die Ladungsträgerdichte zusätzlich reduzieren. Folgende Gleichung 4.4 verdeutlicht dies. Im Falle der 3-fach geladenen Leerstelle wird

für eine Ladungsträgerdichteänderung von $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ lediglich noch eine Leerstellenkonzentration von ca. $1,6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ benötigt, wobei in der folgenden Gleichung nicht berücksichtigt wurde, daß die Arsenleerstelle ein Akzeptor sein kann.



Die Bildung einer isolierten Ga-Leerstelle infolge einer Frenkelreaktion im Bulkmaterial ermöglicht jedoch auch, ganz ohne Umbesetzungseffekte den Ladungsträgerdichteeffekt zu erklären, zumal solche Frenkeldefekte (s. Gleichung 4.5) ansatzweise die Bildung von interstitiellen Loops im Material erklären können, die bei Temperungen bei tiefen Temperaturen einsetzt (s. Abschnitt 4.4).



Auch die Schwingungsspektren, welche eine Abnahme der Siliciumkonzentration auf dem Ga-Untergitter bei gleichzeitiger Zunahme einer $(Si_{Ga} - V_{Ga})$ -Komplekonzentration aufzeigen, deuten darauf hin, daß sich die Ladungsträgerdichte infolge einer Leerstellengenerierung verringert und nicht durch eine Umbesetzung, zumal die Siliciumkonzentration auf dem As-Untergitter nahezu unverändert bleibt [124, 112]. Eine bei tiefen Temperaturen mit höherer Konzentration vorliegende Ga-Leerstelle würde für diese Temperatur zu einer Verringerung der Ladungsträgerdichte führen, wobei eine Ladungsträgerdichteänderung von $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ eine Leerstellenkonzentration von ca. $2,7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ benötigt. Eine Temperung bei hohen Temperaturen müßte diese Leerstellen vernichten, um eine erhöhte Ladungsträgerdichte zu messen, wie es Abbildung 4.15 verlangt.

Neuere Arbeiten von Tan und Gösele zeigen wie bereits erwähnt, daß genauere Analysen von Diffusionsexperimenten mit vordotiertem GaAs das Diffusionsmodell von Greiner und Gibson widerlegen [116, 118, 119]. Zur Klärung des Diffusionsverhalten wird von ihnen ein Leerstellendiffusionsprozeß angenommen, so daß durch Ga-Leerstellen beide Experimente gedeutet werden können.

Als dritte Möglichkeit, die eine Sättigung der Ladungsträgerdichte sowie die Abnahme derselbigen für geringe Temperaturen erklären könnte, ist die Kondensation des Siliciums auf dem Ga-Untergitter heranzuziehen, wobei anzunehmen ist, daß diese Clusterbildung die elektrischen Eigenschaften des Siliciums verändert. Jedoch ist nicht unmittelbar einzusehen, warum die Clusterbildung auf das Ga-Gitter beschränkt sein sollte, wie es eine Sättigung und Verringerung der Ladungsträgerdichte verlangt.

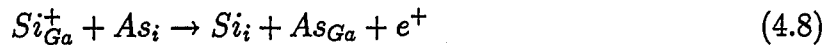
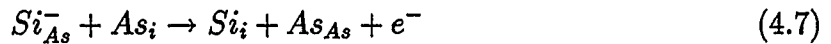
Als vierte Möglichkeit ist auch die Vernichtung des Donators Si_{Ga} denkbar, wie es die folgende Gleichung beschreibt.



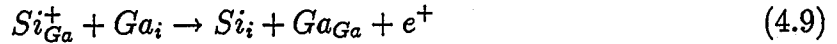
Bei Bildung eines elektrisch inaktiven interstitiellen Siliciumatoms und einer Ga-Leerstelle wird für eine Verringerung der Ladungsträgerdichte von $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ eine Leerstellenkonzentration von $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ benötigt. Die interstitiellen Siliciumatome ermöglichen

auch die Bildung von interstitiellen Si-Loops mit Si auf den As- und Ga-Plätzen. Dieser Mechanismus würde einerseits die beobachtete starke elektrische Kompensation erklären, als auch die experimentellen Hinweise, daß zumindest die großen Loops Si enthalten [120].

Als fünfte und letzte Methode sollen Kick-Out-Mechanismen diskutiert werden, die ebenfalls eine Variation der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung beschreiben. Folgende Reaktionen sind denkbar.



Nur die Gleichung 4.8 würde elektrisch eine Zunahme der Ladungsträgerdichte für die Temperung A liefern, sie ist aber viel unwahrscheinlicher als 4.7. Eine Reaktion



ist geeigneter, vorausgesetzt es gibt einen Überschuß von Ga_i . Dieses ist jedoch unwahrscheinlich, da bisher keine Ga-reichen Kristalle gezogen wurden, auch aus extrem Ga-reichen Schmelzen nicht. Eine Frenkeldefektreaktion



könnte interstitielle Galliumatome liefern. Gleichung 4.9 und 4.10 zusammen liefern jedoch wieder Gleichung 4.6. Beide Betrachtungen liefern somit das gleiche Ergebnis auf dem Ga-Untergitter, wobei bei Temperung B die Ausbildung eines interstitiellen Siliciumloops gegeben ist.

Als Resümee der fünf diskutierten Mechanismen müssen die Leerstellen auf dem Ga-Untergitter, das Silicium auf den beiden Untergittern und interstitielles Silicium und Arsen als die bestimmenden Spezies betrachtet werden, die die elektrischen Eigenschaften des Materials bestimmen. Entstehen die Leerstellen infolge einer Frenkelreaktion, so ist auch mit interstitiellen Atomen zu rechnen. Auch der in der Literatur immer wieder diskutierte Arsenüberschuß kann in Form eines interstitiell gelösten Arsenatoms vorliegen, so daß folgende Spezies das Verhalten von Si-dotiertem Material beschreiben sollten. Die interstitiellen Atome könnten zu einer Loopbildung führen, welche mit der TEM beobachtet wurden, wobei die Beschreibung des Sachverhalts in Si-dotiertem GaAs mit folgenden Gleichungen die wahrscheinlichste ist.



Die genannten fünf Möglichkeiten, die jeweils für verschiedene Temperaturen unterschiedliche Ladungsträgerdichten lieferten, sollten thermodynamische Gleichgewichtszustände des Materials sein. Das heißt, sie müßten einen reversiblen Charakter hinsichtlich der Temperungen aufweisen. Wie Abbildung 4.17 zeigt, sind die Änderungen der Ladungsträgerdichte besonders für den hochdotierten Bereich besonders stark ausgeprägt. Um die

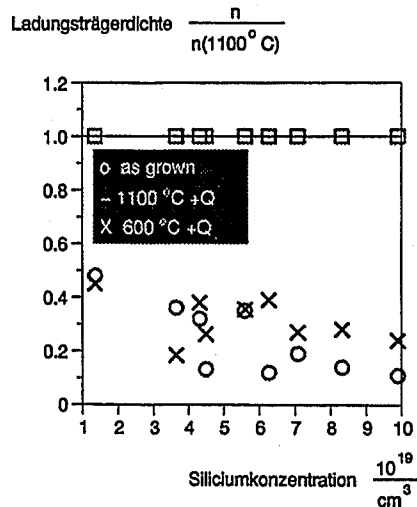


Abbildung 4.17: Ladungsträgerdichte für das asgrown Material sowie für das Material nach den Temperungen A und B, normiert mit der Ladungsträgerdichte für die Temperatur A.

Reversibilität hinsichtlich der thermischen Behandlung für die Ladungsträgerdichte zu dokumentieren, wurden die Dichten für das ungetemperte, das bei 600°C (Temperung B) und das bei 1100°C (Temperung A) getemperte Material gegen die Siliciumkonzentration abgetragen. Die Werte wurden jeweils mit den Ladungsträgerdichten der bei 1100°C getemperten Proben normiert, so daß die Abbildung die prozentuale Änderung angibt. Deutlich sieht man, daß die Werte des ungetemperten Materials mit den Werten des wieder angelassenen nahezu übereinstimmen. Diese Reversibilität wurde auch in der Arbeit von Spitzer et al. gefunden [112]. Änderungen der Ladungsträgerdichte von bis zu 85% wurden beobachtet.

Da die Kompensation des Siliciums sowohl durch die Selbstkompensation als auch durch die Kompensation mit einem elektrisch aktiven Komplex wie die Ga-Leerstellen bestimmt wird, soll im folgenden der Kompensationsgrad auf verschiedene Wege und für verschiedene thermische Behandlungen der Proben bestimmt und alsdann verglichen werden. Laut Chen und Spitzer sind Proben [122], die bei einer Temperatur von 1100°C (Temperung A) getempert und danach abgeschreckt wurden, frei von elektrisch aktiven Komplexen, so daß die Ladungsträgerkonzentration durch die Besetzung der Untergitter mit Silicium gegeben ist; die Kompensation einer solchen Probe ist dann die Selbstkompensation des Siliciums auf den beiden Untergittern.

Der Kompensationsgrad $\alpha = Si_{As}/Si_{Ga}$ läßt sich für die bei hoher Temperatur getemperten Proben auf verschiedene Wege bestimmen; zum einen kann er aus den gemessenen Schwingungsspektren, welche von Chen und Spitzer aufgenommen wurden, bestimmt werden; zum anderen ermöglicht eine theoretische Arbeit von Walukiewicz und Lagowski [125], den Kompensationsgrad aus Ladungsträgerdichte und Mobilität mithilfe eines

theoretischen Modells zu bestimmen. Aber auch die experimentell zugänglichen Größen wie die Gesamtkonzentration des Dotierelements und die elektrische Ladungsträgerdichte ermöglichen die Bestimmung unter der Annahme von vereinfachenden, aber gerechtfertigten Nebenbedingungen. Unter der Annahme, daß sich Si nicht auf Zwischengitteratomen befindet, ist die Gesamtkonzentration des Siliciums gegeben durch:

$$Si_o = Si_{As} + Si_{Ga} \quad (4.13)$$

Bis auf wenige Versetzungsringe ist das Material nach der Temperung A frei von Versetzungsringen, so daß unter dieser weniger gut erfüllten Annahme, daß in den bei 1100° C (Temperung A) getemperten Proben keine elektrisch aktiven Komplexe vorliegen, die Ladungsträgerdichte für diese Proben geschrieben werden kann als:

$$n_e = Si_{Ga} - Si_{As} \quad (4.14)$$

Aus Gleichung 4.13 und 4.14 läßt sich nun der Kompensationsgrad herleiten:

$$\alpha = Si_{As}/Si_{Ga} = \frac{Si_o - n_e}{Si_o + n_e} \quad (4.15)$$

Für verschiedene Proben wurde der Kompensationsgrad in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration bestimmt. Das Ergebnis findet sich in Abbildung 4.18 a) wieder. Je größer die Siliciumkonzentration ist, umso größer ist der Kompensationsgrad α . Wenn für diese Proben keine anderen elektrisch aktiven Komplexe vorliegen [122], sind diese Kompensationswerte allein auf die Selbstkompensation des amphoteren Siliciums zurückzuführen. Auch wurde die Auswertung trotz störender Akzeptoren für 600° C durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 4.18 b) wieder. Über den gesamten Konzentrationsbereich betrachtet liegen die Kompensationswerte für 600° C (Temperung B) über denen für 1100° C (Temperung A). Ob es sich hierbei um eine veränderte Kompensation infolge von Umordnungsprozessen des Siliciums auf den beiden Untergittern handelt oder um andere elektrisch aktive Komplexe, ist nicht erkennbar, da beide Effekte zu vergrößerten Kompensationswerten führen. Jedoch kann aus der Darstellung abgeleitet werden, daß die veränderten Kompensationswerte für hohe Siliciumkonzentrationen ebenfalls mit erheblichen Defektkonzentrationen größer $10^{18}/cm^3$ einhergeht. Die Widersprüche, die sich aus dieser Auswertung ergeben, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es sollte aber betont werden, daß alle Verfahren zur Bestimmung der Kompensation mit großen Fehlern behaftet sind.

Tabelle 4.2 ermöglicht abschließend den Vergleich der Kompensationsgrade, die auf verschiedene Art ermittelt wurden, für ausgesuchte Siliciumkonzentrationen. Die Kompensationswerte, die mit Hilfe des theoretischen Modells nach Walukiewicz und Lagowski für kleine Siliciumkonzentrationen bestimmt wurden, liegen im Bereich von 0,5 für leichtdotierte Proben. Die Werte liegen im Widerspruch zu der Annahme, daß hier das Silicium primär als Donator wirkt und die elektrische Ladungsträgerdichte bestimmt. Für eben diese kleinen Siliciumkonzentrationen $(1,4 - 1,8) \times 10^{18}/cm^3$ betragen die Kom-

$Si(1/cm^3)$	α/LVM	$\alpha/Theo.$	$\alpha/(ne, Si_o)$
$2 \times 10^{18}/cm^3$	-	0,5	0,1
$4 \times 10^{18}/cm^3$	0,5 - 0,7	0,5	0,5 - 0,6

Tabelle 4.2: Kompensationsgrade, die auf verschiedene Art und Weise bestimmt wurden.

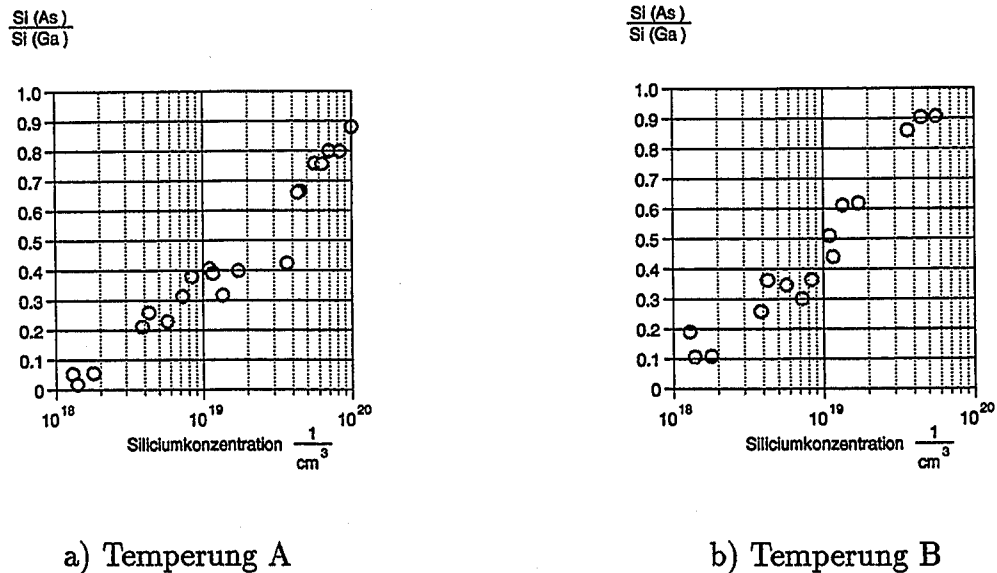


Abbildung 4.18: Kompensation abgetragen über der Siliciumkonzentration. Die Temperung der Proben bei 1100° C (Temperung A) gewährleistet, daß die Proben frei von möglichen elektrisch aktiven Komplexen sind. Der Kompensationsgrad wurde auch für bei 600° C (Temperung B) getemperte Proben bestimmt.

pensationswerte, bestimmt aus der Siliciumkonzentration und der Ladungsträgerdichte, 0,01–0,08 für die bei 1100° C getemperten Proben. Bei höheren Siliciumkonzentrationen nimmt die Kompensation kontinuierlich zu.

Die Auswertung der integrierten Spektrumintensitäten aus den LVM-Messungen liefert für die bei ca. 1100° C abgeschreckten Proben Kompensationsverhältnisse von ca. 0,5–0,6 für Siliciumkonzentrationen von ca. $4 \times 10^{19}/cm^3$ [112]. Für extrem Ga-reich gezogene Proben sind aus LVM-Messungen Kompensationsverhältnisse von 0,6–0,74 bekannt [123].

Zusammenfassung:

- Bei hohen Siliciumkonzentrationen geht die Ladungsträgerdichte durch ein Maximum, obwohl die Siliciumkonzentration zunimmt. Dieses Verhalten ist abhängig von der ther-

mischen Behandlung der Proben. Die bei 1100° C getemperten Proben haben eine größere Ladungsträgerdichte als die bei 600° C getemperten Proben.

- Das Kompensationsverhalten ist ebenfalls von der Siliciumkonzentration abhängig und zudem temperaturabhängig. Das Verhalten des Kompensationsgrades für bei 1100° C abgeschreckte Proben zeigt, daß die Kompensation nicht nur auf elektrisch aktive Komplexe zurückzuführen ist, sondern auch auf die Selbstkompensation des amphoteren Siliciums, wobei eine Restleerstellenkonzentration auf dem Ga-Untergitter nicht ausgeschlossen werden kann.
- Unter Berücksichtigung anderer experimenteller Ergebnisse (LVM-Messungen) ist die temperaturabhängige Kompensation des Siliciums durch die als Akzeptor wirkende Leerstelle auf dem Ga-Gitter am wahrscheinlichsten.
- Ga-Leerstellen infolge einer Frenkeldefektreaktion können ansatzweise die Loopbildung im Material erklären.

4.6 Photolumineszenz

Für die Anwendung des GaAs als Substrat für die Lasertechnologie wird von den Herstellern eine Versetzungsdichte unter 500 Versetzungen pro Quadratcentimeter gefordert. Im Rahmen des LASER 2000-Projekts wurde zusätzlich auch eine hohe Ausbeute der Bandphotolumineszenz für das Lasersubstratmaterial verlangt. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß das Lumineszenzverhalten des Substrats keinen Einfluß auf die Eigenschaften des Lasers hat [126]. Die anfängliche Forderung der Anwender war jedoch Anlaß das PL-Verhalten unserer Substratkristalle, die in Quarztiegeln unter Boroxidabdeckung gezogen wurden, genauer zu untersuchen. Insbesondere sollte der von den Anwendern als Ursache für die niedrige PL-Ausbeute verdächtige hohe Borgehalt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Messungen von spektralaufgelösten PL-Ausbeuten sehr zum Verständnis der Defekte in unseren Kristallen beigetragen hat.

Im folgenden werden diese Untersuchungen vorgestellt, wobei neben der Abhängigkeit von der Si-Konzentration, der hohe Borgehalt sowie die Abhängigkeit von der thermischen Behandlung berücksichtigt studiert wurde. Die Untersuchung wurde mit einem Argonlasers mit einer charakteristischen Wellenlänge von 632,8 nm als Anregungsquelle durchgeführt. Der Laser gewährleistet eine mittlere Eindringtiefe von ca. 1 μm . Der Strahlfleck hatte einen Durchmesser von 0,6 mm. Die Leistung des Lasers war während der Messung der PL-Spektren konstant und betrug 10 mW. Von den untersuchten Proben wurde eine hinreichende Menge Material abgetragen, um sicherzustellen, daß die gemessenen PL-Spektren Volumeneffekte und nicht Oberflächeneffekte widerspiegeln. Abbildung 4.19 a) zeigt das PL-Spektrum einer Probe bei einer Temperatur von 30 K, die eine Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und eine Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ aufweist. Da mit zunehmender Siliciumkonzentration die freie elektrische Ladungsträgerdichte ein Maximum durchläuft 4.15, ist die Ladungsträgerdichte ungeeignet, um das PL-

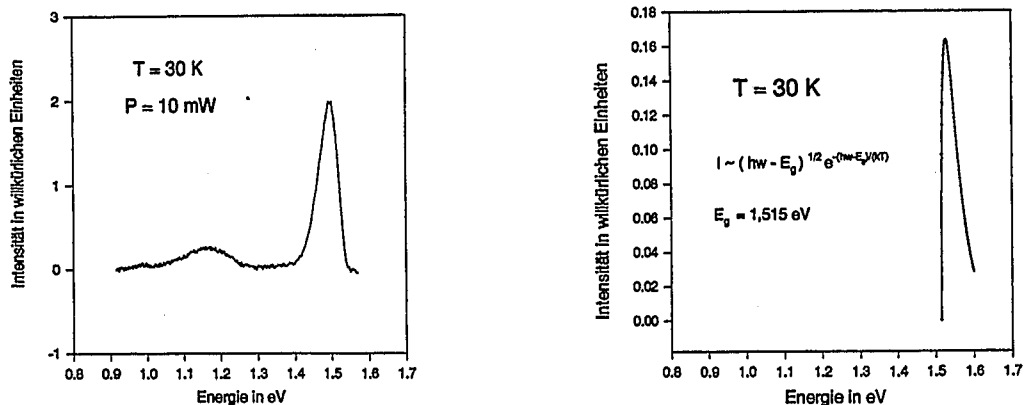


Abbildung 4.19: a) Verlauf des PL-Spektrums für eine Probe mit einer Siliciumkonzentration von $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Ladungsträgerdichte von $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. b) Der theoretische Intensitätsverlauf eines PL-Spektrums für eine Elektron-Loch-Rekombination.

Verhalten Si-reicher Proben zu charakterisieren, da Proben gleicher Ladungsträgerdichte unterschiedliche Siliciumkonzentrationen aufweisen können. So erhält man für Proben gleicher Ladungsträgerdichte, aber verschiedener Siliciumkonzentration, völlig verschiedene PL-Spektren, wie ein Vergleich mit Abbildung 4.20 zeigt. Es sind deshalb die PL-Spektren in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration zu charakterisieren.

Man sieht in Abbildung 4.19 a) neben dem das Spektrum dominierenden Intensitätspeak mit einem Maximum bei 1,51 eV einen weiteren bei ca. 1,18 eV. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 30 K aufgenommen. Die Halbwertsbreite des 1,51 eV-Peaks liegt bei ca. 60 meV und weist eine kleine Asymmetrie zu kleineren Energien auf. Setzt man eine Elektronen-Loch-Rekombination voraus, darf es eigentlich nicht zu einer merklichen Intensität unterhalb einer Energie von 1,51 eV kommen, da dies die Bandlückenenergie für 30 K ist.

Der theoretische Intensitätsverlauf für eine Elektronen-Loch-Rekombination für 30 K kann Abbildung 4.19 b) entnommen werden. Das Maximum der Kurve liegt bei $E = E_g + kT/2$. PL-Spektren wurden ebenfalls in älteren Arbeiten für niedrigere Siliciumkonzentrationen ($4 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) untersucht [127] und erlauben den geschilderten Sachverhalt zu erklären. Bei diesen Konzentrationen wird ein Hauptübergang bei 1,514 eV für $T=12\text{ K}$

beobachtet. Dieser Wert liegt 7 meV unterhalb der Bandkante für diese Temperatur und wurde dem Donator-Valenzband-Übergang (Si_{Ga}, h) zugeordnet. Für höhere Konzentrationen ($n = 2,9 \times 10^{18}/cm^3$) tritt bei den Proben der erwähnten Arbeit ein zusätzlicher Intensitätspeak bei 1,486 eV auf, der mit dem Donator-Akzeptor-Übergang (Si_{Ga}, Si_{As}) identifiziert wird. Beide sind für eine Temperatur von 30 K nicht mehr auflösbar und führen zu einer Intensität im PL-Spektrum unterhalb der Bandkante.

In einer weiteren Arbeit [128] finden sich PL-Spektren, die bei einer Temperatur von 4,2 K für eine Siliciumkonzentration von $10^{17}/cm^3$ aufgenommen wurden. Die kaum veränderte Bandenergie bei 30 K erlaubt einen Vergleich der Spektren mit den unsrigen in Hinblick auf den Verlauf der Gesamtintensität eines PL-Peaks. Unsere Spektren ($n = 2,5 \times 10^{18}/cm^3$) weisen eine PL-Intensität bis zu ca. 1,4 eV auf, die in den schwach dotierten Proben ($10^{17}/cm^3$) nicht beobachtet wurde. Auch weisen diese Spektren nicht die LO-Phononen-Mode auf. Bei unseren hochdotierten Proben werden sogar Übergänge bei noch niedrigerer Energie beobachtet, wie Abbildung 4.20 zeigt. Aus an dotierten GaAs durchgeführten Absorptionsspektren ist bekannt [129], daß solche Übergänge unterhalb der Bandkante stattfinden und im Gegensatz zu Urbachs Temperaturabhängigkeit von der Dotierkonzentration abhängen. Dies deutet auf eine Entartung des Störstellenniveaus hin. Eine theoretische Arbeit zeigt [130], daß bei hohen Siliciumkonzentrationen aus einer statistischen Verteilung von geladenen Verunreinigungen eine Potentialfluktuation in dem Kristall resultiert. Diese führt zu einer Schwanzbildung der Dichteverteilung in dem Valenz- und Leitungsband und somit zu einer Verringerung des Bandabstandes. Diese infolge der hohen Dotierung entarteten Bänder können den Intensitätsabfall der PL-Spektren bis hin zu 1,4 eV erklären. Weiterhin ist festzuhalten, daß die PL-Intensität im Energiebereich zwischen von 1,4 bis 1,28 eV verschwindet. Eine bei höherer Siliciumkonzentration stärker ausgeprägte Schwanzbildung der Bänder sollte auch in diesem Bereich zu einer von null verschiedenen Intensität führen und das PL-Verhalten der Proben erklären.

Resümierend kann festgehalten werden, daß Silicium die Übergänge in der Nähe des Bandes bestimmt und eine Schwanzbildung der Zustandsdichte an der Bandkante bei hoher Siliciumdotierung bewirkt.

Der Peak bei 1,18 eV wird im allgemeinen der Leerstelle auf dem Ga-Gitter zugeordnet, wobei die Leerstelle nicht isoliert, sondern in Form eines Komplexes vorliegen soll. Es soll sich hierbei um den Donator-Akzeptor-Komplex (Si_{Ga}, V_{Ga}) handeln [127]. Für geringe Si-Dotierungen zeigen PL-Messungen, daß dieser Peak im PL-Spektrum fehlt. Es handelt sich somit um einen Effekt, der eindeutig durch die hohe Dotierung bewirkt wird.

Abbildung 4.20 zeigt eine deutlich verminderte PL-Intensität in der Nähe der Bandkante für eine Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/cm^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/cm^3$. Auch hier wurde das Spektrum bei 30 K aufgenommen. Der Peak bei einer Energie von 1,18 eV ist ungefähr 3mal so hoch wie der bei 1,51 eV, wobei die große Halbwertsbreite von fast 0,15–0,2 eV des 1,18 eV-Peaks auffällt. Die hohe Intensität des 1,18 eV-Peaks zeigt, daß die Leerstellen bzw. Leerstellenkomplexe die PL-Spektren des Materials dominieren. Die Annahme eines Leerstellenkomplexes ist auch durch die

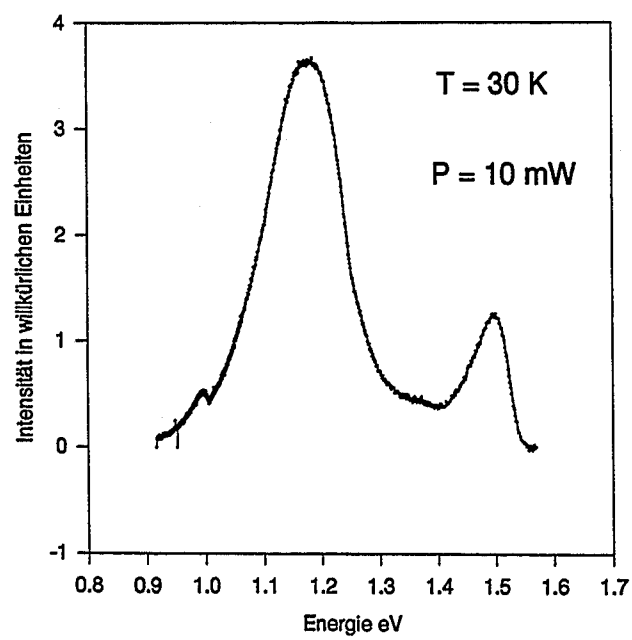


Abbildung 4.20: Verlauf des PL-Spektrums für eine Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

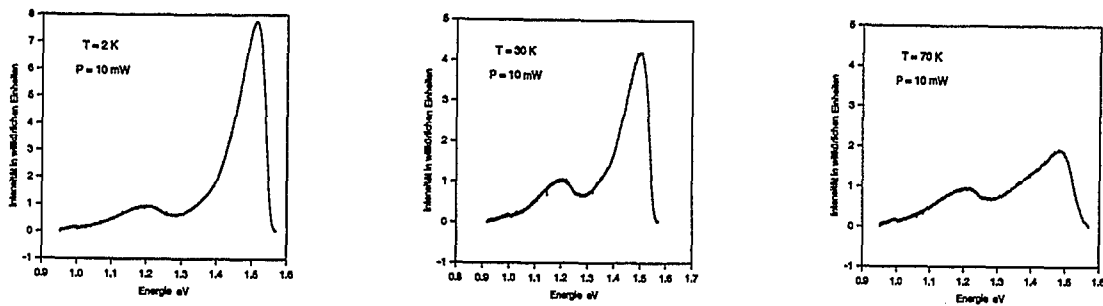


Abbildung 4.21: Verlauf des PL-Spektrums für eine Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ für T gleich 2, 30, 70 Kelvin.

Tatsache gerechtfertigt, daß die Halbwertsbreite nicht durch die thermische Halbwertsbreite $kT/2$ erklärt werden kann. Vielmehr handelt es sich wahrscheinlich um einen Verbreiterungseffekt infolge von Inhomogenitäten [131], der eine statistische Fluktuation der Defekte hinsichtlich Größe und Zusammensetzung beschreibt. Eine direkte Untersuchung dieser Defektkonzentrationsfluktuationen wäre wünschenswert.

Abbildung 4.20 zeigt im Vergleich zu Abbildung 4.19 a), daß die Proben mit hoher Siliciumkonzentration im Energiebereich von 1,3–1,5 eV eine nichtverschwindende Intensität aufweisen. Wie bereits erwähnt, kann dies mit stärker entarteten Bändern erklärt werden. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden für die Proben, die einer Temperatur A unterzogen wurden, die PL-Spektren für 2, 30 und 70 Kelvin aufgenommen. Die Abnahme des 1,51 eV-Peaks und die konstante Intensität für den 1,18 eV-Peak deckt sich mit der Beobachtung von [127]. Beide Peak-Flanken zeigen zu kleineren Energien hin qualitativ den gleichen Verlauf, so daß sie durch die Entartung der Bänder bestimmt zu sein scheinen (Abbildung 4.21).

Die Sättigung der BPL, übergehend in einen Abfall für obige Proben, deckt sich mit den Ergebnissen älterer Arbeiten. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, daß mit zunehmender Siliciumkonzentration zunächst eine Zunahme der PL-Intensität in der Nähe des Bandübergangs beobachtet wird. Dies ist verständlich, da das PL-Spektrum primär durch Übergänge dominiert wird, die durch die Si-Dotierung gegeben sind. Danach geht die Sättigung in einen Abfall der PL-Intensität für 1,51 eV über. Dieser Abfall geht mit der Ausbildung einer Mikrostruktur im Bulkmaterial einher und setzt bei einer Siliciumkonzentration von ca. $10^{19}/\text{cm}^3$ ein [85]. Die SPL-Intensität der Abbildung 4.20 stammt von einer Probe, die diese Mikrostruktur aufweist. Da der Abfall der PL-Intensität für 1,51 eV

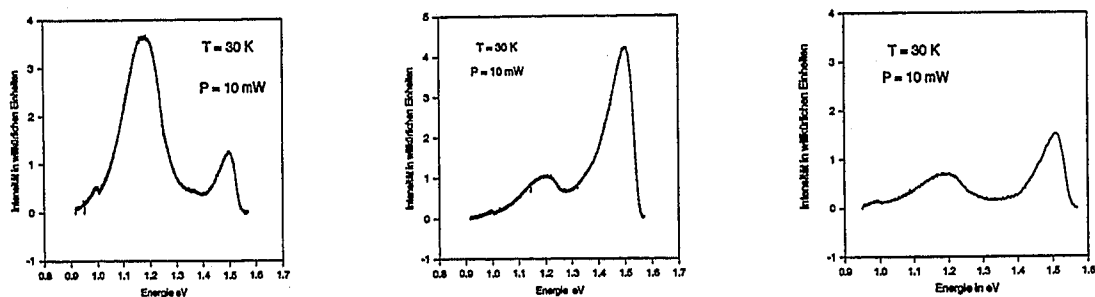


Abbildung 4.22: Verlauf des PL-Spektrums für eine borhaltige Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Von links nach rechts: wie gewachsen, 1100°C (Temperung A), 600°C (Temperung B).

und die Ausbildung der Mikrostruktur mit der Zunahme des 1,18 eV-Peaks einhergeht, wird im allgemeinen die Mikrostruktur als PL-Killer für den Bandübergang bezeichnet. Änderungen der Mikrostruktur, wie sie zum Beispiel in Abhängigkeit von Temperaturen bei verschiedenen Temperaturen auftreten, sollten sich nach diesen Vorstellungen in einem veränderten PL-Spektrum widerspiegeln und die Mikrostruktur als PL-Killer identifizieren.

Um sicherzustellen, daß die Mikrostruktur tatsächlich für den PL-Charakter des Materials verantwortlich ist, wurden die Proben bei 1100°C für ca. 2 h getempert. Nach diesem Tempervorgang wurden die Proben abgeschreckt (Temperung A). Aus den Untersuchungen der Mikrostruktur ist bekannt, daß nach einer derartigen Behandlung die Mikrostrukturen verschwunden sind (s. Abbildung 4.12). Mit dem Verschwinden der Mikrostruktur steigt für die so behandelten Proben die PL-Intensität für 1,51 eV und sinkt für 1,18 eV (s. Abbildung 4.22). Die Mikrostruktur bestimmt somit tatsächlich die PL-Spektren des Materials. Ein erneutes Anlassen der Proben bei 600°C mit nachfolgendem Abschrecken der Proben führt wieder zur Abnahme des 1,51 eV-Peaks im PL-Spektrum: die Bandübergänge zeigen ein reversibles Verhalten hinsichtlich der Temperung. Der 1,18 eV-Peak dagegen steigt bei dieser Behandlung nicht an. Möglicherweise sind strahlungslose Rekombinationszentren vorhanden, die tiefer in der Bandlücke liegen. D.h. nach der Temperung B sind Details des Defektzustandes anders als im asgrown Zustand. Möglicherweise bilden sich die Komplexe nicht, weil die Ga-Leerstellen nicht weit genug diffundieren. Es wäre wichtig die Temperung zu finden, die den 1,18 eV Peak wieder auf den asgrown Zustand bringt. Temperungen bei 700° und 800°C wären in diesem Zusammenhang wünschenswert, oder Temperungen, die dem Abkühlen des Kristalls nach der Zucht

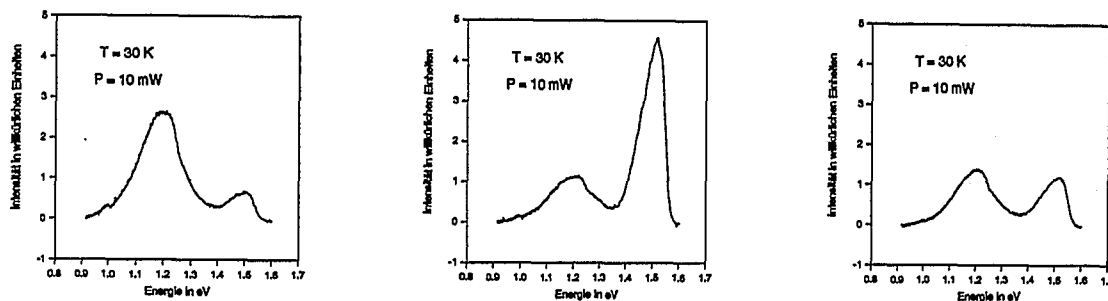


Abbildung 4.23: Verlauf des PL-Spektrums für eine borfreie Probe mit einer Ladungsträgerdichte von ca. $2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und einer Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Von links nach rechts: wie gewachsen, 1100°C (Temperung A), 600°C (Temperung B).

entsprechen. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Untersuchungen nötig.

Um sicherzustellen, daß beide Effekte, die für hohe Siliciumkonzentrationen beobachtet werden, nicht auf den hohen Borgehalt zurückzuführen sind, wurden ebenfalls Messungen an borfreiem Material der Firma MCP durchgeführt. Da ein Vergleich der Gesamtintensitäten infolge der geringen Probenanzahl nur schwer möglich war, wurde das temperabhängige Verhalten der PL-Spektren miteinander verglichen. Hierzu wurden Spektren an dem eben gezüchteten Material und an Proben aufgenommen, die bei 600°C (Temperung B) und bei 1100°C (Temperung A) getempert wurden, wobei die Temperung durch einen Abschreckvorgang beendet wurde. Die PL-Spektren zeigen, daß borfreies und borhaltiges Material das gleiche Verhalten aufweisen, wie Abbildung 4.23 im Vergleich zu Abbildung 4.22 verdeutlicht, wobei auch die Gesamtintensität nahezu gleich ist. Das temperabhängige Verhalten der siliciumreichen Proben wird somit nicht durch den hohen Borgehalt beeinflusst, sondern ist ein Effekt des Siliciums.

Die SPL-Messungen erlauben im weiteren die Ergebnisse der PL-Messungen des Ferdinand-Braun-Halbleiterinstituts, die an Wafern aus dem LASER 2000 gemacht wurden, zu analysieren. Die gemessene PL-Ausbeute für Kristalle des LASER 2000-Projekts als auch ein Meßwert für einen AXT-Kristall sind in Abbildung 4.24 eingezeichnet. Die Jülicher Wafer stammen von zwei hochdotierten Kristallen (Kristall J1: $7 \times 10^{18} < [\text{Si}] < 3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$; Kristall J2: $10^{19} < [\text{Si}] < 5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$). Der "diskontinuierliche" Verlauf der PL-Intensität als Funktion der freien Ladungsträgerdichte ist noch nicht gut verstanden. Da die drei niedrigen Meßwerte (J1, J2 und AXT) von Kristallen stammen,

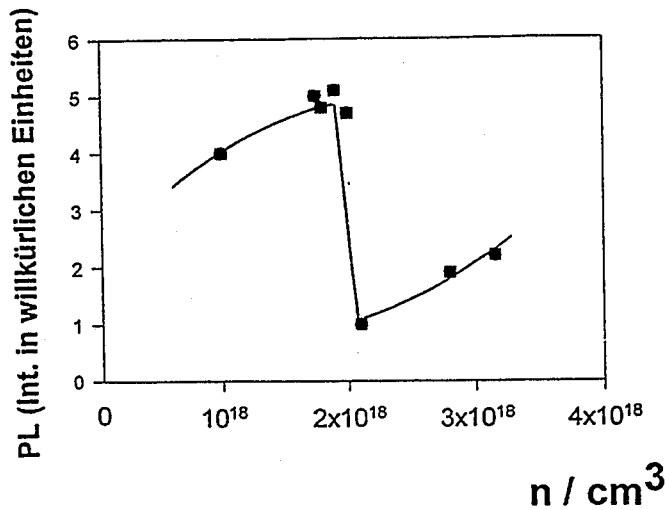


Abbildung 4.24: PL-Ausbeute als Funktion der freien Ladungsträgerdichte für verschiedene Kristalle des Laser 2000-Projekts (FBH-Messung). Die Meßwerte für $n \approx 2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ und $n \approx 2,7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ stammen von den beiden Kristallen J1 und J2.

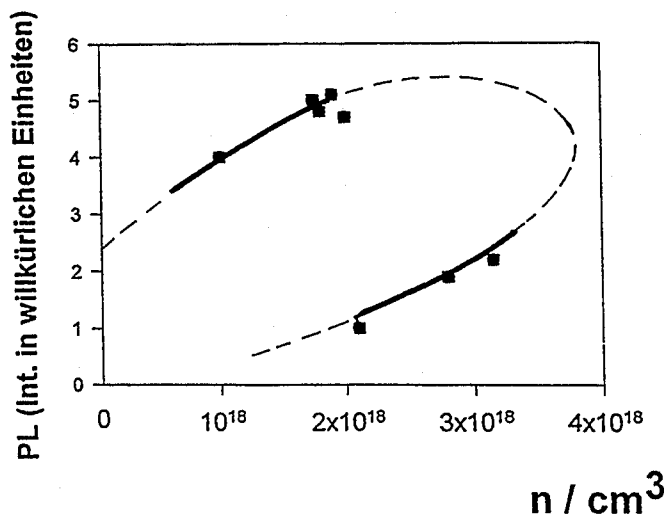


Abbildung 4.25: PL-Ausbeute als Funktion von n . (Die gestrichelte Extrapolation der Meßkurve soll andeuten, daß es für jeden n -Wert zwei verschiedene PL-Werte gibt; der obere Kurvenast gehört zu niedrigen Si-Werten; der untere Ast zu hohen Si-Werten).

die einen hohen Borgehalt aufweisen, wurde anfangs vermutet, daß diese Verunreinigung für die sprungartige Änderung verantwortlich sein könnte. Frühere Messungen [85] zeigen jedoch auch einen Abfall der PL-Ausbeute für hohe Dotierungen von HB-Kristallen, die kein Bor enthalten. Ein mögliche Ursache für die niedrigen PL-Ausbeuten in Abbildung 4.24 könnte in der Defektstruktur für höher dotierte Kristalle zu suchen sein. Die PL-Analysen zeigten, daß GaAs-Proben mit gleicher freier Ladungsträgerdichte n , aber verschiedener Si-Konzentration auch ganz verschiedene PL-Resultate aufweisen können, d. h. hohe PL-Ausbeuten für niedrige Si-Konzentration und niedrige PL-Ausbeuten für hohe Si-Konzentration. In diesem Sinne ließe sich der Kurvenverlauf in Abbildung 4.24 so interpretieren, wie in Abbildung 4.25 angedeutet. Zu jedem Wert für n gibt es zwei Werte für die PL-Ausbeute, bis zu einem maximalen n , der bei ca. $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ liegt. In diesem Sinne existiert keine sprungartige Abhängigkeit der PL-Ausbeute von n , wie sie aus Abbildung 4.24 erwartet werden könnte.

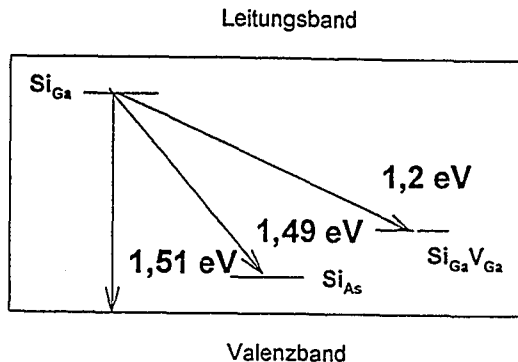


Abbildung 4.26: PL-Übergänge in Si-dotiertem GaAs

Zusammenfassung:

- Die SPL-Messungen zeigten, daß das PL-Verhalten hinsichtlich der Siliciumkonzentration zu charakterisieren ist und vom Silicium dominiert wird. Für sehr kleine Si-Konzentrationen beobachtet man im wesentlichen den Übergang bei 1,51 eV (Si_{Ga}, h). Bei höheren Si-Konzentrationen werden auch Übergänge bei 1,49 eV (Si_{Ga}, Si_{As}) beobachtet (dies folgt aus der Verbreiterung der Spektrallinie bei 1,5 eV). Dies deutet an, daß Si zunächst auf Ga-Plätzen eingebaut wird, bei höherer Si-Konzentration jedoch zunehmend auch auf As-Plätzen.
- Desweiteren wurde gezeigt, daß mit steigender Siliciumkonzentrationen das PL-Spektrum des nach der Züchtung unbehandelten Materials immer stärker von einem Defekt bei 1,18 eV bestimmt wird. Dieser Defekt wird mit den Ga-Leerstellen in Verbindung gesetzt und geht mit der Ausbildung einer Mikrostruktur im Material einher. Da Ga-Leerstellen bis zu 3-fach negativ geladen sein können (starker Akzeptor), würde dieses Ergebnis qualitativ die hohe Kompensation der freien Ladungsträgerdichte für hohe Si-Konzentrationen erklären (siehe Abschnitt 4.5). Da diese Leerstellen auch als Photokiller für die Band-PL wirken können, sind die niedrigen PL-Werte für hohe Si-Konzentrationen ebenfalls verständlich. Eine andere Erklärung für die niedrigen PL-Ausbeuten ließe sich in der hohen Konzentration von Versetzungsringen (die man in hochdotierten Proben beobachtet, siehe 4.4) finden, da diese als sogenannte "Dark-Line-Defect" (DLD) wirken. Auf der Basis des in 4.9 vorgestellten Defektmodells können beide Erklärungen in Einklang gebracht werden, da nach dem Modell die Entstehung der Loops unmittelbar mit der Bildung von Ga-Leerstellen verknüpft ist und erklärt, warum der Versetzungsring als DLD wirkt.
- Diese Mikrostruktur konnte nur indirekt als PL-Killer für den 1,51 eV-Peak identifiziert werden, da Proben, die nach einer Temperung A bei 600°C wieder angelassen wurden, ebenfalls eine geringe Intensität für den Bandübergang und eine Mikrostruktur aufweisen, jedoch keinen erhöhten 1,18 eV-Peak. Die Mikrostruktur kann somit

nicht dem 1,18 eV-Peak zugeordnet werden. Vielmehr scheinen die Defekte und deren Komplexe, die bei der Ausbildung der Mikrostruktur zusätzlich entstehen, den 1,18 eV Peak zu beeinflussen.

- Die diskutierten Effekte sind unabhängig von der Borkonzentration. Sie sind allein durch die hohe Siliciumdotierung bedingt.
- Die PL-Analysen zeigen, daß GaAs-Proben mit gleicher freier Ladungsträgerdichte n , aber verschiedener Si-Konzentration auch ganz verschiedene PL-Resultate aufweisen können, d. h. hohe PL-Ausbeuten für niedrige Si-Konzentration und niedrige PL-Ausbeuten für hohe Si-Konzentration. In diesem Sinne ließe sich der Kurvenverlauf in Abbildung 4.24 so interpretieren, wie in Abbildung 4.25 angedeutet. Zu jedem Wert für n gibt es zwei Werte für die PL-Ausbeute, bis zu einem maximalen n , der bei ca. $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ liegt. In diesem Sinne existiert keine sprunghafte Abhängigkeit der PL-Ausbeute von n , wie sie aus Abbildung 4.24 erwartet werden könnte.

4.7 Dichteanalysen

Bei der Bestimmung der elektrischen Ladungsträgerdichte von Si-dotiertem GaAs wurde ein temperabhängiges Verhalten der Ladungsträgerdichte beobachtet. Die Siliciumkonzentration betrug für diese Proben mehr als $10^{19}/\text{cm}^3$, wobei das Probenmaterial in Quarzriegeln unter Boroxidabdeckung mit Hilfe der VB-Technik gezüchtet wurde. Die Erniedrigung der freien Ladungsträgerdichte bei Si-dotiertem n-leitendem Material für Tempertemperaturen von ca. 600°C kann mit der Ausbildung eines Akzeptors für diese Temperaturen erklärt werden. Ein möglicher Kandidat für diese Akzeptoren ist die 3-fach negativ geladene Leerstelle auf dem Ga-Untergitter. Die notwendige Dichte der Leerstellen von weit über $10^{18}/\text{cm}^3$ ließ die Durchführung von Dichteanalysen als sinnvoll erscheinen. Die Dichtemessung benutzt Wägungen nach dem Archimedischen Prinzip [134].

Dichtemessungen nach dem Prinzip von Archimedes, die mit einer röntgenographischen Gitterparametermessung an den Proben und einer chemischen Analyse der Proben verglichen werden, erlauben nach dem Verfahren von R.O. Simmons and R.W. Balluffi [132, 133] eine quantitative Bestimmung der Konzentration von Schottky-Defekten. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Schottky-Defekte dadurch gebildet werden, daß ein Atom aus dem Inneren des Kristalls entfernt und an der Oberfläche oder einer Versetzung angelagert wird. Durch die Anlagerung kommt es zu einer Ausdehnung des Kristallvolumens und somit zu einer Abnahme der Dichte, da die Masse des Kristalls konstant bleibt. Abbildung 4.27 spiegelt den Sachverhalt wider. Durch die Relaxation der Gitters um die Leerstelle verändert sich der Gitterparameter. Diesen Effekt muß man bei der Dichtebestimmung berücksichtigen, um die Konzentration der Leerstellen bestimmen zu können. Praktisch geschieht das dadurch, daß neben der gemessenen Dichte auch die sogenannte Röntgendichte bestimmt wird. Die Röntgendichte der defektfreien Gitterzelle ist durch

die chemische Zusammensetzung der Gitterzelle, die die Masse M_{Zelle} der Gitterzelle bestimmt, sowie durch den Zellenparameter a gegeben. Aus der Differenz beider Dichten kann die Leerstellenkonzentration nach den Gleichungen 4.16–4.18 bestimmt werden. Für den Nachweis der Leerstellen wird somit die chemische Zusammensetzung der Proben quantitativ benötigt, hier vor allem die Konzentration der Dotierstoffe. Beim ursprünglichen Experiment von Simmons und Baluffi spielt der Einfluß der Fremdatome keine Rolle, da nur die Temperaturabhängigkeit der Probenlänge und der Gitterparameter relevant war. In Kapitel 2 wurde gezeigt, daß bei der Zucht von Si-dotiertem Material unter Boroxidabdeckung mit steigender Si-Konzentration auch die Borkonzentration steigt. Silicium und Bor liegen ungefähr im Verhältnis 1:1 vor. Da die Bor- und Siliciumkonzentration in vielen Fällen sehr viel größer als die Leerstellenkonzentration ist, beeinflussen Fehler in der chemischen Analyse nachhaltig die Bestimmung der Leerstellenkonzentration.

Gerade in diesem hohen Borgehalt liegt neben der Siliciumkonzentration eine weitere Schwäche dieses Verfahrens zur Bestimmung der Leerstellenkonzentration. Da die Dichte das Verhältnis aus Masse und Volumen ist, treten bei der Verwendung von Dotierstoffen zwei miteinander konkurrierende Effekte auf. Der erste Effekt ist die Abnahme der Dichte infolge des Massenverlustes bei leichteren Dotierelementen (Si, B) als die eigentliche Untergitterspezies (Ga, As). Zum zweiten verändern Fremdatome durch Relaxationseffekte den Gitterparameter. Bor verursacht eine Gitterkontraktion, d.h., eine Zunahme der Dichte und wirkt dem ersten Effekt entgegen.

Bor zeigt ein den Leerstellen ähnliches Verhalten auf, so daß es die Identifizierung von Leerstellen erschwert. Es ist somit eine hinreichend genaue Bestimmung des Borgehalts, aber auch des Siliciumgehalts vonnöten. Auf diesen Punkt wird bei der Bewertung der Meßergebnisse eingegangen. Allein unter diesem Gesichtspunkt ist ein dotierter binärer Halbleiter nicht eine Modellsubstanz für ein Simmons-Baluffi-Experiment, da er nicht erlaubt, den Leerstellendefekt isoliert zu betrachten. Gerade der Einbau von Dotieratomen in solch hohen Konzentrationen kann aber auch zusätzlich mit dem strukturellen Einbau von Defekten einhergehen, wie bereits in [141] erwähnt. Die Wirkung der Loops auf die Dichte ist ebenfalls nur schwer quantifizierbar, wie die Diskussion der Meßergebnisse noch zeigen wird.

Die Differenzbildung aus der Röntgendichte $\rho_{Röntgen}$ und der gemessenen Dichte $\rho_{Messung}$ ermöglicht im Fall der Schottkydefekte eine quantitative Auswertung. Ist obige Differenz größer Null, so liegen Leerstellen im Material vor, wie die folgenden Überlegungen zeigen werden. Jedoch liegt gerade in dieser Differenzbildung eine weitere Schwachstelle dieses Verfahrens zur Bestimmung der Leerstellenkonzentration. Da die Differenzen aus den Dichtewerten klein im Vergleich zu den Dichtewerten selbst sind, machen sich statistische Meßfehler besonders bemerkbar, und es ist eine hohe Meßgenauigkeit erforderlich. Stärker wiegt jedoch die Tatsache, daß die Dichten mit unterschiedlichen Meßmethoden bestimmt wurden, da dann die systematischen Fehler in die Differenz eingehen. Systematische Fehler sind durch die Massenbestimmung der einzelnen Spezies sowie durch Konzentrationsbestimmung gegeben. Aber auch die systematischen Fehler der Meßapparaturen wie zum

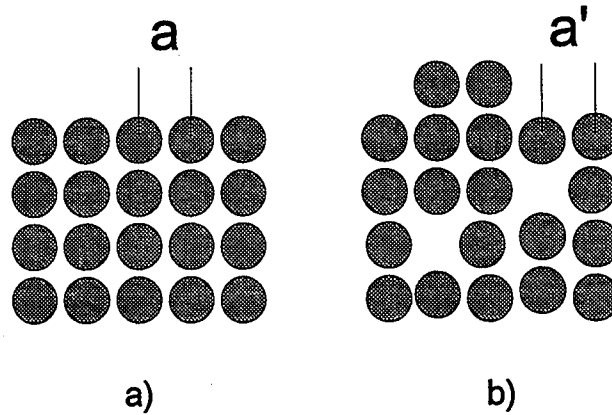


Abbildung 4.27: Schottkydefekte führen zu einer Volumenvergrößerung, wenn sie sich wie in b) an der Oberfläche des Kristalls anlagern. Da sich die Masse des Kristalls nicht ändert, verringert sich die Dichte im Vergleich zu a). Der Kontraktionseffekt der Leerstelle führt zu einem veränderten Gitterparameter a' .

Beispiel die Wellenlängeneichung bei der Bestimmung des Gitterparameters sowie die Fülle von Parametern bei der Bestimmung der Dichte nach dem Archimedischen Prinzip nehmen Einfluß auf die Differenz (s. [134]). Dieses Problem kann in unserem Fall durch eine Extrapolation der Meßergebnisse hin zu undotiertem Material gelöst werden, da für undotierte Proben beide Meßverfahren die gleiche Dichte liefern müssen.

Aus der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ kann die Leerstellenkonzentration quantitativ bestimmt werden, wie folgende Überlegung zeigt.

$$\rho_{\text{Röntgen}} - \rho_{\text{Messung}} = \Delta\rho \quad , \quad \rho_{\text{Röntgen}} = M_{\text{Zelle}}/a^3 \quad (4.16)$$

Eine Umformung liefert den Masseverlust in der Gitterzelle infolge des Schottkydefekts.

$$M_{\text{Zelle}} - a^3 \times \rho_{\text{Messung}} = a^3 \times \Delta\rho = \Delta M_{\text{Zelle}} \quad (4.17)$$

Dividiert man obige Gleichung durch die Molmasse und multipliziert den Ausdruck mit der Avogadrokonstanten N_A , so erhält man die Anzahl der Defekte in einer Gitterzelle. Die Division durch das Gitterzellenvolumen selber liefert dann die Volumenkonzentration des Defekts.

$$n_s = N/a^3 = \Delta\rho N_A/M_{\text{mol}} \quad (4.18)$$

Im Fall, daß sich die Atome nicht an Oberflächen, sondern im Volumen des Kristalls in Form von Loops anordnen, ändert sich an dem obigen Sachverhalt nichts, solange die Loops so groß sind, daß sie wie langgestreckte Versetzungen behandelt werden können. Eine Anlagerung von Punktdefekten an eine Versetzung ist äquivalent zur Anlagerung an Oberflächen. Nach [135, 136] kann der Einfluß der Versetzungen auf die Dichte des Materials vernachlässigt werden. (Wie wir zeigen werden, sind die Loops leider zu klein und zu wenig zahlreich, daß diese Bedingung erfüllt ist.)

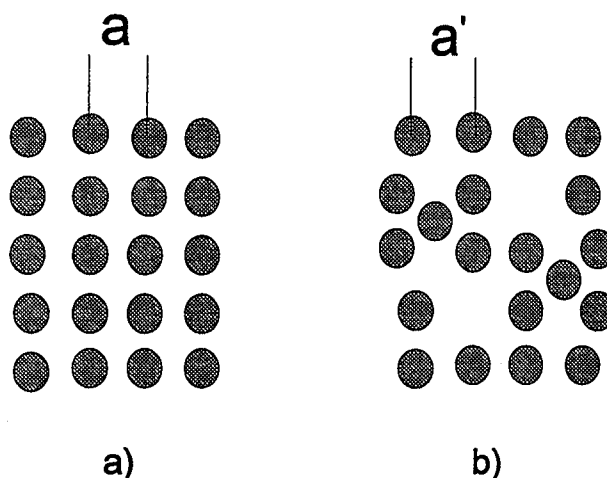


Abbildung 4.28: Frenkeldefekte führen zu einer Volumenvergrößerung, wenn sie sich wie in b) auf interstitiellen Plätzen einlagern. Da sich die Masse des Kristalls nicht ändert, verringert sich die Dichte infolge der Relaxation im Vergleich zu a). Hierbei muß angenommen werden, daß die Aufweitung infolge des interstitiellen Atoms der Kontraktion der Leerstelle überwiegt.

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln gezeigt, verändern sich die Konzentrationen der Defekte in Abhängigkeit der thermischen Behandlung. Schottkydefektreaktionen erfordern externe Oberflächen oder Versetzungen als Leerstellenquellen und -senken. Eine an der Oberfläche der Probe erzeugte Leerstelle könnte in 8 h bei 600° , wie es unseren Temperungen entspricht, lediglich um ca. $0,4 \mu\text{m}$ ins Volumen eindringen. Auch sind diese Materialien versetzungsfrei, so daß Versetzungen als Quellen für Punktdefekte ausgeschlossen werden können. Oberflächendefekte können somit nicht die Bulkeffekte im Material erklären, wie sie in dieser Arbeit beobachtet wurden. Um den Anteil solcher Oberflächeneffekte auszuschließen, wurde von diesen Proben nach dem Tempern eine ausreichende Menge Material abgetragen.

Als Alternative kämen Frenkeldefektreaktionen im Bulkmaterial in Frage, die die Existenz von Leerstellen und deren Einfluß auf die Dichte erklären könnten. Frenkeldefekte wirken allein durch die Relaxationseffekte der entstandenen Punktdefekte, wie Abbildung 4.28 zeigt. Da sich die Masse einer Elementarzelle infolge eines Frenkeldefekts nicht ändert (i.e. die Atome werden nicht an der Oberfläche des Materials angelagert und bauen somit nicht neue Gitterzellen auf), ist die Dichteänderung allein durch die Variation des Gitterparameters gegeben. D.h., daß in diesem Fall die Röntgendifichte gleich der durch Wägung gemessenen ist. Solche isolierten Punktdefekte erlauben zwar qualitative Aussagen mit Hilfe des Gitterparameters, jedoch ist eine quantitative Aussage nicht möglich, wie folgende Überlegungen zeigen.

Ein gemessener Gitterparameter für den Zustand von solch isoliert vorliegenden Defekten ist lediglich eine Mittelung über die Aufweitung des Gitters infolge des Zwischengitteratoms und der Kontraktion des Gitters infolge der entstandenen Leerstelle. Die Kenntnis

des Defekts sowie der Gitterparameteränderung beider Teileffekte in Abhängigkeit der Konzentration des entstandenen Effekts würde die Bestimmung der Leerstellenkonzentration n_s erlauben, wie folgende Überlegung zeigt. $a_{\text{interstitiell}}$ und $a_{\text{Leerstelle}}$ sind die konzentrationsabhängigen Gitterparameteränderungen. Die gesamte Gittervariation $\delta a_{\text{Messung}}$ ist somit im Fall eines Frenkeldefekts gegeben durch:

$$n_s \times (a_{\text{interstitiell}} + a_{\text{Leerstelle}}) = \delta a_{\text{Messung}} \quad (4.19)$$

$$n_s = \delta a_{\text{Messung}} / (a_{\text{interstitiell}} + a_{\text{Leerstelle}}) \quad (4.20)$$

Jedoch ist weder der Einfluß des Zwischengitteratoms noch der Einfluß der Leerstelle auf den Gitterparameter quantitativ bekannt, so daß aus einer Gitterparametermessung lediglich qualitativ auf isolierte Frenkeldefekte geschlossen werden könnte. Dichtemessungen an solchen Proben würden im wesentlichen die Gitterparametermessungen widerspiegeln. Isolierte Frenkeldefekte sind somit nicht direkt quantitativ durch Gitterparametermessung und Dichtemessung greifbar.

Für unser Material ist ein spezielles Defektmodell interessant, wobei Leerstellen durch eine Frenkeldefektreaktion entstehen und die Zwischengitteratome zu Versetzungen kondensieren, wodurch sie sich in "normale" Netzebenen umwandeln und aus dem Zwischen-gitterraum entfernen würden. Es läge der im Absatz über Schottkydefekte beschriebene Zustand eines Versetzungsloops im Material vor. In diesem Fall wirken Leerstellen infolge einer Frenkelreaktion wie Schottkyleerstellen und führen ebenfalls zu einer Abnahme der Dichte, die quantitativ greifbar ist. Die Kondensation zu Versetzungsloops ist somit der Anlagerung der Atome auf der Oberfläche identisch, wie es den Schottkydefekten entspricht.

Aufgrund des eben Gesagten stellt die Simmons–Balluffi–Methode zwei Anforderungen an das untersuchte Material, damit es quantitativ auswertbar ist. Erstens müssen alle interstitiellen Atome im Fall eines Frenkeldefekts auskondensieren, und zweitens müssen die Loops so groß sein, daß Meßeffekte bei der Bestimmung des Gitterparameters keine Rolle spielen. Gerade der letzte Punkt wird bei der Bewertung der Meßergebnisse eingehender diskutiert.

In den folgenden Abschnitten werden die für die Auswertung der Dichtemessungen benötigten Gitterparametermessungen sowie die Dichtemessungen selber vorgestellt sowie bewertet.

4.7.1 Gitterparametermessung

Der Einfluß der Dotierstoffe Bor und Silicium auf die Dichte findet sich in [137]. J.C. Brice faßte den Einfluß des Bors und des Siliciums auf den Gitterparameter zusammen. Er wurde für Silicium- und Borkonzentrationen von ca. $10^{18}/\text{cm}^3 - 10^{19}/\text{cm}^3$ bestimmt und läßt sich in folgender Formel zusammenfassen. Es wird hierbei angenommen, daß sich beide

Effekte additiv überlagern. Der Gitterparameter trägt die Einheit Å, die Konzentration n_u ist die Zahl pro Untergitterplatz ($2,21 \times 10^{22}$ Untergitterplätze/ cm^3).

$$a = a_0 - 0,8 n_{\text{Si}}/n_u - 1,6 n_{\text{B}}/n_u \quad (4.21)$$

Für die relative Gitterparameteränderung infolge der Siliciumdotierung gilt:

$$\Delta a_{\text{Si}}/a_0 = -0,141593 n_{\text{Si}}/n_u \quad (4.22)$$

Der Anteil der Gitterkontraktion, der auf das Silicium zurückzuführen ist, ist mit der größten Unsicherheit behaftet. Die Arbeit, auf der diese Kontraktionsbestimmung beruht, wurde von Elliot et al. durchgeführt [138]. Sie bestimmten die Abnahme des Gitterparameters an Si-dotiertem LEC-Material. Aufgrund der Analyseergebnisse der Kristalle, die aus der VB-Züchtung stammen, darf auch für LEC-Material ein Borgehalt erwartet werden, der ungefähr der Siliciumkonzentration gleicht. Der Kontraktion des Gitters infolge der Si-Dotierung ist somit die nicht vernachlässigbare Kontraktion infolge des Bors überlagert. Elliot et al. berücksichtigten den hohen Borgehalt nicht; die angenommene Abnahme des Gitterparameters aufgrund des Siliciums darf somit als zu hoch eingeschätzt werden. Eine durchgeführte Korrektur um die Borkontraktion liefert, zumindest für hohe Siliciumkonzentrationen, rechnerisch einen Anstieg des Gitterparameters. Dies wurde auch von Baker et al. [139] an mit Silicium hochdotierten Proben gemessen. Hier stammte das Material aus einer Züchtung in einer Gremmelmaieranlage ohne Boroxidabdeckung, so daß davon ausgegangen werden darf, daß deren Material borfrei war. Die Kontraktion infolge des Siliciums darf somit als bedeutend geringer eingeschätzt werden, als von Elliot et al. angegeben.

Um bei der Auswertung der Dichtemessungen nicht auf unsichere Literaturwerte angewiesen zu sein, haben wir selbst für hochdotiertes Material aus der VB-Zucht den Gitterparameter bestimmt [140]. Die Proben enthielten neben der hohen Siliciumkonzentration auch eine hohe Borkonzentration. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Neben den eigenen Meßwerten wurden ebenfalls die Meßwerte aus der Arbeit von Elliot eingetragen. Die Meßergebnisse zeigen deutlich, daß die Messungen von Elliot nur unwesentlich von den unsrigen abweichen. D.h., daß die von Elliot ermittelte und von J. Brice tabellierte Gittervariation infolge der Siliciumkonzentration somit nicht allein in der Siliciumkonzentration begründet liegt, sondern ebenfalls die Kontraktion infolge der Borkonzentration beinhaltet, wie bereits oben vermutet.

Eine Auswertung der eigenen Meßwerte liefert für den Konzentrationsbereich von ca. $10^{18}/\text{cm}^3 - 10^{19}/\text{cm}^3$ eine relative Gitterparametervariation von:

$$\Delta a_{\text{Si/B}}/a_0 = -0,1141593 n_{\text{Si/B}}/n_u. \quad (4.23)$$

Wenn der B-Gehalt ungefähr mit dem Si-Gehalt übereinstimmt muß Gleichung 4.21 durch folgende Relation ersetzt werden. Si/B bedeutet, daß mit der Siliciumkonzentration eine

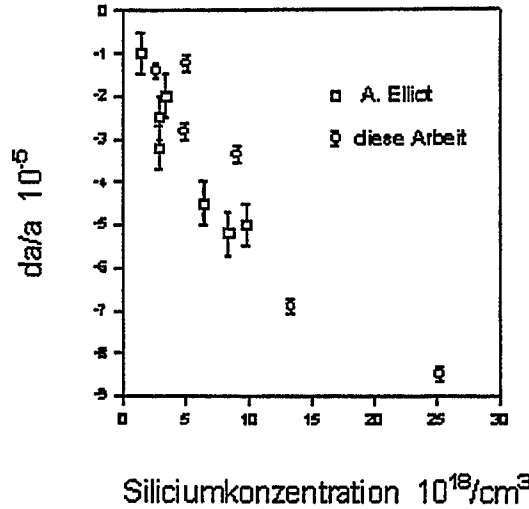


Abbildung 4.29: Gitterparametervariation in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration und der Borkonzentration. Ein Vergleich der Werte dieser Arbeit und der Arbeit von Elliot zeigt, daß die Gittervariation in der Arbeit von Elliot nicht allein auf das Silicium zurückzuführen ist. Die Borkonzentration ist nicht explizit aufgeführt; sie gleicht aber ungefähr der Siliciumkonzentration.

Probe	1	2	3	4	5	6
Silicium $10^{18}/\text{cm}^3$	2.69	5.00	5.17	9.19	13.4	25.3
Bor $10^{18}/\text{cm}^3$	2.73	5.24	3.66	7.28	11.1	11.7

Tabelle 4.3: Tabellarische Zusammenstellung der Bor und Siliciumkonzentration. Die Werte wurden mit SIMS bestimmt.

Borkonzentration verbunden ist. Tabelle 4.3 enthält die entsprechenden Konzentrationspaare für die hier verwendeten Proben.

$$a = a_0 - 0,645 \, n_{\text{Si}/\text{B}}/n_u. \quad (4.24)$$

Eine Gitterparametermessung an borfreiem Material, (z.B. MCP- oder CSI-Material), würde die Bestimmung der Gitterparameteränderung allein in Abhängigkeit von der Siliciumkonzentration ermöglichen.

Mit der obigen Gleichung 4.24 läßt sich nun rechnerisch die Dichte bei fester Leerstellenkonzentration zu höheren Siliciumkonzentrationen n_{Si} und Borkonzentrationen n_{B} extrapolieren, wobei auch hier die Borkonzentration ungefähr der Siliciumkonzentration gleichen soll. Das Ergebnis dieser Berechnung lautet, daß mit zunehmender Dotierkonzentration eine Abnahme der Dichte beobachtet werden sollte. D.h., daß der Masseverlusteffekt den Kontraktionseffekt überwiegt. Dies sollte sich in den experimentellen Dichtewerten

widerspiegeln. Eine Berechnung nach Gleichung 4.21 würde eine Zunahme der Dichte ergeben.

4.7.2 Dichtemessung

Wägungen nach dem Archimedischen Prinzip erlauben die Bestimmung der Dichte. Es wurde einerseits die Abhängigkeit der Dichte von der Siliciumkonzentration untersucht, andererseits die Bestimmung der Dichte an Proben durchgeführt, die unterschiedlich thermisch behandelt worden sind. Zunächst werden die Ergebnisse der Dichtemessungen des ungetemperten Materials in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration vorgestellt.

Von uns wurde mit zunehmender Si-Konzentration eine Abnahme der Dichte von Si-dotiertem ungetemperten Material mit zunehmender Si-Konzentration beobachtet. Das Ergebnis findet sich in Abbildung 4.30. Um einen möglichen Leerstellendefekt nachzuweisen, mußte die gemessene Dichte mit der Röntgendichte verglichen werden. Hierzu waren die ebenfalls experimentell bestimmten Werte des Gitterparameters und der Borkonzentration sowie der Siliciumkonzentration nötig.

Neben der Gitterparametermessung, die im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, wurden SIMS-Untersuchungen für die Elemente Bor und Silicium an diesen Proben durchgeführt. Indirekte und somit ungenaue Bestimmungen der Siliciumkonzentration mit Hilfe der Ladungsträgerdichte und dem Kompensationsverhältnis des amphoteren Siliciums wurden somit umgangen. Aus der eigendefektfreien Besetzung der Elementarzelle läßt sich die Röntgendichte bestimmen. Diese Werte sind in Abbildung 4.30 zusammen mit den gemessenen Werten dargestellt. Zusätzlich ist der Fehlerbalken infolge der Meßfehler bei der SIMS-Analyse für die Röntgendichte eingetragen.

Ein konstanter systematischer Fehler bei der SIMS-Analyse, der einer konstanten Abweichung der bestimmten Dotierkonzentration entspricht und somit zu einer zu hohen bzw. zu niedrigen Dotierkonzentrationen führt, würde die Differenz aus der Röntgendichte und der gemessenen Dichte verstärken bzw. verringern. Ein konstanter systematischer Fehler kann jedoch nicht die unterschiedlichen Steigungen der Röntgendichte und der gemessenen Dichte in Abhängigkeit der Dotierkonzentration erklären, da er lediglich die Werte für die Röntgendichte um einen konstanten Betrag verschiebt. Bei einem konstanten prozentualen Fehler, wie er bei der SIMS-Analyse auftritt [142], verhält sich die Sachlage anders. Da sich hier die absoluten Abweichungen zu höheren Konzentrationen verstärken, nimmt solch ein prozentualer Fehler Einfluß auf die Steigung der Röntgendichte in Abhängigkeit der Dotierkonzentration. Laut [142] liegt dieser Fehler maximal ca. 5%, so daß bei Berücksichtigung dieses Fehlers eine Angleichung der Werte für die gemessenen Dichten nach dem Archimedischen Prinzip und der Werte für die Röntgendichte nicht möglich ist. Gerade dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Dichten in Abhängigkeit der Dotierkonzentration deutet auf einen mit steigender Siliciumkonzentration zunehmenden leerstellenartigen Defekt hin.

Man sieht deutlich, daß die gemessenen Dichten unterhalb der Röntgendichte liegen, bei

denen Leerstellen oder Zwischengitteratome nicht berücksichtigt sind. Dies würde nach Simmons und Balluffi auf Leerstellen hindeuten.

Eine Analyse des Materials mithilfe der TEM und der Röntgenstreuung zeigt jedoch, daß die Ausscheidungen in Form von Loops nicht die Bedingung erfüllen, daß sie groß genug sind und in ausreichender Dichte vorliegen, um keinen Einfluß auf den Gitterparameter zu nehmen. Es seien hier die zwei Fälle explizit aufgeführt, die eine exakte Bestimmung des Gitterparameters erlauben. Zum einen erlauben isolierte interstitielle Atome die exakte Bestimmung des Gitterparameters, da sie als Punktdefekte ähnlich wie Dotierelemente behandelt werden können, zum anderen erlauben Versetzungsringe, die sich zu einem Versetzungsnetzwerk zusammenschließen, ebenfalls die exakte Bestimmung des Gitterparameters, da sie in diesem Fall als Versetzungen behandelt werden können. Nach [143] sind für Loops wie sie in unserem analysierten Material vorliegen, die weder als Punktdefekt noch als Versetzungsnetzwerk betrachtet werden können, reine Meßeffekte für die Gitterparametermessung zu erwarten. Eine exakte Bestimmung des Gitterparameters ist somit nicht möglich. D.h., daß hochdotiertes GaAs nicht geeignet ist, quantitative Analysen des Materials durchzuführen.

Nur bei Kenntnis des Meßfehlervorzeichens wäre eine Abschätzung der Defektkonzentration noch möglich. Ein zu groß gemessener Gitterparameter würde bewirken, daß die tatsächliche Röntgendichte über den Werten liegt, die in der Abbildung 4.30 eingezeichnet sind. Jedoch konnte während dieser Arbeit nicht gezeigt werden, ob die Loops die Variation des Gitterparameters bestimmen oder ob nicht vielmehr die Dotierung das Verhalten des Gitterparameters dominiert. Hierzu wären Gitterparametermessungen auch an Proben nötig, die bei 1100°C getempert wurden. Sollte sich der Gitterparameter nicht ändern, so wäre die Wirkung der Loops auf den Gitterparameter vernachlässigbar und eine quantitative Abschätzung möglich. Eine solche Abschätzung liefert eine Mindestkonzentration der Leerstellen von ca. $10^{19}/\text{cm}^3$.

Da die Röntgendichte von den nach dem Archimedischen Prinzip gemessenen Werten abweicht, ist diese Abweichung als der Simmons-Balluffi-Anteil auf die Dichte zu betrachten, der quantitativ ausgewertet werden kann. Si-dotiertes Material ist somit eine Substanz, die einen Mischzustand eines Simmons-Balluffi-Materials darstellt, welches sowohl schottkyartige als auch frenkelartige Defekte enthält. Der schottkyartige Anteil der Leerstellen kann aus der Differenz der Dichten geschlossen werden. Die Existenz eines frenkelartigen Anteils aus der Tatsache, daß eine exakte Bestimmung des Gitterparameters infolge der Loops nicht möglich ist.

Ein weiteres Problem für die Auswertung der Ergebnisse in Abbildung 4.30 ist, daß eine Bordotierung von GaAs eventuell mit einem gleichzeitigen Einbau von Leerstellen verbunden ist. Die in [141] gemessene Gitterkontraktion bei einer Bordotierung ist so groß, daß sie nicht allein durch den Boranteil erklärt werden kann; man muß die Existenz zusätzlicher Leerstellen annehmen, um die Abweichungen vom Vegardschen Gesetz zu verstehen. Wie in [141] diskutiert, erwartet man in Verbindung mit dem Boreinbau jedoch keine Galliumsondern Arsen-Leerstellen. Letztere sind aber nicht imstande, die elektrischen Eigenschaften sowie die PL-Ergebnisse zu erklären.

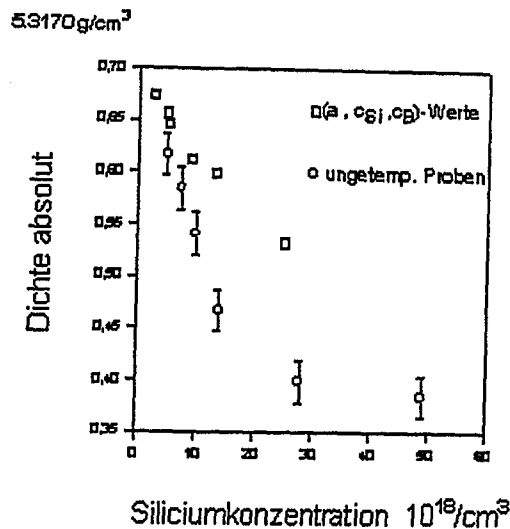


Abbildung 4.30: Gemessene Dichte (o) und Röntgendichte ($\square$) als Funktion von der Siliciumkonzentration. Deutlich sieht man, daß die Röntgendichte oberhalb der gemessenen Dichte liegt. Die Werte der Röntgendichte wurden so korrigiert, daß ihr Wert für eine verschwindende Siliciumkonzentration mit der nach dem Archimedischen Verfahren gemessenen Dichte übereinstimmt.

Aus all den genannten Gründen kann aus unseren Messungen keine eindeutige Aussage über die Existenz von Ga-Leerstellen in mit Silicium hochdotierten GaAs gemacht werden.

Nichtsdestoweniger können Dichtemessungen in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturzuständen und von der Siliciumkonzentration helfen, wie im folgenden gezeigt wird, die Defektstrukturen besser zu verstehen.

Zur weiteren Diskussion soll die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte und Mikrostruktur noch einmal aufgegriffen werden. Um diesen Sachverhalt der Reversibilität auch für die Dichteanalyse genauer zu überprüfen, wurden Dichteuntersuchungen mithilfe von Wägungen an GaAs-Proben durchgeführt, die bei 1100°C und 600°C getempert wurden (Temperung A und B). Die Ergebnisse finden sich in der Abbildung 4.31 a). Die Werte der 600°C -Temperung (Temperung B) sind nicht in der Abbildung enthalten, wie zuvor für die elektrische Ladungsträgerdichte und die Mikrostruktur beobachtet. Sie entsprechen ungefähr den Werten an ungetemperten Proben. Die Veränderungen der Dichte für hochdotierte Proben sind somit reversibel, wie zuvor für die elektrische Ladungsträgerdichte und die Mikrostruktur beobachtet. Der Abfall der Dichte des "asgrown"-Materials als Funktion der Si-Konzentration ist nach der Temperung bei 1100°C (Temperung A) wesentlich schwächer über den gesamten Si-Konzentrationsbereich. Die Werte für die Temperung bei 1100°C (Temperung A) verlaufen ungefähr in dem Bereich, in dem sich auch die Röntgendichten befinden (4.31 b).

Da sich die Gesamtmassen der Proben während der Tempervorgänge nicht ändern, kann

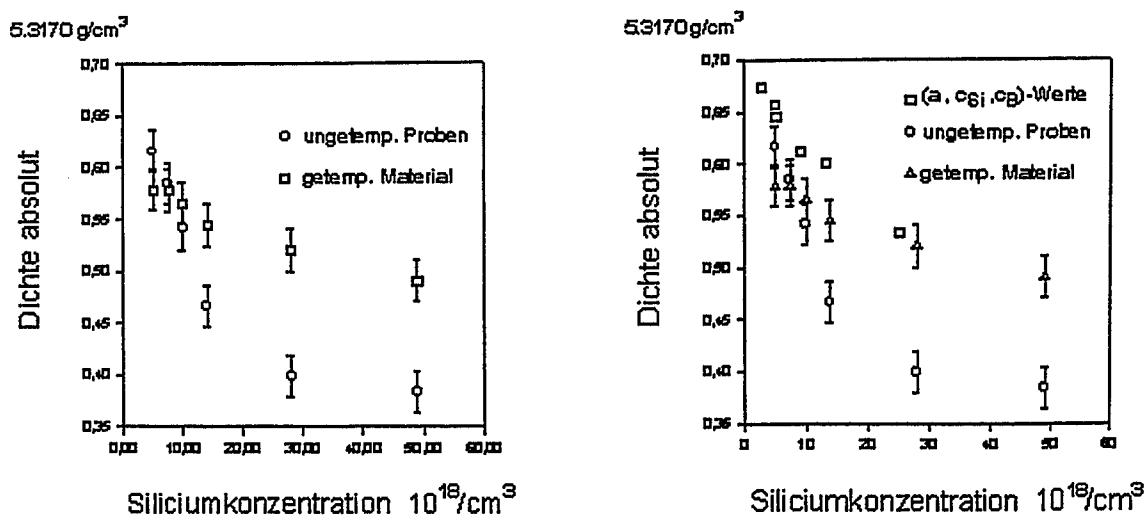


Abbildung 4.31: a) Gemessene Dichten für thermisch unterschiedlich behandeltes Material, b) zusätzlich ist die Röntgendichte eingetragen, die auf den Gitterparametern des wie gewachsenen Materials sowie den SIMS-Analysen basiert.

eine Abnahme der Probendichte im Vergleich zu den bei hoher Temperatur getemperten Proben auf ein verändertes Probenvolumen zurückgeführt werden. (Da hier gleiche Proben verglichen werden, können Masseneffekte, wie sie durch eine ungenaue SIMS-Analyse gegeben sein können, ausgeschlossen werden.) Ein verändertes Probenvolumen kann durch eine Variation des Gitterparameters infolge eines Frenkeldefekts (s. Abbildung 4.28) oder infolge eines Schottkydefekts, wie in Abbildung 4.27 diskutiert, erklärt werden. Im ersten Fall ändert sich allein das Relaxationsvolumen infolge des Frenkeldefekts, im zweiten Fall wirkt der Effekt mit seinem Atomvolumen, i.e. mit dem Masseverlust in der Gitterzelle, und dem Relaxationsverhalten der Leerstelle. Für einen Frenkeldefekt muß zusätzlich angenommen werden, daß die Gitteraufweitung des interstitiellen Atoms der Kontraktion durch die Leerstelle überwiegt. Da beide Fälle die Dichte des Materials im Vergleich zum defektfreieren Material, d.h. dem bei 1100°C (Temperatur A) getemperten Material, erniedrigen sollten, stellen die Dichtemessungen an den Proben, die unterschiedlich thermisch behandelt worden sind, einen Hinweis für die Präsenz eines Leerstellendefekts dar. Da die wie gewachsenen Proben eine geringere Dichte aufzeigen als die Proben, die bei hoher Temperatur getempert worden sind, ist das Material dieser Proben reicher an Leerstellendefekten. Eine quantitative Auswertung ist wegen der fehlenden Werte des Gitterparameters für die bei hohen Temperaturen getemperten Proben nicht möglich. Unter der Annahme, daß die Defekte im wesentlichen durch ihr Relaxationsverhalten Einfluß auf die Dichte nehmen, können interstitielle Atome, wie zum Beispiel interstitiell gelöstes Silicium als Ursache für die Dichtevariation nach diesen Experimenten ausgeschlossen werden, da ein isolierter Defekt ein $1/r$ Relaxationsverhalten aufweist und

eine Gitteraufweitung und somit eine Dichteerniedrigung bewirkt. Im Vergleich hierzu ist der Zustand des Materials, in dem die interstitiellen Atome zu versetzungsartigen Loops kondensiert sind, infolge des veränderten Relaxationsverhalten ($\ln(r)$) ein Zustand mit höherer Dichte, vorausgesetzt die Loops zeigen ein versetzungsartiges Relaxationsverhalten. Der Zustand der kondensierten Atome ist nach den TEM-Analysen derjenige des wie gewachsenen Materials. Nach der Relaxationsbetrachtung müßte dieser Zustand somit eine größere Dichte aufweisen als der Zustand, der einer Temperung bei hohen Temperaturen entspricht und loopfrei ist. Jedoch ist der umgekehrte Sachverhalt gegeben, so daß allein interstitielle Atome, die bei unterschiedlichen thermischen Behandlungen unterschiedlich auf dem Zwischengitter vorliegen, als Ursache für die Gittervariation ausgeschlossen werden können.

Die mit dieser thermischen Behandlung verknüpfte Bildung von Leerstellen würde, wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt, die Ladungsträgerdichte für bei niedrigen Temperaturen getemperte Proben reduzieren. Dichtemessungen und elektrische Hallmessungen würden sich somit ergänzen.

Ein genaueres Verständnis über mögliche Ursachen einer Frenkeldefektreaktion wird durch Modellierungsversuche angestrebt. Untersuchungen auf atomarer Ebene mit der Tunnel-elektronenmikroskopie erlauben Aussagen über die Struktur der beiden Untergitter, eine Leerstellenkonzentration von weit über $10^{18}/\text{cm}^3$ sollte hierbei gut beobachtbar sein. Solche Experimente sind am Institut für Festkörperforschung in Arbeit [144].

Zusammenfassung:

- Si-dotiertes GaAs ist nicht für eine Auswertung nach Simmons und Balluffi geeignet, da die hohen Dotierkonzentrationen, die ein leerstellenartiges Verhalten haben, nicht eine isolierte Analyse von Leerstellendefekten in GaAs zulassen. Weiterhin führen systematische Fehler bei der Bestimmung der Dotierkonzentration zu einer Verstärkung bzw. zu einer Verringerung einer möglichen Leerstellenkonzentration. Die Tatsache, daß der Gitterparameter des defektreichen Materials nicht auswertbar ist, verhindert eine quantitative Auswertung der Messungen. Die Dichteanalysen und Gitterparameteranalysen deuten darauf hin, daß im Material Leerstellen existieren.
- Das unterschiedliche Verhalten der Röntgendichte und der gemessenen Dichte in Abhängigkeit der Si-Konzentration deutet darauf hin, daß ein leerstellenartiger Defekt mit zunehmender Siliciumkonzentration auftritt. Grobe Abschätzungen zeigen, daß im Material Leerstellen mit einer Absolutkonzentrationen von ca. $10^{19}/\text{cm}^3$ vorliegen.
- Dichtemessungen an Material, welches bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurde, deuten qualitativ ebenfalls auf die Bildung von Leerstellen bei niedrigen Tempe-

raturen hin. Da sich die Zusammensetzung der Probe nicht ändert, ist dieser qualitative Nachweis unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Probe. Interstitielle Atome, wie zum Beispiel interstitiell gelöste Siliciumatome, können als Ursache für die Dichteänderungen ausgeschlossen werden.

4.8 Numerische Modellierung

Die effektive Ladungsträgerdichte zeigt bei ihrer Bestimmung eine Abhängigkeit von der thermischen Behandlung. Proben, die bei 600°C für ca. 8h getempert wurden (Temperung B), wiesen bei mit Silicium hochdotierten Proben eine geringere Ladungsträgerdichte auf als bei 1100°C getemperten Proben (Temperung A). Beide Tempervorgänge wurden jeweils durch einen Abschreckvorgang beendet. Die Ladungsträgerdichteänderungen betragen ca. $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ für Siliciumkonzentrationen nahe an der Löslichkeitsgrenze.

Die Fähigkeit des Siliciums, beide Untergitter zu besetzen, legt es nahe, die temperabhängige Ladungsträgerdichteänderung als eine Umbesetzung des Siliciums zwischen den beiden Untergittern zu interpretieren. Eine veränderte Selbstkompensation des Siliciums würde zu einer veränderten Ladungsträgerdichte führen. Jedoch zeigten die bereits in Abschnitt 4.5 diskutierten LVM-Messungen, daß die Änderung der effektiven Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der thermischen Behandlung nicht nur auf Umordnungsprozesse zurückzuführen ist, sondern zu der Postulation eines unbekannten Akzeptors führte.

Die ebenfalls mit der Veränderung der Ladungsträgerdichte einhergehende Erzeugung und Vernichtung von interstitiellen Loops, welche mit der TEM identifiziert und mit einer DSL-Ätzung für das Lichtmikroskop indirekt sichtbar gemacht werden können, zeigen für mit Silicium hochdotiertes GaAs, daß die Ladungsträgerdichteänderung ebenfalls mit einer strukturellen Veränderung des Materials einhergeht. Diese strukturelle Veränderung stellt eine Verschlechterung des Substratmaterials hinsichtlich der Anwendbarkeit des Materials für die Lasertechnologie dar. Auch dafür wäre ein besseres Verständnis dieses Sachverhalts erstrebenswert.

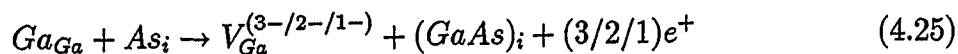
Eine in der Literatur häufig diskutierte Möglichkeit einer verstärkten Akzeptorbildung ist die Generierung von Ga-Leerstellen infolge der Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung Leitungsband durch die Dotierung, wobei durch die Leerstellengenerierung das Fermi-niveau abgesenkt wird. Eine thermodynamische Modellierung des Sachverhalts im Rahmen dieser Arbeit sollte zeigen, inwieweit die Leerstellenkonzentration mit sinkender Temperatur steigt, wie es eine mit abnehmender Tempertemperatur fallende effektive Ladungsträgerdichte für hohe Siliciumkonzentrationen verlangt. Der Abfall der Ladungsträgerdichte muß mit der Ausbildung einer Mikrostruktur im Material verbunden sein. Ein Vergleich der Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung mit den experimentellen Werten ist möglich, da die Temperungen jeweils durch einen Abschreckvorgang beendet

wurden und somit das Material dem thermodynamischen Zustand bei dieser Temperatur nahe kommt.

Die in der Simulation verwendeten Defektspezies waren Siliciumatome auf den beiden Untergittern sowie bis zu dreifach geladene Ga-Leerstellen. Die Ga-Leerstellen werden ausschließlich durch Frenkeldefektreaktionen erzeugt, d.h., es treten interstitielle Ga-Atome als weitere Eigendefekte auf. Die Summe der Leerstellen auf dem Ga-Untergitter gleich dem Gallium auf den Zwischengitterplätzen. Die Annahme von Frenkeldefekten scheint aus folgenden Punkten gerechtfertigt.

Erstens kann eine Frenkelreaktion ansatzweise die beobachtete Loopbildung erklären (s. 4.9). Zweitens können Defekte (Leerstellen), die an der Oberfläche des Festkörpers entstehen, nicht schnell genug ins Innere des Bulkmaterials gelangen. Tan, der das Diffusionsverhalten von Silicium in GaAs mithilfe von Ga-Leerstellen untersuchte, ging von an der Oberfläche generierten Leerstellen aus. Die Ausbildung einer Mikrostruktur kann jedoch mit diesem Modell nicht erklärt werden [116, 118, 119]. Frenkelreaktionen erlauben dagegen ansatzweise die Ausbildung der Loops für kurze Anlaßzeiten.

Neben dem Massenwirkungsgesetz für die Ionisation der Ga-Leerstellen und deren Generierung durch die Frenkeldefektreaktion bestimmen Nebenbedingungen in Form einer Neutralitätsbedingung und einer Untergitternormierung sowie das Massenwirkungsgesetz für die freien Ladungsträger die Lösung des Gleichungssystems. Näheres kann dem Anhang G entnommen werden. Die Stöchiometrie blieb bei einer einmal eingestellten Si-Konzentration konstant, so daß Stöchiometrieeffekte nicht untersucht werden konnten. D.h., daß das Modell nicht die Tatsache berücksichtigt, daß das Material As-reich ist. Dies folgt aus den im Kristall existierenden Arsenausscheidungen [68]. Gerade dieser Arsenreichtum des Kristalls wird aber bei der Herleitung eines Defektmodells in 4.9 benötigt. Die Ausbildung einer Mikrostruktur in Form von interstitiellen Loops kann durch folgende Gleichung beschrieben werden, wobei arsenreiche Kristalle postuliert werden müssen und eine Frenkelreaktion auf dem Ga-Untergitter vorausgesetzt wird.



Das Verhalten des Leerstelleneinbaus wurde in Abhängigkeit der Siliciumdotierung, der Aktivierungsenergie der Frenkeldefekte sowie der Siliciumverteilung auf den beiden Untergittern untersucht, wobei die eingestellten Parameter nicht temperaturabhängig sind. Als letzter Schritt wurde der Einfluß eines möglichen $(Si_{Ga} - V_{Ga})^{2-}$ -Komplexes untersucht. Die Rechnungen wurden mit dem Programm SEQS [117] auf einem PC durchgeführt.

Zunächst wurde mit dem Modell die Temperaturabhängigkeit der Frenkeldefekte und somit der Leerstellen in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration bestimmt. Der folgenden Abbildung 4.32 ist deutlich zu entnehmen, daß mit steigender Dotierung die Gesamtstellenkonzentration ebenfalls steigt. Die Selbstkompensation des amphoteren Siliciums $Si_{As}/Si_{Ga} = \alpha$ beträgt für die Kurve (I) ca. 0,1 und für Kurve (II) ca. 0,9. Die Kurve (I)

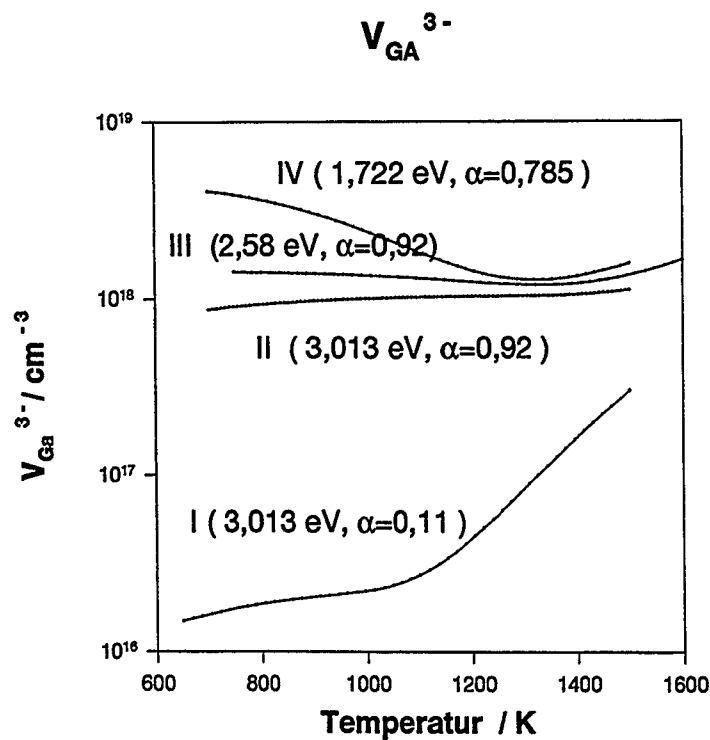


Abbildung 4.32: Der Verlauf der 3-fach negativ geladenen Leerstellenkonzentration für eine geringe Dotierung (Kurve I; $[Si] = 2,2 \times 10^{17}/cm^3$) sowie der Verlauf für eine hohe Dotierung (Kurve II; $[Si] = 1,11 \times 10^{20}/cm^3$). Deutlich zu erkennen ist das Abfangen des Abfalls der Leerstellenkonzentration für hohe Siliciumkonzentrationen. Kurve (III) und (IV) zeigen, daß für genügend kleine Bildungsenergien der Frenkeldefekte der Abfall der Leerstellen bei tiefen Temperaturen in einen Anstieg überführt werden können. Der Abbildung 4.32 kann die Aktivierungsenergie sowie die Kompensation des Siliciums entnommen werden. Die Kurven II, III und IV weisen die gleiche Siliciumkonzentration auf.

entspricht einer Siliciumkonzentration von ca. $2,2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ und mit obiger Kompensation α einer Ladungsträgerdichte von ca. $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, die Kurve (II) einer Siliciumkonzentration von ca. $10^{20}/\text{cm}^3$ und einer Ladungsträgerdichte von ca. $4,4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Es wird eine Bildungsenergie der Frenkeldefekte von 3 eV angenommen. Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt deutlich, daß mit höherer Dotierung der Abfall der Leerstellenkonzentration hin zu kleineren Tempertemperaturen abgefangen wird. Da eine Siliciumkonzentration von ca. $10^{20}/\text{cm}^3$ die Löslichkeitsgrenze des Siliciums in GaAs ist, wurden weitere Berechnungen mit geringerer Bildungsenergie für die Frenkeldefekte durchgeführt. Für Bildungsenergien von 2,5 eV und weniger wird der Abfall der Leerstellenkonzentration bei geringen Temperaturen in einen Anstieg überführt; d.h., um das experimentell beobachtete Ergebnis zu erhalten, ist die Annahme von kleinen Bildungsenergien nötig (s. Kurve IV).

Die Kurven (III) und (IV) in Abbildung 4.32 zeigen diesen Verlauf der 3-fach geladenen Leerstellen in Abhängigkeit der Temperatur für geringe Aktivierungsenergien. Die Kurven zeigen, daß bei Temperaturen von mehr als 1300°K die Konzentration der Leerstellen ansteigt. Bei diesen Leerstellen handelt es sich um thermisch generierte Leerstellen. Völlig anders stellt sich die Situation bei tiefen Temperaturen dar. Hier nimmt die Leerstellenkonzentration mit fallender Temperatur zu. Die Erhöhung ist auf die Lage der Fermienergie zurückzuführen, die mit fallender Temperatur in Richtung Bandkante wandert, i.e. die hohe Ladungsträgerdichte infolge der hohen Dotierung macht sich bemerkbar. Man kann somit zwischen thermisch generierten und durch die Lage des Fermi-niveaus bestimmten Leerstellen unterscheiden. Abbildung 4.33 zeigt den Verlauf der 2-fach und 1-fach geladenen Leerstellen, wobei die Parameter dieselben wie in Abbildung 4.32 sind. Man sieht deutlich, daß es hier nicht zu einem Anstieg der Leerstellen bei niedrigen Temperaturen kommt.

Leerstellen nehmen Einfluß auf die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur. Die Ladungsträgerdichte ist hier durch die Dotierung gegeben, vermindert um die negativ geladene Leerstellenkonzentration, die einen Teil der Ladungsträgerdichte kompensiert. Für die obigen Leerstellenkonzentrationen erhält man bei dieser Betrachtung p-leitendes Material bzw. zu kleine Ladungsträgerdichten. Schwerwiegender ist jedoch die Tatsache, daß die thermisch generierten 2-fach negativ geladenen Leerstellen das Verhalten der Ladungsträgerdichte dominieren und es somit nicht zu einem Abfall der Ladungsträgerdichte bei niedrigen Temperaturen kommt. Insgesamt bedeutet dies, daß die Frenkelenergie als zu gering eingestuft werden muß. Bei weiteren Simulationsrechnungen mit zum Teil höheren Aktivierungsenergien wurde auf zwei Gesichtspunkte Wert gelegt. Erstens, inwieweit die Entartung des Halbleiters die Lösungen beeinflusst, und zweitens, wie sich das Kompensationsverhältnis des Siliciums $Si_{As}/Si_{Ga} = \alpha$ auf die Leerstellenkonzentration auswirkt. Eine Entartung eines Halbleiters liegt dann vor, wenn die Ladungsträgerdichte die der Quantenkonzentration übertrifft. Für geringe Ladungsträgerdichten, egal ob bei hoher oder niedriger Siliciumkonzentration, wurde kein Unterschied im Konzentrationsverlauf für die 3-fach negativ geladene Leerstelle festgestellt, wie die Kurven (I) und (IVa) in

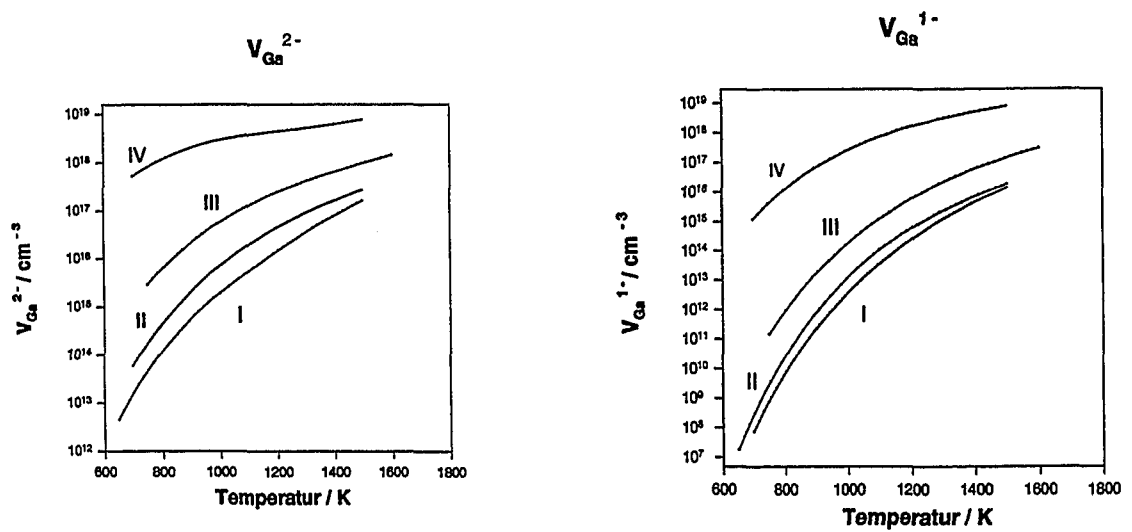


Abbildung 4.33: Verlauf der 2-fach und 1-fach geladenen Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur. Die Parameter sind dieselben wie bei Abbildung 4.32.

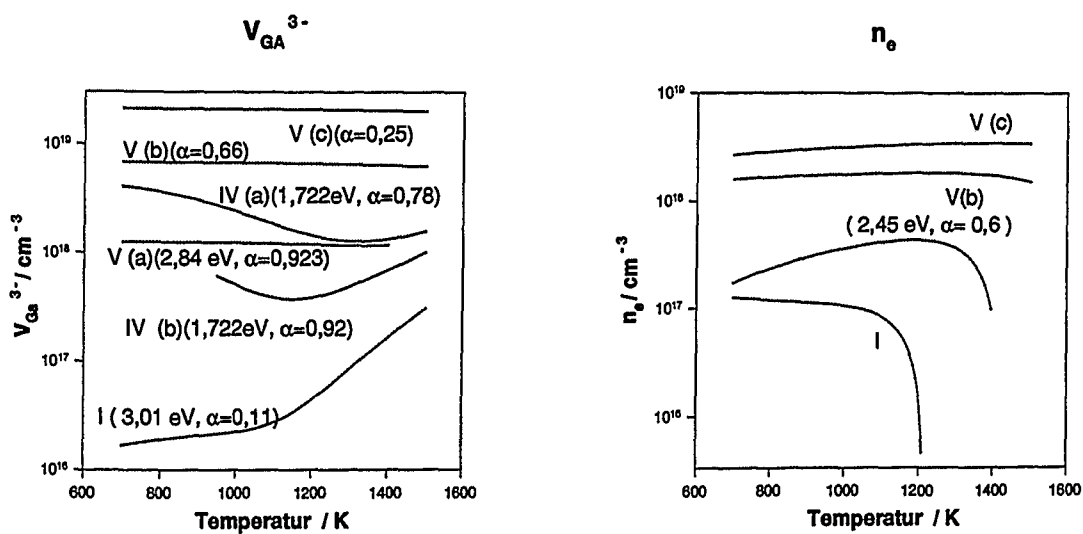


Abbildung 4.34: a) Der Verlauf der 3-fach geladenen Leerstellenkonzentration für verschiedene Kompensationen α . Zusätzlich wurde das Material als entarteter Halbleiter aufgefaßt, wobei die Korrekturen der Lösungen vernachlässigbar sind. b) Der sich aus den Ga-Leerstellen ergebende Verlauf der Ladungsträgerdichte n_e .

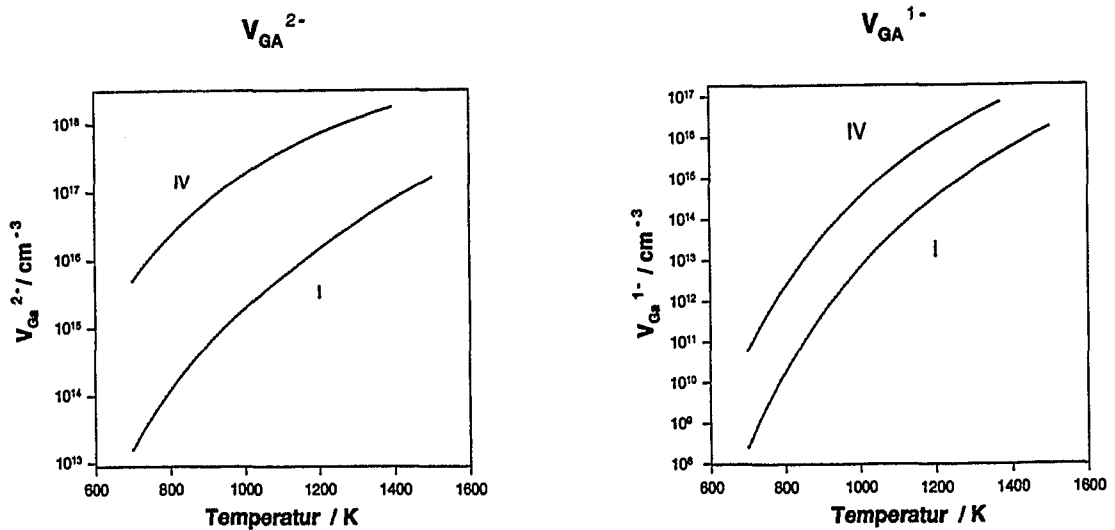


Abbildung 4.35: Verlauf der 2-fach und 1-fach geladenen Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur für einen entarteten Halbleiter. Die Parameter sind dieselben wie bei Abbildung 4.34.

Abbildung 4.34 a) im Vergleich zu Abbildung 4.32 zeigen. Erst für große Siliciumkonzentrationen und kleiner Kompensation α , i.e. extrem hoher Ladungsträgerdichte, wurden für die Betrachtung eines entarteten Halbleiters vernachlässigbare Abweichungen für die 3-fach negativ geladenen Leerstellen beobachtet. Wie Abbildung 4.35 zeigt, ist dies für die 2-fach und 1-fach geladenen Leerstellen völlig anders. Hier sind die Abweichungen erheblich, wobei beide Defektspezies in deutlich verringerter Konzentration vorliegen. Bei einem entarteten Halbleiter dominiert somit die 3-fach negativ geladene Leerstelle.

Ein Vergleich der Kurven (Va), (Vb) und (Vc) in Abbildung 4.34 zeigt den Einfluß der Kompensation α auf die Leerstellenkonzentration. Bei konstanter Bildungsenergie für die Frenkeldefekte von ca. 2,84 eV bewirkt eine geringe Kompensation α eine höhere Leerstellenkonzentration. Die erkennt man daran, daß der Verlauf der Leerstellenkonzentration für geringere Kompensationen hin zu größeren Leerstellenkonzentrationen verschoben wird; vergleiche hierzu Kurven V(a,b,c) der Abbildung 4.34. Zusätzlich wird das Minimum der Leerstellenkonzentration zu kleineren Temperaturen verschoben, was aus dem Vergleich

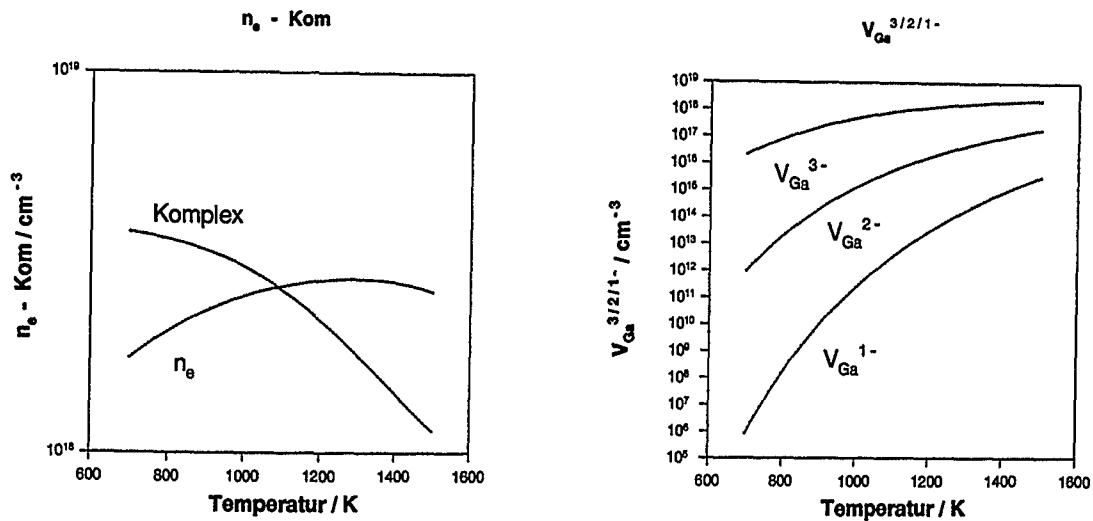


Abbildung 4.36: a) Ladungsträgerdichte n_e und Komplexkonzentration Kom ; b) Konzentration der ungebundenen Leerstellen.

der Kurven IV(a,b) der Abbildung 4.34 geschlossen werden kann. Der Wert α variiert von 0,9 bis 0,25, wobei letzterer Wert unter dem Aspekt der experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 4.5 als unrealistisch eingestuft werden muß. Bei einer Siliciumkonzentration von $10^{20}/\text{cm}^3$ bedeuten diese Kompensationswerte eine elektrische Ladungsträgerdichte infolge des Siliciums von ca. $(4,4 - 66,3) \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Die hierbei auftretenden Leerstellen von bis zu ca. $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ liefert eine elektrische Ladungsträgerdichte von ca. $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Desweiteren liefert diese Rechnung einen Abfall der Ladungsträgerdichte hin zu kleinen Temperaturen (s. Abbildung 4.34). Der Abfall der Ladungsträgerdichte im Vergleich zu ihrem Maximalwert ist umso schwächer ausgeprägt, je größer die Bildungsenergie für die Frenkeldefekte ist. Man vergleiche hierzu die Kurven V(b) und V(c) mit der Kurve, die einer Bildungsenergie von 2,45 eV und einer Kompensation von 0,6 entspricht. Hier ist der Abfall der Ladungsträgerdichte zwar stärker ausgeprägt, jedoch findet dieser Abfall in einer Größenordnung statt, die um den Faktor 10 unter den experimentellen Werten liegt.

Um einen stärkeren Abfall der Ladungsträgerdichte infolge einer Leerstellengenerierung

für größere und somit realistischere Kompensationen bei kleineren Temperaturen zu erzielen, wurde untersucht, inwieweit sich ein Komplex der Art $(Si_{Ga} - V_{Ga})^{2-}$ auf die Ladungsträgerdichte auswirkt, wobei die Bildung des Komplexes exotherm verläuft. Tatsächlich konnte unter Annahme eines solchen Komplexes ein stärkerer Abfall der Ladungsträgerdichte beobachtet werden, wie Abbildung 4.36 a) zeigt. Für eine Aktivierungsenergie des Frenkeldefekts von ca. 3,18 eV und einer Kompensation von $\alpha = 0,8$ wurde ein Abfall der Ladungsträgerdichte von ca. $(1 - 2) \times 10^{18}/cm^3$ erzielt. Die Konzentration der Komplexe steigt bei tiefen Temperaturen über die der Ladungsträgerdichte.

Die Leerstellen selber, die nicht in Komplexform gebunden sind, weisen einen monotonen Anstieg hin zu höheren Temperaturen auf, s. Abbildung 4.36 b). Für eine niedrige Siliciumkonzentration ($2,2 \times 10^{17}/cm^3$) liefert dieses Modell eine mit steigender Temperatur fallende Ladungsträgerkonzentration bei bedeutend niedrigeren Komplexkonzentrationen, so daß dieses Modell qualitativ das Verhalten der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Siliciumkonzentration beschreibt sowie ansatzweise die Loopbildung erklärt. Das Ergebnis kann Abbildung 4.37 entnommen werden.

Die Bindungsenergie eines Loops kann ähnlich wie eine Komplexbildung die Bildung der Loops und der Leerstellen bei tiefen Temperaturen begünstigen. Diese Bindungsenergie ist in den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt worden. Bei der Einarbeitung dieses Sachverhalts in die Simulationen dürfte eine stärkere Abnahme der Ladungsträgerdichte erwartet werden, was auf eine erhöhte Leerstellenkonzentration bei tiefen Temperaturen hindeuten würde.

Zusammenfassung:

- Mit zunehmender Siliciumkonzentration und somit zunehmender Ladungsträgerdichte wird die Leerstellenkonzentration im Material ebenfalls ansteigen und bei tiefen Temperaturen deutlich abgefangen werden. Die Bildung von Leerstellen auf dem Ga-Untergitter geht mit der Absenkung des Fermi-niveaus einher.
- Eine verringerte Siliciumkompensation $\alpha = Si_{As}/Si_{Ga}$ und eine somit vergrößerte Ladungsträgerdichte bewirkt eine höhere Leerstellenkonzentration über den gesamten Temperaturbereich.
- Der Verlauf der Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur wird primär von der Bildungsenergie der Frenkeldefekte beeinflusst. Eine kleinere Bildungsenergie für den Frenkeldefekt führt zu einem Anstieg der Leerstellen hin zu kleineren Temperaturen und somit zu einer verringerten Ladungsträgerkonzentration.
- Für einen entarteten Halbleiter dominieren die 3-fach negativ geladenen Leerstellen.
- Frenkeldefekte können ansatzweise die Bildung von Loops erklären.
- Der Existenz eines $(Si_{Ga} - V_{Ga})^{2-}$ -Komplexes ermöglichte realistischere Simulationsergebnisse, d.h., eine größere Abnahme der Ladungsträgerdichte zu kleineren Temperaturen hin. Der $(Si_{Ga} - V_{Ga})^{2-}$ -Komplex sollte bei einer STM-Analyse beobachtet

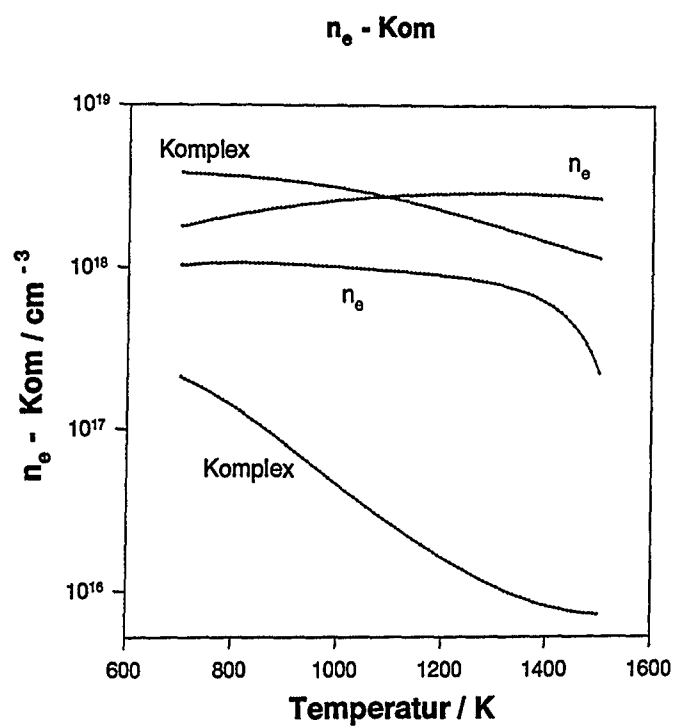


Abbildung 4.37: Ladungsträgerdichte n_e und Komplexkonzentration Kom für verschiedene Siliciumkonzentrationen. Die oberen zwei Kurven entsprechen einer hohen Siliciumkonzentration.

werden.

- Die Bindungsenergie der Loops, welche in diesen Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt wurde, sollte ebenfalls wie die der $(Si_{Ga} - V_{Ga})^{2-}$ -Komplexe zu einer stärkeren Bildung von Ga-Leerstellen bei tiefen Temperaturen führen.

4.9 Defektmodell

Die Zusammenfassung der vorherigen Abschnitte zur Charakterisierung des Si-hochdotierten Materials soll in einer Ableitung eines Defektmodells für dieses hochdotierte Material enden. TEM, diffuse Röntgenstreuung und die DSL-Ätze sind geeignete Untersuchungsmethoden, die Versetzungsloops in diesem Material zu charakterisieren und das Verhalten der Defekte bei verschiedenen Temperaturen zu studieren. Versetzungsloops treten bei Siliciumkonzentrationen von über $6 \times 10^{18}/cm^3$ auf. TEM und diffuse Röntgenstreuung zeigen, daß diese Versetzungsloops interstitieller Natur sind und aus Eigendefekten bzw. aus Silicium bestehen. Der typische Durchmesser liegt bei 50 nm für die Loops, die in einer Konzentration von $10^{13} - 10^{14}/cm^3$ vorliegen und 500 nm für die Loops, die in einer Konzentration von $10^{11} - 10^{12}/cm^3$ vorliegen. Die großen Loops wurden nur für die höchstdotierten Proben beobachtet. Für eine Siliciumkonzentration von ca. $5 \times 10^{19}/cm^3$ kann die Konzentration von interstitiellen Ga- und As-Atomen in den Loops zu ca. je $2 \times 10^{18}/cm^3$ abgeschätzt werden. Eine Temperung bei hohen Temperaturen führt zu einer Auflösung der Loops mit kleinem Durchmesser, wobei ein erneutes Anlassen der Proben auf $600^\circ C$ (Temperung B) die Mikrostruktur wieder erzeugt, d.h. Bildung und Auflösung der Loops sind reversibel.

Die freie Ladungsträgerdichte zeigt für hohe Siliciumkonzentrationen ein Maximum, was zum Teil auf die Selbstkompensation des Siliciums zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit dieses Sättigungsverhalten von der Temperatortemperatur verlangt jedoch einen zusätzlichen Akzeptor. Aus dem Verlauf der Ladungsträgerdichte über der Siliciumkonzentration kann die Leerstellenkonzentration für eine 3-fach negativ geladene Leerstelle zu ca. $(2 - 4) \times 10^{18}/cm^3$ abgeschätzt werden. Auch die elektrische Ladungsträgerdichte zeigt für unterschiedliche thermische Behandlungen, i.e. Temperungen bei $600^\circ C$ und bei $1100^\circ C$ und anschließendem Abschrecken (Temperung A und B), einen reversiblen Charakter auf. Bildung und Vernichtung von Ga-Leerstellen und der Loops scheinen parallel zu verlaufen.

Auch Dichtemessungen in Verbindung mit Gitterparametermessungen zeigen, daß sich die Dichten des wie gewachsenen und des bei $1100^\circ C$ getemperten Materials deutlich voneinander unterscheiden. Der Unterschied kann ebenfalls mit Zwischengitteratomen infolge einer Frenkeldefektreaktion erklärt werden, wobei eine Temperung bei $1100^\circ C$ zu einer Ausheilung der Frenkeldefekte und somit der Leerstellen führt.

Die spektrale PL ist ebenso ein geeignetes Verfahren, um Leerstellen aufzuspüren. Proben bei einer Siliciumkonzentration von ca. $10^{19}/cm^3$ zeigen ein völlig anderes Verhalten als Proben mit niedriger Siliciumkonzentration. Ein zusätzlicher Peak bei 1,2 eV für die hoch-

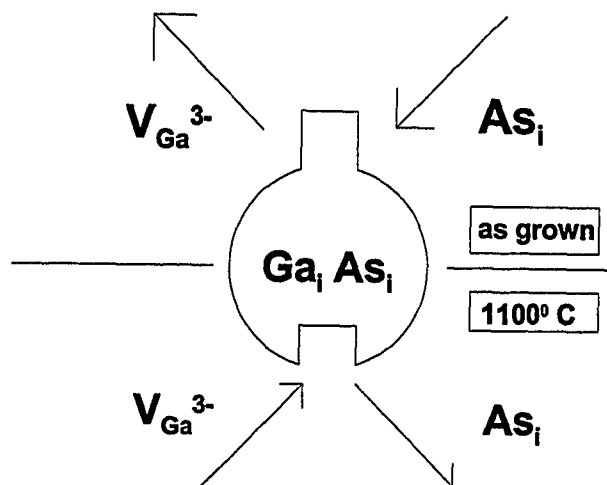


Abbildung 4.38: Vergrößerung eines Loops durch den Petroff-Kimmerling-Effekt. Durch Emission einer Ga-Leerstelle und durch die Kondensation eines interstitiellen Arsenatoms kann ein Loop wachsen. Untersuchungen des Materials, welches bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde, zeigten, daß die Bildung und Vernichtung der Loops reversibel ist und von der Lage des Fermi-niveaus getrieben wird.

dotierten Proben zeigt, daß hier die Leerstellen, i.e. $Si_{Ga}V_{Ga}$ -Komplexe, das Spektrum dominieren. Neben der Verbreiterung der Bandphotolumineszenz (BPL), was auf eine Entartung der Energieniveaus in Bandnähe zurückgeführt wird, wird das Spektrum deutlich durch den 1,2 eV-Peak charakterisiert. Ähnlich wie die Loops bei 1100° C aufgelöst werden, verschwindet auch der 1,2 eV Peak für diese thermische Behandlung bei gleichzeitiger Intensitätssteigerung der BPL. Ein erneutes Anlassen bei 600° C führt wieder zur Abnahme der BPL, aber nicht zu einer Zunahme der Intensität des 1,2 eV Peaks, so daß hinsichtlich dieses Punktes die Reversibilität der Mikrostrukturbildung nicht vollständig ist.

Die genannten experimentellen Ergebnisse (TEM, diffuse Röntgenstreuung, Hallmessungen, Dichtemessungen und PL-Messungen) lassen sich in einem Modell zusammenfassen, welches die Bildung von interstitiellen Loops aus einem Arsenüberschuß in Form von interstitiellen Arsen unter gleichzeitiger Erzeugung von Ga-Leerstellen infolge einer Frenkeldefektreaktion beinhaltet. Die Bildung der Loops geschieht bei Temperaturen zwischen 600 und 800° C, und ihre Auflösung bei einer Temperatur von 1100° C. Zur Bildung vollständiger Loops sind neben dem interstitiellen Arsen auch interstitielles Gallium nötig (s. Abbildung [?]). Diese können sich am Looprand über einen Petroff-Kimmerling Effekt unter gleichzeitiger Emission von Ga-Leerstellen bilden. D.h., daß auf dem Ga-Untergitter eine Frenkelreaktion vorliegt. Der Loop vergrößert sich bei tiefen Temperaturen stetig unter gleichzeitiger Emission von Ga-Leerstellen. Dieser Prozeß entspricht einem Versetzungsklettern. Der Mechanismus kann der Abbildung 4.38 entnommen werden. Die treibenden Kräfte für diesen Mechanismus sind

- die Bindungsenergie der Loops oder
- die Verschiebung des Fermi-niveaus, die bei hohen Siliciumkonzentrationen verstärkt auftritt.

Die als Akzeptor wirkenden Ga-Leerstellen verringern die freie elektrische Ladungsträgerdichte und kompensieren den Donator Si_{Ga} . Leerstellenkomplexe werden im PL-Spektrum sichtbar, und können als PL-Killer für die BPL-Übergänge wirken. Die Auflösung der Loops erfolgt bei hohen Temperaturen (Temperatur A) durch den umgekehrten Prozeß, d.h. Ga-Leerstellen heilen an den interstitiellen Loops aus und interstitielles Arsen wird emittiert.

Für den Fall, daß sich die Hinweise erhärten, daß ein Teil der Loops aus Silicium besteht, muß obiges Modell ergänzt werden. Für die Bildung von interstitiellen Si-Loops ist es notwendig, daß das normalerweise substitutionelle Si in das Zwischengitter gebracht wird. Mechanismen hierfür wurden bereits in Abschnitt 4.5 diskutiert. Das interstitielle Silicium entsteht aus dem Donator Si_{Ga} durch Bildung einer Ga-Leerstelle. Als treibende Kraft könnte auch hier wieder die Lage des Fermi-niveaus und die Bindungsenergie der Loops dienen. Der wesentliche Unterschied zum obigen Modell liegt darin, daß die Bildung Ga-Leerstelle in der Matrix stattfindet und nicht am Loop selbst.

Auch wurden parallel Untersuchungen an Te-dotiertem GaAs begonnen, um diese Effekte an einem weiteren n-dotierten Material zu untersuchen. Die Ergebnisse der Hallmessungen und der Dichtemessungen an Te-dotiertem GaAs finden sich in Anhang H dieser Arbeit.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der Literatur werden für die GaAs-Zucht in voroxidierten pBN-Tiegeln gute bis sehr gute Zuchtergebnisse angegeben. Die hierbei vorliegende vollständige Flüssigkeitseinkapselung legte die Anwendung von Quarztiegeln wegen der exzellenten Benetzung dieses Tiegelmateri als mit B_2O_3 nahe. Die mit der Verwendung dieses Tiegelmateri als einhergehende Problematik der Trennung von Kristall und Tiegel wurde in dieser Arbeit gelöst, indem der Quarztiegel in einer KOH-Schmelze bei ca. $500^\circ C$ zerstört wurde. Während dieser Arbeit wurden GaAs-Kristalle in Quarztiegeln mit Boroxidabdeckung in hoher Ausbeute gezüchtet. Neben der hohen kommerziellen Bedeutung (zumindest für die optoelektronischen Anwendungen) dieser Tiegeltechnik, die sich in der hohen Ausbeute von nahezu 90% widerspiegelt, liegt mit dieser Technik eine Methode vor, gezielt Poly- und Zwillingswachstum durch sukzessive Verschlechterung der Ziehbedingungen bei der Zucht von GaAs zu untersuchen. Die teilweise geringe einkristalline Ausbeute in den bisherigen Tiegelsystemen stand der Anwendung der VB-Technik im Weg, obwohl dieses Verfahren hinsichtlich der Versetzungsdichte, der gleichmäßigen Versetzungsverteilung, der Fähigkeit, semiisolierendes Material zu ziehen, den Anschaffungskosten, den Betriebskosten, der Stöchiometriekontrolle sowie des Entwicklungspotentials hin zu größeren geometrischen Kristallen ein gutes Potential besitzt.

Um das Poly- und Zwillingswachstum zu untersuchen, welches immer noch die limitierenden Störungen hinsichtlich der Einkristallausbeute sind, wurden Kristalle in Quarztiegeln gezüchtet, die mit einer Graphitschicht bzw. pBN-Einsatz versehen waren. Die hohe Ausbeute in Quarztiegeln ohne Beschichtung zeigt, daß Temperaturschwankungen oder axiale Temperaturgradienten in den verwendeten Öfen als Ursache für die beiden gängigsten Störungen des Kristallwachstums aus nahezu stöchiometrischen Schmelzen ausgeschlossen werden können. Im Falle einer durchgehenden Beschichtung schlug das Wachstum in zwillingsfreies Polywachstum um, im Fall einer auf Kristall und Schmelze begrenzten Beschichtung wurde das einkristalline Wachstum durch Zwillingswachstum gestört. Die Untersuchungen zum Polywachstum mit im zylindrischen Teil durchgehender Kohlenstoffbeschichtung zeigen, daß Arsenverluste Ursache für das polykristalline Wachstum

sind. Ein mit Boroxid völlig versiegeltes System infolge einer nur begrenzten Beschichtung wies keinen Umschlag in polykristallines Wachstum auf, so daß die perfekte totale Flüssigkeitsumkapselung in Quarztiegeln als Grund für die hohe Ausbeute angesehen werden muß. Die Versiegelung des Systems entsteht durch eine ideale Benetzung des Tiegels. Diese versiegelten Systeme, die lediglich im Bereich Kristall-Schmelze eine Beschichtung (pC, pBN) auf den Tiegeln aufweisen, zeigen, daß das einkristalline Wachstum durch Zwillingswachstum gestört wurde. Das Zwillingswachstum korreliert eindeutig mit der Beschichtung. Vermutlich induzieren Partikel das Zwillingswachstum, zumal dieses Wachstum auch in Bereichen auftritt, die eine nicht beschichtete Tiegeloberfläche aufweisen. Die Zwillinge starten auf den Facetten, wobei die Annahme Voronkos bestätigt zu sein scheint, daß die Zwillingskeime an der Dreiphasengrenze fest-flüssig-Boroxid infolge der Erniedrigung der freien Enthalpie an dieser Grenze generiert werden. Quarztiegel mit durchgehender Beschichtung, wie bei der Untersuchung des Polywachstums verwendet, neigen zur Arsenausgasung und somit zur Versetzungsbildung auf der Oberfläche, insbesondere auf den Facetten. Durch diese veränderte Art der Nukleation an den Versetzungen kommt es in diesem System trotz durchgehender Beschichtung nicht zum Zwillingswachstum, jedoch zum Polywachstum.

Im Rahmen des Projekts LASER 2000 wurden Si-dotierte Kristalle gezogen. Es wurde gezeigt, daß mit dem verwendeten Quarztiegelsystem eine ausreichend reproduzierbare Dotierung in einem sehr breiten Konzentrationsbereich möglich ist ($10^{18} \text{ cm}^{-3} < [\text{Si}] < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Das Silicium wird bei diesem Tiegelsystem mit einem Segrationskoeffizienten von ca. 0,22 eingebaut. Das Tiegelsystem zeichnet sich durch eine hohe einkristalline Ausbeute aus, die erfahrungsgemäß nur durch Defekte im Impfling begrenzt ist und Werte von 90 % erreicht. Auch können unter großen thermischen Spannungen versetzungsarme Kristalle gezogen werden. Die Kristallzüchtung bei niedriger Dotierung ($10^{18} / \text{cm}^3 < [\text{Si}] < 6 \times 10^{18} / \text{cm}^3$) und niedrigen thermischen Spannungen ist noch nicht zufriedenstellend. Die Versetzungsdichten sind noch nicht reproduzierbar und am Rand des Kristalls zu hoch. Die Ursachen dafür sind in zu geringen axialen T-Gradienten zu suchen. Es sind Maßnahmen eingeleitet worden, um dieses Problem der zu großen thermischen Spannungen zu beseitigen.

Für die Zucht von Lasersubstratmaterial für die in pBN-Tiegeln konnten die hohen Siliciumkonzentrationen bis hin zur Löslichkeitsgrenze von $10^{20} / \text{cm}^3$ in GaAs nicht eingestellt werden. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit aber gezeigt werden, daß die Probleme der Si-Dotierung bei Verwendung eines pBN-Tiegels im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden konnten. Durch Verwendung von B_2O_3 , das mit SiO_2 angereichert wurde. Eine solche Anreicherung geschieht bei der Verwendung eines Quarztiegels automatisch durch die Korrosion des Tiegels durch das B_2O_3 bei hohen Temperaturen.

Weiterhin konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß bei Züchtungen unter Boroxidabdeckung (nicht der Fall bei HB- und manchen VB-Züchtungen in Quarzampullen) neben der Si-Dotierung eine Kodotierung mit Bor vorliegt. Diese B-Dotierung entsteht sehr wahrscheinlich durch eine Reduktion des B_2O_3 durch das Silicium an der Grenzfläche

zwischen flüssigem GaAs und der B_2O_3 -Abdeckung. Die Kodotierung kann durch Anreicherung des B_2O_3 mit SiO_2 unterdrückt werden. Entsprechend findet man eine höhere Bordotierung in GaAs, das in pBN-Tiegeln gezüchtet wurde, wenn kein mit SiO_2 angereichertes B_2O_3 verwendet wurde.

Die für die Anwendung als Lasersubstratmaterial notwendige niedrigere Versetzungsdichte wird durch die auch aus Gründen einer hohen Leitfähigkeit wichtigen Si-Dotierung erreicht. Da die bisherigen Züchtungen von Si-dotiertem GaAs in unserem Labor mit alten Öfen durchgeführt wurden, die eine hohe thermische Spannung erzeugen, konnte die Versetzungsreduktion nur durch eine höhere Si-Dotierung erreicht werden. Die im Rahmen des Projekts gezüchteten Kristalle erfüllten bei diesen hinreichend hohen Siliciumkonzentration die Bedingung, eine Versetzungsdichte von unter 500 Versetzungen pro Quadratzentimeter aufzuweisen. Extrem hochdotiertes Material war bis auf einige kristallographisch geordnete Versetzungsfelder versetzungsfrei.

Die Analyse der gezüchteten Kristalle hat gezeigt, daß die Versetzungsstruktur durch mindestens drei Versetzungstypen gekennzeichnet ist. Mit abnehmender Versetzungsdichte bleiben schließlich im wesentlichen Versetzungen entlang der [100]-Richtungen übrig, die (100)- bzw. (110)-Gleitebenen und [100]- bzw. [110]-Burgersvektoren haben.

Weiterhin zeigte sich, daß man hinsichtlich der Kristalleigenschaften grob zwei Dotierungsbereiche unterscheiden kann. Der Hauptunterschied zwischen beiden Bereichen ist, daß für Si-Konzentrationen über $6 \times 10^{18}/cm^3$ im Material eine Mikrostruktur auftritt, die im TEM als interstitieller Versetzungsloop identifiziert wurde. Das hochdotierte Material wurde mit verschiedenen Meßmethoden (Halleffektmessungen, TEM, spektralaufgelöste Photolumineszenz, Dichte- und Gitterparametermessungen) untersucht. Dabei wurden insbesondere auch die Veränderungen der Defektstruktur studiert, die beim Anlassen des Materials bei hohen Temperaturen auftreten. Als Ergebnis dieser Untersuchung stellte sich heraus, daß die Kristalleigenschaften im wesentlichen durch die Mikrostruktur und die mit ihr auftretenden Punktdefekte bestimmt sind.

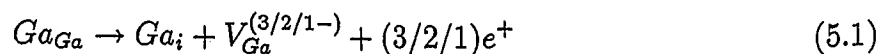
- Halleffektmessungen als Funktion der Si-Konzentration zeigen bei niedriger Si-Konzentration einen Anstieg der Ladungsträgerdichte, für Si-Konzentrationen größer $10^{19}/cm^3$ jedoch eine Sättigung und Abfall der Ladungsträgerdichte. Durch Temperungen bei $1100^\circ C$ wird die Ladungsträgerdichte für hohe Si-Konzentrationen stark erhöht (bis zu einer Ladungsträgerdichte von ca. $10^{19}/cm^3$). Durch erneutes Tempern bei $600^\circ C$ läßt sich der Zustand des "wie gewachsenen" Materials wieder herstellen.
- TEM-Untersuchungen zeigen in dem "wie gewachsenen" Material, daß es für Si-Konzentrationen größer $6 \times 10^{18}/cm^3$ mit Versetzungsloops übersät ist. Für Si-Konzentrationen nahe an der Löslichkeitsgrenze werden auch große Loops beobachtet. Bei Temperungen über $1100^\circ C$ lösen sich die kleinen Loops vollständig auf, wobei sie für Temperungen bei $600^\circ C$ wieder neu gebildet werden. Die großen Loops zeigen diese Reversibilität nicht, im Gegenteil, sie zeigen teilweise ein Wachstum, auch bei hohen

Temperaturen.

- SPL-Untersuchungen zeigen an Proben mit niedriger Si-Konzentration $10^{16}/\text{cm}^3$ nur eine Spektrallinie, die sich mit zunehmender Si-Konzentration verbreitert. Bei hohen Si-Konzentrationen ($> 10^{19}/\text{cm}^3$) tritt ein zusätzlicher Peak bei 1,12 eV auf, der mit einem Ga-Leerstellenkomplex ($Si_{Ga} - V_{Ga}$) identifiziert werden kann. Außerdem beobachtet man gleichzeitig bei diesen hohen Si-Konzentrationen eine starke Reduktion der Bandübergänge. Durch Tempern bei 1100°C kann dieser Bandübergang stark erhöht werden, bei gleichzeitiger Reduktion des 1,12 eV-Peaks. D.h. die Konzentration der Ga-Leerstellen nimmt stark ab.
- Halleffekt- und SPL-Messungen lassen sich am leichtesten durch die Annahme einer hohen Konzentration an Ga-Leerstellen erklären. Deshalb wurden auch Dichte und Gitterparametermessungen durchgeführt. Wie sich gezeigt hat, sind diese Messungen allerdings durch hohe systematische Fehler gekennzeichnet. Hohe Fremdatomkonzentrationen können nicht genau genug bestimmt werden, eine B-Dotierung kann mit der Bildung von Leerstellen verbunden sein, und schließlich treten Leerstellen in Verbindung mit Versetzungsloops auf, deren Einfluß auf den Gitterparameter nicht bestimmbar ist, so daß außer einem qualitativen Hinweis auf die Existenz von einer hohen Leerstellenkonzentration, die im "wie gewachsenen" Material höher zu sein scheint als in dem bei 1100°C getemperten, keine weiteren Informationen aus diesen Untersuchungen gezogen werden können.
- Verschiedene Defektmodelle werden im Hinblick auf diese Ergebnisse diskutiert und es wurden außerdem numerische Modellrechnungen durchgeführt, die erstmals die Ausbildung einer Mikrostruktur infolge eines Frenkeldefekts berücksichtigen. Sie zeigen, daß die 3-fach negativ geladenen Leerstellen in hochdotiertem Material in erheblichen Konzentrationen vorliegen können. Eine Temperung bei 1100°C plus anschließender Abschreckung löst die Loops wieder auf. Treibende Kraft für diese Defektbildung könnte neben der Bindungsenergie der Loops die Lage des Fermi-niveaus sein. Es handelt sich hierbei um eine Kraft, die eine sogenannte negative Temperaturabhängigkeit hat, d.h., der Effekt, die Ausbildung der Mikrostruktur, setzt mit fallender Temperatur ein. Eine solche treibende Kraft tritt erst bei hinreichend hoher Dotierung auf.

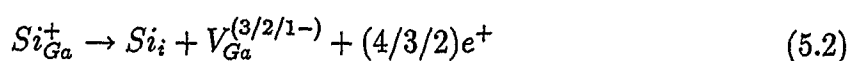
Resümee:

Die Ergebnisse lassen sich am ehesten verstehen durch die Bildung von Ga-Leerstellen mit Hilfe einer Frenkeldefektreaktion.



Die Bildung der Ga-Leerstelle tritt bei mittleren Temperaturen ($600^\circ - 800^\circ\text{C}$) auf und

wird durch die damit verbundene Absenkung der Fermieenergie begünstigt. Das Auftreten von interstitiellen Versetzungsloops wird durch die Ausscheidung bei mittleren Temperaturen ($600^\circ - 800^\circ\text{C}$) von überschüssigem As in Form von As_i erklärt, wobei die zur Bildung nötigen Ga_i am Looprand nach obiger Gleichung unter gleichzeitiger Emission einer Ga-Leerstelle entstehen. Die Loops lösen sich bei 1100°C unter Absorption von Ga-Leerstellen und Emission von As_i wieder auf. Da nach der Literatur nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Loops zumindest teilweise auch aus Si bestehen können, muß obiges Modell in diesem Fall durch einen Prozeß für die Bildung von interstitiellem Silicium erweitert werden, wie z.B.:



Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Anwendung neuer VB-Anlagen. Das Hauptaugenmerk war es, Öfen zu bauen, die eine bessere Kontrolle über die Wachstumsfläche – flach bis konvex – erlauben sollten, um eine günstige Wachstumsbedingung für eine hohe Kristallausbeute und einer niedrigen Versetzungsdichte zu schaffen. Ein weiteres Ziel war es, ein Konzept zu wählen, daß auch eine industrielle Nutzung der Öfen erlaubt, d.h., sie wurden aus langlebigen und wenn möglich kommerziell erhältlichen Komponenten zusammengesetzt. Als weitere Randbedingung für eine industrielle Nutzung wurde auf besonders niedrige Anlagenkosten geachtet, dies gilt insbesondere für den Hutofen. Der Stockbarger-Ofen ist durch zusätzliche Forderungen geprägt. Er sollte die Zucht unter hohen Drücken (bis 70 bar), Zonenschmelzzüchtungen sowie die Zucht sehr langer Kristalle (bis 30 cm) erlauben. Die bisher mit beiden Öfen durchgeführten Züchtungen haben die Erwartungen weitgehend erfüllt.

- Es ist ein zuverlässiger Kristallzuchtbetrieb möglich.
- Es wurde eine hohe einkristalline Ausbeute auch in offenen und nicht voroxidierten pBN-Tiegeln erreicht.
- Es wurden zum erstenmal Wachstumsflächen, die auch im Randbereich konvexe Gestalt haben, beobachtet.
- Es wurde eine Absenkung der Versetzungsdichte gemessen, die allerdings noch nicht zufriedenstellend ist. D.h., daß eine weitere Optimierung der Temperaturfelder nötig ist.

Eine weitere Fragestellung ist, ob SI-Material von hoher Güte in Quarztiegeln gezüchtet werden kann. Die Option auf ein anderes Tiegelsystem ist ebenfalls offenzuhalten, um dieses Ziel zu erreichen. Andere mögliche Tiegelsysteme sind die Zucht in pBN-Tiegeln unter

Boroxidabdeckung mit und ohne Arsenatmosphäre oder auch die Zucht in pBN-Tiegeln plus Arsenatmosphäre. Von der industriellen Seite wird das offene System pBN-Tiegel plus Boroxidabdeckung, d.h. ohne Arsenatmosphäre, bevorzugt, da bei diesem System die Ergebnisse der Kohlenstoffregulierung aus der LEC-Zucht verwendet werden können. Die Zucht des III/V-Halbleiters InP in Quarztiegeln unter Boroxid sollte ebenfalls durchgeführt werden, da die positiven Ergebnisse, i.e. die zwillingsfreien Einkristalle, eine Zucht dieses Halbleiters als sinnvoll erscheinen lassen, der infolge der geringen Stapelfehlerenergie zur Zwillingsbildung neigt.

Anhang A

Schmelzzusammensetzung während der Zucht

Mit Hilfe des Stoffmengengehaltes soll an dieser Stelle die Schmelzzusammensetzung während der Zucht in Abhängigkeit des Anfangszustandes diskutiert werden. Wenn n^s und n^l die Stoffmengen in mol der festen und der flüssigen Phase sind, so ist der Stoffmengengehalt x^s der festen Phase definiert durch n^s/n , wobei n gleich der Summe aus n^s und n^l ist. x^s kann auch als der verfestigte Bruchteil G der Gesamtstoffmenge interpretiert werden. Es gilt somit:

$$x^s = n^s/n = G \quad ; \quad x^l = n^l/n = (1 - G) \quad (\text{A.1})$$

Ähnlich wie man den Stoffmengengehalt für die feste und die flüssige Phase definiert hat, lassen sich Stoffmengengehalte auch für die einzelnen Komponenten der Legierung in der jeweiligen Phase beschreiben. Die Frage nach der Schmelzzusammensetzung während der Zucht ist gleichbedeutend mit der Frage, wie sich die Stoffmenge der Ga-Komponente in der Schmelze ändert, wenn sich die Schmelze um den Bruchteil dG verfestigt hat. Folgende Rechnung gibt hierauf eine Antwort. Zunächst folgt die Definition des elementgebundenen Stoffmengengehaltes in der Schmelze.

$$x_{Ga}^l = n_{Ga}^l/n^l \quad ; \quad n^l = n_{Ga}^l + n_{As}^l \quad (\text{A.2})$$

$$n_{Ga}^l = x_{Ga}^l n^l \quad (\text{A.3})$$

Mit Gleichung A.1 gilt:

$$n_{Ga}^l = x_{Ga}^l n (1 - G) \quad (\text{A.4})$$

Für die Änderung der Ga-Stoffmenge in der Schmelze aufgrund der Erstarrung während der Zucht gilt zunächst:

$$dn_{Ga}^l = x_{Ga}^l n (-dG) \quad (\text{A.5})$$

Da jedoch das Gallium nicht mit dem Stoffmengengehalt x_{Ga}^l in den Festkörper eingebaut wird, ist auch die feste Phase mit dem Stoffmengengehalt (x_{Ga}^s) zu betrachten. Es gilt:

$$dn_{Ga}^s = x_{Ga}^s n dG \quad (\text{A.6})$$

Die Änderung der Stoffmenge der Ga-Komponente in der Schmelze ist durch die Bilanz aus beiden Differentialen gegeben.

$$dn_{Ga}^l = (x_{Ga}^l - x_{Ga}^s)ndG \quad (A.7)$$

Mit der Division durch n^l erhält man folgende Gleichung, wobei Gleichung A.1 wieder zur Anwendung kommt:

$$dx_{Ga}^l = (x_{Ga}^l - x_{Ga}^s)dG/(1 - G) \quad (A.8)$$

Diese Differentialgleichung kann durch Trennung der Variablen gelöst werden. Ist $x_{Ga/o}^s$ der Stoffmengengehalt des Ga im Kristall, $x_{Ga/o}^l$ der Ga-Stoffmengengehalt in der Schmelze zu Beginn der Züchtung und liegt der Festkörper während der Zucht in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 vor ($x_{Ga}^s = 0,5$), so ist der Stoffmengengehalt des Galliums in der Schmelze x_{Ga}^l in Abhängigkeit der Erstarrung G gegeben durch:

$$x_{Ga}^l = (x_{Ga/o}^l - 0,5)/(1 - G) + 0,5 \quad (A.9)$$

Gleichung A.9 zeigt, daß sich eine Stöchiometrieabweichung besonders am Ende eines Zuchtvorgangs bemerkbar macht und dies umso stärker, je größer die Abweichung zu Beginn des Zuchtvorgangs ist. Ga-reiche Schmelzen sind anfällig gegenüber dem Effekt der konstitutionellen Unterkühlung. Dendritenwachstum infolge von Ga-reichen Schmelzen wurden beobachtet. Gleiches gilt für arsenreiche Schmelzen.

Anhang B

Makrosegregation von Dotierstoffen

Der Verlauf der Dotierkonzentration infolge der Makrosegregation ist durch den effektiven Verteilungskoeffizienten des Dotierelements gegeben. Dieser ist wie folgt definiert, wobei c_α^s und c_α^l die Dotierkonzentrationen des Dotierstoffes α in der festen und flüssigen Phase ist. k_{eff} selber ist unabhängig von der Erstarrung g .

$$k_{eff} = \frac{c_\alpha^s(g)}{c_\alpha^l(g)} \quad (\text{B.1})$$

Für hinreichend langsames Wachstum geht der effektive Verteilungskoeffizient in den thermodynamischen Verteilungskoeffizienten über [70]. Die Volumenkonzentrationen selber sind wie folgt definiert: (n_α^s und n_α^l sind die Stoffmengen des Dotierelements in der jeweiligen Phase.)

$$c_\alpha^s = \frac{n_\alpha^s}{V_s} \quad (\text{B.2})$$

Analog gilt für die flüssige Phase:

$$c_\alpha^l = \frac{n_\alpha^l}{V_l} \quad (\text{B.3})$$

V_s und V_l sind die Volumenanteile der Schmelze und des Festkörpers am Gesamtvolumen. Ist V_o das Gesamtvolumen und g der Erstarrungsgrad der Schmelze ($g = 0$ keine Erstarrung), so gelten folgende Zusammenhänge.

$$V_o = V_s + V_l \quad ; \quad g = V_s/(V_o) \quad 1 - g = V_l/(V_o) \quad (\text{B.4})$$

Gleichung B.1 gilt jedoch nicht für den gesamten Festkörper, sondern jeweils nur für eine kleine Scheibe direkt an der Erstarrungsfront; die Schmelze selber wird infolge der in ihr herrschenden Konvektion völlig durchmischt. Die Gleichung B.1 muß für diese Betrachtungsweise in folgender Form geschrieben werden, wenn man die Abhängigkeit der Dotierkonzentration von der Erstarrung, i.e. die Makrosegregation, beschreiben will.

$$c_\alpha^s = dn_\alpha^s/(V_o dg) = k_{eff} c_\alpha^l \quad (\text{B.5})$$

Somit gilt mit den obigen Definitionen B.3 und B.4 folgender Zusammenhang.

$$dn_{\alpha}^s = k_{eff} \frac{dg}{(1-g)} n_{\alpha}^l dg \quad (\text{B.6})$$

Mit $dn_{\alpha}^s = -dn_{\alpha}^l$ kann die Differentialgleichung separiert werden. Die Lösung lautet, wobei $n_{o,\alpha}^l$ die Stoffmenge in der Schmelze zu Beginn der Züchtung ist.

$$n_{\alpha}^l(g) = n_{o,\alpha}^l (1-g)^{k_{eff}} \quad (\text{B.7})$$

Durch Division durch V_o und Verwendung von Gleichung B.1 erhält man die verwendete Segregationskurve in Abhängigkeit der Erstarrung g , der Startkonzentration des Dotierelements in der Schmelze $c_{o,\alpha}^l$ und dem effektiven Segregationskoeffizienten, wobei eine völlige Durchmischung der Schmelze vorausgesetzt worden ist.

$$c_{\alpha}^s(g) = k_{eff} c_{o,\alpha}^l (1-g)^{k_{eff}-1} \quad (\text{B.8})$$

Anhang C

Thermische Spannungen

Ein Temperaturfeld führt im allgemeinen neben einer thermischen vektoriellen Deformation ϵ_T auch zu elastischen Spannungen, die über die elastische Nachgiebigkeit mit einer elastischen Deformation ϵ_σ verbunden sind. Für die Gesamtdeformation des Materials gilt somit:

$$\epsilon = \epsilon_T + \epsilon_\sigma \quad (\text{C.1})$$

Die Gesamtdeformation muß der folgenden Kompatibilitätsbedingung genügen. Die Gleichung kann herangezogen werden, um die Temperaturfelder zu bestimmen, bei denen das Material spannungsfrei ist ($\epsilon_\sigma = 0$). Die Kompatibilitätsbedingung für die thermisch bedingte Verzerrung ist [70] entnommen worden. α_{nk} ist der thermische Ausdehnungstensor, ϵ der Levi-Civita-Tensor. Die Definition sowie des mit ihm verbundenen Formalismus kann [71] entnommen werden.

$$\nabla \times \epsilon \times \nabla = \nabla \times \epsilon_T \times \nabla = 0 \quad (\text{C.2})$$

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn}\alpha_{nk}\frac{\partial^2 T}{\partial x_j\partial x_m} = 0 \quad (\text{C.3})$$

Für ein isotropes Material gilt $\alpha_{nk} = \delta_{nk}\alpha_0$, so daß die Gleichung C.3 umgeschrieben werden kann. Mit $\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk} = \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}$ gilt dann:

$$\alpha_0(\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl})\frac{\partial^2 T}{\partial x_j\partial x_m} = 0 \quad (\text{C.4})$$

Eine Verjüngung hinsichtlich der Kroneckersymbole liefert folgende Gleichung:

$$\delta_{il}\frac{\partial^2 T}{\partial x_m^2} - \frac{\partial^2 T}{\partial x_i\partial x_l} = 0 \quad (\text{C.5})$$

Die Betrachtung der Fälle $i = l$ und $i \neq l$ liefert die Bedingungen für ein spannungsfreies Material in einem Temperaturfeld. Für $i = l$ und $(i = 1, 2, 3)$ erhält man nach Addition der Gleichungen für die einzelnen Komponenten.

$$3\frac{\partial^2 T}{\partial x_m\partial x_m} - \Delta T = 0 \quad (\text{C.6})$$

Für ein stationäres Temperaturfeld mit $\Delta T = 0$ bedeutet dies $\partial^2 T / (\partial x_m \partial x_m) = 0$. Ein axialsymmetrischer Körper ist somit spannungsfrei, wenn kein radialer Temperaturgradient und lediglich ein konstanter Gradient in z -Richtung vorliegt. Für $i \neq l$ erhält man folgende Beziehung. Sie besagt, daß sich die Lösungen der Gleichung additiv und nicht multiplikativ überlagern.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_m} = 0 \quad (\text{C.7})$$

Die obigen Gleichungen erlauben jedoch nicht, Aussagen darüber zu treffen, wie groß die thermischen Spannungen sind, wenn Temperaturfelder vorliegen, die zu einer elastischen Deformation führen. In [70] findet sich eine analytische Behandlung eines axialsymmetrischen Körpers mit nicht verschwindender elastischer Verformung, die den Zuchtbedingungen in unseren Öfen qualitativ sehr nahe kommt. Ergebnis dieser analytischen Behandlung ist, daß die Spannung proportional zu der zweiten Ableitung des Temperaturfeldes in z -Richtung ist. Die Spannung infolge des radialen Temperaturgradienten ist an den axialen Temperaturgradienten gekoppelt. Die Annahme einer Dirac'schen Temperaturverteilung in der Nähe der Phasengrenze zeigt, daß diese Spannungen minimiert werden, wenn an der Phasengrenze selber nur ein kleiner Temperaturgradient vorherrscht. Die zweite Ableitung der Temperaturverteilung $\Delta T(z) = \Delta T_o f(z)$ mit der Dirac'schen Verteilung

$$f(z) = 1 / (1 + e^{\frac{(z-z_o)}{(\delta z)}}) \quad (\text{C.8})$$

ist nur dann gleich null, wenn δz gegen null strebt. Das bedeutet wiederum, daß die Temperaturverteilung ihren stufenartigen Charakter verliert.

Für die Kristallzucht bedeutet dies, daß Isolierung und Heizleistung der Öfen so ausgelegt werden müssen, daß ein vorwiegend axialer Wärme fluß mit flachem Temperaturgradienten das Wachstum des Kristalls bestimmt.

Anhang D

Lage der Phasengrenze

Die theoretische Kenntnis der Lage der Phasengrenze beim Abkühlen einer Schmelze mit axialem Wärmefluß ist für die Gewährung eines gleichmäßigen Kristallwachstums von qualitativem Interesse. Neben den Temperaturgradienten $G_{flüssig}$ und G_{fest} in der Schmelze und im Festkörper beschreibt die Überhitzung der Schmelze T_2 am oberen Rand der Schmelze sowie die Temperaturabsenkung T_1 am unteren Rand des Kristalls die Lage der Phasengrenze, wobei das Temperaturfeld als quasistationär betrachtet werden soll. Im folgenden ist die Herleitung des analytischen Zusammenhanges zwischen der Lage der Phasengrenze und den oben genannten Größen für ein eindimensionales Kristallwachstum beschrieben.

Die in den folgenden Gleichungen verwendeten Temperaturen T sind um die Schmelztemperatur reduzierte Temperaturen. Eine Temperatur $T = 0$ entspricht somit der Schmelztemperatur. Für die Temperaturen T_1 und T_2 heißt das: $T_1 \leq 0$; $T_2 \geq 0$

Für den Gesamttemperaturabfall ΔT in axialer Richtung über die Länge l des Systems Kristall-Schmelze gilt folgender Zusammenhang, wobei x_m die Lage der Phasengrenze beschreibt ($x_m = 0$ entspricht dem Start der Zucht):

$$G_{fest}(x_m)x_m + G_{fl.}(x_m)(l - x_m) = \Delta T = T_2 - T_1 \quad (D.1)$$

Mit der Beziehung $G_{fest} = 3G_{fl.}$ läßt sich Gleichung 1 schreiben als:

$$3G_{fl.}(x_m)x_m + G_{fl.}(x_m)(l - x_m) = \Delta T \quad (D.2)$$

Der Gradient $G_{fl.}$ ist gegeben durch $T_2/(l - x_m)$, wobei T_2 die Temperatur am oberen Ende der Schmelze ist. Die Gleichung schreibt sich dann als:

$$3 \frac{T_2}{(l - x_m)} x_m + \frac{T_2}{(l - x_m)} (l - x_m) = \Delta T \quad (D.3)$$

Umformungen liefern folgenden dimensionslosen Ausdruck für die Lage x_m der Phasengrenze in Abhängigkeit der Temperaturen, wobei T_1 die Abkühltemperatur an einem Ende

und T_2 die Überhitzungstemperatur am anderen Ende des Systems Kristall-Schmelze ist:

$$\frac{x_m}{l} = \frac{-T_1}{3T_2 - T_1} \quad (\text{D.4})$$

Die Lage der Phasengrenze läßt sich endgültig in folgender Form schreiben:

$$\frac{x_m}{l} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{G_{fl} \cdot T_1}{G_{fest} \cdot T_2}} \quad (\text{D.5})$$

Eine graphische Auswertung der obigen Gleichung zeigt, daß zu Beginn des Kristallwachstums der Kristall schnell wächst, jedoch sich die Ziehgeschwindigkeit mit zunehmender Abkühltemperatur bei konstanter Abkühlrate immer mehr verkleinert. Diesem Sachverhalt muß bei der Zucht Rechnung getragen werden.

Anhang E

Thermische Dämpfung

Durch die Wahl verschiedener Kohlenstoffmaterialien mit verschiedenen thermischen Leitfähigkeiten, Dichten und Wärmekapazitäten kann das Temperaturfeld im Ofen bestimmt werden. Durch die Wahl der einzelnen Komponenten ist dadurch auch das Verhalten von Temperaturschwankungen gegeben. Ein verändertes Dämpfungsverhalten wird sich demnach auch in einem veränderten Temperaturfeld widerspiegeln und umgekehrt. Bezüglich der Auswahl der Materialien ist hierbei der bestmögliche Kompromiß zu finden.

Um regelungstechnische Temperaturschwankungen an der Phasengrenze zu vermeiden, wurde bei den neuen Öfen neben der Gestaltung des Temperaturfeldes auch das Augenmerk auf die dämpfenden Eigenschaften des Designs geworfen, indem zwischen dem Tiegel und den Heizelementen ein Dämpfungselement eingefügt wurde.

Die Wirkung eines solchen Elements auf thermische Störungen läßt sich mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung beschreiben, indem man eine Störungsrechnung 1. Ordnung in Form des Linearmodenansatzes durchführt. Die Wärmeleitungsgleichung lautet:

$$dT(r, t)/dt = a\Delta T(r, t) \quad (\text{E.1})$$

λ = Wärmeleitfähigkeit

ρ = Dichte des Materials

c = spezifische Wärme des Materials

$a = \lambda/(\rho c)$ = Temperaturleitfähigkeit

Für den Linearmodenansatz wird die fouriertransformierte Darstellung der Gleichung benötigt. Mit dem Lösungsansatz

$$T(k, w) = T_0(k) + T_{\text{Stör}}(k, w) = T_0(k) + T_1(k, w)e^{-i(wt - kz)} \quad (\text{E.2})$$

erhält man dann mit der Fouriertransformierten der Gleichung E.1 folgende Relation, wobei $T_0(k)$ die Lösung des stationären Problems, d.h., der Laplacegleichung ist.

$$-iwT_1(k, w) = -a^2kT_1(k, w) \quad (\text{E.3})$$

Es gilt somit die folgende Dispersionsrelation:

$$w = -iak^2 \quad (\text{E.4})$$

Für die Störung $T_1(k, w)$ bedeutet diese Relation, daß eine mit der Wellenzahl k modulierte Temperaturschwankung in dem Material mit der Temperaturleitfähigkeit a mit $-ak^2$ abklingt.

$$T_{Stör}(k, w) = T_1(k, w)e^{ikz}e^{-ak^2t} \quad (E.5)$$

Es ist festzuhalten, daß der Abklingprozeß einer in einem Material existierenden Störung umso länger dauert, je kleiner a ist. Ein kleines a wird durch ein Material mit geringer thermischer Leitfähigkeit oder großer Dichte bzw. großer spezifischer Wärmekapazität erzielt.

Die Wahl eines Materials mit kleinem a für ein Dämpfungselement ist somit verwunderlich, ist jedoch vielmehr durch die Fragestellung bedingt, inwieweit eine zeitliche Störung in ein Material eindringt und nicht wie lange eine zeitliche Störung in einem Material verweilt. D.h., daß die Dispersionsgleichung E.3 in folgender Form zur Anwendung kommen soll.

$$k = +/ - \sqrt{iw/a} \quad (E.6)$$

Die Störung soll eine positive Phasengeschwindigkeit w/k haben. Die Lösungen der Gleichung werden somit für $k \geq 0$ auf $w \geq 0$ eingeschränkt. Die Lösungen lauten:

$$+ \sqrt{w/ae^{i\pi/4}}, -\sqrt{w/ae^{i3\pi/4}} \quad (E.7)$$

Für die Störung $T_1(k, w)$ bedeutet diese Lösung, daß eine mit der Frequenz w modulierte Temperaturschwankung in das Material mit einer Abklingkonstanten von $-\sin(\pi/4)\sqrt{w/a} = \sqrt{w/(2a)}$ eindringt:

$$T_{Stör} = T_1(k, w)e^{-iwt}e^{icos(\pi/4)\sqrt{w/az}}e^{-sin(\pi/4)\sqrt{w/az}} \quad (E.8)$$

Es ist somit festzuhalten, daß eine in einen thermischen Isolator einlaufende Welle umso stärker gedämpft wird, je kleiner die Temperaturleitfähigkeit ist. Für ein Kohlenstoffelement wurden die Eindringtiefen ermittelt. Für Störfrequenzen von 1/(1 sek), 1/(1 min) und 1/(1 h) wurden Eindringtiefen von 0,38 cm, 3 cm und 23 cm berechnet. Diese Werte zeigen, daß Leistungsschwankungen des Netzes im Stundenbereich durchaus Einfluß auf das Wachstum des Kristalls nehmen können. Leistungsschwankungen führen im allgemeinen zu Rückschmelzungen und somit zur Ausbildung von Inhomogenitäten in Form von sogenannten Striations.

Anhang F

Widerstand und Mobilität von Si-dotiertem GaAs

In Kapitel 4.5 wurden Mobilität und Widerstand gegen die Siliciumkonzentration abgetragen. Eine Abtragung gegen die Ladungsträgerdichte für das "asgrown"-Material zeigt, daß es für hohe Ladungsträgerdichten mit verschiedenen Siliciumkonzentrationen zwei Werte für die Mobilität und den Widerstand gibt, und ermöglicht weiterhin den Vergleich mit kommerziellem Material der Firma Sumitomo Electric, welches mit der HB-Technik gezogen wurde.

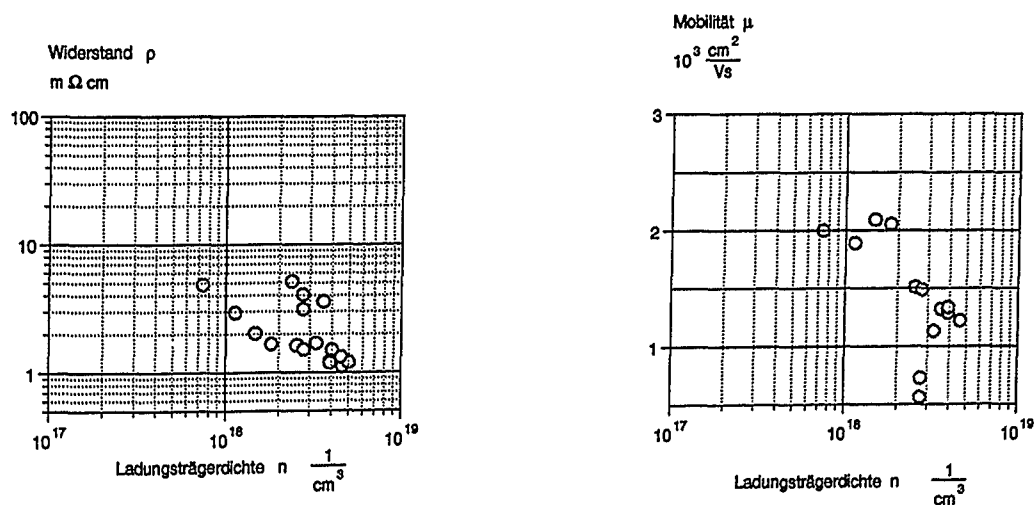


Abbildung F.1: Widerstand und Mobilität abgetragen gegen die Ladungsträgerdichte. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Es handelt sich hierbei um Material aus der eigenen Züchtung, welches in Quarztiegeln unter Boroxidabdeckung mit der VB-Technik gezogen wurde.

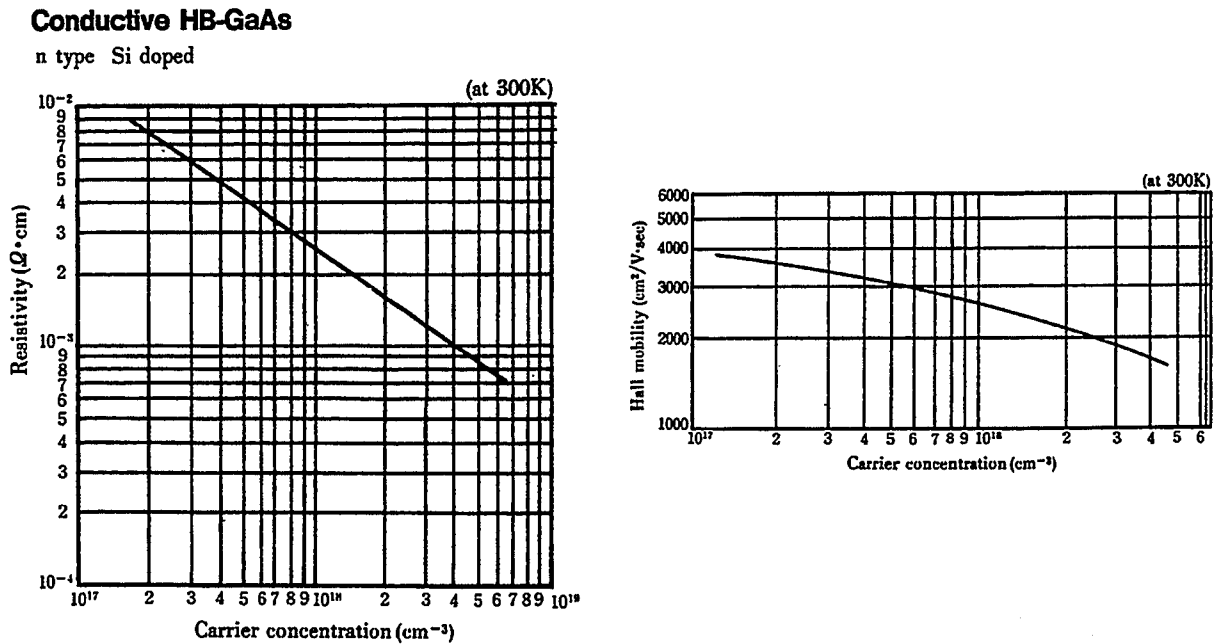


Abbildung F.2: Widerstand und Mobilität abgetragen gegen die Ladungsträgerdichte. Es handelt sich hierbei um Material der Firma Sumitomo Electric, welches mit der HB-Technik gezogen wurde.

Anhang G

Thermodynamische Berechnung

Ausgangspunkt für die durchgeführten thermodynamischen Berechnungen ist die Gibbs'sche freie Enthalpie $G(T, P, N)$ in Abhängigkeit der intensiven Größen Temperatur T und Druck P sowie der extensiven, i.e. mengenartigen, Größe Teilchenzahl N . Die Gibbs'sche freie Enthalpie erhält man durch die Legendretransformation der freien Enthalpie $H(S, P, N)$ in den Koordinaten Entropie S und Temperatur T . Letztere ist gleich der partiellen Ableitung der freien Enthalpie nach der Entropie bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl $\partial H(S, P, N)/\partial S$. Es gilt somit:

$$G(T, P, N) = H(S, P, N) - (\partial H(S, P, N)/\partial S)S \quad (\text{G.1})$$

$$G = H - TS \quad (\text{G.2})$$

Für das totale Differential der Gibbs'schen freien Enthalpie gilt der Ausdruck G.2, wobei für konstante Temperatur und konstanten Druck das Differential in ein Differential aus Teilchendifferentialen dn_i übergeht. Für konstanten Druck und konstante Temperatur gibt dG die Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht an. Die einzelnen dn_i 's werden durch die Reaktionsgleichung bestimmt:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{G.3})$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{G.4})$$

Für die einzelnen Spezies lassen sich die chemischen Potentiale bestimmen. Es gilt:

$$\mu_i = \partial G/\partial n_i = G_i/n_i \quad (\text{G.5})$$

Ziel einer thermodynamischen Formulierung der Defektphysik in Festkörpern muß somit die Bestimmung der freien Enthalpie sein. Einen Ansatz hierfür liefert die Zerlegung der Entropie in einen Bildungsanteil und einen Konfigurationsanteil. Letzterer Anteil kann mithilfe des mikrokanonischen Ensembles verstanden werden [145]. Das Mikrokanonische Ensemble besagt, daß die Anzahl der Möglichkeiten Ω , eine feste Anzahl von Defekten

$V_{Ga} = V_{Ga}^{1-} + e^+$	$E - E_V = (0,397 + 1,81 \times 10^{-4}T)eV$
$V_{Ga}^{1-} = V_{Ga}^{2-} + e^+$	$E - E_V = (0,581 + 1,38 \times 10^{-4}T)eV$
$V_{Ga}^{2-} = V_{Ga}^{3-} + e^+$	$E - E_V = (0,812 + 0,95 \times 10^{-4}T)eV$
$V_{Ga} + Ga_i = Ga_{Ga} \quad ; \quad Ga_i = \sum_k V_{Ga}^{k-}$	$E = 1,722eV - 3eV$
$V_{Ga}^{3-} + Si_{Ga}^+ = (V_{Ga} - Si_{Ga})^{2-}$	$E = -0,5eV$
$n \times p = n_i^2$	$E_g = (1,541 + 4,132 \times 10^{-4}T)eV$

Tabelle G.1: Defektreaktionen und ihre Bildungsenergien in eV. Daten entstammen [147]. Eine detaillierte Beschreibung des entarteten Halbleiters findet sich in [148]. Eine Auflistung des verwendeten Gleichungssystems befindet sich am Ende dieses Anhangs.

bei konstanter Energie auf ein Festkörpergitter zu verteilen, direkt mit der Konfigurationsentropie $S_{Konf.}$ verknüpft ist. Randeffekte werden vernachlässigt. Es gilt:

$$S_{ges.} = S_{Bildung} + S_{Konf.} = S_{Bildung} + k \ln(\Omega) \quad (G.6)$$

Die Anzahl der Möglichkeiten, die Defekte auf das Untergitter zu verteilen, ist mit der kombinatorischen Frage nach der Bildung von Teilmengen in einer Menge mit konstanter Anzahl von Elementen identisch. Das Ergebnis kann mithilfe der Stirling'schen Formel [146] vereinfacht werden, so daß der Anteil der Konfigurationsentropie an der gesamten freien Enthalpie wie folgt bestimmt ist:

$$G_i = H_{oi} - TS_{i/Bildung} - TS_{i/Konf.} \quad (G.7)$$

$$G_i = G_{oi} - T(k \ln(n_i)) \quad (G.8)$$

Die n_i 's sind auf die Untergitterplatzkonzentration ($2,21 \times 10^{22}/cm^3$) normierte Defektkonzentrationen. Obige Gleichung liefert zusammen mit den aus der Reaktionsgleichung abgeleiteten dn_i 's die Massenwirkungsgesetze, die hier nicht explizit aufgeführt sind. Zusammen mit der elektrischen Neutralitätsbedingung (Gleichung G.9) und der Bedingung konstanter Gitterplätze (Gleichung G.10) ermöglichen sie die Simulation von Defekten in Festkörpern. k_i ist die elektrische Ladung der einzelnen Spezies i mit der Konzentration n_i . Die Untergitternormierung muß für beide Untergitter α erfüllt sein.

$$\text{Neutralitätsbedingung :} \quad \sum_i k_i n_i = 0 \quad (G.9)$$

konstante Untergitterplätze :

$$\sum_i n_{i\alpha} = 1 \quad (\text{G.10})$$

Die Tabelle G.1 enthält die Enthalpiewerte für die verschiedenen Reaktionen. Die Reaktionen sind neben der Frenkelreaktion, die die Erzeugung einer Galliumleerstelle auf dem Galliumuntergitter beschreibt, die Ionisierungsreaktionen der Leerstellen, das Massenwirkungsgesetz der Ladungsträger sowie die Ausbildung eines möglichen $(Si_{Ga} - V_{Ga})^{2-}$ -Komplexes.

Scaled Sum (Residuals)^2= 1.15462

-----EQUATIONS-----

- 1) $n + sbm + vam + 2 * va2m + 3 * va3m = p + sap$
- 2) $n * p = \exp((-179000 - 48 * T) / (8.315 * T))$
- 3) $sitot = sap + sbm$
- 4) $vao / (vam * p) = \exp((-43400 + 10 * T + 89500 + 11 * T) / (8.315 * T))$
- 5) $vam / (va2m * p) = \exp((-22000 + 5 * T + 89500 + 11 * T) / (8.315 * T))$
- 6) $va2m / (va3m * p) = \exp((4800 + 89500 + 11 * T) / (8.315 * T))$
- 7) $aa + vao + vam + va2m + va3m + sap = 1$
- 8) $1 = (x / (1 - x)) * aa + sbm$
- 9) $vao * vatot = \exp(-250000 / (8.315 * T))$
- 10) $vatot = vao + va3m + va2m + vam$
- 11) $ne = sap - sbm - 3 * va3m - 2 * va2m - vam$

Anhang H

Te-dotiertes GaAs

Im folgenden werden die Ergebnisse der Hallmessungen sowie der Dichtemessungen an Te-dotiertem GaAs vorgestellt. Die Reihenfolge der Temperungen war wie folgt: das wie gewachsene Material wurde zunächst bei 1130°C für zwei Stunden getempert und alsdann abgeschreckt. Dieser Temperung folgte eine bei 800°C für 1 1/2 Stunden. Auch diese Temperung wurde durch einen Abschreckvorgang beendet. Die Temperreihe schloß mit einem erneuten Anlassen bei 600°C für 72 Stunden. Der Temperaturanstieg des Ofens betrug 150°C/h .

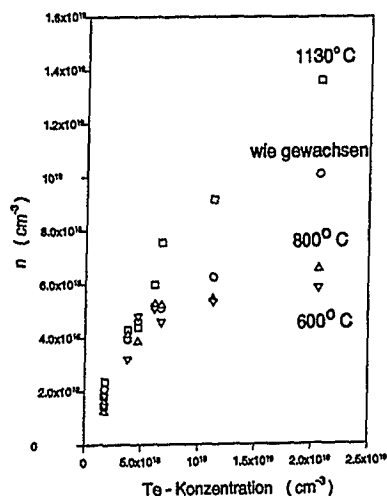


Abbildung H.1: Ladungsträgerdichte von Te-dotiertem GaAs

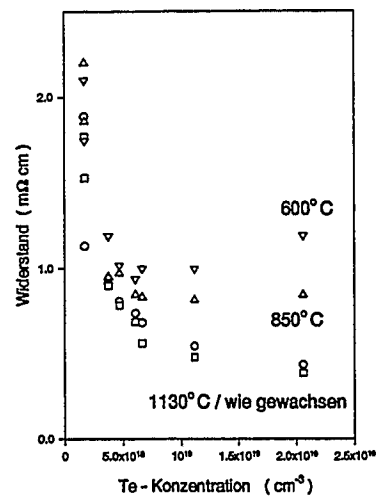


Abbildung H.2: Widerstand von Te-dotiertem GaAs

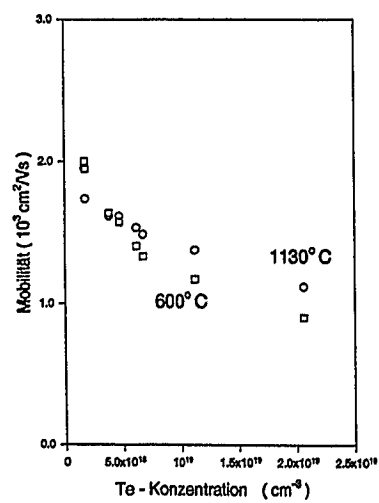


Abbildung H.3: Mobilität von Te-dotiertem GaAs

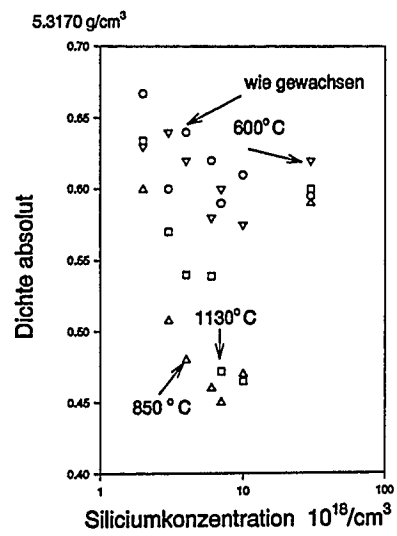


Abbildung H.4: Dichte von Te-dotiertem GaAs

Anhang I

Ätzverfahren

Es sollen hier kurz die gängigsten Ätzverfahren vorgestellt werden, die sehr aussagekräftig und relativ leicht zu handhaben sind. Sie sind für den Kristallzüchter ein wichtiges Hilfsmittel zur Analyse des Materials und wurden in dieser Arbeit häufig angewandt.

a) KOH-Ätze

Dieses Ätzverfahren dient der Sichtbarmachung von Versetzungsdurchstoßpunkten auf (100)-Flächen [149, 150]. Das KOH wird dazu in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff auf 400°C vorgeheizt. Während dieser Phase hängt die Probe in einem Platin-Iridium-Netz über dem Tiegel im beheizten Raum, um einen Temperaturschock beim späteren Eintauchen zu vermeiden. In der Ätze verbleibt das GaAs für ca. 20 Minuten. Anschließend kühlt die Probe an Raumluft ab, bevor sie unter fließendem Wasser gereinigt wird.

b) Ätze zur Untersuchung der (111)-Ga und (111)-As-Flächen

Mit einer Mischung aus HF , H_2O_2 und H_2O im Verhältnis 1:(1-2):(4-6) [151] können die (111)-Flächen voneinander unterschieden werden. Hiermit werden auf der mit Gallium besetzten Seite die Versetzungsdurchstoßpunkte in Form dreieckiger Vertiefungen sichtbar. Auf der Arsen-Seite bilden sich dagegen keine Ätzgrübchen. Zur Ätzung reicht ein 5-minütiges Eintauchen der Probe bei Raumtemperatur.

d) DSL-Ätze

Die DSL-Ätze (Dilute Sirtl-like etch with Light) dient der Untersuchung von Striations und Versetzungen [153]. Mit dieser Technik werden die Versetzungen in GaAs mithilfe der Ätzstrukturen, die sich um die Versetzungen herum ausbilden, charakterisiert. Zunächst wird für diese Ätzung eine Mischung aus wässriger Lösung von HF (48 Gewichtsprozent) und CrO_3 (33 Gewichtsprozent) im Verhältnis 1:5 hergestellt. Dieses Gemisch wird dann mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt. Die Proben werden unter Einstrahlung von

Halogenlicht geätzt. Die Ätzdauer liegt für n-dotiertes Material bei 1–2 Minuten und für undotiertes GaAs bei 2–5 Minuten.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Bischoff und R.A. Zell, Vom Nylonhemd zum Biochip, Georg Thieme Verlag, 1991, S. 188.
- [2] Sumitomo Electric, Japan, Spezifikation.
- [3] Freiburger Compound Materials, Freiberg (Sachsen), Spezifikation.
- [4] J.V. Dilorentzo, A.S. Jordan et al. in: Proceedings of the Conference on Semi-Insulating III-IV Materials, Kah-nee-ta, 1984, p. 308.
- [5] T. Takebe, M. Shimuzu et al. in: Proceedings of the Conference on Semi-Insulating III-IV Materials, Kah-nee-ta, 1984, p. 335.
- [6] 21. IFF-Ferienkurs: Informationstechnik, 1990.
- [7] A.G. Elliot, private Mitteilung.
- [8] T. Tawase, T. Wakamiya et al. in: Proceedings of the Conference on Semi-Insulating III-IV Materials, Kah-nee-ta, 1984, p. 85.
- [9] A. Dahlen, GaAs-Kristallzucht unter Stöchiometriekontrolle, Dissertation (RWTH Aachen), Bericht des Forschungszentrums Jülich-2774, 1993.
- [10] Aktuelle Forschungsarbeit am Institut für Festkörperforschung - Abteilung Materialentwicklung, Forschungszentrum Jülich.
- [11] E. Buhrig et al., Undoped VGF-GaAs: Growth and Properties, unveröffentlichter Konferenzbeitrag, 1994.
- [12] W.A. Gault, E.M. Monberg, J.E. Clemans, A novel application of the vertical gradient freeze method to the growth of high quality III-V crystals, J. Crystal Growth 74 (1986), p. 491-506.
- [13] E.J. Johnson et al., The role of deep-level centers and compensation in producing semiinsulating GaAs, J. Appl. Phys. 54 (1), January 1983, p. 204.
- [14] T. Figielski, Compensation in GaAs Crystals due to anti-structur disorder, Appl. Phys. A 35, 1984, p. 255.
- [15] St. Petersen, Dissertation (RWTH Aachen), 1995.
- [16] H. Wenzl et al., Paper presented at 6th Conf. on Semi-insulating III/V Materials: The stoichiometry range of GaAs crystals, Toronto, Canada, 1990, p. 237.
- [17] M. Otte, Dissertation (RWTH Aachen), 1995.

- [18] R.T. Chen et al., Dislocation studies in 3-inch diameter liquid encapsulated Czochralski GaAs, *J. Crystal Growth* 61 (1983), p. 111.
- [19] A.S. Jordan, The theory and practice of dislocation reduction in GaAs and InP, *J. Crystal growth* 70 (1984), p. 555.
- [20] G.O. Meduoye et al., The Minimization of Thermal Stresses during the Growth of GaAs Crystals, *J. Crystal Growth* (88) (1988), p. 397.
- [21] S. Motakef, Thermoelastic Analysis of GaAs in LEC Growth Configuration, *J. Crystal Growth* (88) (1988), p.341.
- [22] J. Völkl and G. Müller, A new model for the calculation of dislocation formation in semiconductor melt growth by taking into account the dynamics of plastic deformation, *J. Crystal Growth* (97) (1989), p. 136.
- [23] S. Motakef, A high temperatur creep model for GaAs, *J. Crystal Growth* (108) (1991), p. 33.
- [24] D. Dimitris and R.A. Brown, On the prediction of dislocaton formation in semiconductors crystals grown from the melt: Analysis of the Haasen model for plastic deformation dynamics, *J. Crystal Growth* (108) (1991), p.399.
- [25] S. Motakef, Fundamental considerations in creep-based determination of dislocation density in semiconductors grown from the melt, *J. Crystal Growth* (114) (1991), p. 47.
- [26] S. Motakef et al., Comparison of calculated and measured dislocation density in LEC-grown GaAs crystals, *J. Crystal Growth* (113) (1991), p. 279.
- [27] C.T. Tsai, Prediction of dislocation generation during Bridgman growth of GaAs crystals, *J. Crystal Growth* (125) (1992), p. 69.
- [28] R. Naeven, GaAs-Einkristallzucht mit totaler Flüssigkeitseinkapselung im vertikalen Bridgman-Verfahren, Dissertation (RWTH Aachen), Bericht des Forschungszentrums Jülich-2774, 1993.
- [29] K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda and M. Sasaura, Liquid encapsulated, vertical Bridgman growth of large diameter low dislocation density, semi-insulating GaAs. *J. Crystal Growth* 94 (1989), p. 643.
- [30] E.D. Bourret and E.C. Merk, Effects of total liquid encapsulation on the characteristics of GaAs single crystals grown by the Vertical Gradient Freeze technique, *J. Crystal Growth*, Vol. 116, (1991), p. 395.
- [31] E.M. Swiggard, Liquid encapsulated vertical zone melt (VZM) growth of GaAs crystals *J. Crystal Growth* 94 (1989), p. 556.
- [32] T.I. Ejim, Paper presented at the third international Conference on Indium Phosphide and related Materials, Cardiff, UK, 1991.
- [33] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie* Band 28, Borverbindungen Teil 7, Springer Verlag 1975 (S9/11)

- [34] A.F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie (91.-100. Auflage), Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [35] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Editor in Chief David R. Lide, CRC-Press 74th Edition Wiley, 1993–1994.
- [36] C.E. Mortimer, Chemie 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1983.
- [37] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, John Wiley and Sons (1981).
- [38] B. Wiedemann, Institut für Kernphysik, Universität Frankfurt am Main, private Mitteilung, 1995.
- [39] J. Amon, Institut für Werkstoffwissenschaften LS6, Universität Erlangen–Nürnberg, private Mitteilung, 1995.
- [40] J.S.C. Chang, Quartz versus pBN - the effect of crucible type on undoped LEC GaAs, IEEE Transactions on Electron Devices 32 No.6 (1985), p. 1124.
- [41] C. Frigerio and C. Mucchino, Dislocations and Microdefects in LEC-grown Silicon-doped Gallium Arsenide crystals, Journal of Crystal Growth 99 (1990), p. 685.
- [42] R.N. Thomas et al., Semiconductors and Semimetals Vol. 20, p. 30-32, Eds. R.K. Willardson and A.C. Beer (Academic Press, Orlando, FL, 1984)
- [43] K.S. Sonnenberg, private Mitteilung, 1996.
- [44] O. Paetzold, K. Sonnenberg, G. Irmer, Defect Processes Causing Free Carrier Variations around Dislocations in n-type doped GaAs, zu veröffentlichende Arbeit.
- [45] Industrielle VB-Produktionen von GaAs, e.g. American Xtal Technology (AXT) and MCP Wafer Technology, 1994.
- [46] R.E. Kremer et al. Low dislocation density GaAs grown by the vertical Bridgman technique, J. Mater. Res. 5 (1990), p. 1468.
- [47] Growth and characterization of low defect GaAs by Vertical Gradient Freeze, J. Crystal Growth 85 (1987), p. 106.
- [48] G. Müller et al. in Proc. of: 7th Conf. on Semi-insulating Materials, Ixtapa, Mexico, 1992, p.73.
- [49] A.G. Elliot, K.-H. Huang, and D.A. Vanderwater, Observations on Mechanisms of poly and twin formation in the LEC growth of GaAs and GaP, private communication.
- [50] J.P. Tower, Interface shape and crystallinity in LEC GaAs, J. Crystal Growth 114 (1991), p. 665.
- [51] K.S. Sonnenberg, private Mitteilung, 1996.
- [52] M. Shibata et al., LEC growth of large GaAs single crystals, J. Crystal growth 128 (1993), p. 439.

- [53] K. Sonnenberg and M. Althaus, ist zu veröffentlichen.
- [54] M. Peigen, A modified horizontal Gradient-Freeze-Technique for growth of dislocation-free Si-doped GaAs single crystals, *J. Crystal growth* 65 (1983), p. 243.
- [55] Wacker Chemitronic GmbH, FE-Vorhaben NT 2766 B5 Final Report, 1991.
- [56] H. Alexander, *Radiation Effects and Defects in Solids* 111, 112, 1 (1989).
W.A. Tiller, *The Science of Crystallization*, Cambridge 1991.
- [57] B. Lee et al., Atomic structure in GaAs, *Appl. Phys. Lett.* 57 (4), 23 July 1990, p. 346.
- [58] T.P. Chen et al., Study of twins in GaAs, GaP and InAs crystals, *J. Crystal Growth* 118 (1992), p. 109.
- [59] R.T. Chen and D.E. Holmes; *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) Vol. 10, p. 2382
- [60] A. Steineman and U. Zimmerli; *Solid State Electronics*, Pergamon Press (1963), Vol. 6, p.597.
- [61] C.G. Kirpatrick et al., *Gallium Arsenide Materials, Devices and circuits* (1985) 64, John Wiley & Sons Ltd.
- [62] K.S. Sonnenberg, zu veröffentlichender Beitrag, 1996.
- [63] H.J. Koh, Twins in GaAs Crystals Grown by the Vertical Gradient Freeze Technique, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995), p. 397.
- [64] D.T.J. Hurle, A mechanism for twin formation during Czochralski and encapsulated vertical Bridgman growth of III-V compound semiconductors, *J. Crystal Growth* 147 (1995), p. 239.
- [65] V.V. Voronkov, *Sov. Phys.-Cryst.* 19 (1975), p.573.
- [66] H. Li, Comparison among the growth mechanism of stacking fault, twin lamella and screw dislocation: a Monte Carlo simulation, *J. Crystal Growth* 149 (1995) p.241.
- [67] N. Ming, Defect mechanism of crystal growth and their kinetics, *J. Crystal Growth* 128 (1993), p. 104.
- [68] K. Sonnenberg und A. Altmann, Near infrared microscopy: a simple but effective technique to analyze microdefects in GaAs, *Jül-Report* 2939, p. 84, 1995.
- [69] W.A. Tiller, *The science of crystallization: macroscopic phenomena and defect generation*, Cambridge University Press (Cambridge, New York, Melbourne), 1992, p. 413.
- [70] K.Th. Wilke und J. Böhm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch Thun, Frankfurt am Main, 2. Auflage, 1988.
- [71] L.D. Landau und E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band II, Klassische Feldtheorie*, Akademie-Verlag Berlin, 1987.
- [72] K. Sonnenberg, noch zu veröffentlichende Arbeit.

- [73] K. Koai, K. Sonnenberg, H. Wenzl, Influence of crucible support and radial heating on the interface shape during vertical Bridgman GaAs growth, *J. Crystal Growth* 137 (1994), p. 59.
- [74] J.C. Brice, *Crystal Growth Processes*, John Wiley and Sons New York (Blackie [Glasgow and London]), 1986.
- [75] J.S. Blakemore, *Keypapers in Physics - Gallium Arsenide*, American Institute of Physics, New York, 1987.
- [76] K.S. Sonnenberg, private Mitteilung, 1996.
- [77] G. Müller, Defektarme GaAs-Kristalle für Hochleistungslaser, *Phys. Bl.* 51 (1995) Nr.12, S. 1153.
- [78] G. Jacob, Dislocation-free GaAs and InP crystals by isoelectronic doping, *J. Crystal Growth* 61 (1983), p. 417.
- [79] H. Kohda et al., Crystal Growth of completely dislocation-free and striation-free GaAs, *J. Crystal Growth* 71 (1985), p.813.
- [80] K. Yamada, Elimination of grown-in dislocations in In-doped liquid encapsulated Czochralski GaAs, *J. Crystal Growth* 78 (1986), p. 36.
- [81] T. Suzuki, Development of large Size "dislocation-free" GaAs Single Crystal, *Sumitomo Electric Technical Review* 18 (1978), p.105.
- [82] R. Fornari, Dislocation-free Silicon-doped Gallium Arsenide grown by LEC procedure, *J. Crystal Growth* 63 (1983), p. 415.
- [83] A.G. Elliot, Low dislocation density, large diameter, Liquid Encapsulated Czochralski Growth of GaAs, *J. Crystal Growth* 70 (1984), p. 169.
- [84] L.J. Giling et al., Influence of Si and S doping on structural defects in LEC-grown Gallium Arsenide, *J. Crystal Growth* 79 (1986), p.271.
- [85] Y.M. Chu, SEM CL and TEM studies of Te- and Si-doped GaAs *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 60: Section 7, Paper presented at Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford, 6-10 April 1981, p.331.*
- [86] C. Frigeri, Recent developments in the study of bulk GaAs properties by electron microscopy, *J. Crystal Growth* 126 (1993), p. 91.
- [87] T. Fujii, Growth and LED Evaluation of n-type Conductive LEC GaAs co-doped with In and Si, *Journal of Electronic Materials* 16 (1987), p. 219.
- [88] D.A. Cusano, Radiative recombination from GaAs directly excited by electron beams, *Solid States Communication* 2 (1964), Pergamon Press, Inc. Printed in the United States, p. 353.
- [89] P. Petroff and R.L. Hartman, Defect structure introduced during operation of heterojunction GaAs lasers, *Appl. Phys. Lett.* 23 (1973), p. 469.
- [90] B.W. Hakki et al., Catastrophic failure in GaAs double-heterostructure injection lasers, *Journal of Applied Physics*, 45 (1974), p. 3907.

- [91] P. Petroff and R.L. Hartman, Rapid degradation phenomenon in heterojunction GaAlAs–GaAs lasers, *Journal of Applied Physics*, 45 (1974), p. 3899.
- [92] P.W. Hutchinson et al., Defect structure of gegraded heterojunction GaAlAs–GaAs lasers, *Applied Physics Letters* 26 (1975), p. 250.
- [93] P.W. Hutchinson and P.S. Dobson, Defect structure of degraded GaAlAs–GaAs double heterojunction lasers, 1975, p.745.
- [94] P.M. Petroff and L.C. Kimerling, Dislocation climb model in compound semiconductors with zinc blende structure, *Applied Physics Letters* 29 (1976), p. 461.
- [95] H. Saito et. al., The new origin of dark-line defects in planar-stripe DH Lasers, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 13 (1977), p. 564.
- [96] S. O'hara et al., The origin of dislocation climb during laser operation, *Applied Physics Letters* 30 (1977),p. 368.
- [97] K. Böhm, Photolumineszenz mit hoher Ortsauflösung an Gitterdefekten in GaAs, Universität Stuttgart, Dissertation, 1978.
- [98] B.K.Tanner, D.J.Fathers, Contrast of crystal defects under polarized light, *Phil. Mag.* 29 (1974), pp. 1081.
- [99] O. Paetzold, K. Sonnenberg und G. Irmer, zu veröffentlichender Konferenzbeitrag, 1996.
- [100] G.H. Narayaman and A.H. Kachare, An electron microscopy study of the effects of annealing on the defect structure of heavily Silicon-doped Gallium Arsenide, *Phys. Stat. Sol. (a)* 26 (1974), p. 657.
- [101] S. Muto et al., Structure of planar aggregates of Si in heavily Si-doped GaAs, *Philosophical Magazine A* 66 NO.2 (1992), p. 257.
- [102] J.L. Weyer, private Mitteilung, 1996.
- [103] J.L. Weyher et al., 3rd Int. Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies, 1996 Freiburg, to be published.
- [104] A.A. Lomov et al., X-ray asymptotic diffuse scattering in Si-doped GaAs single crystals, zu veröffentlichender Beitrag.
- [105] L.J. van der Pauw, *Philips Research Report*, 13 (1958), p. 1.
- [106] B. Küppers, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1988).
- [107] M. Noack, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1990).
- [108] T. Pütz, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1989).
- [109] S. Y. Chiang and G.L. Pearson, Properties of vacancy defects in GaAs single crystals, *Journal of Applied Physics* 46 (1975), p. 2986.

- [110] L.H. Skolnik et al., Localized Vibrational Mode absorption of ion-implanted Silicon in GaAs, *J. Appl. Phys.* 43 (1972), p. 2146.
- [111] J.K. Kung and W.G. Spitzer, Effect of annealing on the carrier concentration of heavily Si-doped GaAs, *J. Appl. Phys.* 44 (1973), p. 912.
- [112] J.K. Kung and W.G. Spitzer, Si-defect concentration in heavily Si-doped GaAs: Changes induced by annealing, *Journal of Applied Physics* 45 (1974), p. 4477.
- [113] K. Köhler et al., Comparison of Si δ -doping with homogeneous doping in GaAs, *J. Crystal Growth* 127 (1993), p. 720.
- [114] I. Fujimoto, Structural aspects of non-stoichiometry and heavy doping of GaAs, *Material Science Engineering*, B14 (1992), p. 426.
- [115] M.E. Greiner and J.F. Gibson, Diffusion of Silicon in Gallium Arsenide using rapid thermal processing: experiment and model, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984), p. 750.
- [116] T.Y. Tan and U. Gösele, Diffusion Mechanisms and Superlattice Disordering in GaAs, *Materials Science and Engineering B1* (1988), p. 47.
- [117] SEQS, The Simultaneous Equation Solver, 1991 by Edwin E. Tucker, distributed by CET Research Group, Ltd., P.O. Box 2029, Norman, OK 73070-2029.
- [118] S. Yu et al., A model of Si diffusion in GaAs based on the effect of the Fermi level, *J. Appl. Phys.* 66 (1989), p. 2952.
- [119] T.Y. Tan et al., Thermal equilibrium concentrations and effects of negatively charged GA Vacancies in n-type GaAs, *Appl. Phys.* A56 (1993), p. 249.
- [120] K.S. Sonnenberg, private Mitteilung, 1996.
- [121] M.E. Greiner and J.F. Gibbons, Diffusion and electrical properties of silicon-doped Gallium Arsenide, *J. Appl. Phys.* 57 (1985), p. 5181.
- [122] R.T. Chen and W.G. Spitzer, Si-defect concentration in heavily Si-doped GaAs: Annealing-induced Changes II, *Journal of Electronic Materials* 10 (1981), p. 1085.
- [123] W.G. Spitzer, Silicon-doped Gallium Arsenide grown from Gallium solution: Silicon site distribution, *Journal of Appl. Phys.* 40 (1969), p. 4200.
- [124] J. Maquire et al., Mechanism of compensation in heavily silicon-doped Gallium Arsenide grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987), p. 516.
- [125] W. Walukiewicz et al., electron mobility and free-carrier absorption in GaAs: Determination of the compensation ratio, *J. Appl. Phys.* 50 (1979), p. 899.
- [126] Ferdinand Braun Halbleiterinstitut, private Mitteilung, 1995.
- [127] H. Birey and J. Sites, Radiative transitions induced in Gallium Arsenide by modest heat treatment, *J. Appl. Phys.* 51(1), January 1980, p. 619.
- [128] E.P. Visser et al., High spatial resolution photoluminescence studies of dislocations in Si-doped, liquid-encapsulated Czochralski GaAs, *J. Appl. Phys.* 68(8), October 1990, p. 4242.

- [129] J.I. Pankove, Absorption Edge of Impure Gallium Arsenide, *Physical Review* 140 (6A), December 1965, p. A2059.
- [130] B.I. Halperin and M. Lax, Impurity-Band Tails in the High-Density Limit. Minimum Counting Methods, *Physical Review* 148(2), August 1966, p. 722.
- [131] E.F. Schubert, *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge University Press, 1993.
- [132] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Jon Wiley and Sons, 1967, p. 561.
- [133] R.O. Simmoms and R.W. Balluffi, *Phys. Rev.* 117, 52 (1960).
- [134] Meßapparatur des IFF's (Abteilung Materialentwicklung), Forschungszentrum Jülich.
- [135] H. Stehle, A. Seeger, Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen: III.) Einfluß von Versetzungen auf die Kristalldichte und verwandte Probleme, *Z. Phys.* 146, 1956, p. 217.
- [136] R.A. Stein, Über die Lösungszüchtung von GaAs- und InP-Kristallen und deren Charakterisierung mit besonderer Berücksichtigung der Eigendefekte in GaAs, Thesis, 1986, Universität Erlangen Nürnberg.
- [137] J. Brice, Density of solid GaAs, *Properties of Gallium Arsenide*, second edition, inspec, EMIS Datareviews Series No.2, p. 3.
- [138] A. Elliot et al., Variation of lattice parameter with silicon concentration in n-doped, liquidencapsulated Czochralski GaAs single crystals, *Appl. Phys. Lett* 54, 1989, p. 271.
- [139] J.F.C. Baker et al., Precise lattice parameter determination of dislocation-free Gallium Arsenide, *Solid State Electronics* 19, 1976, p. 331.
- [140] H. Herres, Institut für angewandte Festkörperforschung, Freiburg, 1996.
- [141] Y. Okada et F. Orito, Anomalous reduction of lattice Parameter by residual impurity boron in undoped Czochralski-grown GaAs, *Appl. Phys. Lett.* 52 (7), 1988, p.582.
- [142] Institut für Festkörperforschung (ZCH), Forschungszentrum Jülich, private Mitteilung, 1996.
- [143] P. Ehrhart, Investigation of radiation damage by X-ray diffraction, *J. of Nuclear Materials* 216 (1994), p. 170-198.
- [144] Ph. Ebert, Identifizierung der Kompensationsmechanismen von Dotieratomen, Institut für Mikrostrukturforschung, private Mitteilung 1996.
- [145] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, International Series in Natural Philosophy Volume 45, Pergamon Press, 1991.
- [146] Bronstein-Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt (Main), 1985.
- [147] H. Wenzl, private Mitteilung, 1995.

- [148] C. Kittel und H. Krömer, Physik der Wärme, 4. verbesserte Auflage, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1993, p. 352/358.
- [149] J.G. Grabmeier, C.B. Watson; Phys.Status Solid 32 (1969); Springer Verlag.
- [150] J. Angilello, R.M. Potemski, G.R.woolhause; J. Appl. Phys. 46 Nr. 5 (1975),p. 2315.
- [151] J.L. Richards; J. Appl. Phys. 31 (1960), p.611.
- [152] S. Ida, K. Ito; J.Electrochem. Soc. 118 No. 5 (1971), p. 768.
- [153] J.L. Weyer, J. van de Ven; J. Cryst. Growth 63 (1983), p. 285.
J.L. Weyher, J. van de Ven; J. Cryst. Growth 78 (1986), p. 191.
J.L. Weyer, Le Si Dang, E.P. Visser; Inst. Phys. Conf. Ser, 91 (1987), p. 109.
J.L. Weyher; Proc. of the 5th Conf. on Semiinsulating III-V Materials, Malmö (1988), p. 499.
J.L. WEyher, C. Frigeri, P.J. van der Wel; J. Cryst. Growth 103 (1990), p. 46.

Danksagung:

Ich danke Herrn Prof. H. Wenzl dafür, daß er mir die Promotion am Institut für Festkörperforschung in Jülich ermöglichte, sowie für die Hilfestellung bei den numerischen Berechnungen.

Dank Herrn Dr. K. Sonnenberg für die Betreuung der Arbeit sowie für die Richtungsvorgaben und Diskussionen während dieser drei Jahre.

Eine wichtige Hilfestellung im Bereich der Ofentechnik erfuhr diese Arbeit durch Herrn Dipl.-Ing. E. Küssel.

Dank auch an Herrn Gier, der in technischen Fragen zur Seite stand, sowie Frau Sellingshoff für die Bearbeitung der GaAs-Proben.

Ansonsten gilt:

Dank jedem, dem Dank gebührt.