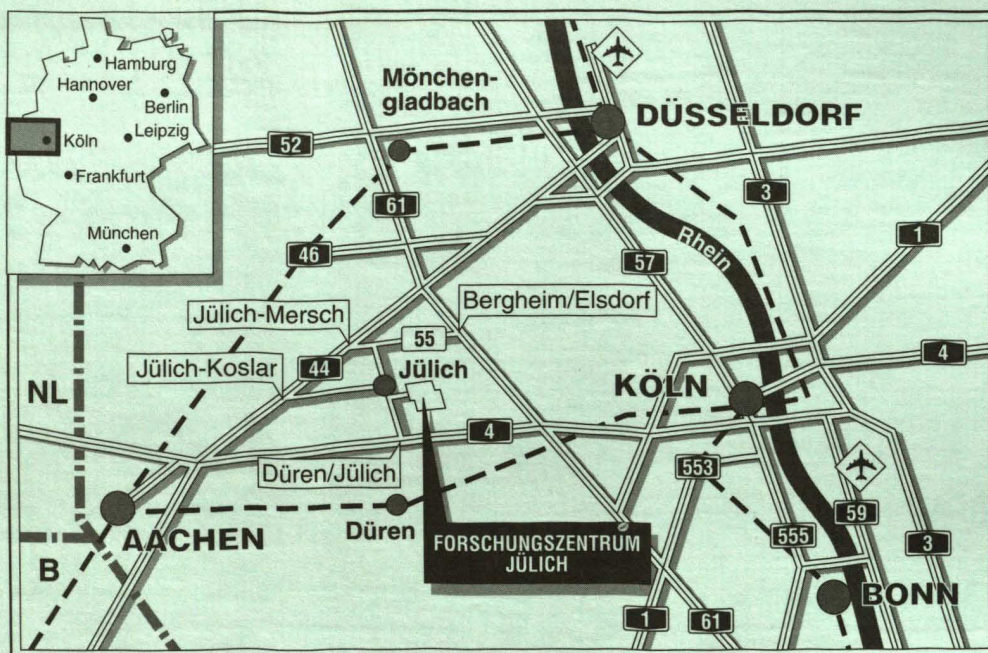


Institut für Festkörperforschung

**Elektronenmikroskopische
Untersuchungen von
Gitterbaufehlern in GaAs**

Peter Schloßmacher



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2430

ISSN 0366-0885

Institut für Festkörperforschung Jül-2430

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Gitterbaufehlern in GaAs

Peter Schloßmacher

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Experimente	8
2.1	Untersuchte Proben	8
2.1.1	Horizontal Gradient Freeze(HGF)-Verfahren	8
2.1.2	Liquid Encapsulated Czochralski(LEC)-Verfahren	10
2.2	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	12
2.2.1	Probenpräparation	12
2.2.2	Analyse von Versetzungen	14
2.2.3	Analyse von Ausscheidungen	23
3	Strukturelle Defekte in GaAs	25
3.1	Ausscheidungen	25
3.1.1	Literaturübersicht	25
3.1.2	Ausscheidungsbildung	27
3.2	Versetzungen	31
3.2.1	Literaturübersicht	31
3.2.2	Mögliche Versetzungsquellen	34
3.2.3	Modell der Versetzungsentstehung für LEC-GaAs	40
4	Ergebnisse	47
4.1	Ausscheidungen	47
4.1.1	Einfluß der Stöchiometrie und der Dotierung	47
4.1.2	Einfluß von thermischer Nachbehandlung	61
4.1.3	Zusammenfassung	68
4.2	Versetzungen	70
4.2.1	Begutachtung unter dem Lichtmikroskop	70
4.2.2	Burgersvektoranalyse	74
4.2.3	Linienrichtungen und Versetzungstypen	85
4.2.4	Einige Details der Versetzungsanalyse	89
4.2.5	Zusammenfassung	96
4.3	Mikrorisse	97
5	Diskussion	101
5.1	Ausscheidungen	101
5.1.1	Abweichung von der Stöchiometrie	101
5.1.2	Einfluß der Dotierung	102

5.1.3	Einfluß der thermischen Nachbehandlung	106
5.2	Versetzungen	110
5.2.1	Allgemeine Bemerkungen	110
5.2.2	Versetzungsentstehung	111
5.2.3	Versetzungsmultiplikation	114
5.2.4	Zellstruktur	117
5.3	Mikrorisse	119
6	Zusammenfassung	120
	Literaturverzeichnis	122
A	Eichung der Bilddrehung	137
B	Eichung der Mikroskopvergrößerung	139
C	Mathematische Statistik	140
D	Spannungs- und Verzerrungstensor	141
D.1	Spannungstensor	141
D.2	Verzerrungstensor	143

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des HGF/Bridgman-Verfahrens	9
2.2	Schematische Darstellung des LEC-Verfahrens	11
2.3	Kubische GaAs-Einheitszelle	14
2.4	Thompson Tetraeder (aufgeklappt)	15
2.5	Stereographische Projektion in [001]-Orientierung	16
2.6	Beispiel einer vollständigen Versetzungsanalyse (Teil 1)	19
2.7	Beispiel einer vollständigen Versetzungsanalyse (Teil 2)	20
2.8	Beispiel einer vollständigen Versetzungsanalyse (Teil 3)	21
3.1	Freie Enthalpie pro Einheitslänge einer zylindrischen Ausscheidung entlang einer Versetzung als Funktion des Ausscheidungsradius	30
3.2	Verhältnis der freien Enthalpien für die heterogene Keimbildung entlang einer Versetzung und der homogenen als Funktion des Parameters α	30
3.3	Axiale Variation der Spannungskomponenten entlang der zylindrischen Kristalloberfläche und entlang der Kristallachse	42
3.4	Radiale Variation der Spannungskomponenten	42
3.5	Betrag der Gesamtspannung σ_{total} für die 12 Gleitsysteme in GaAs	44
3.6	Summe der Gesamtspannungen aller 12 Gleitsysteme	45
4.1	Ga-Mulde im Ätzbild	48
4.2	As-Ausscheidung an einer Versetzung mit Moiré-Streifenkontrast	49
4.3	Ga-Kanal mit Versetzungen	50
4.4	Radiale Verteilung von Ga-Tröpfchen nach dem Anschleifen	52
4.5	Ga-haltige Probenstelle in der Übersicht	52
4.6	Ga-haltige Probenstelle in hoher Vergrößerung	53
4.7	Energiedispersives Röntgenspektrum der Ga-haltigen Probenstelle im Vergleich zu einem der GaAs-Matrix	53
4.8	In-dotierter Wafer	55
4.9	Si-Stapelfehlerring	57
4.10	Übersicht über Si-induzierte Defekte in einer Randprobe	58
4.11	SIMS-Untersuchung der Si-Konzentration in der Randprobe als Funktion des Abstandes vom Waferrand	58
4.12	Größenverteilung der Ausscheidungen im Anfangskonus des Zn-dotierten Kristalls 18171	60
4.13	Ausscheidungsverteilung im ungetemperten Wafer 17343/Scheibe 2	63
4.14	Zahl der Ausscheidungen einzelner TEM-Proben aus 17343/2 als Funktion der beobachteten Versetzungslänge	63

4.15	Ausscheidung mit gestörtem Gitteraufbau	64
4.16	Ausscheidung mit kleinen Defekten in der umgebenden Matrix	64
4.17	Ausscheidungsverteilung im standardgetemperten Wafer 17844/Scheibe 98	66
4.18	Zahl der Ausscheidungen einzelner TEM-Proben aus 17844/98 als Funktion der beobachteten Versetzungslänge	66
4.19	Ausscheidungsverteilung im standardgetemperten, nicht rundgeschliffenen Wafer 19119/Scheibe A	67
4.20	Zahl der Ausscheidungen einzelner TEM-Proben aus 19119/A als Funktion der beobachteten Versetzungslänge	67
4.21	Aufnahme des Wafers 17343/2 von der Vorder- und Rückseite	71
4.22	Aufnahme des ungetemperten Wafers 17343/2 (a) und des getemperten 17844/98 (b)	73
4.23	Vergleich der Feinstruktur im Zellinnern nach dem KOH-Ätzen von einem getemperten und dem ungetemperten Wafer	74
4.24	Projektion [auf die (001)-Waferebene] der Ausbreitungsrichtungen der am oberen $\langle 100 \rangle$ -Waferrand hereinlaufenden Gleitsysteme (Thompson Notation)	78
4.25	Projektion [auf die (001)-Waferebene] der Ausbreitungsrichtungen der am rechten, oberen $\langle 110 \rangle$ -Waferrand hereinlaufenden Versetzungshalbschleifen verschiedener Gleitsysteme (Thompson Notation)	82
4.26	Projektion [auf die (001)-Waferebene] der Ausbreitungsrichtungen der am linken, oberen $\langle 110 \rangle$ -Waferrand hereinlaufenden Versetzungshalbschleifen verschiedener Gleitsysteme (Thompson Notation)	83
4.27	Stück eines Stapelfehlerringes	88
4.28	Versetzungsring vom Leerstellentyp mit As-Ausscheidung	88
4.29	„Doppelknoten“ als Produkt einer Versetzungswechselwirkung	90
4.30	Vierer-knoten gebildet aus zwei Versetzungen mit orthogonalen Burgersvektoren ohne Wechselwirkung	90
4.31	In zwei 30° -Versetzungen abgeknickte „ehemalige Schraubenversetzung“	93
4.32	„superjog“ von 40 nm Höhe entlang einer 30° -Versetzung	93
4.33	Punktdefekte in der Umgebung einer Versetzung	94
4.34	Beginn der Ausscheidungsbildung auf einer Versetzung	95
4.35	Mikroriß	98
4.36	Spitze eines Risses am Lochrand	100
5.1	Verlauf der Soliduslinie im Phasendiagramm von GaAs	107
5.2	Modell der Defekte in der Nähe von Versetzungen	108
5.3	Selbst- und Verunreinigungsdiffusionskoeffizienten in GaAs	113
5.4	Versetzungsgeschwindigkeiten in GaAs	114
5.5	Doppel„jog“ entlang einer Stufenversetzung	115
5.6	Schematische Darstellung von Quer- und Doppelquergleitung	115
D.1	Graphische Darstellung der Komponenten des Spannungstensors $\{\sigma_{ij}\}$	141

Tabellenverzeichnis

2.1	Die 12 Gleitsysteme in GaAs	15
2.2	Produkte von $\vec{g} \cdot \vec{b}$ für eine konkrete Analyse	17
2.3	Resultate der Versetzungsanalyse	22
4.1	Proben für die Ausscheidungsuntersuchungen als Funktion von Stöchiometrie und Dotierung	47
4.2	Auswertung der Reflexe einer Ausscheidung	49
4.3	Auswertung der Beugungsringe der Ga-haltigen Probenstelle	54
4.4	Proben für die Untersuchung der Ausscheidungsbildung mit und ohne thermische Nachbehandlung	61
4.5	Auswertung der Größenverteilung der Ausscheidungen	65
4.6	Übersicht über die wichtigsten Parameter der untersuchten Kristalle	70
4.7	Ätzgrübchendichte der untersuchten Wafer	72
4.8	Burgersvektoranalyse der drei Wafer als Funktion des Probenortes	76
4.9	Burgersvektoren und Gleitsysteme einer $\langle 100 \rangle$ -Randprobe des Wafers 17343/2	77
4.10	Analyse der Versetzungsreaktion an Versetzungsknoten	79
4.11	Burgersvektoren und Gleitsysteme einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe des Wafers 19119A	80
4.12	Analyse der Versetzungsreaktion an Versetzungsknoten in einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe von Wafer 19119A	82
4.13	Burgersvektoren und Gleitsysteme einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe des Wafers 17844/98	84
4.14	Burgersvektoren und Gleitsysteme von Proben aus den Wafermitten	85
4.15	Versetzungstypen in den drei Wafer als Funktion des Probenortes	86
4.16	Versetzungstypen der drei Wafer nach Linienrichtungen zusammengefaßt	87
4.17	Versetzungstypen der Randproben des rundgeschliffenen und eines nicht rundgeschliffenen Wafers (beide standardgetempert) im Vergleich	87
4.18	Versetzungsanalyse der an einem Doppelknoten beteiligten Versetzungssegmente	90
4.19	Daten der Doppelknoten	91
4.20	Versetzungen in zwei Gleitebenen	92
A.1	Bilddrehung am Philips EM 430 T bei 300 kV und $L = 950$ mm	138
B.1	Vergrößerungszeichnung am Philips EM 430 T bei 300 kV	139

1 Einleitung

Der Verbindungshalbleiter Galliumarsenid (GaAs) ist neben dem Indiumphosphid (InP) der weitverbreitetste und am meisten genutzte III-V-Halbleiter. Die Vorteile dieser Verbindungshalbleiter aus einem Element der dritten und einem der fünften Hauptgruppe des Periodensystems gegenüber den klassischen Elementhalbleitern Silizium (Si) und Germanium (Ge) liegen in einer höheren Elektronenbeweglichkeit bei gleicher elektrischer Feldstärke und der direkten und größeren Bandlücke gegenüber Si und Ge. Damit sind sie für optoelektronische Bauelemente verwendbar, halten höheren Temperaturen im Betrieb stand und erlauben Anwendungen im Höchsthfrequenzbereich. Aufgrund des hohen spezifischen elektrischen Widerstand von 10^6 – $10^8 \Omega\text{cm}$ von undotiertem, sogenanntem semi-isolierendem GaAs benötigt man keine isolierende Oxidschicht wie beim Si, um die einzelnen Bauelemente elektrisch voneinander zu isolieren. Die zunehmende Bedeutung dieser neuen Verbindungshalbleiter spiegelt sich auch in einer Reihe populärwissenschaftlicher Artikel wider, die gerade in den letzten Jahren erschienen sind [31, 68, 88, 228].

Für die allermeisten Anwendungen wird ein möglichst perfektes Substratmaterial verlangt, um bei entsprechender Integrationsdichte wirtschaftliche Ausbeuten in der Fertigung zu erzielen. Bislang ist es aber noch nicht gelungen, GaAs-Kristalle vom mehr als einem Zoll Durchmesser defektfrei und homogen in den elektrischen Eigenschaften herzustellen. Darüber hinaus sind die Mechanismen der Defektentstehung — vor allem die Ursache der immer noch hohen Versetzungsdichte von 10^3 – 10^5 cm^{-2} — noch unverstanden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten alle im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zugänglichen Gitterbaufehler in kommerziell gezüchtetem GaAs charakterisiert und im Hinblick auf ihre Entstehung während des Züchtungsprozesses bewertet werden. Zu diesem Zweck wurde diese Arbeit in enger Kooperation mit der Fa. WACKER Chemitronic, Burghausen, durchgeführt, die die GaAs-Scheiben zur Verfügung stellte. Besonderes Augenmerk sollte den beiden Hauptdefektarten — Arsen(As)-haltige Ausscheidungen und Versetzungen — gelten, die die häufigsten und in undotierten GaAs-Einkristallen oftmals die einzigen Defekte darstellen.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden die Kristallzüchtungsverfahren vorgestellt, nach denen die GaAs-Einkristalle bei der Fa. WACKER gezüchtet werden. Desweiteren wird die Präparation der TEM-Proben und die Analyse der Ausscheidungen und Versetzungen im TEM ausführlich dargestellt. Kapitel 3 gibt sowohl für Ausscheidungen, als auch für Versetzungen eine Übersicht über die bislang veröffentlichte Literatur und stellt theoretische Modelle für die Entstehung beider Defekte vor. Die im Kapitel 4 präsentierten experimentellen Resultate der Untersuchungen werden im anschließenden Kapitel 5 eingehend diskutiert. Eine Zusammenfassung im letzten Kapitel bildet mit dem Literaturverzeichnis und einem Anhang den Schluß.

2 Experimente

2.1 Untersuchte Proben

Alle im Rahmen dieser Untersuchung verwendeten Proben wurden Einkristallscheiben — im folgenden immer Wafer genannt — entnommen. Die Kristalle wurden bei der Fa. WACKER Chemitronic, Burghausen, nach dem Niederdruck-Liquid Encapsulated Czochralski(LEC)-Verfahren oder dem Horizontal Gradient Freeze(HGF)-Verfahren gezüchtet. Diese beiden Verfahren werden im folgenden vorgestellt, wobei sich die Darstellung im wesentlichen an einen Vortrag von Rüfer [226] anlehnt.

2.1.1 Horizontal Gradient Freeze(HGF)-Verfahren

Das Horizontal Gradient Freeze(HGF)-Verfahren ist eine Abwandlung des Bridgman-Verfahrens, welches die gerichtete Erstarrung einer Schmelze in einem Tiegel bezeichnet. Man verwendet dabei meist einen Einkristallkeim, der die Orientierung bei der Kristallisation vorgibt. Die Materialsynthese aus den Rohstoffen und die eigentliche Einkristallzüchtung werden in zwei getrennten Schritten durchgeführt.

Niederdruck-Synthese: Zur Synthese des GaAs für das HGF-Verfahren wird ein mit Gallium (Ga) der Reinheit 7N (entspricht 99,99999%) gefülltes Quarzglasboot in eine Quarzglasampulle gegeben, die mit Arsen (As) gleicher Reinheit im stöchiometrischen Verhältnis plus einem kleinen Überschuß gefüllt wurde. Nach dem Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle kommt diese in einen Zwei-Zonen-Ofen, dessen beide Temperaturzonen auf zunächst etwa 618°C gebracht werden. Dabei stellt sich ein As-Partialdruck von knapp 1 atm ein, was dem As-Partialdruck über einer GaAs-Schmelze bei der Schmelztemperatur von 1238°C entspricht [12]. Das Ga reagiert an der Oberfläche mit dem As in der Gasphase zu GaAs, welches erstarrt und aufgrund der geringeren Dichte auf der Ga-Oberfläche schwimmend die weitere Synthese verhindert. Nun wird die Temperatur am Ga-Quarzboot schrittweise unter Beibehaltung der As-Temperatur erhöht, so daß beim Erreichen der GaAs-Schmelztemperatur das Ga vollständig zu GaAs reagiert hat. Während des ganzen Synthesevorganges ist darauf zu achten, daß die Ampulle an keiner Stelle kälter als die Kondensationstemperatur des As ist, da sich sonst As an der Quarzglaswand niederschlägt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein Stab aus polykristallinem GaAs als Ausgangsmaterial für das HGF-Verfahren vor. Dieses GaAs ist aufgrund des Quarzglasbootes und -tiegels immer mit Silizium (Si) in einer Konzentration von einigen 10^{16} cm^{-3} verunreinigt und ergibt nach der Kristallzüchtung n-leitendes GaAs.

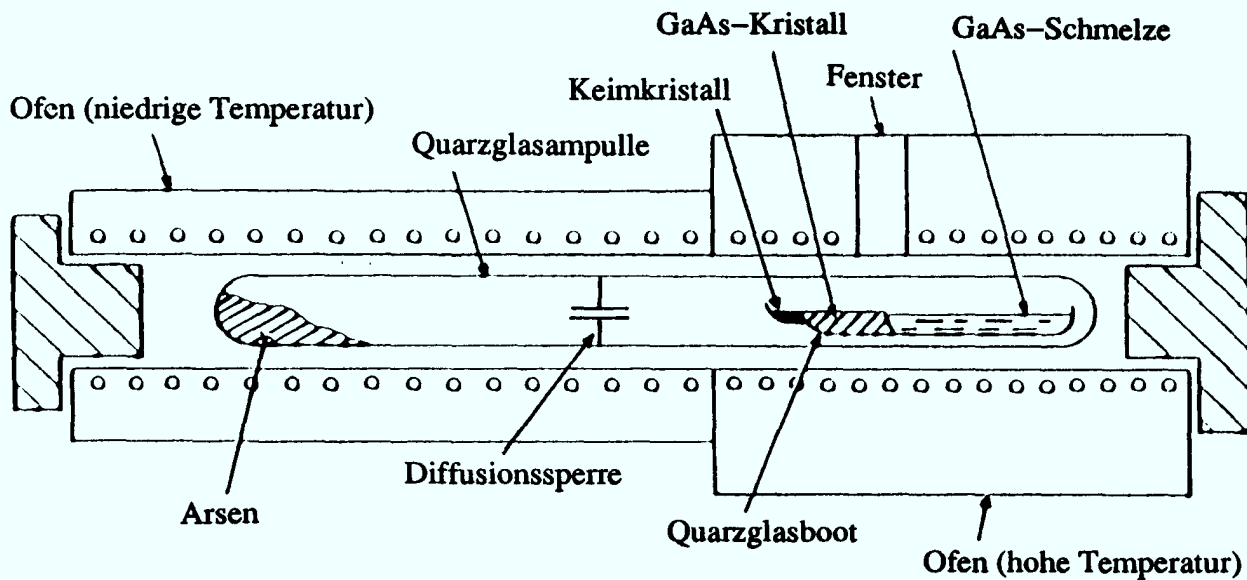


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des HGF/Bridgman-Verfahrens

Einkristallzüchtung nach dem HGF-Verfahren: Das solchermäßen synthetisierte GaAs wird zur Einkristallzüchtung wiederum in ein Quarzglasboot gegeben, an dessen speziell geformtes Ende ein Einkristallkeim der Orientierung $\langle 111 \rangle$ gelegt wird (siehe Abbildung 2.1). Wird eine höhere n-Dotierung als die bereits durch die Synthese vorgegebene gewünscht, so muß zusätzlich Si in entsprechender Konzentration mit eingewogen werden. Am kälteren Ende des Zwei-Zonen-Ofens wird die zur Aufrechterhaltung des As-Partialdruckes benötigte Menge As plus einem kleinen Überschuß eingesetzt, damit noch Bodenkörper As im Schiffchen vorhanden ist. Nach Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle wird der Bereich um das As auf etwa 618°C geheizt, um den Gleichgewichtsdampfdruck über der GaAs-Schmelze aufrechtzuerhalten. Das polykristalline, n-dotierte GaAs wird auf die GaAs-Schmelztemperatur von 1238°C erhitzt, ohne jedoch den Keimkristall anzuschmelzen. Nachdem sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, wird die eigentliche Kristallzüchtung durch leichtes Neigen der Ampulle eingeleitet, so daß die Schmelze den Keimkristall berührt, und die Kristallisation beginnen kann. Im ursprünglichen Bridgman-Verfahren wird nun das Quarzglasboot durch den konstanten Temperaturgradienten des Ofens gezogen, um die Schmelze gerichtet erstarren zu lassen. Die Modifikation des HGF-Verfahrens besteht darin, durch separate Ansteuerung einzelner Heizzonen den Temperaturgradienten nicht mechanisch, sondern elektronisch über die Schmelze zu fahren, wobei der gesamte Wachstumsprozeß über ein Fenster kontrollierbar ist. Die Wachstums- oder Kristallisationsgeschwindigkeit, die vom Temperaturgradienten (etwa $10^\circ\text{C}/\text{cm}$) abhängt, beträgt ca. 5 mm/h . Bei Quarzbooten von bis zu 40 cm Länge muß die Temperatur demzufolge über drei Tage lang in engen Toleranzen geregelt werden. Aufgrund der niedrigen Temperaturgradienten werden standardmäßig Versetzungsdichten unter $5 \cdot 10^3\text{ cm}^{-2}$ erreicht.

2.1.2 Liquid Encapsulated Czochralski(LEC)-Verfahren

Das Liquid Encapsulated Czochralski(LEC)-Verfahren ist eine Weiterentwicklung der nach seinem Erfinder J. Czochralski benannten Methode der Kristallzüchtung aus einer Schmelze (siehe auch [270] und Referenzen darin). Bei der Züchtung von Verbindungshalbleitern (III-V- oder II-VI-Verbindungen) hat es sich als notwendig erwiesen, die Schmelze mit einer Flüssigkeit zu bedecken [190], um das Abdampfen der leicht flüchtigen Komponente (in der Regel die Elemente der Gruppe V bzw. VI) zu verhindern, welche einen sehr hohen Dampfdruck am Schmelzpunkt der jeweiligen Verbindungshalbleiterschmelze hat. Ausführliche Darstellungen des LEC-Verfahrens finden sich u.a. bei AuCoin und Savage [16], Kirkpatrick et al. [144] und Thomas et al. [265].

Hochdrucksynthese mit Abdeckung: Wie bei dem HGF-Verfahren wird auch hier die Synthese des GaAs von der eigentlichen Kristallzüchtung getrennt. Lediglich beim sogenannten Hochdruck-LEC-Verfahren [16, 144, 265] geschehen beide Prozesse direkt hintereinander in derselben Anlage. Zur Synthese wird Ga und As im molaren Verhältnis in einen Tiegel aus pyrolytischem Bornitrid(pBN) eingewogen. Dazu gibt man zur Schmelzabdeckung Boroxid (B_2O_3) in Form einer Scheibe. Da Boroxid sehr hygroskopisch ist, wird es vor der Verwendung ausgeheizt. Der so eingerichtete Tiegel wird in die Hochdruck-Syntheseanlage überführt. Man erhöht langsam die Temperatur bis bei etwa 450°C das Boroxid zu zerfließen beginnt und die Rohstoffe bedeckt. Dann wird ein Inertgas (Ar oder N_2) mit einem Druck von 40 atm eingelassen. Bei weiterer Erhitzung steigt der Druck bis auf 80 atm an. Bei 817°C und einem As-Dampfdruck von 38 atm schmilzt das As und die Ausgangsmaterialien reagieren zu GaAs. Um eine gute Homogenisierung zu erreichen erhöht man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt von GaAs von 1238°C, bevor man die Apparatur nach einiger Zeit auf Raumtemperatur abkühlen läßt. Neben dem Schutz vor ungewolltem Abdampfen des As bei der Synthese bindet das Boroxid darüberhinaus noch Verunreinigungen aus den Ausgangsstoffen, so daß die Konzentration aller Verunreinigungen nach der Synthese um etwa einen Faktor 10 niedriger liegt als vorher. Nach dem Abkühlen befindet sich im Tiegel polykristallines GaAs, der sogenannte Regulus, der — mit heißem Wasser vom Boroxid gereinigt — als Einsatzmaterial für die nachfolgende LEC-Kristallzüchtung zur Verfügung steht.

Einkristallzüchtung nach dem LEC-Verfahren: Der nach dem oben beschriebenen Syntheseverfahren hergestellte Regulus (etwa 5–6 kg) wird in einen pBN-Tiegel eingesetzt und mit soviel Boroxid bedeckt, daß sich unter Berücksichtigung von Kristall- und Tiegeldurchmesser eine Schichthöhe von ca. 20 mm ergibt. Wählt man diese Höhe der flüssigen Boroxidschicht zu klein, so ist die Temperatur des gezogenen Kristalls noch zu hoch, wenn er das die Oberfläche schützende Boroxid verläßt. Dann tritt an der heißen Kristalloberfläche Dissoziation ein, d.h. GaAs zersetzt sich in As, welches abdampft, und flüssiges Ga, das am Kristall hinunter in die Schmelze läuft und das einkristalline Wachstum stört. Bei zu großer Boroxidschicht wird durch Behinderung des Wärmeflusses der radiale Temperaturgradient an der Schmelzoberfläche sehr klein, so daß es schwierig wird, den Kristalldurchmesser konstant zu halten. Der eingerichtete Tiegel wird in die Züchtungsapparatur eingesetzt, deren schematischen Aufbau Abbildung 2.2 zeigt. Nach dem Evakuieren der Anlage, der Einstellung eines Stickstoffdruckes von 2–3 atm und dem Aufschmelzen des

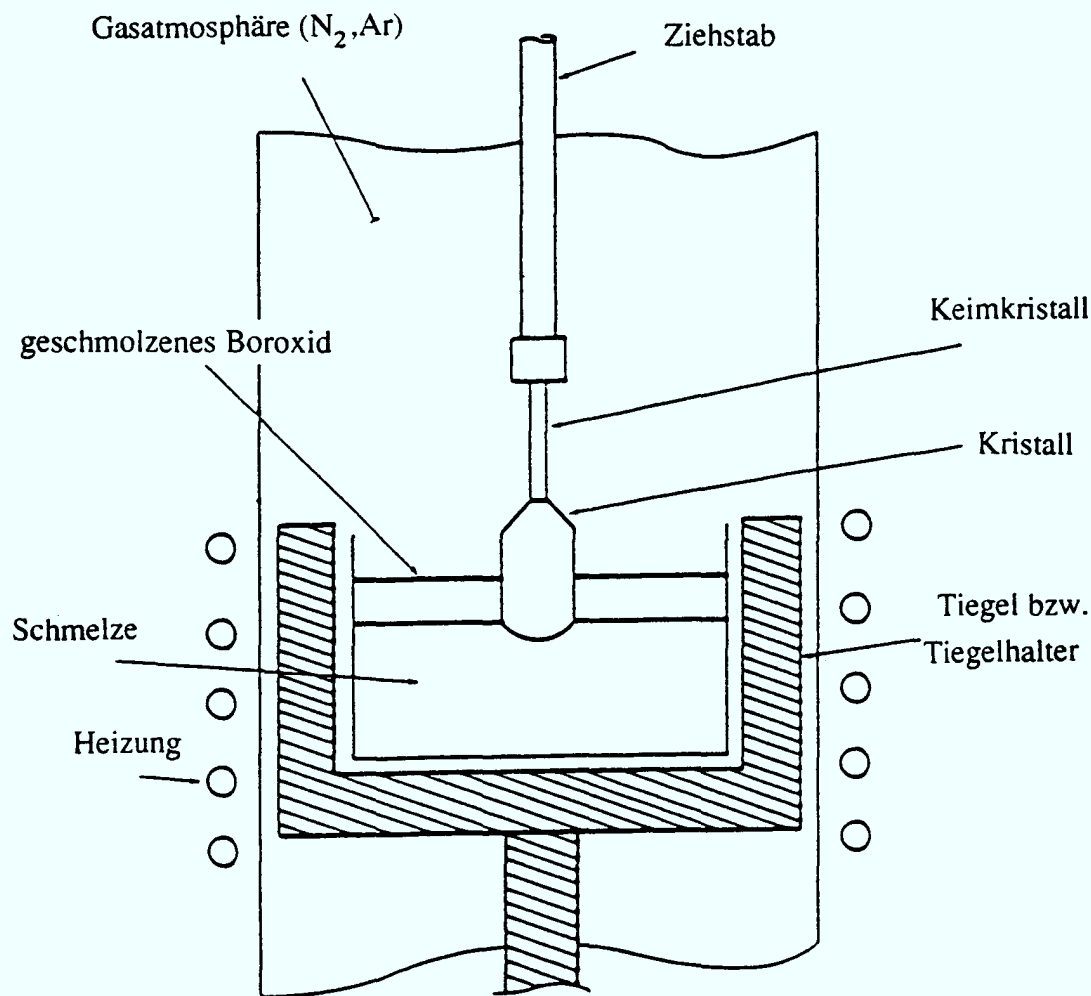


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des LEC-Verfahrens

Regulus wird ein $\langle 100 \rangle$ -orientierter Keimkristall auf die GaAs-Schmelzoberfläche abgesenkt. Das Ankeimen findet unter Beobachtung durch das transparente Boroxid hindurch statt. Eventuell vorhandene Asymmetrien des Temperaturfeldes werden durch Rotation von Tiegel und Kristall — in der Regel gegensinnig — ausgeglichen. Man läßt einen Kristallhals von einigen Millimetern Länge wachsen, um die Schmelztemperatur richtig einzustellen. Ist sie zu groß, wird der Kristallhals immer dünner; ist sie zu niedrig, kommt es im Augenblick der Berührung von Keimkristall und Schmelze zu schnellem, unkontrolliertem und damit polykristallinem Wachstum. Ist der Kristallhals gelungen, wird die Temperatur der Schmelze abgesenkt, damit der wachsende Kristall im Durchmesser bis zum gewünschten Sollwert zunimmt. Diesen Kristallbereich nennt man den Konus. Dann wird unter nahezu konstanter Temperatur ein möglichst zylindrischer Kristallrumpf gezogen, der zum Schluß durch Erhöhen der Temperatur der Schmelze einen Endkonus erhält. Damit bei sich leerendem Tiegel die Schmelzoberfläche immer auf derselben Höhe bleibt, wird der Tiegel angehoben. Die effektive Kristallwachstumsgeschwindigkeit ergibt sich

aus dem Kristallhub und liegt etwa bei 10 mm/h. Im Unterschied zu allen Bridgman-Verfahren sind die thermischen Gradienten im LEC-Verfahren deutlich größer; der axiale Gradient beträgt z.B. ungefähr 100°C/cm. Dotierstoffe werden entweder elementar der Schmelze zugegeben, wenn sie einen niedrigen Dampfdruck haben, oder in Form einer Verbindung, die als zweite Komponente Ga oder As enthält, eingebracht. Die Konzentrationen hängen von der gewünschten Leitfähigkeit ab. Zur n-Dotierung wird vornehmlich Silizium (Si) oder Tellur (Te), zur p-Dotierung Zink (Zn) verwendet. Undotiert wird das GaAs hochohmig mit $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$.

2.2 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Sämtliche elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an zwei Mikroskopen vom Typ Philips EM 430 T und JEOL 2000 EX durchgeführt. Beide Geräte sind mit einer emissionsstarken Lanthanhexaborid(LaB_6)-Kathode ausgestattet und wurden ausschließlich bei ihren maximalen Beschleunigungsspannungen von 300 kV bzw. 200 kV betrieben. An beiden Mikroskopen stand jeweils ein Doppelkipp-Probenhalter zur Verfügung, welcher neben der Verkipfung des Halters um die Goniometerachse eine zusätzliche Kippung des Probentopfes um eine dazu orthogonale Achse gestattet. Damit kann in einem bestimmten Öffnungskegel jede Orientierung der Probe eingestellt werden.

Zur Elementanalyse wurde ein energiedispersives Röntgenspektrometer der Fa. EDAX International Inc. am Philips EM 430 T benutzt.

2.2.1 Probenpräparation

Alle Proben lagen als geätzte oder polierte Scheiben einer Dicke von etwa 500 μm vor. Da durch die TEM-Probenhalter ein maximaler Durchmesser von 3 mm für die TEM-Proben vorgegeben ist, wurden aus den Wafern mit einem Ultraschallbohrer (Fa. Gatan, Modell 601) kreisförmige Proben dieses Durchmessers herausgebohrt. Anschließend wurden diese Proben mit Klebewachs bei ca. 100°C auf einen Metallzylinder aufgeklebt und mittels eines Schleifhalters (Fa. Gatan, Modell 623) auf einer Schleifmaschine (Fa. Struers, Modell Knuth Rotor) mit SiC-Schleifpapier der Körnungen p800 und 4000 auf eine Restdicke von 150–200 μm abgeschliffen. In der Regel erhält man eine für das bloße Auge spiegelnde Oberfläche. Danach wurden die Proben auf einer Heizplatte wieder abgelöst, in Aceton gereinigt und mit der polierten Seite auf einen Metallzylinder aufgeklebt. Im folgenden Schritt wurde mit einem Schleifrad (Durchmesser = 10 mm) und 3 μm -Diamantpaste auf einem Konkavschleifgerät (Fa. Gatan, Modell 656) bei mittlerer Drehzahl eine einseitige, sphärische Vertiefung bis zu einer Restdicke von ca. 50 μm eingeschliffen. Nachdem das Schleif- gegen ein Polierrad ausgetauscht worden war, erhielt die konkave Mulde eine abschließende, etwa fünfminütige Oberflächenpolitur mit einer Aluminiumoxid-Suspension bei maximaler Polierdrehzahl. Danach ist auch diese Oberfläche optisch spiegelnd.

Für die weitere Probenpräparation bis zur Perforation, welche notwendig ist, da Elektronen einer Energie von 200–300 keV GaAs lediglich bis etwa 2–3 μm Dicke durchdringen, stehen grundsätzlich zwei Alternativen zur Verfügung: chemisches Dünnen oder Dünnen durch Ionenbeschuß.

Chemisches Dünnen: In der Literatur finden sich verschiedenste Rezepte und Lösungen zur chemischen Präparation von GaAs. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu Beginn einige davon ausprobiert.

- Aus der Gruppe der Lösungen Cl_2 [22, 102, 288] bzw. Br_2 [130, 152, 183, 219, 262] in Methanol wurden verschiedene Zusammensetzungen von 0,1% [130] bis 15% [183] Br_2 in Methanol angesetzt. Sullivan und Kolb [253] berichten, daß bei Konzentrationen von mehr als 0,5% Br_2 in Methanol die polierende Wirkung schlechter und die ätzende dominierend wird. Als Hauptnachteil aller Lösungen dieser Gruppe muß die sich ständig ändernde Zusammensetzung aufgrund des Verdampfens der leicht flüchtigen Bestandteile Cl_2 bzw. Br_2 und die daraus resultierenden, schlecht reproduzierbaren Präparationsergebnisse angesehen werden.
- Wesentlich stabiler in der Zusammensetzung sind Lösungen aus dem System H_2SO_4 – H_2O_2 – H_2O [123]. Benutzt werden hierbei ebenfalls die unterschiedlichsten Zusammensetzungen [123, 166, 195, 206] und meistens in Verbindung mit einem elektrochemischen Poliergerät („jet thinning“), welches ein kontinuierliches Bespritzen der Probe mit der chemischen Lösung und gutes Abfließen von der Probe gewährleistet.

Bei allen naßchemischen Präparationsverfahren ist darauf zu achten, daß neben absoluter Sauberkeit beim Arbeiten die Lösung ständig an der Probe vorbeilaufen muß. Arbeitet man in einem stehenden Lösungsbad, schlägt sich abgelöstes Material auf der Probe nieder, welches durch anschließendes Spülen in destilliertem Wasser oder Alkohol nicht zu entfernen ist.

Dünnen durch Ionenbeschuß: Obwohl chemische Verfahren oft in wenigen Minuten schon eine durchstrahlbare Probe liefern, wurde die Ionendünnung der chemischen Präparation aufgrund besserer Reproduzierbarkeit und höherer Ausbeute vorgezogen. Bevor die — wie oben beschrieben mechanisch vorgedünnten — Proben in die Ionendünnungsanlage (Fa. Gatan, Modell 600) eingebaut wurden, erhielten sie noch eine zweiminütige, chemische Politur in einer Lösung aus 3 Teilen H_2SO_4 (98%ig), 1 Teil H_2O_2 (30%ig) und 1 Teil H_2O [62, 173, 243], welche auf einem Heizrührgerät bei ca. 50–60°C fortwährend gerührt wurde, um Ablagerungen zu vermeiden. Danach waren die Proben beidseitig sauber mit spiegelnden Oberflächen. In der Ionendünnung wurden sie dann unter 15° mit 5 kV Ar^+ -Ionen bis zur Perforation beschossen (Abschaltung mittels Photozelle). Die Probe sitzt dabei in einem Halter auf einem rotierbaren (2 Umdrehungen pro Minute), mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Stab. Nachdem die Probe bereits ein Loch hatte, wurde für etwa eine halbe bis eine Stunde bei 2 kV unter 9° nachgedünnt, um die oberflächliche Schädigungsschicht zu minimieren.

Daß die angesprochene Schädigungsschicht an beiden Oberflächen der Proben nicht beeinträchtigend für die beabsichtigten Untersuchungen ist, zeigen folgende Arbeiten. Ishiguro et al. [125] untersuchten mittels electron channeling und hochauflösender Elektronenmikroskopie die durch den Ar^+ -Ionenbeschuß induzierte Schädigungsschicht. Bei senkrechtem Beschuß einer GaAs(100)-Oberfläche mit 5 kV Ar^+ -Ionen einer Stromdichte von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ beträgt die amorphe Schicht ca. 10 Å. Mit Querschnittspräparation ionenbeschossener Proben ermittelten Ivey und Piercy [126] eine Schichtdicke von 3,0–3,5 nm für Ar^+ -Ionen von 3–6 kV Energie. Die Oberflächen werden glatter, wenn man statt Ar^+ -Ionen I^+ -Ionen nimmt [46]. In der amorphen Schicht gibt es einen leichten Überschuss an

Gallium und Spuren von Übergangsmetallen, die vom Probenhalter herrühren. Betont wird die Bedeutung der Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff während des Ionenbeschusses für eine dünne Schädigungsschicht [46, 126].

Zusammenfassend wird festgehalten, daß die mechanische Präparation gefolgt von der abschließenden Dünnung durch Ar^+ -Ionenbeschuß mit den oben angeführten Parametern reproduzierbar die besten Proben für die TEM-Untersuchungen geliefert hat. Bei korrekter Durchführung aller Präparationsschritte konnten im TEM keinerlei Spuren der Präparation festgestellt werden. Einige absolut defektfreie, also auch versetzungslose Proben belegen, daß durch die mechanischen Präparationsschritte erst recht keine Versetzungen in das Material eingebracht werden.

2.2.2 Analyse von Versetzungen

GaAs kristallisiert in der Zinkblendestruktur, d.h. die Ga- und As-Atome besetzen je eines der beiden kubisch flächenzentrierten Untergitter wie Abbildung 2.3 zeigt.

Das zugrundeliegende Bravais-Gitter ist also ein kubisch flächenzentriertes. Weil die elastische Verzerrungsenergie von Versetzungen mit dem Quadrat des Betrages ihres Burgersvektors $\vec{b}$ ansteigt [112, 117], sind bevorzugte Burgersvektoren möglichst kurze Translationsvektoren eines Gitters. Die kürzesten im kubisch flächenzentrierten Gitter sind diejenigen vom Typ $a/2 \langle 110 \rangle$. Die Versetzungen bewegen sich („gleiten“) bevorzugt auf dicht gepackten Gitterebenen, welche immer diejenigen mit dem größten Abstand voneinander und in der GaAs-Struktur — wie im kubisch flächenzentrierten Gitter — Ebenen vom Typ $\{111\}$ (Millersche Indizierung) sind. Nur wenn der Burgersvektor $\vec{b}$ einer Versetzung in derjenigen Gitterebene liegt, in welcher deren Linienrichtung $\vec{u}$ verläuft, ist diese gleitfähig. Die Kombination von Burgersvektor $\vec{b}$ und Gleitebene faßt man mit dem Begriff Gleitsystem zusammen. In GaAs erwartet man insgesamt 12 verschiedene Gleitsysteme, da dies die Anzahl aller geeigneten Kombinationen zwischen den sechs verschiedenen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und den vier $\{111\}$ -Ebenen ist. In Tabelle 2.1 findet man eine Auflistung dieser Gleitsysteme mit einer möglichen Indizierung und der zugehörigen Thompson Notation [112], auf die weiter unten auch im Zusammenhang mit dem Thomp-

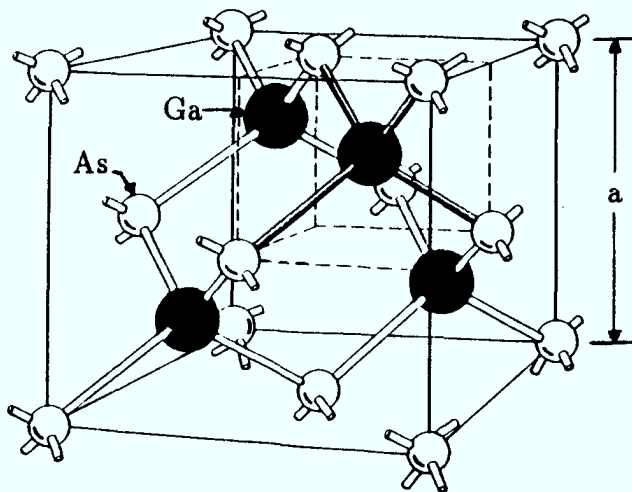


Abbildung 2.3: Kubische GaAs-Einheitszelle

Tabelle 2.1: Die 12 Gleitsysteme in GaAs

Indizierung	Thompson Notation
$[\bar{1}\bar{1}0](111)$	AB(d)
$[\bar{1}\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	AB(c)
$[10\bar{1}](111)$	BC(d)
$[10\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	BC(a)
$[01\bar{1}](111)$	AC(d)
$[01\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	AC(b)
$[\bar{1}\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	CD(a)
$[\bar{1}\bar{1}0](111)$	CD(b)
$[0\bar{1}\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	BD(a)
$[0\bar{1}\bar{1}](111)$	BD(c)
$[\bar{1}0\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	AD(b)
$[\bar{1}0\bar{1}](111)$	AD(c)

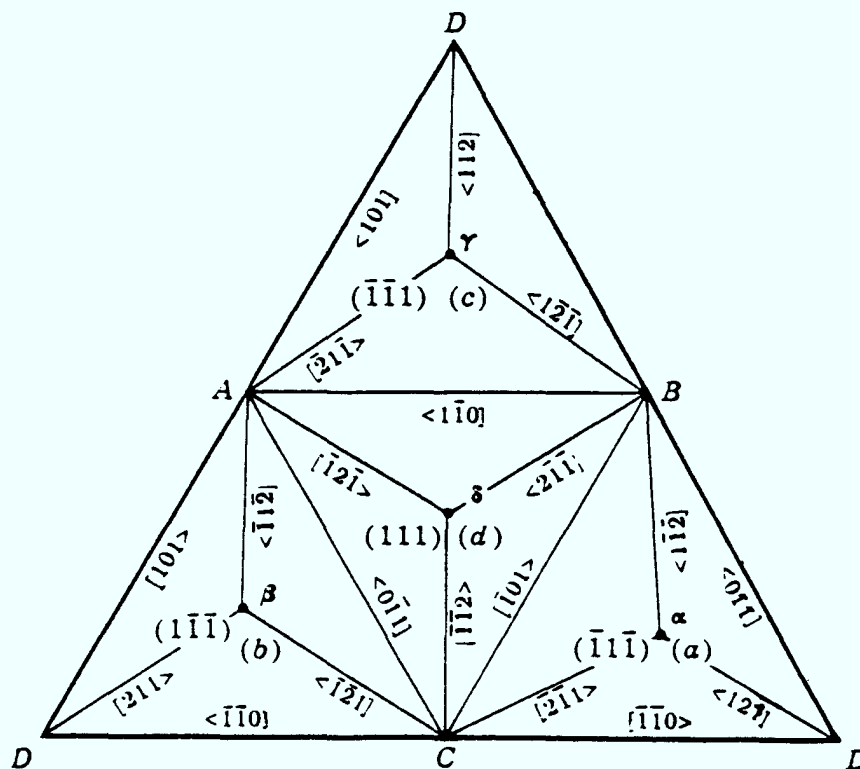


Abbildung 2.4: Thompson Tetraeder (aufgeklappt)

Tabelle 2.2: Produkte von $\vec{g} \cdot \vec{b}$ für eine konkrete Analyse (näheres siehe Text)

$\vec{b}$	$\vec{g}$ am [001]- Pol				$\vec{g}$ am $[\bar{1}01]$ - Pol			$\vec{g}$ am [101]-Pol		
	(220)	(2 $\bar{2}$ 0)	(400)	(040)	(202)	(111)	(1 $\bar{1}$ 1)	(20 $\bar{2}$)	(11 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 11)
$[\bar{1}\bar{1}0]$	x	0	x	x	x	x	0	x	x	0
$[1\bar{1}0]$	0	x	x	x	x	0	x	x	0	x
$[\bar{1}0\bar{1}]$	x	x	x	0	x	x	x	0	0	0
$[10\bar{1}]$	x	x	x	0	0	0	0	x	x	x
$[01\bar{1}]$	x	x	0	x	x	0	x	x	x	0
$[0\bar{1}\bar{1}]$	x	x	0	x	x	x	0	x	0	x
$[111]$	x	0	x	x	x	x	x	0	x	x
$[\bar{1}\bar{1}1]$	x	0	x	x	0	x	x	x	x	x
$[\bar{1}1\bar{1}]$	0	x	x	x	x	x	x	0	x	x
$[1\bar{1}\bar{1}]$	0	x	x	x	0	x	x	x	x	x
$[100]$	x	x	x	0	x	x	x	x	x	x
$[010]$	x	x	0	x	0	x	x	0	x	x
$[001]$	0	0	0	0	x	x	x	x	x	x

x bedeutet Kontrast, 0 bedeutet Auslöschung

Kern der Versetzung dazu, daß trotz des Anregungsfehlers lokal die gekrümmten Gitterebenen die Braggbedingung erfüllen und Intensität in den Braggreflex beugen. Somit geht dem Primärstrahl im Hellfeldmodus Intensität verloren, und die Versetzung erscheint als dunkle Linie. Erst wenn man Gitterebenen zur Abbildung heranzieht, welche den Burgervektor $\vec{b}$ vollständig enthalten, d.h. für die gilt $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, erscheint die Versetzung unter minimalem Kontrast. Mit Hilfe dieser „Auslöschungsbedingung“ [80, 111, 281] kann man $\vec{b}$ bis auf das Vorzeichen eindeutig bestimmen. In der Praxis wurde dazu die Probe symmetrisch zur Ausgangsorientierung [001] durch Verkippen um eine $\langle 100 \rangle$ -Achse um $\pm 45^\circ$ in zwei — in der stereographischen Projektion gegenüberliegende — $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen gekippt (siehe Abb. 2.5). In diesen drei Orientierungen stehen einem insgesamt zehn Abbildungsvektoren $\vec{g}$ zur Verfügung. Tabelle 2.2 zeigt für das Beispiel der Orientierungen [001], $[\bar{1}01]$ und [101], daß man mit diesen Abbildungsbedingungen für alle zu erwartenden Burgervektoren $\vec{b}$ — inklusive der etwas außergewöhnlichen Typen $\{100\}$ und $\{111\}$ — drei Auslöschungsbedingungen einstellen kann (Ausnahme dort ist $\vec{b} = [010]$; für dieses $\vec{b}$ muß man um die andere $\langle 100 \rangle$ -Richtung — in diesem Beispiel die [100]-Achse — in die Pole $[011]$ bzw. $[0\bar{1}\bar{1}]$ kippen).

Analyse der Linienrichtung: Zur Analyse der Linienrichtung einer geraden oder nur leicht gekrümmten Versetzung wurden Aufnahmen in den drei verschiedenen Probenorientierungen gemacht, welche auch zur Burgersvektorbestimmung benutzt wurden. Gerade die beiden $\langle 110 \rangle$ -Pole sind für diese Analyse sehr vorteilhaft, weil in einer $\langle 110 \rangle$ -Orientierung je zwei $\{111\}$ -Gitterebenen, welche ja die bevorzugten Gleitebenen sind, senkrecht stehen. Versetzungen, welche in einer solchen $\{111\}$ -Ebene liegen, erscheinen dann als Kontrastlinie entlang der Spur ihrer (senkrecht stehenden) Gleitebene. Über

insgesamt drei verschiedene Projektionen einer beliebigen Linienrichtung läßt sich diese eindeutig bestimmen.

Thompson Notation: Bevor an einem konkreten Beispiel eine komplette Versetzungsanalyse durchgeführt wird, soll die bereits erwähnte Notation nach Thompson vorgestellt werden. Wie aus dem Beispiel der Tabelle 2.2 zu ersehen ist, ist die Benutzung einer vollständigen Notation sehr mühselig und oft mit Fehlern behaftet — wie z.B. die Darstellung des Thompson Tetraeders bei Hirth und Lothe [112], da leicht ein Vorzeichen vergessen wird. Ob eine bestimmte $\langle 110 \rangle$ -Richtung in einer speziellen $\{111\}$ -Gitterebene liegt, ist auch nicht immer sofort klar. Dazu kommt, daß die Festlegung einer Indizierung willkürlich ist, da bis auf die Wachstumsrichtung keine Richtung im Kristall ausgezeichnet ist. Die Thompson Notation befreit den Benutzer von allen Vorzeichenüberlegungen. Der schon in Abbildung 2.4 gezeigte Thompson Tetraeder liegt in einem Achtel der kubischen Einheitszelle, also in einem Würfel der Kantenlänge $a/2$, wie er in Abbildung 2.3 gestrichelt eingezeichnet ist. Der Tetraeder wird nun so in diesem Würfel plaziert, daß an jeder seiner vier Ecken ein As-Atom und in seiner Mitte ein Ga-Atom sitzt. Der Zusammenhang zwischen der Indizierung von Richtungen und Gitterebenen in der „normalen“ Notation und der in der Thompson Notation wird aus Abbildung 2.4 ersichtlich. Für die Thompson Notation gelten folgende Vereinbarungen:

- Die Ecken des Tetraeders werden mit den großen lateinischen Buchstaben A, B, C und D bezeichnet. Die dem Punkt A gegenüberliegende Fläche hat die Bezeichnung a und deren Mittelpunkt heißt α . Entsprechendes gilt für die anderen Flächen bzw. Flächenmitten.
- Für jeden der im GaAs möglichen Burgersvektoren steht ein Paar lateinischer Buchstaben, z.B. wird $a/2[0\bar{1}\bar{1}]$ zu **BD**.
- Vektoren vom Typ $a/6\langle 112 \rangle$ erhalten eine Notation bestehend aus einem großen lateinischen und einem kleinen griechischen Buchstaben: so wird aus $a/6[211]$ **D β** .
- Verschiedenste weitere Vektoren können mit folgender Regel beschrieben werden: **PQ** repräsentiert den Vektor, der P und Q verbindet; **PQ/RS** bezeichnet denjenigen Vektor, der doppelt so lang ist wie die Verbindung zwischen dem Mittelpunkt von PQ und dem von RS. P, Q, R und S können dabei entweder griechische oder lateinische Buchstaben sein. Ein Beispiel dazu: **CD/AB** bezeichnet den Vektor $[001]$.
- Burgersvektoren für Frank-Versetzungsringe mit $\vec{b} = 1/3\{111\}$ werden durch Paare eines griechischen und eines lateinischen Buchstabens benannt in der Art **A α** etc..

Diese Regeln erscheinen auf den ersten Blick nicht gerade arbeitserleichternd, doch es ergeben sich einige leicht merkbare Konsequenzen. In der Ebene a liegen z.B. nur Richtungen, die den Buchstaben A nicht enthalten, also alle möglichen Kombinationen aus B, C, D und α . Zu der Richtung **RS/PQ** stehen die beiden Richtungen **RS** und **PQ** senkrecht, ebenso wie **RS** orthogonal zu **PQ** steht. Hierbei stehen P, Q, R und S für eine der Ecken A, B, C oder D.

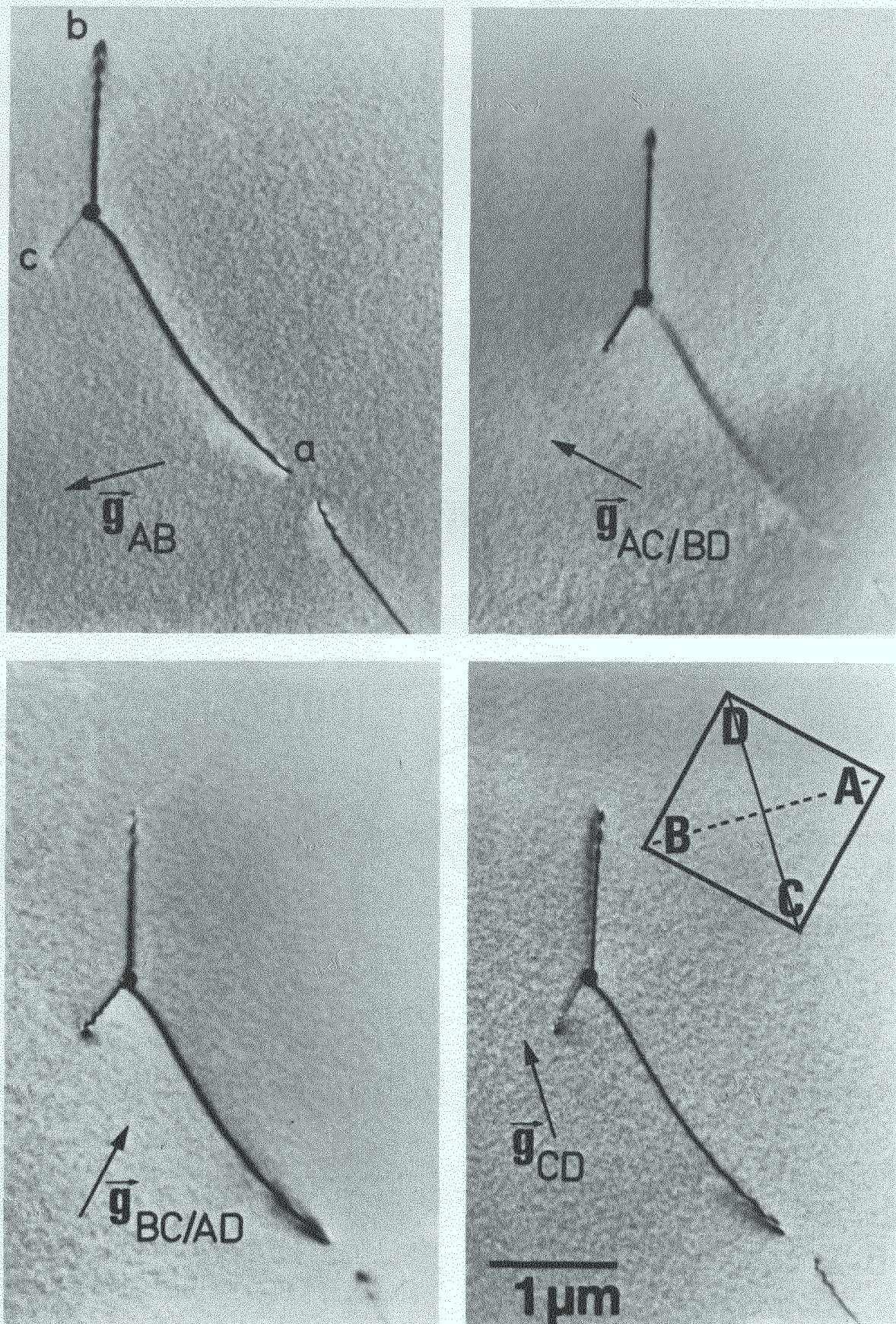


Abbildung 2.6: Versetzungsknoten in [001]-Orientierung

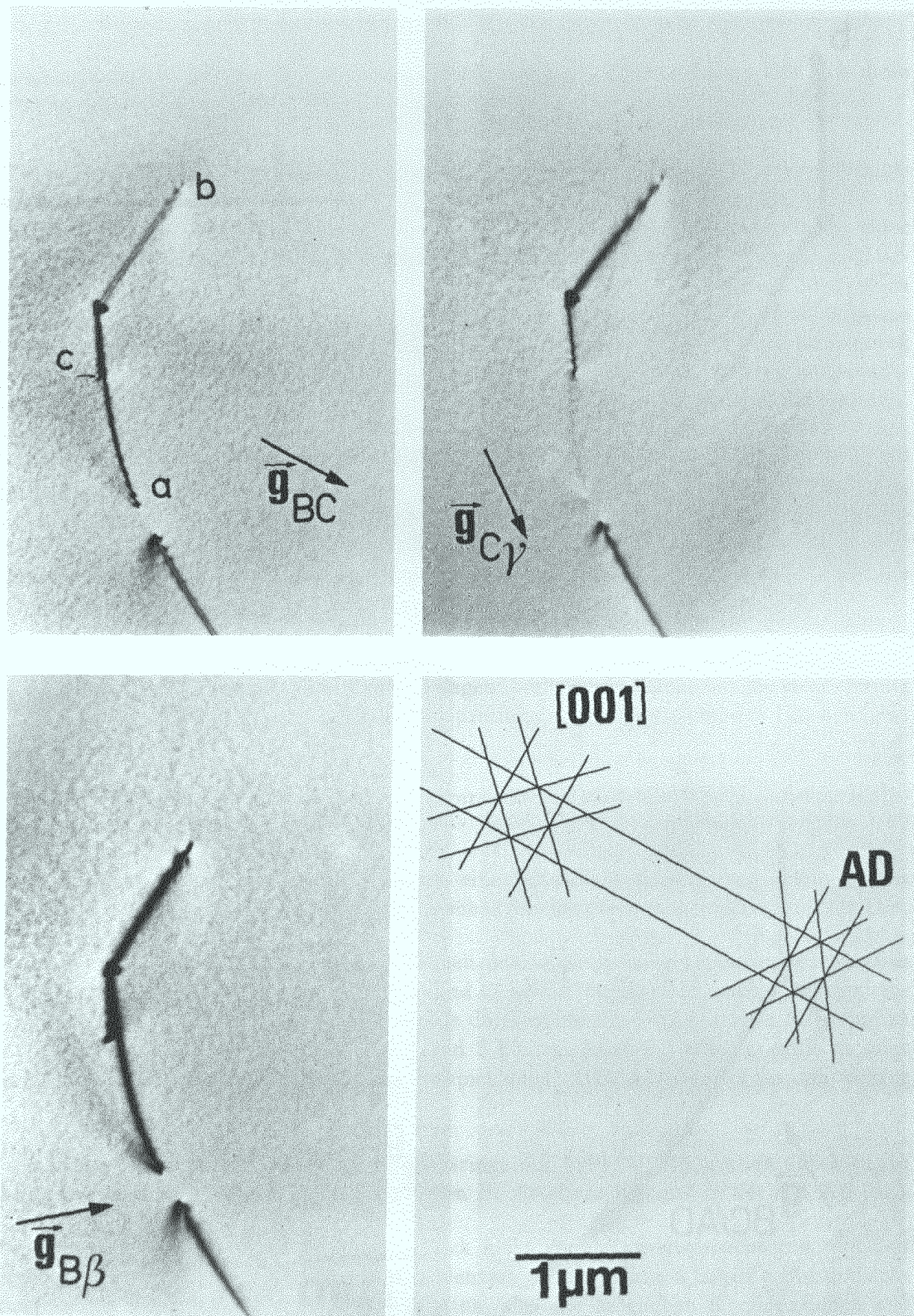


Abbildung 2.7: Versetzungsknoten in AD-Orientierung

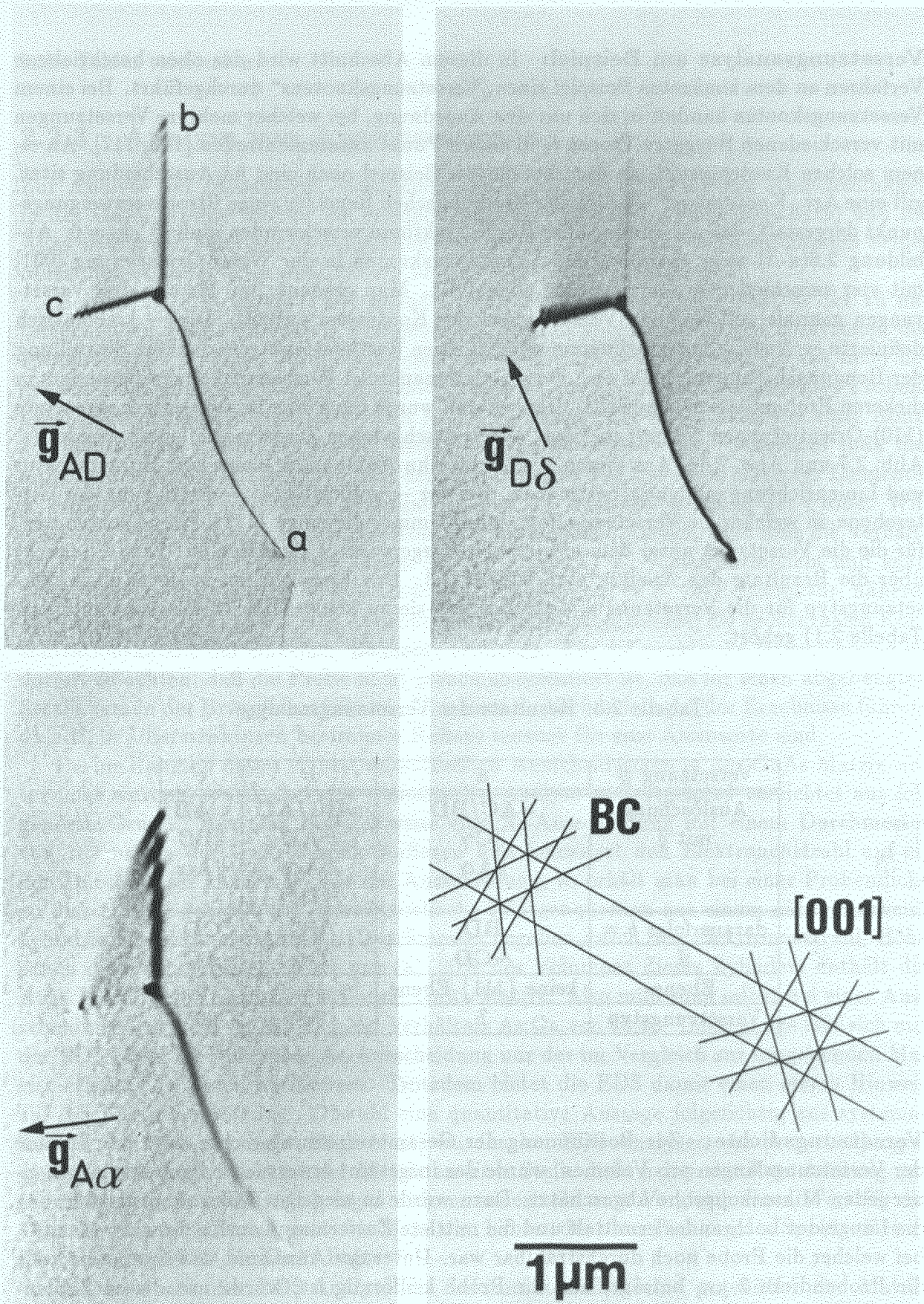


Abbildung 2.8: Versetzungsknoten in BC-Orientierung

Versetzungsanalyse am Beispiel: In diesem Abschnitt wird das oben beschriebene Verfahren an dem konkreten Beispiel eines „Versetzungsknotens“ durchgeführt. Bei einem Versetzungsknoten handelt es sich um eine Anordnung, bei welcher mehrere Versetzungen mit verschiedenen Burgersvektoren $\vec{b}_i$ in einem Punkt zusammentreffen [112, 117]. An einem solchen Knotenpunkt, an dem bei diesem Beispiel noch eine As-Ausscheidung sitzt, gilt eine Art „Knotenregel“ ähnlich der Kirchhoffschen Regel für einen Stromverzweigungspunkt dergestalt, daß die Summe aller Burgersvektoren verschwinden muß: $\sum_i \vec{b}_i = 0$. Abbildung 2.6(a-d) zeigt einen solchen Versetzungsknoten in der Wafer-Orientierung [001] mit vier verschiedenen Gitterreflexen abgebildet. Man erkennt, daß für alle drei Versetzungen niemals vollständiges Verschwinden des Kontrastes auftritt. Die — kinematisch definierte — Auslöschungsbedingung schließt einen Restkontrast trotz exakter Einstellung der Beugungsbedingung nicht aus, der durch dynamische Wechselwirkungen besonders in dickeren Probenbereichen auftritt. Desweiteren wurde die Probe in zwei entgegengesetzte $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen gekippt und dort unter verschiedenen Zweistrahlfällen abgebildet (s. Abb. 2.7 und Abb. 2.8). Aus diesen insgesamt zehn Aufnahmen lassen sich Burgersvektor und Linienrichtung eindeutig bestimmen. Bei der — willkürlichen — Festlegung der Gitterebene, in welcher die Versetzung liegt, wurde immer diejenige $\{111\}$ -Ebene genommen, für die die Versetzung unter dem ermittelten Burgersvektor gleitfähig ist. Eine Übersicht über die Resultate der Analyse gibt Tabelle 2.3. Das Fragezeichen in der Rubrik Versetzungstyp für die Versetzung a bedeutet, daß sie zu keinem der 12 Gleitsysteme (vgl. Tabelle 2.1) gehört.

Tabelle 2.3: Resultate der Versetzungsanalyse

Versetzung #	a	b	c
Auslöschung mit $\vec{g}$	=AC/BD C γ A α	=BC/AD =AD A α D δ	=AB B β A α
daraus folgt $\vec{b} =$	BD	BC	CD
$\vec{u}$	$\sim$ CD	D α	AC
Ebene	keine $\{111\}$ -Ebene	a	b
Versetzungstyp	?	90°	60°

Versetzungsdichte: Zur Bestimmung der Gesamtversetzungsdichte, also der Summe der Versetzungslängen pro Volumen, wurde das insgesamt untersuchte Probenvolumen einer jeden Mikroskopprobe abgeschätzt. Dazu wurde in niedriger Mikroskopvergrößerung die Länge des Lochrandes ermittelt und die mittlere Entfernung vom Lochrand bestimmt, bei welcher die Probe noch durchstrahlbar war. Unter der Annahme, daß an dieser Stelle die Probendicke 2 μm beträgt, und die Probe keilförmig ist, wurde mit diesen Zahlenwerten das Probenvolumen berechnet. Der dabei auftretende Fehler liegt bei etwa 50%. Da die Bestimmung der Versetzungsdichte auf diese Weise lediglich als Größenordnungskontrolle gegenüber den Werten aus der Ätzgrübchendichtemessung gedacht war, ist der

hohe Fehler tolerierbar.

2.2.3 Analyse von Ausscheidungen

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Struktur von Ausscheidungen in der GaAs-Matrix wurden die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) und die Auswertung von Feinbereichsbeugungsbildern herangezogen. Erst die Kombination beider Methoden erlauben eine verlässliche Aussage über die Ausscheidungen.

Bei der EDS in einem TEM benutzt man die vom Elektronenstrahl in der zu untersuchenden Probe erzeugten Röntgenquanten. Die hochenergetischen Elektronen des Primärstrahles schlagen durch Stoßionisation Elektronen der Probenatome aus tiefer liegenden Schalen heraus. Den Grundzustand erreicht ein solchermaßen angeregtes Probenatom entweder durch Aussenden eines Auger-Elektrons oder durch Emission eines Röntgenquants, dessen Energie für die Atomsorte charakteristisch ist. Vergleicht man das aufgenommene Energiespektrum mit den charakteristischen Spektren einzelner Elemente, so erhält man eine qualitative Information über die Zusammensetzung der Probe. Will man eine quantitative Aussage über Konzentrationsanteile machen, muß man die Verhältnisse der Intensitäten einzelner Linien (in der Regel der K_{α} -Linien) ermitteln und kann dann unter Berücksichtigung verschiedenster Korrekturen (z.B. ZAF-Korrektur, näheres dazu siehe [221, 222] und Abzug des kontinuierlichen Untergrundes) die prozentualen Konzentrationsanteile der einzelnen Elemente ermitteln. Für die praktische Durchführung ist darauf zu achten, daß die Probe nicht gerade so orientiert ist, daß für einen abgebeugten Strahl gerade der Braggfall erfüllt ist. Dies kann zu Verfälschungen der Ergebnisse führen, da z.B. in Überstrukturen bestimmte Reflexe sensitiv für eine Atomsorte sind.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Ausscheidungen in der GaAs-Matrix untersucht wurden, wurde auf eine quantitative Analyse weitestgehend verzichtet aus folgendem Grund. Hat man beispielsweise eine As-Ausscheidung mit einem Durchmesser von 100 nm in der GaAs-Matrix vorliegen und fokussiert den Elektronenstrahl auf einen Durchmesser kleiner als den der Ausscheidung, so erhält man bei einer Probendicke an dieser Stelle von 500 nm charakteristische Röntgenquanten aus einem näherungsweise zylindrischen Probenausschnitt (Durchmesser gegeben durch den Elektronenstrahl, Höhe durch die Probendicke). Aber nur ca. 20% des Volumens dieses Zylinders enthält die Ausscheidung, die restlichen 80% sind GaAs-Matrix. Also mißt man selbst bei einer Ausscheidung aus 100% As lediglich ein Verhältnis As:Ga von 60:40. Demzufolge läßt sich mit der EDS allein im Falle einer As-Ausscheidung nur der im Vergleich zur umgebenden Matrix erhöhte As-Anteil nachweisen. Trotzdem bietet die EDS damit einen ersten Hinweis auf die Zusammensetzung. Obwohl eine quantitative Aussage folgerichtig aus systematischen Gründen gar nicht möglich ist, wurden bei EDS-Analysen von Ausscheidungen grundsätzlich auch Spektren der Matrix an einer Stelle dicht neben der Ausscheidung unter ansonsten gleichen Bedingungen aufgenommen, um zum Vergleich einen Wert für die Zusammensetzung der ungestörten Matrix zu haben, der ohne Eichung des Spektrometers nie genau bei 50:50 für GaAs liegt.

Hat man aus der EDS-Analyse die Information über eine gegenüber der Matrix veränderte Zusammensetzung einer Ausscheidung, so kann eine eindeutige Identifizierung unter Zuhilfenahme der Feinbereichbeugung erreicht werden. Handelt es sich nämlich um eine kristalline Ausscheidung ausreichender Größe (erfahrungsgemäß ist Durchmes-

ser ≤ 500 nm ausreichend) an einer dünnen Probenstelle ($\ll 1 \mu\text{m}$), so erhält man in der Feinbereichsbeugung (man läßt durch Einführen einer kleinen Blende in die erste Bildebene nur einen kleinen Teil des Objektes zur Beugung betragen) bei geeigneter Orientierung der Ausscheidung Beugungsreflexe, die von der Ausscheidung herrühren. Welche Reflexe von der Ausscheidung allein verursacht werden, kann man testen, indem man entweder mit einem dieser Reflexe eine Dunkelfeldabbildung erzeugt (man setzt dabei die Objektiveblende so, daß nur die Intensität eines Beugungsreflexes zur Bildentstehung beiträgt) oder die Probe so verschiebt, daß die Ausscheidung nicht mehr im Gebiet der Feinbereichsbeugungsblende liegt, so daß ein Ausscheidungsreflex verschwinden muß. Aus diesen Beugungsbildern lassen sich dann die Abstände R der Reflexe von der optischen Achse, d.h. dem Primärstrahl, leicht ausmessen und mit Hilfe der Linsenformel $\lambda \cdot L = d \cdot R$ [79, 111, 222, 281] in Gitterebenenabstände d umrechnen. Diese Linsenformel ist nichts anderes als eine Umformulierung der Bragg-Bedingung. Die sogenannte Kamerakonstante $\lambda \cdot L$, wobei L die Kameralänge, d. h. der Abstand von Beugungsebene zu Negativebene, und λ die relativistisch korrigierte Wellenlänge der Primärelektronen ist, wird mit einem bekannten Reflex der GaAs-Matrix und dem Gitterparameter $a_{\text{GaAs}} = 0.5653 \text{ nm}$ [160] zuvor geeicht. Zu der somit ermittelten Schar von Gitterebenenabständen sucht man nun eine Struktur, die alle diese Ebenenabstände enthält. Eine Vorauswahl kann an dieser Stelle aus der Kenntnis der qualitativen EDS-Analyse getroffen werden.

Hat man die Ausscheidung als hexagonales As identifiziert, so kann man aus der Kenntnis des Volumens aller Ausscheidungen einer Probe die Gesamtzahl der in dieser Probe enthaltenen As-Atome angeben, die als überschüssiges As in Ausscheidungen sitzen. Das Volumen der Ausscheidungen, die als hexagonales As allesamt tetraedrisch sind, ergibt sich aus der — wegen Projektion korrigierten — Kantenlänge l des Tetraeders mit der Volumenformel $V_{\text{Tetraeder}} = 0,1179 \cdot l^3$ [32]. Als Zusatzinformation benötigt man das Volumen der Einheitszelle von hexagonalem As ($V_{\text{E.Z.}} = 0,1296 \text{ nm}^3$) und die Zahl der Atome pro Einheitszelle ($N = 6$) aus Strukturdaten [74, 229]. Daraus ergibt sich mit dem abgeschätzten Probenvolumen (siehe Abschnitt Analyse von Versetzungen) der As-Gehalt als Volumenkonzentration. Die Teilchendichte der Ausscheidungen erhält man aus dem Quotienten von Ausscheidungsanzahl und Probenvolumen.

3 Strukturelle Defekte in GaAs

In diesem Kapitel werden die bisher aus der Literatur bekannten Resultate an Untersuchungen der beiden häufigsten Defektarten in GaAs, Ausscheidungen und Versetzungen, in einer Übersicht zusammengetragen. Darüber hinaus werden auch einige theoretische Überlegungen zur Ausscheidungsbildung vorgestellt und ein Modell zur Entstehung der Versetzungen in LEC-GaAs entwickelt und diskutiert.

3.1 Ausscheidungen

3.1.1 Literaturübersicht

Ausscheidungen in GaAs wurden zuerst von Stirland [241, 242] in Chrom(Cr)-dotiertem Material bei Ätzexperimenten entdeckt. Später wurden Ausscheidungen mit TEM in verschieden dotiertem (n-dotiert mit Silizium (Si) oder Tellur (Te), p-dotiert mit Zink (Zn)), in semi-isolierendem (undotiert oder Cr-dotiert) GaAs gefunden [17]. Die genannten Proben sind nicht nur unterschiedlich dotiert, sondern stammen auch aus unterschiedlichen Kristallzüchtungsprozessen (LEC, HB oder GF — siehe dazu Kapitel Experimente). Mit energiedispersiver Röntgenanalyse konnten jedoch unabhängig von der Dotierung keinerlei Elemente außer denen der Matrix (Ga, As) in den Ausscheidungen nachgewiesen werden.

Als erste identifizierten Cullis et al. [62] Ausscheidungen in semi-isolierendem, in n- und in p-dotiertem GaAs — unabhängig vom verwendeten Dotierstoff — mit Beugungsaufnahmen im Elektronenmikroskop als hexagonales As. Die Morphologie der Ausscheidungen wird von den Autoren als zylindrisch beschrieben bei Durchmessern von 20–100 nm und Partikeldichten im Bereich vom $3 \cdot 10^8$ – 10^{10} cm^{-3} . An den Ausscheidungen sitzen kleinere Hohlräume; die Orientierungsbeziehung zwischen den Ebenen der Ausscheidung und denen der Matrix ist nicht trivial. Daß eine Identifizierung einer As-Ausscheidungen auch über Moiré-Muster möglich ist, haben Lodge et al. [168] gezeigt. Cornier et al. [54, 55] und Mo et al. [186] finden dagegen als Ergebnis ihrer Beugungsexperimente an Ausscheidungen in undotiertem und Indium(In)-dotiertem LEC-Material, daß polykristalline stöchiometrische [54, 55] oder As-reiche [186] GaAs-Einschlüsse vorkommen. Erstere werden von {111}-Matrixebenen berandet und haben typische Durchmesser von 100 nm. Ca. 80% aller Ausscheidungen sind mit einer Versetzung verknüpft. Die beobachteten Partikeldichten liegen im Bereich 10^8 – 10^9 cm^{-3} bei einem prozentualen As-Anteil der Ausgangsschmelzen von 46,2–50,8 [54, 55]. Ebenfalls polykristalline Ausscheidungen werden auch von Frigeri et al. [91] gefunden. Hier werden jedoch As-reiche Oxide oder Boride als Kristallite vermutet [100].

Die Orientierungsbeziehung zwischen den Ausscheidungen aus hexagonalem As und

der GaAs-Matrix wurden detailliert von Lee et al. [162, 164] an In-dotiertem LEC- und As-reichem HB-GaAs untersucht. In beiden Proben ist sie dieselbe: $\text{GaAs}\{110\}||\text{As}\{120\}$ bzw. $\text{As}\{104\}$ und $\text{GaAs}\{111\}||\text{As}\{001\}$ bzw. $\text{As}\{111\}$. Manchmal tritt eine leichte Verkipfung der Ausscheidung aus dieser Orientierung auf, die auf einen Einfluß des Spannungsfeldes der Versetzung zurückgeführt wird.

Daß auch in In-dotierten GaAs-Proben Ausscheidungen auftreten können, wurde mit TEM [19, 20, 162, 164, 198], mit optischen Methoden (Laser Scanning Tomography(LST), Laser Scanning Microscopy(LSM), High Resolution Infra-Red Tomography(HRIT)) [86, 87, 97, 137, 140, 141, 187, 207, 249] oder durch Anätzen [145] nachgewiesen. Neben der Information aus der energiedispersiven Röntgenanalyse über einen erhöhten As-Gehalt und keine Anhäufung von In in den Ausscheidungen [20, 164] konnten einige davon eindeutig als hexagonales As identifiziert werden, andere jedoch nicht [164].

Um Informationen über Ausscheidungsdichten oder die Auswirkung thermischer Behandlung auf die Ausscheidungsentstehung bzw. -auflösung zu bekommen, bedient man sich meist der oben genannten optischen Methoden oder man benutzt spezielle Ätzlösungen. Damit ist es möglich, größere Probenvolumina bzw. -oberflächen zu untersuchen. Kidd et al. [140, 141] bestimmen mit der LSM die Volumendichte der die Versetzungen dekorierenden Partikel zu $5\text{--}10\cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$, wobei diese in In-dotiertem GaAs größer ist als in undotiertem. Eine französische Gruppe [86, 87, 97] ermittelt mit LST die gleiche Größenordnung der Dekorationspartikel mit $5\cdot 10^8\text{ cm}^{-3}$. Darüber hinaus finden sie in In-dotiertem, in undotiertem und Cr-dotiertem GaAs nach thermischer Behandlung im Zellinnern (d.h. in versetzungsfreien Gebieten) sogenannte Matrixausscheidungen [187, 207] in einer Dichte von $5\cdot 10^9\text{ cm}^{-3}$, welche einen Abstand von den Versetzungen der Zellwände von 100–200 μm haben. Da diese Partikel schwächer streuen als die Dekorationsausscheidungen, sollten sie deutlich kleiner sein ($\leq 2\mu\text{m}$) [86]. Lediglich eine Gruppe [54, 77, 249, 250, 252] berichtet, daß in In-dotiertem GaAs mit einer sehr niedrigen Versetzungsdichte ($N_d = 500\text{ cm}^{-2}$) keine Ausscheidungen im TEM trotz großer Probenzahl ($N=70$) gefunden wurden. Daraus ermitteln sie eine hypothetische Partikeldichte von $2\cdot 10^5\text{ cm}^{-3}$ als obere Grenze. Desgleichen finden sie in undotiertem GaAs keine Ausscheidungen in versetzungsfreien Gebieten.

Obwohl die erwähnten optischen und Ätzmethoden allesamt keine direkte Identifikation der Ausscheidungen erlauben, läßt sich ein Zusammenhang mit dem As-Gehalt der Schmelze, aus der die untersuchten Kristalle gezogen wurden, feststellen [54, 91, 137, 138, 203, 249, 251, 252]. Je höher der As-Gehalt ist, desto größer ist sowohl die Gesamtzahl bzw. Volumendichte als auch die Durchschnittsgröße der Ausscheidungen [91, 249].

Wie sich Ausscheidungen in GaAs nach thermischen Behandlungen mit anschließendem, schnellem Abkühlen verhalten, wurde mehrfach untersucht [50, 145, 177, 209, 248, 249, 251, 252]. Ausscheidungen in unbehandeltem GaAs („as-grown“) beinhalten alle Verunreinigungen, die mit energiedispersiver Röntgenanalyse im TEM als Schwefel (S), Selen (Se), Te, Eisen (Fe) oder Cr nachgewiesen werden konnten [177, 251]. Tempert man den Kristall bei 900°C für 60 h, so enthalten nur noch ca. 30% aller Ausscheidungen solche Verunreinigungen. Nach einer Glühung bei 1.000°C für 60 h sind dann alle Verunreinigungen in die Matrix zurückgelöst, und man findet nur noch Ausscheidungen ohne Fremdatome. Bei der letzteren Glühung sind, egal welche Ausgangsdichte von Ausscheidungen die Probe unbehandelt hatte, die Ausscheidungsdichten nachher immer deutlich

kleiner als vorher [249, 251]. Im Gegensatz dazu erhöhen die Glühungen bei 900°C die Dichte der Ausscheidungen, welche Verunreinigungen enthalten. Auflösen lassen sich die Ausscheidungen in GaAs, wenn man bei Temperaturen T oberhalb 1.100°C glüht und nach 5 h abschreckt. Läßt man die Proben danach bei Temperaturen von 850°C oder 950°C wieder an, so bilden sich die Ausscheidungen erneut [50, 145, 209, 248]. Daraus kann man auf eine Entstehungstemperatur der Ausscheidungen um 900°C herum schließen [145, 177, 248, 249, 251]. Ein Auflösen kleinerer Ausscheidungen mit Durchmessern um 10 nm, die in As-reichem HB-GaAs an Versetzungsringen sitzen, mitsamt den Versetzungsringen kann schon bei niedrigeren Temperaturen und längeren Zeiten (700°C/72 h oder 800°C/24 h) erreicht werden [164].

Abschließend sei noch angeführt, daß auch größere Einschlüsse in GaAs beobachtet werden. In hoch In-dotiertem Material findet man aufgrund des niedrigen Segregationskoeffizienten von In am Kristallende In-haltige Einschlüsse, die den Wachstumsprozeß stören und zur Polykristallinität führen können [66, 77, 95, 128, 245]. Brozel et al. [33] berichten von bis zu 10 μm großen Ga-Einschlüssen im Schulterbereich oder am Kristallende, wo die Schmelze ein Ga/As-Verhältnis von 1,25 hat. Die genaue Entstehung — durch As-Verluste an der Kristalloberfläche oder durch Einwachsen bereits aus der Schmelze — ist noch unklar.

Der Vollständigkeit halber sei noch angeführt, daß Ponce [217, 218] in Zellwänden etwa 1–10 nm große Ausscheidungen mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop findet, die amorph sind und nicht direkt an einer Versetzung sitzen. Ihre Dichte ist vor allem im Kristallinnern ($r \leq 0,25 \cdot R$) und an der Peripherie ($r \geq 0,75 \cdot R$) groß.

Bei Verwendung von Vanadium (V) und Cr als Dotierstoff treten Ausscheidungen der Phasen VAs bzw. CrAs und CrGa₄ [52] sowie in Si-dotiertem LEC-Material Partikel der Phase B₁₃As₂ auf [51], wenn man den Kristall vollständig unter einer Boroxid-Abdeckschicht zieht.

3.1.2 Ausscheidungsbildung

Die Ausscheidung einer Phase aus einer festen Lösung — wie z.B. die Ausscheidung von im Zwischengitter gelösten As-Atomen in GaAs — ist eine sehr komplexe Transformation, da sich gleichzeitig eine Änderung der Struktur, der Zusammensetzung und des Spannungsfeldes vollzieht. An dieser Stelle soll keine detaillierte Darstellung dieses auch mathematisch komplizierten Vorganges erfolgen, sondern lediglich gezeigt werden, daß Versetzungen in einer Matrix die Keimbildung begünstigen.

Wechselwirkung zwischen Punktdefekten und Versetzungen

Cottrell und Bilby waren die ersten, die vermuteten, daß eine Wechselwirkung zwischen Verunreinigungsatomen und Versetzungen zu beobachtbaren Effekten auf Kristalleigenschaften führen sollten [57]. Nach Friedel [89, 90] existieren drei Hauptbeiträge zu der Wechselwirkungsenergie zwischen Punktdefekten (Eigendefekte oder Verunreinigungen) und Versetzungen:

- eine elastische Wechselwirkung aufgrund der unterschiedlichen Größe
- eine elastische Wechselwirkung zweiter Ordnung, da die Verunreinigungsatome andere elastische Eigenschaften haben

- zwei elektrische Wechselwirkungen, zum einen aufgrund einer Bandverbiegung durch die Versetzungen in deren Nähe und zum zweiten durch freie Bindungen

Die Bewegung von Verunreinigungsatomen auf Versetzungen zu wird durch einen Diffusionsprozeß kontrolliert, dessen Aktivierungsenergie die Summe der oben genannten Wechselwirkungsenergien ist. Den Hauptbeitrag liefern dabei die elastischen Effekte. Ganz anschaulich wird sich ein Verunreinigungsatom, welches größer ist als das Matrixatom, — egal ob es dieses substituiert oder ob es im Zwischengitter sitzt — dorthin begeben, wo das Gitter aufgrund des Verzerrungsfeldes der Versetzung aufgeweitet ist. Für eine Leerstelle gilt das umgekehrte. Solange die Wechselwirkung schwach ist, $E < k_B T$, steigt die Verunreinigungskonzentration auf der einen Seite der Versetzung in dem Maße, wie sie auf der anderen Seite abnimmt. Es kommt also lediglich zu einer Umverteilung. Erst wenn die Wechselwirkung stärker wird, kommt es zu der Senkenwirkung der Versetzung und einer Nettozunahme der Konzentration an Verunreinigungsatomen um diese herum. Diese Zone erhöhter Konzentration nennt man dann die „Cottrell-Wolke“. Bei genügend tiefen Temperaturen kann die Konzentration die atomare Dichte der Matrix erreichen, und es kommt zur Ausscheidungsbildung [143], wie in den beiden folgenden Abschnitten näher ausgeführt wird.

Es konnte theoretisch und experimentell durch Experimente der Inneren Reibung gezeigt werden, daß eine „Cottrell-Wolke“ von Punktdefekten die Versetzungsbewegung sowohl beim Gleiten [112] als auch beim Klettern [143] aufgrund der auftretenden, hohen Kräfte stark behindern kann.

Homogene Keimbildung

Von homogener Keimbildung spricht man, wenn sich spontan in einem Volumenelement ein Keim bildet. Die dadurch bewirkte Änderung der freien Enthalpie ΔG^{hom} setzt sich aus zwei Komponenten zusammen (siehe z.B. [110, 230]). Zum einen ein Volumenbeitrag, der sich ergibt, wenn man das Keimvolumen mit der Phase B statt mit der Phase A füllt. Bei einem kugelförmigen Keim mit dem Radius r lautet dieser Beitrag:

$$\Delta G_V = -\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G$$

Hierbei ist ΔG die Änderung der freien Enthalpie zwischen Phase A und B pro Volumeneinheit und positiv, denn insgesamt muß ΔG_V negativ sein. Erst wenn das System seine Gesamtenergie absenken kann, läuft die Keimbildung überhaupt ab. Auf der anderen Seite muß für die entstandenen Phasengrenzfläche die Oberflächenenthalpie ΔG_S aufgebracht werden:

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma$$

wobei σ die spezifische, d.h. auf die Fläche bezogene, freie Oberflächenenthalpie der Phasengrenze zwischen A und B ist. Aus beiden Beiträgen ergibt sich die Gesamtenthalpieänderung:

$$\Delta G^{hom} = -\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G + 4\pi r^2 \sigma \quad (3.1)$$

Daraus folgt mit:

$$\frac{\partial \Delta G^{hom}}{\partial r} = -4\pi r^2 \Delta G + 8\pi r \sigma = 0 \quad (3.2)$$

ein kritischer Keimradius r_c und eine damit verknüpfte Änderung der freien Enthalpie beim kritischen Keimradius ΔG_c zu:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (3.3)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G)^2} \quad (3.4)$$

Für einen Keim mit Radius $r < r_c$ erhöht sein Wachstum die freie Enthalpie des Systems, was diesen Vorgang unwahrscheinlich macht. Dagegen kann das System seine Gesamtenergie absenken, wenn Keime mit $r \geq r_c$ wachsen. In dem letzteren Fall stabilisiert das Keimwachstum das System.

Heterogene Keimbildung

Die Beobachtungen, daß sich Ausscheidungen aus festen Lösungen bevorzugt an Korngrenzen bilden, und die Ausscheidungsrate durch plastische Verformung erhöht wird ([192] und Referenzen darin), legen den Schluß nahe, daß Versetzungen bevorzugte Orte für die Keimbildung sind. Zwei Hauptgründe für die Favorisierung der Ausscheidungsbildung entlang einer Versetzung können genannt werden [56, 150]:

- Die Diffusion wird durch das Spannungsfeld um die Versetzung herum und entlang ihres Kernes beschleunigt.
- Die Aktivierungsenergie, die zur Bildung eines kritischen Keimes notwendig ist, ist reduziert um den Teil der Energie, der von den elastischen Kräften des Verzerrungsfeldes der Versetzung geleistet wird.

Vorausgesetzt, daß die elastische Verzerrung einer Versetzung innerhalb des Ausscheidungsvolumens aufgehoben wird, läßt sich eine grobe Theorie der Ausscheidungsbildung entlang einer Versetzung ableiten [39]. Betrachtet wird eine zylindrische Ausscheidung vom Radius r entlang einer Schraubenversetzung mit dem Burgersvektor $\vec{b}$. Analog zu Gleichung (3.1) erhält man für die Änderung der freien Enthalpie pro Einheitslänge der Versetzung:

$$\Delta G^{het} = -\pi r^2 \Delta G + 2\pi r \sigma - \frac{b^2 \mu}{4\pi} \ln(r/r_0) \quad (3.5)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen denen aus Gleichung (3.1), berücksichtigt man, daß hier die Energie auf eine Einheitslänge bezogen wird. Der letzte Term ist die in dem Volumen der Ausscheidung gewonnene, elastische Verzerrungsenergie nach linearer Elastizitätstheorie [112, 117]. μ bezeichnet den elastischen Schermodul der als elastisch isotrop angenommenen Matrix, und r_0 ist ein Abschneideradius, unterhalb dessen die lineare Elastizitätstheorie zur Berechnung der Verzerrungsenergie der Versetzung keine Gültigkeit mehr besitzt. Für den Fall einer Stufenversetzung muß man in diesem dritten Term im Nenner einen Faktor $(1-\nu)$ einfügen, wobei ν das Poisson-Verhältnis für die jeweilige Matrix ist [112, 117].

Die Bedingung für ein Minimum der freien Enthalpie:

$$\frac{\partial \Delta G^{het}}{\partial r} = -2\pi r \Delta G + 2\pi \sigma - \frac{b^2 \mu}{4\pi r} = 0 \quad (3.6)$$

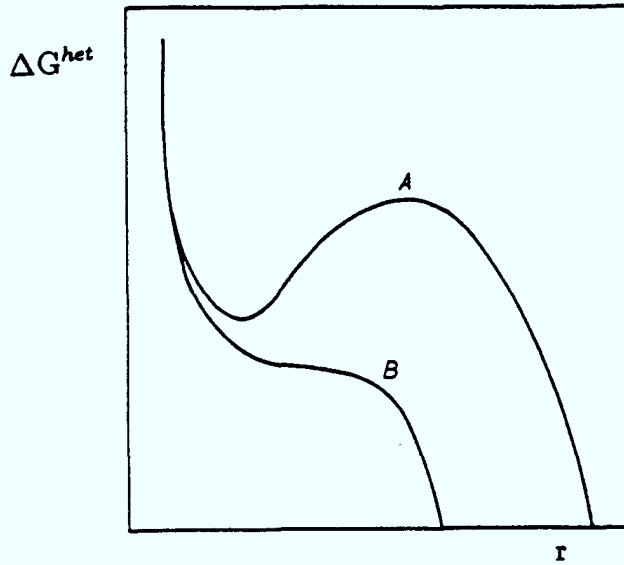


Abbildung 3.1: Freie Enthalpie pro Einheitslänge einer zylindrischen Ausscheidung entlang einer Versetzung nach Gleichung (3.5) als Funktion des Ausscheidungsradius für $\alpha < 1$ (Kurve A) und $\alpha > 1$ (Kurve B)

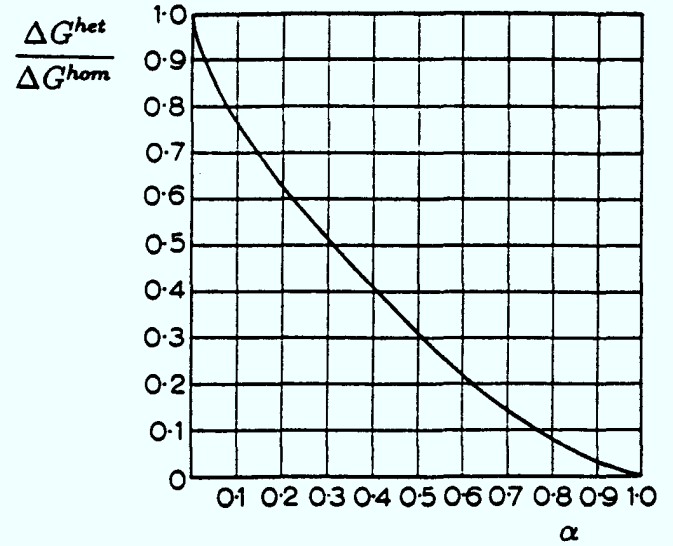


Abbildung 3.2: Verhältnis der freien Enthalpien für die heterogene Keimbildung entlang einer Versetzung und der homogenen als Funktion des Parameters α

ergibt für den Radius der Ausscheidung folgende Lösung:

$$r_{1,2} = \frac{\sigma}{2\Delta G} \pm \sqrt{\frac{\sigma^2}{4(\Delta G)^2} - \frac{b^2\mu}{8\pi^2\Delta G}} \quad (3.7)$$

Die Lösungen für r hängen nun entscheidend von dem Ausdruck unter der Wurzel ab. Ist dieser kleiner als Null, so existiert keine reelle Lösung. Somit gibt es einen kritischen Wert für ΔG , dergestalt daß:

$$\frac{\sigma^2}{4(\Delta G)^2} - \frac{b^2\mu}{8\pi^2\Delta G} \Rightarrow \Delta G_c = \frac{2\pi^2\sigma^2}{b^2\mu} \quad (3.8)$$

Auf diesen Wert ΔG_c normiert man nun die freie Enthalpieänderung ΔG durch Einführen eines neuen Parameters α :

$$\alpha = \frac{\Delta G}{\Delta G_c} = \frac{b^2\mu\Delta G}{2\pi^2\sigma^2} \quad (3.9)$$

Ersetzt man damit ΔG in Gleichung (3.7), so erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} r_{1,2} &= \frac{\sigma}{2} \frac{b^2\mu}{2\pi^2\sigma^2\alpha} \pm \sqrt{\frac{\sigma}{4} \left(\frac{b^2\mu}{2\pi^2\sigma^2\alpha} \right)^2 - \frac{b^2\mu}{8\pi^2} \left(\frac{b^2\mu}{2\pi^2\sigma^2\alpha} \right)} \\ &= \frac{b^2\mu}{4\pi^2\sigma} \frac{1}{\alpha} (1 \pm \sqrt{1-\alpha}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Ist nun $\alpha > 1$ oder anders gesagt $\Delta G > \Delta G_c$, d.h. der Term unter der Wurzel in Gleichung (3.10) negativ, so ist ΔG^{het} eine fallende Funktion von r für alle Werte von

r ohne irgendein Minimum, und eine Ausscheidung wächst, ohne daß eine thermische Aktivierung nötig wäre. Abbildung 3.1 zeigt eine graphische Darstellung der freien Enthalpie aus Gleichung (3.5) für $\alpha > 1$ (Kurve B) und für den Fall $\alpha < 1$ (Kurve A). Wenn jedoch $\alpha < 1$, d.h. ist $\Delta G < \Delta G_c$, erhält man zwei reelle Lösungen für r . Die kleinere (siehe Kurve A in Abbildung 3.1) steht für eine stabile Ausscheidung, die größere eine unaufhörlich wachsende, da deren Wachstum die Gesamtenergie des System ständig vermindert.

Obwohl r über den Parameter α von ΔG abhängt, ist diese Abhängigkeit nicht stark, da sich r nach Gleichung (3.10) lediglich verdoppelt, wenn man α über den ganzen Parameterbereich von 0 auf 1 variiert.

Wenn $\alpha < 1$ ist, besteht eine Energiebarriere für das Wachsen der stabilen Ausscheidungen der Phase B. Jede Fluktuation, welche die neue Phase B lokal anwachsen läßt, kostet Energie. Jenseits einer kritischen Größe übersteigt der Volumenbeitrag der freien Enthalpieänderung ΔG^{het} die anderen Beiträge, und das stetige Wachstum der Ausscheidung führt zu einer Absenkung der Gesamtenergie. Die minimal erforderliche Energie, um diese kritische Größe zu erreichen, hängt von der Form und Ausdehnung der Größenfluktuation der Ausscheidung ab. Cahn [39] hat diese numerisch berechnet und mit der freien Enthalpieänderung der homogenen Keimbildung ΔG^{hom} verglichen. Die Abbildung 3.2 zeigt sein Resultat als Funktion des Parameters α .

Hat ein Ausscheidungskeim erst einmal die kritische Keimgröße überschritten, so wächst er, wobei er gleichzeitig die Versetzung in ihrer Bewegung durch den Kristall bremst oder sogar festhält („dislocation pinning“) [13, 59, 272]. Das Wachstum der Ausscheidungen wird unterstützt durch eine erhöhte Diffusion der Atome entlang der Versetzung, wobei Balluffi und Granato [18] einen Leerstellenmechanismus für wahrscheinlicher halten. Neueste Resultate einer Berechnung mittels molecular dynamics ergeben jedoch für Kupfer (Cu) — als Prototyp eines Metalles, daß sowohl für Leerstellen, als auch für Zwischengitteratome eine erhöhte Diffusion entlang des Versetzungskernes mit für beide Spezies gleicher Aktivierungsenergie besteht [116].

3.2 Versetzungen

3.2.1 Literaturübersicht

Versetzungen in GaAs sind bekannt, seit man GaAs herstellt. Deswegen kann an dieser Stelle keine Zusammenfassung aller seither über Versetzungen in GaAs erschienenen Arbeiten erfolgen. Vielmehr sollen alle wichtigen Eigenschaften und Effekte von Versetzungen in GaAs zusammengestellt werden.

Alle Hersteller von GaAs haben sich mittlerweile darauf geeinigt, als Prozedur zum Nachweis der Versetzungen und zur Bestimmung der Versetzungsdichte das Anätzen mit kochender Kalilauge (KOH) zu verwenden [105]. Daß eine direkte Korrelation zwischen den Ätzgrübchen einer mit KOH angeätzten (001)-GaAs-Scheibe und den Versetzungen besteht, ist mittels Röntgentopographie nachgewiesen worden [10].

Undotierte LEC-Kristalle mit Durchmessern zwischen 2 und 4 Zoll haben gewöhnlich Versetzungsdichten im Bereich 10^4 – 10^6 cm⁻². Dabei ist die Verteilung der Versetzungen über einen Wafer nicht homogen, sondern durch zwei Charakteristika gekennzeichnet. Erstens ist die Versetzungsdichte entlang eines Durchmessers einer (001)-Scheibe in Form ei-

nes W-Profiles verteilt, d.h. in der Mitte und am Waferrand ist die Versetzungsdichte groß, während sie in einem ringförmigen Gebiet bei etwa dem halben Waferradius minimal ist. Legt man diesen Durchmesser entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung, so ist die Versetzungsdichte am Waferrand höher als bei einem Durchmesser entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Somit erhält die globale Versetzungsdichte eines senkrecht zur Wachstumsrichtung geschnittenen (001)-Wafers eine vierzählige Verteilung mit den Maxima an den $\langle 100 \rangle$ -Waferrändern [44, 144, 265]. Zweitens bilden die Versetzungen die sogenannte Zellstruktur. Sie besteht aus Gebieten, den Zellen, in denen man praktisch keine Versetzungen findet, und die von sogenannten Zellwänden berandet werden, die durch Versetzungen gebildet werden. Der Durchmesser der Zellen ist abhängig von der Versetzungsdichte und beträgt ca. $500 \mu\text{m}$ bei einer Versetzungsdichte von $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ bzw. $100 \mu\text{m}$ bei $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [44]. Die teilweise verbreitete Meinung, daß man die Zellstruktur nur in LEC- oder nach dem Gremmelmaier-Verfahren [108] gezogenen GaAs-Kristallen beobachtet, in allen Gradient-Freeze (GF) oder Bridgman-Kristallen jedoch nicht, suggeriert einen prinzipiellen Zusammenhang zwischen dem Ziehen aus der Schmelze (LEC-, Gremmelmaier-Verfahren) und dem Auftreten der Zellstruktur. Dem widerspricht die Arbeit von Gray et al. [106], die in einer Scheibe vom Anfang eines HB-GaAs-Kristalles bei einer — für einen Bridgman-Kristall ungewöhnlich hohen — Versetzungsdichte von $2,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ eine ausgeprägte Zellstruktur beobachteten. Das Ausbleiben der Zellstruktur in GF- oder Bridgman-Kristallen ist also auf eine normalerweise sehr kleine Versetzungsdichte $< 10^4 \text{ cm}^{-2}$ zurückzuführen, bei der das Auge — genau wie bei extrem hohen Versetzungsdichten ($> 10^6 \text{ cm}^{-2}$) — eine Struktur in der Verteilung der Ätzgrübchen nicht mehr erkennen kann [224]. Es soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß von zwei unabhängigen Autorengruppen [218, 219, 289] ein Zusammenhang zwischen Versetzungen und Zellstruktur bestritten wird. Für die eine Gruppe besteht die Zellstruktur aus kleinsten, amorphen Ausscheidungen [218, 219], bei der anderen werden Inhomogenitäten aufgrund konstitutioneller Unterkühlung als alternative Deutung angegeben [289].

Zur quantitativen Untersuchung von Versetzungen werden Methoden wie die Röntgentopographie, die Röntgendiffraktometrie oder die TEM herangezogen. Eingewachsene Versetzungen lassen sich danach in mehrere Kategorien unterscheiden [180, 216]. Zunächst gibt es die Versetzungen, die entlang der Kristallachse oder parallel dazu verlaufen, also mit $\vec{u} \parallel [001]$. Sie entstehen am Kristallkeim oder in der Schulterregion des Kristalls und besitzen einen Burgersvektor $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ [180] oder $\vec{b} = a\langle 010 \rangle$ [232], d.h. sie sind vom Stufentyp. Oftmals wechselwirken sie sehr stark mit Punktdefekten, was sich in einer Dekoration der Versetzungslinie [34, 232, 247] und in Versetzungsklettern [34, 232] auswirkt. Rühren diese Versetzungen von einer Fehlanpassung am Kristallkeim her, so lassen sie sich durch eine sorgfältige Wahl des Keimes [282] vermeiden.

Vom Rand auf Gleitbändern hereinlaufende Versetzungen gehören zu den üblichen Gleitsystemen vom Typ $\{111\}\langle 110 \rangle$ [180, 216]. Sie laufen entweder in radialer Richtung oder auf den zur Kristallachse geneigten $\{111\}$ -Ebenen schräg in den Kristall hinein.

Über die Versetzungen in den Zellwänden ist bislang noch wenig bekannt. Man nimmt allgemein an, daß sie bereits bei höheren Temperaturen in den Kristall eingebaut werden. Deswegen werden nur diese von einigen Autoren als „eingewachsen“ bezeichnet zur Unterscheidung von den Gleitversetzungen in den Gleitbändern, die erst später beim Abkühlen des Kristall vom Rand her hineinkommen. Systematische, mikroskopische Untersuchungen z.B. über Versetzungstypen oder Burgersvektorverteilungen der Verset-

gen in den Zellwänden liegen bislang nicht vor. Lediglich Ono [205, 206] und Wurzinger et al. [280] stellen TEM-Ergebnisse an Versetzungen in unverformten GaAs-Proben vor. Ono [205] stellt dabei fest, daß in Versetzungsbündeln mindestens drei verschiedene Burgervektoren vorhanden sind und dies die wesentliche Anordnung der Versetzungen in den Zellwänden darstellt [206]. Darüber hinaus ist die Bildung nicht-gleitfähiger Lomer-Cottrell-Versetzungen der erste Schritt zum Aufbau der Zellstruktur oder des „lineage“ [205]. Unter „lineage“ versteht man linienhafte Anordnungen von Versetzungen, die nicht entlang kristallographischer Richtungen verlaufen und meist vom Kristallrand zu starten scheinen. Wurzinger et al. [280] finden in den Zellwänden hauptsächlich isolierte Versetzungen, einzelne Versetzungsknoten und eine ganze Reihe Versetzungen, die nicht mehr zu den Gleitsystemen vom Typ $\{111\}\langle 110 \rangle$ gehören. Durch Klettern haben diese Versetzungen andere Konfigurationen angenommen und liegen zum Teil in Ebenen senkrecht zur Wachstumsrichtung, $[001]$. Über Häufigkeiten oder Defektdichten werden keine näheren Angaben gemacht.

Andere Burgersvektoren als die vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ wurden lediglich in hoch mit In- oder Te-dotierten GaAs-Kristallen gefunden [37, 290]; sie waren vom Typ $\vec{b} \parallel \langle 111 \rangle$ und sind durch kondensierte Dotieratome auf $\{111\}$ -Matrixebenen gebildete Franksche Versetzungsringe zu deuten.

Die meisten detaillierteren TEM-Untersuchungen an Versetzungen in GaAs wurden an verformten Proben durchgeführt, da dort die Versetzungsdichte mit 10^8 – 10^9 cm^{-2} um vier bis fünf Größenordnungen über derjenigen der eingewachsenen Versetzungen liegt, und definierte Versetzungsanordnungen erzeugt werden können. Außerdem sind nur die durch Verformung frisch erzeugten Versetzungen undekoriert [3, 255, 256], da eingewachsene Versetzungen As; [6, 34, 104, 113] und Fremdverunreinigungen aufsammeln („gettern“) [136, 72]. Um demnach intrinsische Eigenschaften von Versetzungen zu studieren, ist das Erzeugung undekorierter Versetzungen in genügend hoher Dichte die richtige Vorgehensweise. Sowohl in Hochtemperatur- (500 – 1.000°C) [103, 130, 131, 193, 195, 220], als auch in Tieftemperaturverformungen (150 – 415°C) [27, 99, 152, 219, 236] sind die meisten Versetzungen in GaAs in zwei durch einen intrinsischen Stapelfehler verbundene Partialversetzungen aufgespalten, was kürzlich auch mit dem Rastertunnelmikroskop auf einer $\{110\}$ -Spaltoberfläche einer Verformungsprobe erstmals gezeigt werden konnte [60, 61]. Die Werte für die aus der Aufspaltungsweite errechenbare Stapelfehlerenergie [236] liegen alle im Bereich 40 – 50 mJ/mm^2 [15, 102, 103, 193, 220, 236, 262]. Einen Dotiereffekt konnte man — bei allerdings nur mäßigen Dotierkonzentrationen ($[\text{Si}] = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $[\text{Zn}] = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) — nicht beobachten [193]. Lediglich bei In-Konzentrationen im Bereich 1 – $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (im Kristall, nicht in der Schmelze) wurde ein Absinken der Stapelfehlerenergie auf 27 mJ/mm^2 festgestellt [131].

Daß Versetzungen auch in unverformtem GaAs aufspalten, konnte mit hochauflösender Elektronenmikroskopie [262] und der Weak-Beam-Technik [194] gezeigt werden.

Die oben genannten Verformungsexperimente geben auch Aufschluß über die beobachteten Linienrichtungen der Versetzungen und damit über die Versetzungstypen. Bei Raumtemperaturverformungen [7, 8, 9, 167] treten neben Gleitversetzungen auch Mikrozwillinge auf $\{111\}$ -Ebenen als konkurrierender Verformungsmechanismus auf. Man kann die Ergebnisse der übrigen Experimente in folgender Weise zusammenfassen: Findet man bei Verformungstemperaturen bis etwa 500°C noch hauptsächlich lange, gerade Schraubenversetzungen mit $\vec{u} \parallel \langle 110 \rangle$ vor [15, 26, 27, 67, 130, 195], so nimmt deren Dichte

bei zunehmender Temperatur und/oder bei wachsendem Verformungsgrad $\epsilon = \Delta l/l$ ab [15, 130, 158, 195, 219, 220], und man findet immer häufiger Stufendipole oder -multipole und schließlich Versetzungsnetzwerke [15, 98, 220].

Eine Übersicht über den Einfluß verschiedener Kristallzüchtungsparameter auf die Versetzungsdichte findet man bei Kirkpatrick et al. [144]. Versetzungsfreie GaAs-Kristalle erhält man nach dem LEC-Verfahren durch vollständiges Einkapseln des kompletten Kristalls und Dotieren mit In in Konzentrationen größer 10^{20} cm^{-3} [19, 129, 142], Anwenden des Halsziehens nach Dash [65] und Verwendung versetzungsfreier Keimkristalle mit derselben In-Konzentration [282] wie der zu ziehende Kristall. Manchmal wird noch zusätzlich ein starkes Magnetfeld zur Unterdrückung der Schmelzkonvektion angelegt [149]. Daß neben der In-Dotierung [11, 71, 109, 129, 153] auch das Dotieren mit Donatoren ebenfalls zur Verringerung der Versetzungsdichte beiträgt, wird von mehreren Gruppen berichtet [21, 71, 92, 184, 234, 255, 256, 257]. In beiden Fällen ist der Mechanismus der Versetzungsreduzierung bzw. -unterdrückung allerdings noch nicht verstanden (siehe dazu auch den Übersichtsartikel von Djemel et al. [71]).

Arbeiten, die Versetzungsgeschwindigkeiten in undotiertem und verschieden dotiertem GaAs behandeln, sollen hier lediglich angegeben werden [3, 5, 38, 40, 48, 71, 208, 239, 257, 276, 286].

3.2.2 Mögliche Versetzungsquellen

Bei der Behandlung der Versetzungsentstehung soll der Herkunft der allerersten Versetzungen in einem gezüchteten GaAs-Kristall nachgegangen werden. Insbesondere wird die Entstehung von der Versetzungsmultiplikation, d.h. von dem Vervielfältigen der Versetzungslänge bereits bestehender Versetzungen, strikt getrennt in Anlehnung an eine Arbeit von Alexander [4]. Folgerichtig wird auf „Quellen“ wie die Frank-Read- oder die Spiralquelle nicht eingegangen, da diese bereits selbst Versetzungen und keine Quellen im eigentlichen Sinne darstellen.

Die in Frage kommenden Quellen und Mechanismen zur Versetzungsentstehung lassen sich in homogene und heterogene Phänomene analog zur Ausscheidungsbildung unterteilen. Bei den homogenen Mechanismen werden thermische Spannungen und thermische Fluktuationen behandelt. Zu den heterogenen Quellen zählen Ausscheidungen und Einschlüsse, chemische Inhomogenitäten, Punktdefekttagglomerate und die Kristalloberfläche.

Die nachfolgende Behandlung lehnt sich an Standardwerke über Versetzungen in Kristallen [58, 112, 117] und vergleichbare Darstellungen an [4, 191].

Thermische Spannungen und thermische Fluktuationen

Bevor die thermische Spannungen und thermische Fluktuationen behandelt werden, soll ganz kurz auf die Thermodynamik der Versetzungen eingegangen werden. Die Änderung der Entropie eines Kristalles durch das Einbringen einer Versetzung ist mit einem Beitrag zur freien Energie von weniger als $2 \cdot k_B T$ pro von der Versetzung durchstoßener Gitterebene vernachlässigbar klein gegenüber der Energie des Verzerrungsfeldes [58]. Denn diese beträgt für eine Schraubenversetzung [112, 117] nach

$$E_{el}^{Schraube} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln(R/r_0) \quad (3.11)$$

und mit den Zahlenwerten für den Schermodul $G = 44 \text{ MPa}$, den Betrag des Burgersvektors $|\vec{b}| = |a/2(110)| = 0.4 \text{ nm}$, einem inneren Abschneideradius r_0 von zwei Burgersvektorlängen und einem äußeren Radius R von 1 cm insgesamt 23 eV pro durchstoßener Gitterebene. Damit ist selbst nahe der Schmelztemperatur der Entropiebeitrag lediglich etwa 1% der Energie des Verzerrungsfeldes. Der Energiebeitrag des Versetzungskernes wurde ebenfalls von Cottrell [58] unter der groben Annahme der Gültigkeit der elastischen Theorie im Kernbereich ($r \leq r_0$) abgeschätzt. Setzt man in seine Formel die Materialparameter für GaAs ein, so erhält man einen Wert von $5,9 \text{ eV}$ (ebenfalls pro Gitterebene). Damit ist deutlich geworden, daß der Beitrag des Verzerrungsfeldes zur freien Energie des Kristalls bei weitem dominiert und von dem verschwindend kleinen Entropiebeitrag nie kompensiert werden kann. Versetzungen sind also niemals thermodynamisch stabile oder im Gleichgewicht befindliche Defekte wie z.B. die Leerstellen.

Betrachtet wird nun, in wie weit thermische Spannungen allein oder thermische Fluktuationen spontan in einem vormals perfekten Gebiet eines Kristalles Versetzungen erzeugen können. Aus dem oben gesagten folgt, daß die Energie, die im Verzerrungsfeld der Versetzung enthalten ist, von einer in der Gleitebene der Versetzung wirkenden Spannung τ aufgebracht werden muß. Als kleinste, denkbare Versetzungsanordnung in einem perfekten Volumen wird ein kreisförmiges, von einer vollständigen Versetzung berandetes Gebiet vom Radius r auf einer Gleitebene betrachtet. Gegenüberliegende Versetzungssegmente des Versetzungsringes haben entgegengesetztes Vorzeichen, so daß sich deren Spannungsfeld jenseits eines Abstandes von der Größenordnung des Radius r gegenseitig kompensieren. Damit beträgt der Energiezuwachs nach Abgleitung des Gebietes um $\vec{b}$:

$$E = 2\pi r \left(\frac{Gb^2}{4\pi} \right) \ln(r/r_0) - \pi r^2 \tau b \quad (3.12)$$

Der erste Term stellt die Verzerrungsenergie einer Schraubenversetzung der Länge $2\pi r$ dar, der zweite ist die von der Spannung τ geleistete Arbeit. Der Energiezuwachs hat bei einem kritischen Radius

$$r_c = \frac{Gb}{4\pi\tau} [\ln(r_c/r_0) + 1] \quad (3.13)$$

einen Maximalwert von:

$$E_c = \frac{Gb^2 r_c}{4} [\ln(r_c/r_0) + 1] \quad (3.14)$$

Da die Energie für $r > r_0$ wieder abfällt, ist r_c der kritische Radius, den der Versetzungsring auf der Gleitebene mindestens haben muß, um unter der anliegenden Spannung τ wachsen zu können. Die zu diesem Radius gehörende Energie E_c ist somit eine Art Aktivierungsenergie für die Erzeugung von einer Gleitversetzung in einem perfekten Gitter.

Nach der Finite Elemente Methode wurden Maximalspannungen eines 2 Zoll LEC-Kristalls während der Züchtung [76] im Bereich von $40\text{--}50 \text{ MPa}$ berechnet, was etwa $G/1.000$ entspricht. Aus einer numerischen Lösung der Gleichung (3.13) erhält man dafür einen kritischen Radius des Versetzungsringes von 210 nm mit einer Aktivierungsenergie von $E_c = 10.483 \text{ eV}$. Thermische Fluktuationen der Energie ϵ , deren Wahrscheinlichkeit mit $\exp(-\epsilon/k_B T)$ abfällt, können demnach selbst in der Nähe der Schmelztemperatur ($T_M^{\text{GaAs}} = 1.511 \text{ K}$) niemals auftreten. Damit thermische Spannungen allein Versetzungen spontan

erzeugen können, muß τ so groß sein, daß es die Verzerrungsenergie kompensiert, d.h. E_c in Gleichung (3.14) zu Null oder negativ wird. Für die Zahlenwerte von GaAs tritt dies erst bei einer Spannung von $G/48$ auf, also bei ungefähr 1 GPa. Solche Spannungen werden jedoch selbst im LEC-Verfahren, das die größten thermischen Gradienten aufweist, nicht erreicht.

Einen sehr eindrucksvollen Beweis, daß thermische Spannungen allein ohne vorhandene Versetzungsquellen keine Versetzungen in einen versetzungsfreien Kristall einbringen, wurde an einem Si-Kristall von Dash [65] gezeigt. Dort hat sogar das abrupte Herausziehen des wachsenden Kristalls aus der Schmelze und ein nachfolgendes Wiedereintauchen in die Schmelze keine einzige Versetzung verursacht.

Da thermische Spannungen jedoch entscheidend bei der Versetzungsmultiplikation mitwirken, wird in einem späteren Abschnitt nochmals detaillierter auf sie eingegangen.

Ausscheidungen und Einschlüsse

Werden bei der Kristallzüchtung Ausscheidungen einer anderen Phase eingebaut, so können diese in der umgebenden Matrix beim Abkühlen des Kristalls Versetzungsringe erzeugen [233], wenn Matrix und Ausscheidung ein unterschiedliches Volumen oder einen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen [14]. In undotiertem GaAs kommen als Partikel As-Ausscheidungen, Ga-Tröpfchen oder Einschlüsse des Boroxids in Frage, wovon jedoch lediglich die ersteren in Standard-LEC-Material gefunden wurden (siehe auch Abschnitt über Ausscheidungen).

Ashby und Johnson [14] haben gezeigt, daß Versetzungsringe in der Ebene der maximalen Scherspannung um einen spärlichen Einschluß gebildet werden. Diese Versetzungsringe sind zunächst Gleitrings, die dann durch wiederholtes Quergleiten ihrer Schraubensegmente zu prismatischen Ringen werden. Sehr schöne Beispiele für Versetzungsringe, die an plättchenförmigen Oxidausscheidungen in Silizium entstanden sind, findet man bei Tan und Tice [261].

Daß dieser Entstehungsmechanismus in GaAs an den As-Ausscheidungen abläuft, die selbst in aus stöchiometrischen Schmelzen gezogenen LEC-Kristallen gefunden werden, wird aus zwei Gründen bezweifelt. Zum einen lassen sich in allen Arbeiten, in denen experimentell die Versetzungsbildung an Einschlüssen nachgewiesen wurden, in der Nähe dieser Einschlüsse immer noch kleine Versetzungsringe finden. Daß sich einige Ringe während des Abkühlens durch Klettern oder Gleiten von den Ausscheidungen entfernen, wird nicht bestritten. Der Prozeß des Ausstoßens von Versetzungsringen („loop punching“) wird jedoch bei genügend tiefer Temperatur einmal „eingefroren“. Die dann gerade noch entstandenen Versetzungsringe können aufgrund der nunmehr auch verminderten Diffusion intrinsischer Punktdefekte nicht mehr klettern. Folglich sollte man in der Nähe der Einschlüsse noch einige kleinere Versetzungsringe finden, was bislang in undotiertem GaAs (keine Übersättigungseffekte vom Dotierstoff) niemals beobachtet wurde. Als zweites Gegenargument wird angeführt, daß ein Versetzungsring eine Mindestgröße benötigt, um sich unter einer anliegenden Scherspannung überhaupt ausdehnen zu können [4]. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits errechnet, beträgt der kritische Radius eines Versetzungsringes unter den größten Spannungen, die im LEC-Prozeß für einen 2 Zoll Kristall auftreten, etwa 210 nm. Da die an Partikel entstandenen Versetzungsringe im Anfangsstadium etwa die Größe des auf die Gleitebene projizierten Partikels haben, bräuchte man

— selbst unter diesen für die Versetzungsentstehung äußerst günstig angenommenen Annahmen — Ausscheidungen oder Einschlüsse vom Durchmesser $0,5\ \mu\text{m}$. Über solch große Ausscheidungen (siehe auch Ergebnisteil) wurde bislang noch nichts bekannt.

Chemische Inhomogenitäten und Konstitutionelle Unterkühlung

Chemische Inhomogenitäten, d.h. eine nicht gleichmäßige Verteilung der chemischen Bestandteile kann in Verbindungshalbleitern wie dem GaAs auf einen inhomogen verteilten Dotierstoff oder auf lokale Abweichungen von der Stöchiometrie zurückzuführen sein. Dieser Effekt führt zu einem zellularen Wachstum. Da die beobachtete Zellstruktur der Versetzungen in GaAs-Kristallen mittlerer und höherer Versetzungsdichte auch in nominell undotiertem Material (Konzentration der Restverunreinigungen kleiner $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$) auftritt, können Verunreinigungen als Ursache ausgeschlossen werden. Zieht man die konstitutionelle Unterkühlung als Mechanismus zur Bildung der Zellstruktur überhaupt in Betracht, so müssen größere Abweichungen von der Stöchiometrie betrachtet werden [85]. Nach Figielski [85] geht man bei der Kristallzüchtung, die in der Regel aus As-reichen Schmelzen erfolgt, davon aus, daß man sich rechts vom kongruenten Punkt im GaAs-Phasendiagramm (siehe dazu Abbildung 5.1 im Diskussionsteil) befindet, und faßt das überschüssige As als „Verunreinigung“ mit einem Segregationskoeffizienten kleiner 1 auf. Dieses führt zur Anreicherung an As vor der Wachstumsfront, wodurch die Kristallisationstemperatur gesenkt und die Schmelze konstitutionell unterkühlt wird. Bei kleinen thermischen Gradienten in der Nähe der Wachstumsfront wird die Phasengrenze instabil. Es kommt zur spontanen Kristallisation und zu Unebenheiten der Phasengrenze. Von da an wächst der Kristall zellenartig weiter mit erhöhter As-Konzentration in den Zellwänden (siehe auch [268]). Die Fehlanpassung der Orientierung benachbarter Zellen kann dann durch den Einbau von Versetzungen mit einer Stufenkomponente kompensiert werden. In metallischen Legierungen ist dies ein durchaus häufig zu beobachtender Effekt [24].

Figielski [85] stützt seine Ausführungen vor allem auf Beobachtungen, wonach in den Zellwänden nicht durch Versetzungen, sondern vielmehr durch kleine, vielleicht amorphe Ausscheidungen gebildet werden [217, 218], bzw. mit Röntgentopographie für eine Zellwand keine Auslöschungsbedingung und demnach kein Burgersvektor gefunden werden konnte [289]. Dagegen steht die Beobachtung unzähliger Gruppen, daß mit KOH [105] angeätzte GaAs-Scheiben genügend hoher Versetzungsdichte allesamt eine aus den Versetzungsätzgrübchen gebildete Zellstruktur zeigen (siehe z.B. [144, 265]). Zum anderen wird Zellwachstum in GaAs tatsächlich beobachtet. Bei hoher In-Dotierung reichert sich aufgrund des niedrigen effektiven Segregationskoeffizienten für In in GaAs von 0,1 [94, 142] die Schmelze immer mehr mit In an. Zum Kristallende hin tritt schließlich konstitutionelle Unterkühlung verbunden mit starken zellularem Wachstum auf [95]. Hat man hohe thermische Gradienten an der Phasengrenze, so kann man durch Verlangsamen der Kristallzüchtungsgeschwindigkeit das Einsetzen der konstitutionellen Unterkühlung unterdrücken und versetzungsfreie 3 Zoll LEC-Kristalle herstellen [181]. Somit ist konstitutionelle Unterkühlung lediglich bei extremen Dotierstoff- oder Verunreinigungskonzentrationen zu beobachten.

Für undotiertes GaAs mögen zwar intrinsische Punktdefektkonzentrationen in der Größenordnung $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ theoretisch vorhergesagt [118] und experimentell gefunden [96] werden, jedoch ist der Einfluß intrinsischer Punktdefekte auf den Gitterparameter nicht

groß genug, als daß er für eine Versetzungsentstehung in den Zellwänden verantwortlich gemacht werden könnte [4].

Punktdefektagglomerate

Als eine Quelle für Versetzungen in Metallen wird — neben Störungen an der Wachstumsfront und Spannungskonzentrationen an Ausscheidungen oder Fremdpartikeln — die Agglomeration intrinsischer Punktdefekte als Folge der Übersättigung angesehen [191]. Die in der Nähe der Schmelztemperatur im thermischen Gleichgewicht vorhandene, hohe Dichte an Leerstellen muß beim Abkühlen abgebaut werden. In einem perfekten Kristall genügend großen Durchmessers ist dies durch Diffusion an die Kristalloberfläche nicht mehr möglich, so daß die Leerstellen in Form von Clustern „eingefroren“ werden. Durch Kollabieren der (dreidimensionalen) Cluster zu ebenen (zweidimensionalen) Leerstellenscheiben auf dicht gepackten Gitterebenen (z.B. {111}-Ebenen in kubisch flächenzentrierten (fcc) Metallen) kann die elastische Energie dieser Anordnung reduziert werden. Diese Leerstellenscheiben sind nichts anderes als ein intrinsischer Stapelfehler — ein Stück Gitter fehlt, der von einer nicht gleitfähigen Frankschen Partialversetzung ($\vec{b} = 1/3\langle 111 \rangle$) berandet wird. Durch weiteres Anlagern von Leerstellen kann der Stapelfehler wachsen, bis bei einer kritischen Größe spontan eine Shockley-Partialversetzung ($\vec{b} = 1/6\langle 112 \rangle$) entsteht, den Stapelfehler abbaut und den Frankschen Versetzungsring in einen vollständigen, prismatischen und nunmehr gleitfähigen Versetzungsring umwandelt. Zur Erläuterung der speziellen Versetzungstypen (Franksche und Shockley-Partialversetzung) und des Umwandlungsmechanismus sei an dieser Stelle nochmals auf die grundlegende Literatur [112, 117] verwiesen.

In Elementhalbleitern wie Silizium (Si) und Germanium (Ge), welche in der Diamantstruktur kristallisieren, tritt an Stelle der oben am Beispiel der fcc Metalle erwähnten {111}-Ebenen eine {111}-Doppelebene, da die Diamantstruktur bekanntlich aus zwei ineinander geschobenen fcc Gittern besteht. In Verbindungshalbleitern mit Zinkblende-Struktur wie GaAs ist zudem jedes Untergitter von nur einer Atomsorte (Ga bzw. As) besetzt. Demzufolge setzen sich auch die {111}-Ebenen aus je einer Ga- und einer As-Ebene zusammen. Zur Bildung eines Leerstellen- oder Zwischengitteratomversetzungsringes benötigt man bei Erhaltung der Stöchiometrie dieselbe Anzahl von Leerstellen bzw. Zwischengitteratome jeder Atomsorte.

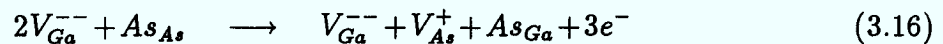
Lee et al. [163] haben mit hochauflösender Elektronenmikroskopie Versetzungsringe in As-reichem HGF-GaAs analysiert. Sie erklären den komplizierten Bildungsmechanismus durch folgendes Modell, das von der Koexistenz von As-Zwischengitteratomen, As_i , und Ga-Leerstellen, V_{Ga} , bei sehr hohen Temperaturen ausgeht. Die As_i werden als thermodynamisch ungünstiger angenommen, so daß sie beim Abkühlen durch Kondensation von As_i und Ga_i auf {111}-Gitterebenen Versetzungsringe mit einem extrinsischen Stapelfehler bilden. Die benötigten Ga_i können durch eine spontane Frenkelpaarbildung auf dem Ga-Untergitter



bereitgestellt werden. Also entstehen in der Nähe des extrinsischen Stapelfehlerringes zusätzliche V_{Ga} , die die Kondensation der übersättigten, bereits vorhandenen Leerstellen auf dem Ga-Untergitter auslösen und zu V_{Ga} -Agglomeraten führen. Shockley-

Partialversetzungen beseitigen schließlich den extrinsischen Stapelfehler des Versetzungsringes und überführen die V_{Ga} -Agglomerate in eine Schicht aus hexagonal dicht gepacktem (hcp) As. Zum Schluß bleibt eine stapelfehlerfreier Versetzungsring vom Zwischengitteratomtyp und eine plättchenförmige Ausscheidung aus hcp As zurück.

Lagowski et al. [11, 154] konnten zeigen, daß die Versetzungsdichte in kleinen HB-GaAs-Kristallen (Querschnittsfläche 20 mm^2) empfindlich von der Lage des Fermi-niveaus abhängt. Zunächst ermittelte man für undotierte Schmelzen die für minimale Versetzungsdichten optimale Temperatur des As-Reservoirs, mit welcher man über den As-Dampfdruck die Stöchiometrie kontrolliert. Dann wurden bei dieser Temperatur des As-Reservoirs verschieden dotierte Kristalle (mit Zn für p- und mit Si für n-Dotierung) gezogen. Für steigende n-Dotierungen fällt die Versetzungsdichte ab, wohingegen sie für p-dotiertes Material ansteigt. Für Variationen der Ladungsträgerkonzentration im Bereich von $[p] = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $[n] = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erhält man eine Änderung der Versetzungsdichte um sechs Größenordnungen. Durch ausgewählte Kodotierungen von Si und Zn konnte der Effekt klar auf die Nettoladungsträgerdichte und nicht auf die Konzentration der Fremdatome zurückgeführt werden [11]. Weil die intrinsische Ladungsträgerdichte schon bei 1.100 K diese schwachen Dotierungen kompensiert, wird auf eine Entstehung der Versetzungen unterhalb von $1.100 \text{ K} \triangleq 827^\circ\text{C} \triangleq 0,73 T_M$ geschlossen, was Effekte an der Wachstumsfront ausschließt. Da sich das Fermi-niveau bei den angegebenen Dotierstoffkonzentration bei 1.100 K nur um $\pm 0,1 \text{ eV}$ verschiebt, muß der beteiligte intrinsische Punktdefekt in diesem Intervall seinen Ladungszustand ändern, wenn angenommen wird, daß geladene Punktdefekte nicht kondensieren können. Lagowski et al. [11, 154] kommen zu dem Schluß, daß Leerstellen auf dem Ga-Untergitter die entscheidende Rolle spielen, da sie mehrere Ladungszustände mit Energieniveaus in der unteren Hälfte der Bandlücke besitzen. Fehlen dann V_{As} zur Kondensation in Versetzungsringe, schlagen die Autoren folgende Reaktion vor:



um die benötigten V_{As} bereitzustellen. Die Rate, mit der die Reaktion aus Gleichung (3.16) von links nach rechts abläuft, sinkt mit der dritten Potenz der Ladungsträgerdichte in Übereinstimmung mit dem Abfall der Versetzungsdichte für n-dotiertes GaAs, der ebenfalls mit der dritten Potenz der Dotierstoff- und damit Ladungsträgerdichte geht [11]. Daß man in undotiertem, stöchiometrischen Material unter optimalen Bedingungen immer eine Versetzungsdichte von etwa 10^3 cm^{-2} erhält, wird mit einer immer ablaufenden, minimalen Reaktion von Leerstellen erklärt. Somit kann das Modell von Lagowski et al. [11, 154] die Versetzungsentstehung für den Fall geringer thermischer Spannungen bei Versetzungsdichte oberhalb von 10^3 cm^{-2} erklären [4].

Kristalloberfläche

Da Versetzungen allein aus topologischen Gründen nie im Kristall enden können, kommen als Entstehungsorte alle Grenzflächen wie die Phasengrenze, innere Oberflächen (z.B. Grenzflächen zwischen einer Ausscheidung und der Matrix) und natürlich auch die äußere Kristalloberfläche in Frage. Daß Kratzer, Härteeindrücke oder vergleichbare mechanische Beanspruchungen der äußeren Oberfläche eines Kristalls unter anliegenden Spannungen als Versetzungsquellen wirken, ist hinlänglich bekannt. Denn GaAs-Proben mit einer

rauen Oberfläche lassen sich leichter verformen als solche mit einer polierten Oberfläche [158].

Experimentelle Nachweise über die Entstehung der ersten Versetzungen an der Oberfläche polierter Halbleiterkristalle, deren Verformung mit einem Synchrotronstrahl in situ verfolgt wurde, gibt es für Si [254], InP [266] und auch für GaAs [267]. Im Falle des GaAs war die Temperatur während der Verformung 650°C.

Im Zusammenhang mit der Kristallzüchtung ist jedoch vielmehr die Frage von Bedeutung, ob die Oberfläche des gewachsenen Kristalls ohne äußere Beschädigung schon allein Quellen für Versetzungen besitzt. Bei hoher Dotierung mit Si oder In zur Absenkung der Versetzungsdichte findet man nur noch am Rand der Kristalle von außen hereingelaufene Versetzungen [82, 83, 181], was für die Oberfläche als Versetzungsquelle spricht. Vergegenwärtigt man sich, daß man bei der Kristallzüchtung von GaAs einen Kristall von 1.511 K $\hat{=}$ 1238°C bis zur Raumtemperatur abkühlt, und daß As als leicht flüchtige Komponente von der heißen Oberfläche abdampft, so erwartet man As-Verluste an der Kristalloberfläche. Im Extremfall sehr heißer Umgebungstemperatur nach der Kristallisation kann der As-Verlust sogar so groß werden, daß es lokal zur Bildung von Ga-Tröpfchen an der Oberfläche kommt [224]. In Verformungsexperimenten wurde die Degradation einer GaAs-Oberfläche bei Temperaturen von 730°C explizit beobachtet [235]. Über die Morphologie der Oberflächendefekte, die durch abdampfendes As entstehen, gibt es keine genauen Vorstellungen. Genau wie im Fall der Ausscheidungen muß auch hier betont werden, daß die an Oberflächendefekten entstehenden Versetzungen – es werden insbesondere Versetzungshalbschleifen sein — eine bestimmte Mindestausdehnung benötigen, um sich unter den vorhandenen thermischen Spannungen ausdehnen zu können. Deswegen reichen kleine Agglomerate von Fehlstellen sicherlich nicht aus. In diesem Zusammenhang erscheint das Ergebnis eines Verformungsexperimentes besonders interessant. Djemel und Castaing [70] haben GaAs bei einer Temperatur von $(612 \pm 1)^\circ\text{C}$ in unterschiedlichen Umgebungen (Luft, Argon, Boroxid) verformt. Die Spannungs-Dehnungskurven der Verformungen an Luft und Argon sind praktisch identisch. Bei der Verformung unter Boroxid erreicht man bereits mit der Hälfte der Spannung die gleiche Dehnung, d.h. der Kristall verformt sich viel leichter. Obwohl das Boroxid ein Abdampfen des As verhindert, scheint es die Oberfläche derart anzugreifen, daß Versetzungsquellen gebildet werden. Während der Czochralski-Züchtung nach dem LEC-Verfahren befindet sich der Kristall im Temperaturbereich von Schmelztemperatur bis etwa 1.000°C im Boroxid je nach Höhe des Boroxids und Größe des thermischen Gradienten. Die dabei entstehenden Quellen hätten genügend Zeit sich auszubilden und dann beim Verlassen des Boroxids, wo die höchsten thermischen Spannungen auftreten [76], Versetzungen zu emittieren.

3.2.3 Modell der Versetzungsentstehung für LEC-GaAs

Als Fazit des vorangegangenen Abschnittes über Versetzungsquellen kann festgehalten werden, daß für undotiertes GaAs, das nach dem LEC-Verfahren gezüchtet wurde, nur zwei Quellen für die Versetzungsentstehung in Frage kommen:

- Versetzungsringe, die durch Kondensation im Überschuß vorhandener intrinsischer Punktdefekte entstehen.

- Defekte an der Kristalloberfläche, die sich durch Abdampfen des As von der ungeschützten, heißen Kristalloberfläche oder durch eine Oberflächenreaktion des GaAs mit dem Boroxid bilden.

Für beide Versetzungsquellen ist es notwendig, daß thermische Spannungen vorhanden sind. Ohne diese können sich Versetzungen nicht bewegen und ausbreiten, so daß es nicht zur Versetzungsmultiplikation käme. Deswegen soll an dieser Stelle nochmals und nun ein wenig detaillierter auf thermische Spannungen in LEC-Kristallen während des Züchtungs- und Abkühlvorganges eingegangen werden.

Bereits in den Arbeiten von Billig [23] und Penning [212, 213] an Germanium (Ge) wurde ein direkter Zusammenhang zwischen thermischen Spannungen im Kristall während des Züchtungsvorganges bzw. während der Abkühlphase und der anschließend ermittelten Versetzungsdichte gefunden. Penning [213] konnte in einem halbquantitativen Modell zeigen, daß die Verteilung der Versetzungen von der Orientierung des Kristalls und damit von dessen Symmetrie abhängt. Billig und Penning beobachteten beide ein radiales W-Profil in der Versetzungsdichte, daß dem Profil der thermischen Spannungen des halbquantitativen Modells entspricht.

Aufgegriffen und auf die III-V-Halbleiter (GaAs, InP) angewandt wurde dieser Ansatz erstmals von Jordan [132], der sich zu diesem Zweck die benötigten thermischen und elastischen Daten aus der Literatur beschafft, kritisch geprüft und für den Bereich hoher Temperaturen extrapoliert hatte [133]. Mit einer ganzen Reihe (vernünftiger) Annahmen und Randbedingungen löste Jordan die Wärmetransportgleichung analytisch und erhielt einen Ausdruck für das Temperaturfeld. Um daraus die Komponenten des Spannungstensors zu berechnen, benutzte er allerdings die stark einschränkende Annahme ausschließlich ebener Verzerrungen („plain strain assumption“), bei welcher alle axialen Gradienten und die axiale Verschiebung u_z vernachlässigt werden (siehe dazu auch den Anhang über den Spannungs- und den Verzerrungstensor). Dadurch erhält man im Spannungstensor lediglich die Diagonalelemente σ_r , σ_θ und σ_z ; die Scherkomponente τ_{rz} wird dann zu Null. Diese etwas grobe Vereinfachung resultiert in der Überschätzung einiger Spannungskomponenten [189, 231, 258], einem falschen Vorzeichen für die axiale Spannungskomponente σ_z [258] und zum Verschwinden aller Spannungen bei Raumtemperatur [148], was allen experimentellen Ergebnissen widerspricht. Aber auch ohne diese Voraussetzung kann das Problem analytisch gelöst werden [148, 258]. Numerische Lösungsansätze [76, 189, 231] — in der Regel mit der Methode der Finiten Elemente — erlauben etwas variablere Randbedingungen und stimmen mit den analytischen gut überein [231].

Für die Entstehung von Versetzungen an Quellen an der Kristalloberfläche bzw. deren Multiplikation ist die Kenntnis der Komponenten des Spannungstensors wichtig. Abbildung 3.3 zeigt die axiale Variation der Spannungskomponenten entlang der Kristalloberfläche ($r=R$) im Teilbild (a) und entlang der Kristallachse ($r=0$) im Teilbild (b) nach Szabó [258]. Aus Symmetriegründen und wegen der Voraussetzung kräftefreier Oberflächen verschwinden die Komponenten σ_r und σ_{rz} an der Kristalloberfläche ($r=R$) und σ_{rz} auf der Kristallachse ($r=0$), was auch in Abbildung 3.4 zu sehen ist. (Was Szabo mit σ_{rz} bezeichnet, wurde weiter oben τ_{rz} genannt, da es sich um eine Scherkomponente handelt.) In Abbildung 3.4 sind die radialen Verläufe der Spannungskomponenten für verschiedene Abstände z von der Phasengrenze gezeichnet. Insbesondere die Änderung der Komponenten mit z — aus beiden Abbildungen zu entnehmen — ist ein Resultat, das sich unter der Annahme ebener Verzerrungen („plain strain assumption“) nicht ergibt.

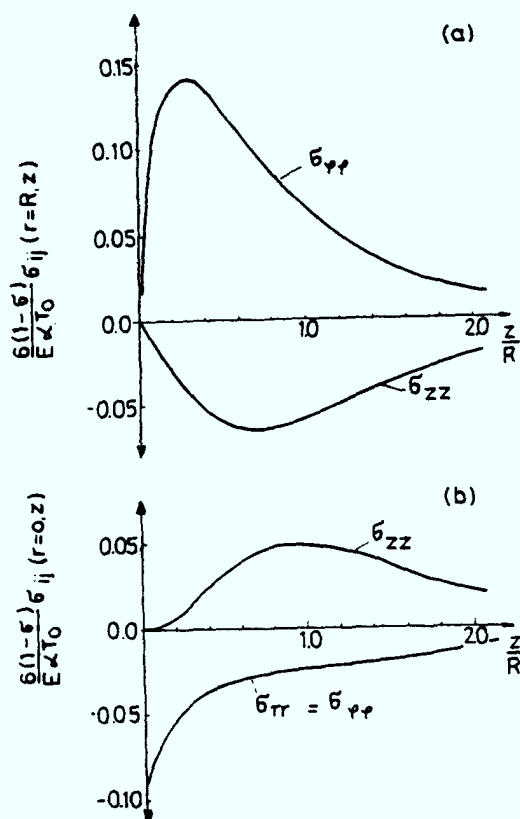


Abbildung 3.3: Axiale Variation der Spannungskomponenten entlang der zylindrischen Kristalloberfläche (a) und entlang der Kristallachse (b) nach Szabó [258] (näheres siehe Text)

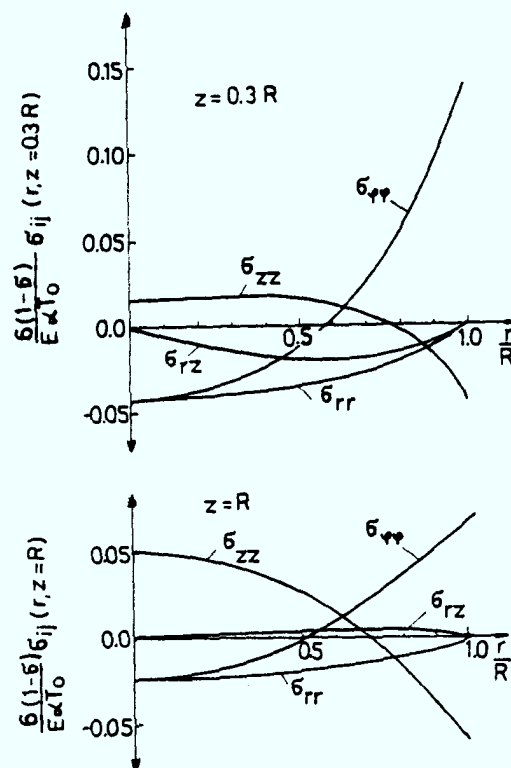


Abbildung 3.4: Radiale Variation der Spannungskomponenten für verschiedene Abstände z von der Phasengrenze (nach Szabó [258])

Die Einheiten bzw. Achsenbezeichnungen für die y-Achsen in beiden Abbildungen spielen für die folgenden Überlegungen keine Rolle.

In allen oben genannten Arbeiten [132, 148, 189, 231] wird fälschlicherweise davon ausgegangen, daß die durch thermische Gradienten hervorgerufenen Spannungen allein schon Versetzungen generieren. Um aus der Spannungsverteilung die Versetzungsdichte auszurechnen, benutzt man das Modell der kritischen Schubspannung („critical resolved shear stress (CRSS)“). Es wird dabei angenommen, daß es eine kritische Spannung gibt, unterhalb derer keine Versetzungen erzeugt werden. Überschreitet die Spannungen an einer Stelle im Kristall diese Grenze, so werden spontan Versetzungen erzeugt und zwar proportional zum Betrag, um welchen der CRSS überschritten wurde. Egal, ob man dies für alle 12 Gleitsysteme in GaAs einzeln [132, 189], für eine gemittelte Spannung (von-Mises-Spannung) unabhängig vom Gleitsystem [76] oder nur jeweils für das Gleitsystem mit dem maximalen Schmidfaktor [231] durchführt, ist diese Vorgehensweise für Halbleiter allenfalls eine grobe Abschätzung. Zum einen können Spannungen allein, wenn sie nicht in die Größenordnung der kritischen Schubfestigkeit der Substanz kommen, niemals Versetzungen spontan in einem versetzungsfreien Volumen erzeugen, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt dargelegt wurde. Zum anderen ist die Bewegung von Ver-

setzungen ein thermisch aktivierter Prozeß, der von der Temperatur T , der anliegenden Scherspannung τ und der Zeit t abhängt [2, 273], worauf bereits Alexander [4] hingewiesen hat. Darüber hinaus ist der CRSS keineswegs eine Materialkonstante. Man benutzt meist die untere Streckgrenze aus einer Verformungskurve als CRSS, die jedoch — wie z.B. für InP explizit gezeigt [273, 274] — von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit abhängt. Die einzige, physikalisch richtige Berechnung der resultierenden Versetzungsdichte und -verteilung am Ende eines Kristallzüchtungsvorganges stammt von Völkl [274, 275], der das Alexander-Haasen-Modell [2] der Versetzungsmultiplikation in Halbleiterkristallen im Rahmen einer Finite-Elemente-Methode verwendete. Dem Alexander-Haasen-Modell muß allerdings ein Startwert N_0 für die Ausgangsversetzungsdichte vorgegeben werden, da es die eigentliche Versetzungsentstehung nicht behandelt. Da hier besonders die Versetzungsentstehung interessiert, wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Welche Konsequenzen ergeben sich nun aus dem bislang dargelegten bezüglich der zu erwartenden Versetzungsverteilung? Anders gefragt: Lassen sich die beiden Modellvorstellungen über Versetzungsquellen in LEC-GaAs unterscheiden?

Dazu wird angenommen, die Versetzungen entstünden allesamt an der äußeren Kristalloberfläche und liefen dann unter den anliegenden thermischen Spannungen in den Kristall hinein. Welche Gleitsysteme erwartete man danach an den verschiedenen Rändern eines (001)-Wafers?

Zur Beantwortung dieser Frage werden mit den Werten für die Spannungskomponenten an der äußeren, zylindrischen Kristalloberfläche ($r=R$) in einem Abstand von der Phasengrenze ($z=R$) (nach Szabó [258], vgl. Abb. 3.4) die in den 12 Gleitspannungen daraus jeweils resultierende Gesamtspannung σ_{total} berechnet. Abbildung 3.5 zeigt eine graphische Darstellung dieser Gesamtspannung in einem Polardiagramm für alle 12 Gleitsysteme in GaAs, die sich aus Symmetriegründen in fünf unabhängige Gruppen zusammenfassen lassen (siehe auch im Anhang unter Spannungstensor). Alle fünf Diagramme sind gleich skaliert; zur besseren Ablesbarkeit wurden fünf konzentrische Kreise jeweils mit eingezeichnet, wobei der äußere dem angegebene Maximalwert für die Gesamtspannung von 2,1 entspricht. Interessiert man sich für σ_{total} eines bestimmten Gleitsystems an einer speziellen Randstelle, so liest man den Betrag von σ_{total} als Abstand der Kurve in Richtung auf diese Randstelle vom Ursprung des Polardiagramms aus ab.

Aus den Spannungsverteilungen über einen (001)-Wafer für die einzelnen Gleitsysteme lassen sich nun folgenden Schlüsse ziehen:

- Für Gleitsysteme mit dem Burgersvektor $\vec{b}$ in der Waferebene (in Abbildung 3.5 oben rechts) verschwindet die Gesamtspannung an allen vier $\langle 110 \rangle$ -Rändern. In Proben von diesen Randstellen sollten, falls keine Versetzungsreaktionen stattfinden, Versetzungen mit diesen Burgersvektoren nicht auftreten.
- Für die anderen acht Gleitsysteme, die sich in vier Gruppen zu je zweien zusammenfassen lassen, gibt es ebenfalls größere Gebiete, in welchen die Gesamtspannung unter 40% ihres Maximalwertes, der genau zwischen den $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auftritt, liegt. Dort sollten diese Gleitsysteme weniger oder gar nicht vorhanden sein.

Summiert man die Gesamtspannungen der 12 Gleitsysteme einmal auf, so erhält man eine Verteilung, wie sie in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Die durchgezogene Linie zeigt die

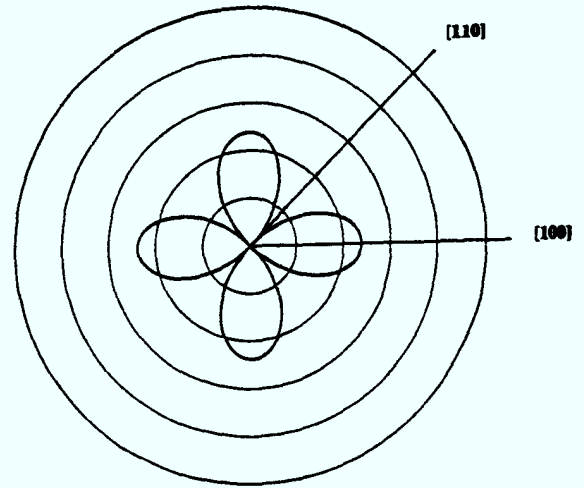
$$\sigma_r = 0$$

$$\sigma_\theta = 1$$

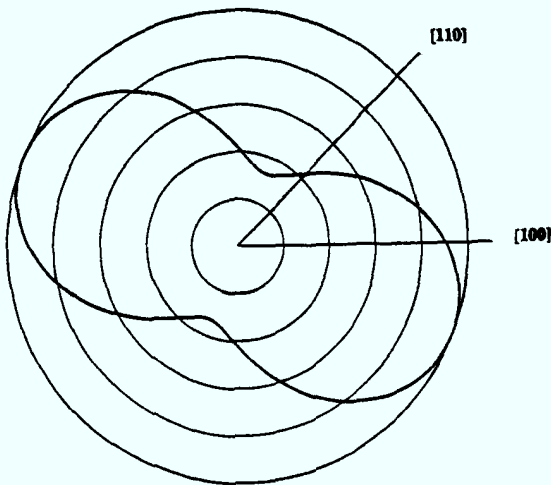
$$\sigma_z = -0.9$$

$$\sigma_{rz} = 0$$

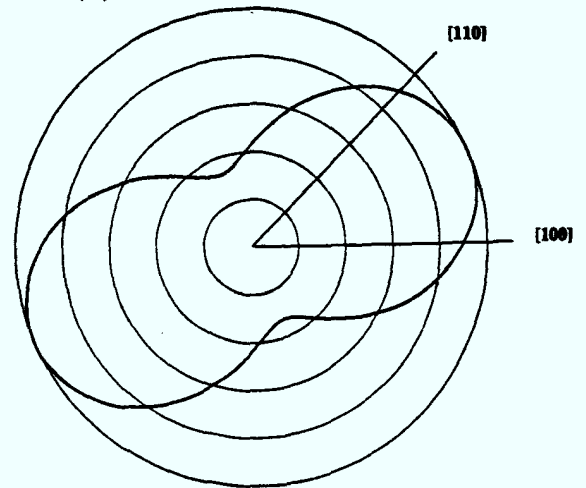
Maximalwert für $\sigma_{total} = 2, 1$



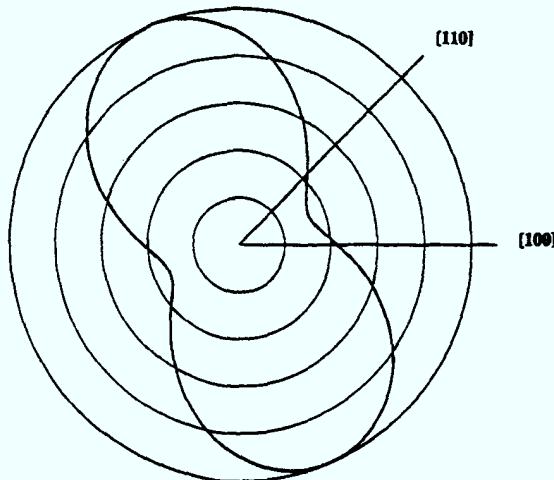
$[1\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}1); [1\bar{1}0](111); [\bar{1}\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}\bar{1}); [\bar{1}\bar{1}0](1\bar{1}\bar{1})$
AB(c); AB(d); CD(a); CD(b)



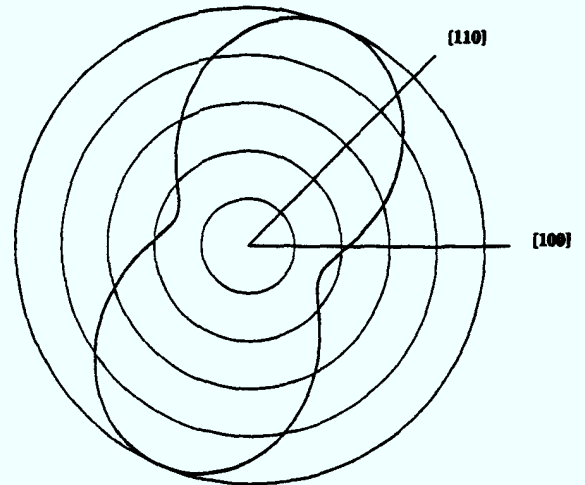
$[01\bar{1}](111); [0\bar{1}\bar{1}](\bar{1}\bar{1}1)$
AC(d); BD(c)



$[01\bar{1}](1\bar{1}\bar{1}); [0\bar{1}\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
AC(b); BD(a)



$[10\bar{1}](111); [\bar{1}0\bar{1}](\bar{1}\bar{1}1)$
BC(d); AD(c)



$[\bar{1}0\bar{1}](1\bar{1}\bar{1}); [10\bar{1}](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
AD(b); BC(a)

Abbildung 3.5: Betrag der Gesamtspannung σ_{total} für die 12 Gleitsysteme in GaAs (in kubischer und in der Thompson Notation) als Funktion des Ortes am Waferrand und der angegebenen Spannungskomponenten

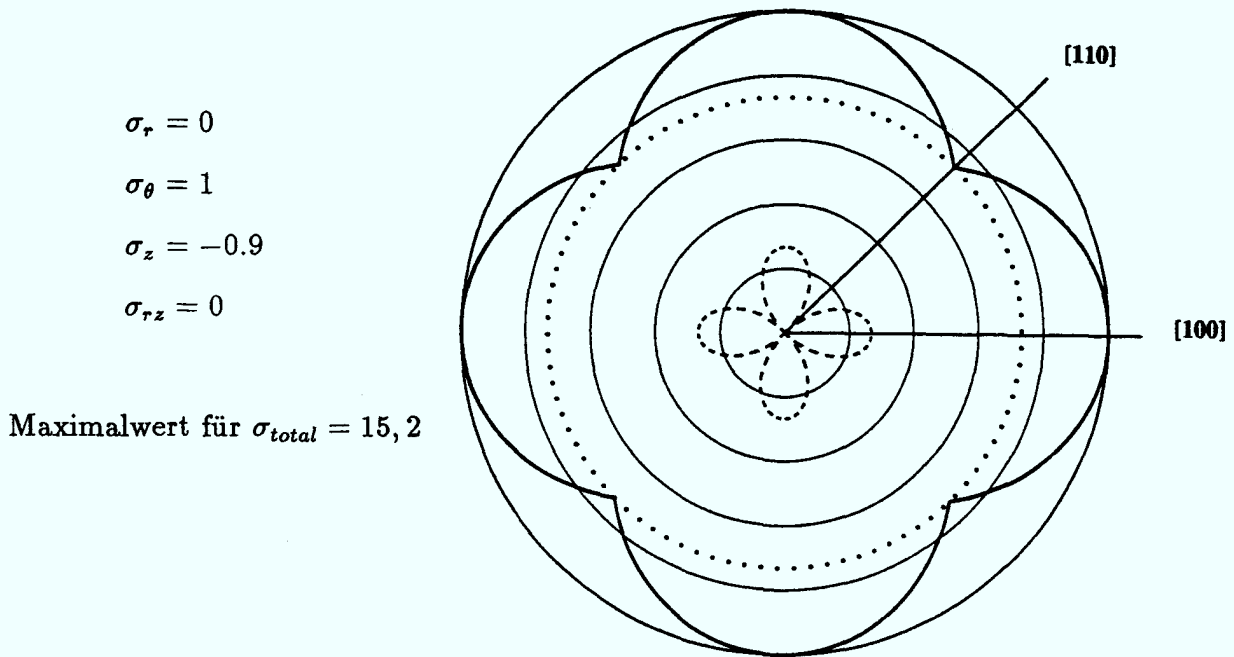


Abbildung 3.6: Summe der Gesamtspannungen aller 12 Gleitsysteme (durchgezogen), für Gleitsysteme mit Burgersvektor in der Waferebene (gestrichelt) bzw. nicht in der Waferebene (gepunktet)

Summation über alle 12 Gleitsysteme, während die Teilsummen über alle Gleitsysteme mit Burgersvektor nicht bzw. in der Waferebene als gepunktete bzw. die gestrichelte Linie eingezeichnet sind. Die Werte für die Komponenten des Spannungstensors sind die gleiche wie in Abbildung 3.5 und in der Abbildung mit angegeben. Die Summe der Spannungen in allen 12 Gleitsystemen weist eine vierzählige Symmetrie mit Maxima entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen auf. Dies entspricht genau dem vierzähligen Muster der Versetzungsätzgrübchen, die man auf LEC-GaAs-Scheiben findet.

Nimmt man an, daß die Kondensation im Überschuß vorhandener, intrinsischer Punktdefekte die Quelle für die eingewachsenen Versetzungen in LEC-GaAs darstellt, so ergeben sich aus der Spannungsverteilung der einzelnen Gleitsysteme (Abbildung 3.5) folgende Konsequenzen:

- Setzt man voraus, daß die Verteilung der durch Punktdefektkondensation im Anfangsstadium gebildeten Versetzungsringe homogen über die vier Gleitebenen verteilt sind und die möglichen sechs Burgersvektoren ebenfalls statistisch auftreten, so sollten liegengebliebene Versetzungsringe an den Stellen zu beobachten sein, wo das betreffende Gleitsystem eine verschwindende Spannung erfährt. An $\langle 110 \rangle$ -Rändern sollten also Versetzungsringe mit einem Burgersvektor $\vec{b}$ in der Waferebene beobachtet werden können. Und an jedem $\langle 100 \rangle$ -Rand müßten je zwei Typen von Versetzungsringen mit einem Burgersvektor, der nicht in der Waferebene liegt, vorhanden sein, die nicht geglitten sind.
- Im Bereich der Wafermitte wirkt auf alle Gleitsysteme mit einem Burgersvektor in der Waferebene ebenfalls keine Spannung, so daß auch dort kleine Versetzungsringe mit diesen Burgersvektoren zu finden sein müßten.

Somit ist es möglich, anhand einer genauen Analyse der an verschiedenen Stellen eines Wafers beobachteten Versetzungen auf die Entstehungsgeschichte zurückzuschließen.

In dieser Arbeit wird das Modell der Versetzungsentstehung durch Quellen an der Kristalloberfläche favorisiert. Dafür spricht vor allem, daß die Ergebnisse von Lagowski et al. [11, 154] bezüglich des Einflusses der Temperatur des As-Reservoirs in Kristallen kommerziell interessanter Größe (Durchmesser größer gleich 2 Zoll) bislang nicht nachvollzogen werden konnten [134, 224]. Daß die Stöchiometrie eine Rolle bei der Versetzungsentstehung spielt wird nicht gänzlich ausgeschlossen, doch scheint dies erst bei Versetzungsdichten im Bereich $1\text{--}3\cdot 10^3\text{ cm}^{-2}$ und darunter wirksam zu werden. Dafür sprechen auch bislang unveröffentlichte Resultate vom Massachusetts Institute of Technology, wo in einer LEC-Anlage mit modifizierten, computergesteuerten Heizzonen zur Verringerung der thermischen Gradienten 2 Zoll Kristalle mit einer Versetzungsdichte von $2\cdot 10^3\text{ cm}^{-2}$ in der Wafermitte gezogen wurden. Diese verbleibende Versetzungsdichte von $2\cdot 10^3\text{ cm}^{-2}$ konnte jedoch nicht weiter herabgesenkt werden und könnte somit auf Punktdefektreaktionen zurückzuführen sein. Bei den recht hohen Versetzungsdichten in herkömmlichen LEC-Kristallen von $10^4\text{--}10^6\text{ cm}^{-2}$ fallen diese wenigen durch Nicht-Stöchiometrie verursachten Versetzungen nicht ins Gewicht.

Das vorgestellte Modell ist nicht neu und wurde bereits von Kitano et al. [146] an Gleitlinien ansonsten versetzungsfreier, In-dotierter GaAs-Wafer getestet. Das aus dem Modell folgende achtzählige Versetzungsmuster mit Maxima in der Versetzungsdichte zwischen den $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, gebildet durch die Gleitsysteme, deren Burgersvektor nicht in der Waferebene liegt (vgl. Abb. 3.6), wurde sowohl in der Verteilung der Gleitlinien, als auch in der Symmetrie der bei der Raumtemperatur noch vorhandenen, nicht abgebauten Spannungen nachgewiesen. Ono [206] hat versucht, durch verschiedene Biegeverformungen die Zugspannungen an unterschiedlichen Randstellen eines Wafers im Verformungsexperiment zu simulieren. Die analysierten Versetzungsreaktionen in solchermaßen verformten Proben entsprechen den nach obigem Modell erwarteten.

Beide genannten Arbeiten beziehen sich allerdings auf Versetzungen, die erst bei gemäßigten Temperaturen in den Kristall bzw. in spezielle Verformungsproben eingebracht wurden und keinesfalls die Zellstruktur zeigen. Eine Untersuchung zur Überprüfung des Modells an Versetzungen eines gewachsenen Kristalls mit einer typischen Versetzungsdichte von $10^4\text{--}10^5\text{ cm}^{-2}$ ist bislang nicht bekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Ausscheidungen

4.1.1 Einfluß der Stöchiometrie und der Dotierung

Um den Einfluß der Stöchiometrie und der Dotierung auf das Ausscheidungsverhalten in GaAs zu studieren, wurden aus Wafern von unterschiedlich dotierten und mit verschiedenen Methoden gezogenen Kristallen Proben herauspräpariert und im TEM untersucht. Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der untersuchten Wafer findet man in Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Übersicht über die wichtigsten Parameter der untersuchten Wafer

Wafer	Dotierung	Ladungsträger	EPD [cm^{-2}]	Züchtung
A16428	Te	$1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	40.000	2"-LEC
A18005	Si	$2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	233.300	2"-LEC
A17667	–	<i>semi-isolierend</i>	49.400	2"-LEC
16963 Nr.22	In	<i>semi-isolierend</i>	≥ 15.000	2"-LEC
E32666	Si	$4,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	1.555	2"-HGF
E32697	Si	$\approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	≈ 6.000	2"-HGF
E32810	Si	$\approx 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$		2"-HGF
18171	Zn	$1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$		2"-LEC

Wafer A16428

Der Wafer A16428 ist die Anfangsscheibe eines Te-dotierten 2"-GaAs-Einkristalles, der unabsichtlich während der Züchtung einem hohem Temperaturfeld ausgesetzt war. Dadurch traten As-Verluste an der Kristalloberfläche auf, die zum Einbau von Ga-Tröpfchen in den wachsenden Kristall führten. Zur Bestimmung der Versetzungsdichte (EPD — etch pit density) wurde der Wafer mit KOH [105] geätzt. Nach den Anätzen waren am Rand des Wafers viele Mulden zu sehen, die flüssiges Ga enthielten. Aber auch im Zentrum der Scheibe war eine tiefe Mulde (s. Abb. 4.1), in deren Umgebung eine signifikant erhöhte Ätzgrübchen-, d.h. Versetzungsdichte, zu beobachten ist.

Aus dieser Scheibe wurden 30 Proben präpariert und im TEM analysiert. Insgesamt wurden mehr als 10 Ausscheidungen entlang von langen geraden oder nur leicht gekrümm-

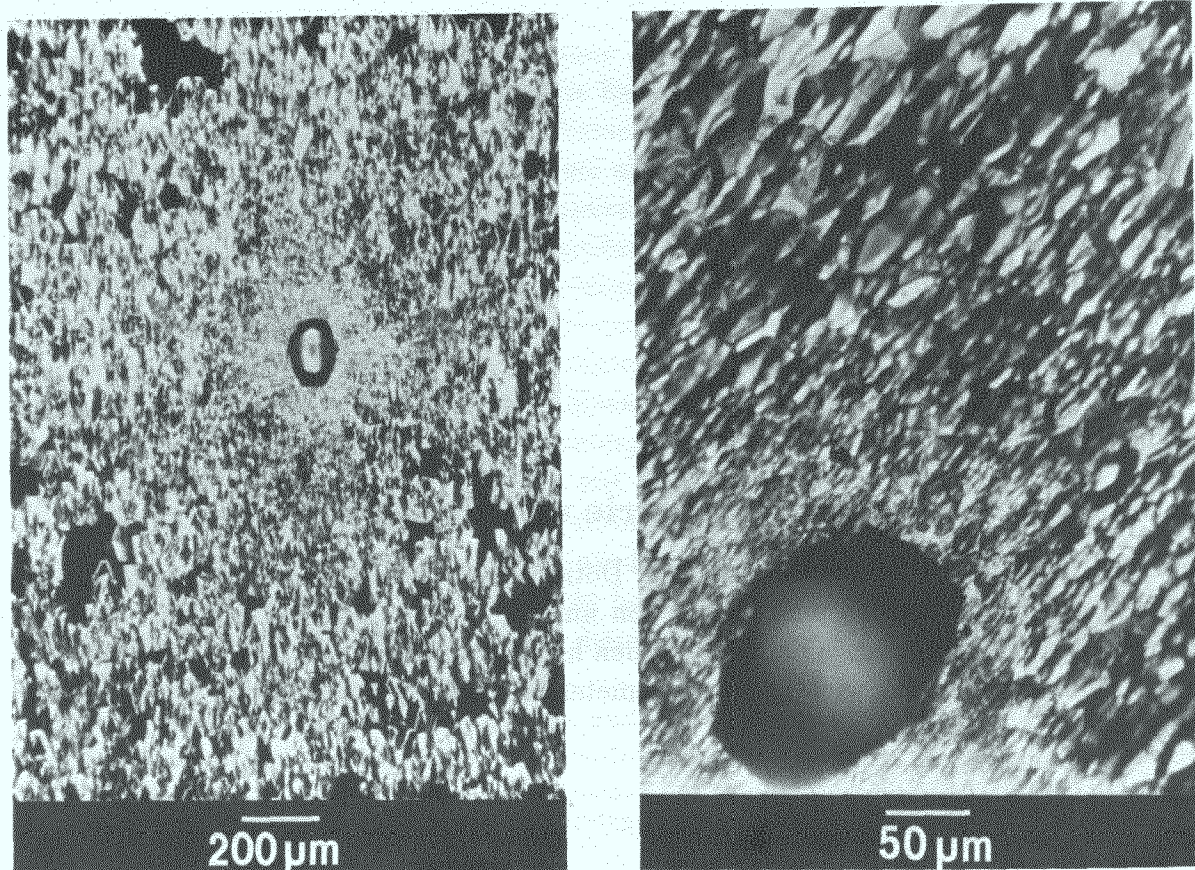


Abbildung 4.1: Ga-Mulde im Ätzbild aus der Mitte des Wafers A16428 in zwei verschiedenen Vergrößerungen

ten Versetzungen beobachtet. Die meisten Ausscheidungen findet man in Proben vom Waferrand und aus der Wafermitte, da dort auch die Versetzungsdichte höher ist [265]. Soweit eine Analyse mittels Feinbereichsbeugung oder energiedispersiver Röntgenanalyse möglich war, wurde diese auch durchgeführt und ergab in allen Fällen hexagonales As [229] als die ausgeschiedene Phase [225]. Die Untersuchungen der Ausscheidungen auf den Dotierstoff Te hin verliefen immer negativ. Eine typische Ausscheidung mit einem Durchmesser von ca. 100 nm zeigt die Abbildung 4.2.

Der bereits im linken Teilbild — in der kleineren Mikroskopvergrößerung — zu erkennende Moiré-Streifenkontrast ist in höherer Vergrößerung deutlich auszumachen. Aus diesem Moiré-Kontrast kann man auf die Kristallinität der gesamten Ausscheidung schließen, ohne welche dieser spezielle Interferenzkontrast zweier unterschiedlich periodischer Gitter nicht zustande kommt [80, 111, 222, 281]. Die nicht exakt parallel laufenden Streifen deuten auf eine Verspannung der Ausscheidung oder der Matrix um die Ausscheidung herum hin. Außerdem sieht man in der Abbildung 4.2, daß die Versetzung, die einen Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ besitzt, am Ort der Ausscheidung ihre Linienrichtung $\vec{u}$ ändert. Wertet man die durch die Ausscheidung hervorgerufenen, zusätzlichen Beugungsreflexe aus, so erhält man das in Tabelle 4.2 zusammengestellte Resultat. R bezeichnet den gemessenen Abstand eines Reflexes im Beugungsbild vom Primärstrahl, $\Delta R/R$ seinen relativen Fehler bei einer Ablesegenauigkeit von $\pm 0,5$ mm. Daraus läßt sich — wie in Kapitel 2 näher beschrieben — ein Gitterebenenabstand d^{exp} errechnen.

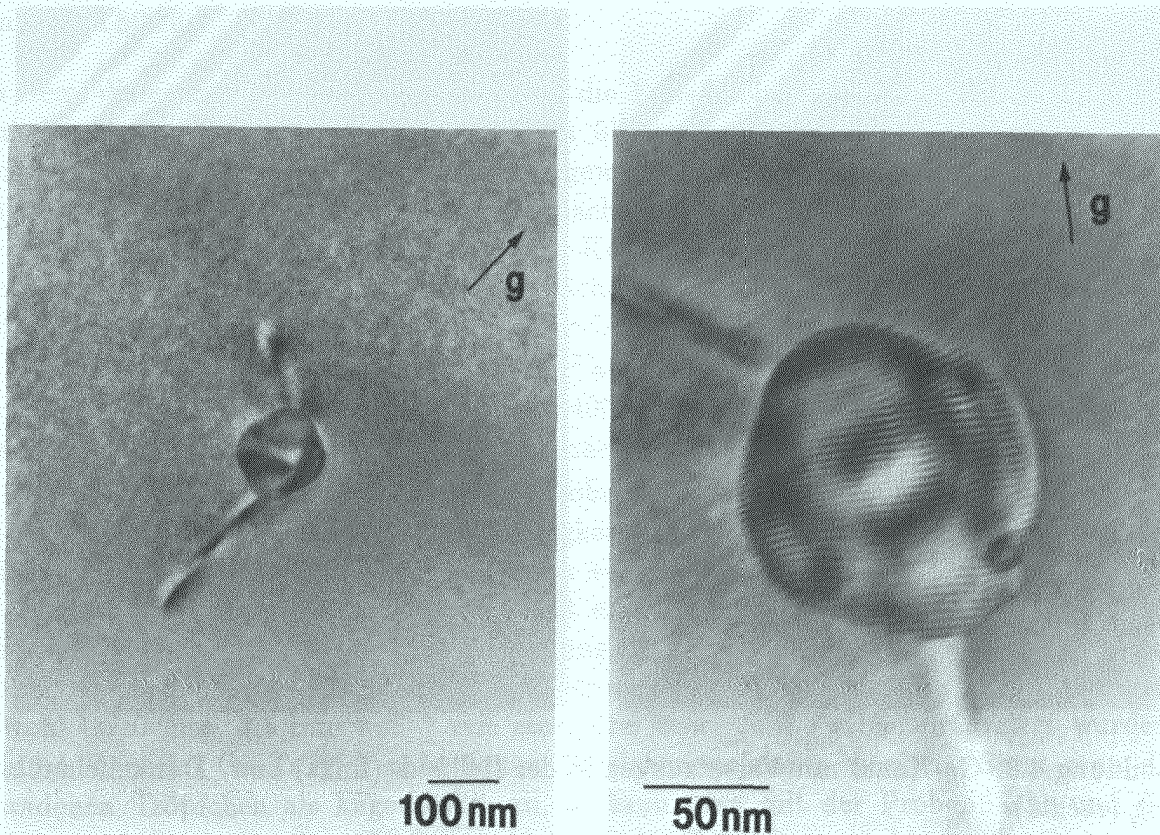


Abbildung 4.2: As-Ausscheidung an einer Versetzung (links) mit Moiré-Streifenkontrast (vergrößert in rechten Teilbild)

Tabelle 4.2: Auswertung der Reflexe der Ausscheidung aus Abbildung 4.2

R [mm]	$\frac{\Delta R}{R}$	d^{exp} [Å]	$d^{\text{As-hex}}$ [Å]	$\frac{d^{\text{As-hex}} - d^{\text{exp}}}{d^{\text{As-hex}}}$	(hkl)
8	6,3%	3,060	3,111	-1,0%	{101},{111}
9	5,6%	2,720	2,771	-1,8%	{102},{112}
13	3,8%	1,883	1,880	0,1%	{110},{210}
18	2,8%	1,360	1,385	-0,2%	{204},{224}
22	2,3%	1,113	1,115	-1,8%	{134},{234}

d^{GaAs} [Å]	$\frac{d^{\text{GaAs}} - d^{\text{exp}}}{d^{\text{GaAs}}}$	(hkl)
3,264	-6,2%	{111}
2,826	-3,8%	{200}
1,999	-6,0%	{220}
1,297	2,3%	{331}
1,297	4,9%	{115}

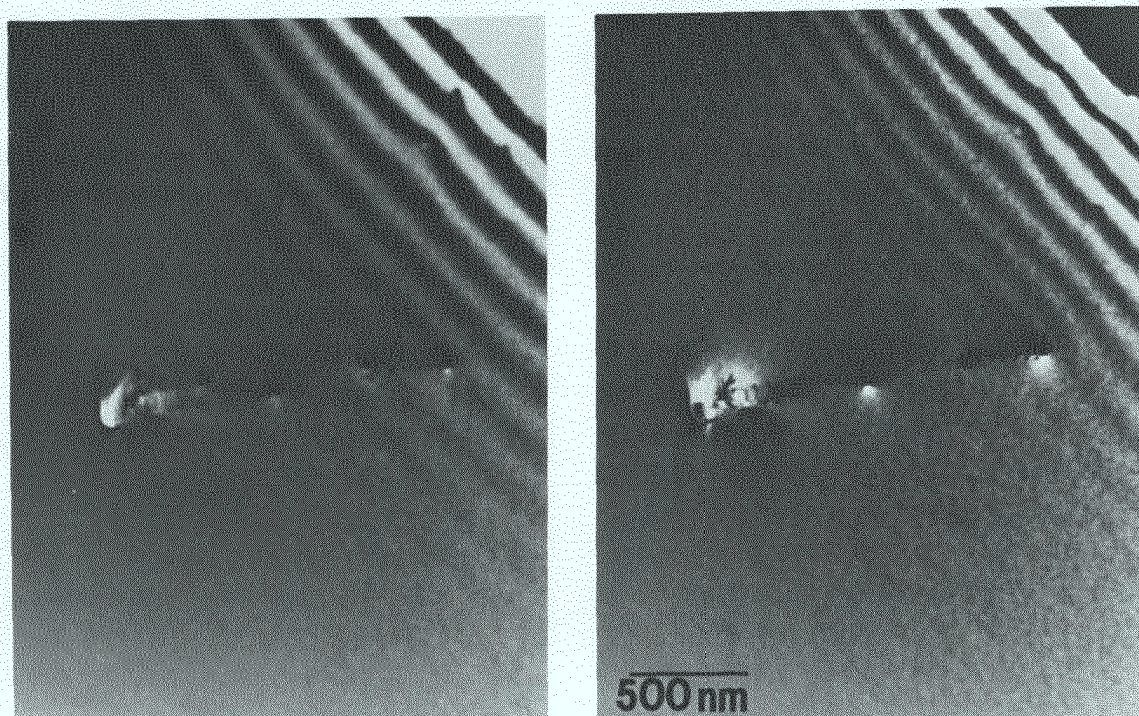


Abbildung 4.3: Ga-Kanal mit Versetzungen in der Hellfeld- (links) bzw. Dunkelfeldabbildung (rechts)

Diesen gegenübergestellt sind zum einen Gitterebenen des hexagonalen As, d^{As-hex} , und zum anderen welche von GaAs, d^{GaAs} . Die mit (hkl) bezeichnete Spalte gibt jeweils eine mögliche Indizierung in der jeweiligen Kristallstruktur an. Im Falle des hexagonalen As bedeuten die geschweiften Klammern ausnahmsweise nicht alle Permutationen der angegebenen Indizierung einschließlich aller Vorzeichenkombinationen, sondern hierbei dürfen lediglich die ersten beiden Indizes permutiert werden. Darüber hinaus ist für beide Kristallstrukturen, GaAs und hexagonales As, die Abweichung der experimentell ermittelten Gitterebenenabstände von den theoretischen (d.h. aus Strukturanalysen bekannten) in Prozent angegeben. Man liest aus Tabelle 4.2 ab, daß für hexagonales As alle experimentellen d-Werte im Rahmen der Ablesegenauigkeit aus den Beugungsbildern mit den theoretischen übereinstimmen. Für GaAs trifft dies in zwei Fällen nicht zu. Es handelt sich also um eine kristalline Ausscheidung in Form von hexagonalem As.

Obwohl der zur Bestimmung der Versetzungsdichte mit KOH angeätzte Wafer einige tiefe Mulden aufwies, die von Ga-Einschlüssen herrührten, konnte ein solcher Einschuß von Ga weder in den ionengedünnten, noch in den chemisch präparierten TEM-Proben gefunden werden. Bei einer Probe vom Waferrand traten jedoch schon nach dem Polieren (vor dem Ionendünnen) einige kleine Kanäle durch die gesamte Probe hindurch auf. Nach dem Ionendünnen konnte der Probenbereich um einen solchen Kanal herum an einer Stelle im TEM untersucht werden. In Abbildung 4.3 erkennt man in der Hellfeld-Abbildung (linkes Foto) das (helle) Kanalloch von etwa 100 nm Durchmesser. Die Versetzungen sind in der Dunkelfeld-Aufnahme (auf der rechten Seite) besser auszumachen und scheinen von diesem Loch ausgegangen zu sein. Diese Beobachtung konnte jedoch in keiner der anderen 29 Proben wiederholt werden und blieb somit ein Einzelfall.

Wafer E18005

Bei dem Wafer E18005 handelt es sich um die Endscheibe eines Si dotierten 2"-GaAs-Einkristalles, welcher absichtlich aus einem übergroßen ($\phi=237$ mm) Tiegel in (100)-Richtung gezogen wurde. Dadurch ist der gewachsene Kristall dem thermischen Strahlungsfeld einer großen, heißen Schmelzoberfläche ausgesetzt. Diese Behandlung senkt einerseits den thermischen Gradienten, den der Kristall beim Verlassen des Boroxids erfährt, aber andererseits verbleibt die Kristalloberfläche viel länger bei höheren Temperaturen, so daß durch vermehrt abdampfendes As an der Oberfläche überschüssiges Ga zurückbleibt.

Der Wafer wies eine EPD von $2,3 \cdot 10^5$ cm⁻² auf und war n-leitend mit $[n]=2,9 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ bei einer Ladungsträgerbeweglichkeit von 2.400 cm²/Vs. Zudem waren nach dem KOH-Ätzen Ga-Einschlüsse am Waferrand auszumachen.

Es wurden von diesem Wafer 24 TEM-Proben auf Ausscheidungen hin analysiert. Dabei wurde speziell auf eine radiale Abhängigkeit der Ausscheidungsphänomene geachtet. Während der Probenpräparation zeigten sich auf den 3 mm-Proben nach dem Planschleifen mit SiC-Schleifpapier Ga-Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von 40 µm. Deren Anzahl ist in Abbildung 4.4 (Skalierung der linken y-Achse) in Abhängigkeit des Probenortes, d.h. des Abstandes vom Probenmittelpunkt zur Wafermitte, aufgetragen. Obwohl für 0 mm, 3,5 mm und 7 mm eine, drei bzw. fünf Proben präpariert wurden, konnten keinerlei Ga-Tröpfchen in diesen Bereichen gefunden werden. Setzt man die gefundenen Tröpfchen als kugelförmig an, so kann man mit der Probenfläche und der Annahme, daß man in einer Tiefe von 40 µm jedes Tröpfchen anschleift, eine Volumendichte der Ga-Einschlüsse errechnen, die auf der rechten y-Achse in der Abbildung 4.4 mit aufgetragen ist. Für die maximale Tröpfchendichte von $6 \cdot 10^4$ cm⁻³ der Randprobe mit 18 gezählten Tröpfchen ergibt sich mit der Dichte von flüssigem Ga von 6,6 g/cm³ [161] eine Anzahl überschüssiger Ga-Atome von $3,4 \cdot 10^{16}$ cm⁻³, also etwa 1,5 ppm.

In den TEM-Proben konnte dagegen kein vollständiger Ga-Einschluß beobachtet werden, was bei der durchschnittlichen Größe von 40 µm der beobachteten Tröpfchen nicht überraschend ist. In einer Probe aus dem Randgebiet des Wafers wurde jedoch eine Stelle beobachtet, bei der innerhalb eines ungefähr kreisförmigen, undurchstrahlbaren Randes ein dünneres Probengebiet von ca. 20 µm Durchmesser lag. Diese Stelle ist in der Übersicht in Abbildung 4.5 zu sehen. An der dünnsten Stelle in der Mitte erhält man in hoher (110.000 facher) Mikroskopvergrößerung das in Abbildung 4.6a gezeigte Bild. Dunkler Bildkontrast entspricht dabei dickeren Probenstellen, was auch mit Stereobildern überprüft wurde. In der Beugung — dargestellt in Abbildung 4.6b — erhält man lediglich Ringe, die für einen amorphen oder flüssigen Zustand sprechen. In der energiedispersiven Röntgenanalyse wurde lediglich das Element Ga identifiziert. Das Spektrum ist in der Abbildung 4.7a zum Vergleich einem Spektrum von GaAs in Abbildung 4.7b gegenübergestellt. Man erkennt deutlich, daß die K_α-Linie von As in Abbildung 4.7a vollständig fehlt.

Wertet man die ersten beiden Ringe der Abbildung 4.6b aus, so erhält man die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten Werte. Die Eichung der Kameralänge L erfolgte über eine Beugungsaufnahme der GaAs-Matrix aus derselben Sitzung. In der letzten Spalte sind Werte angegeben, die aus Elektronenbeugungsaufnahmen von Buckel [36] an bei 4 K aufgedampften, amorphen Ga-Schichten gewonnen wurden. Die angegebenen relativen Fehler ergeben sich aus der Ablesegenauigkeit der Intensitätsmaxima der eige-

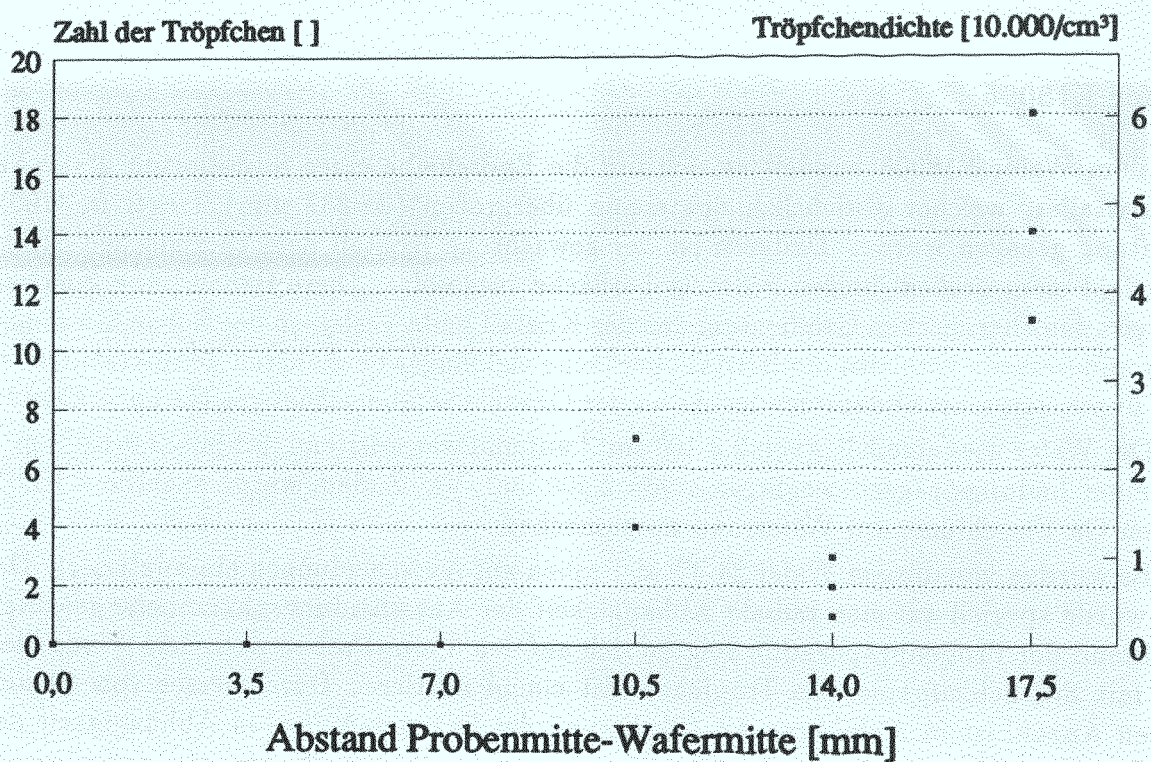
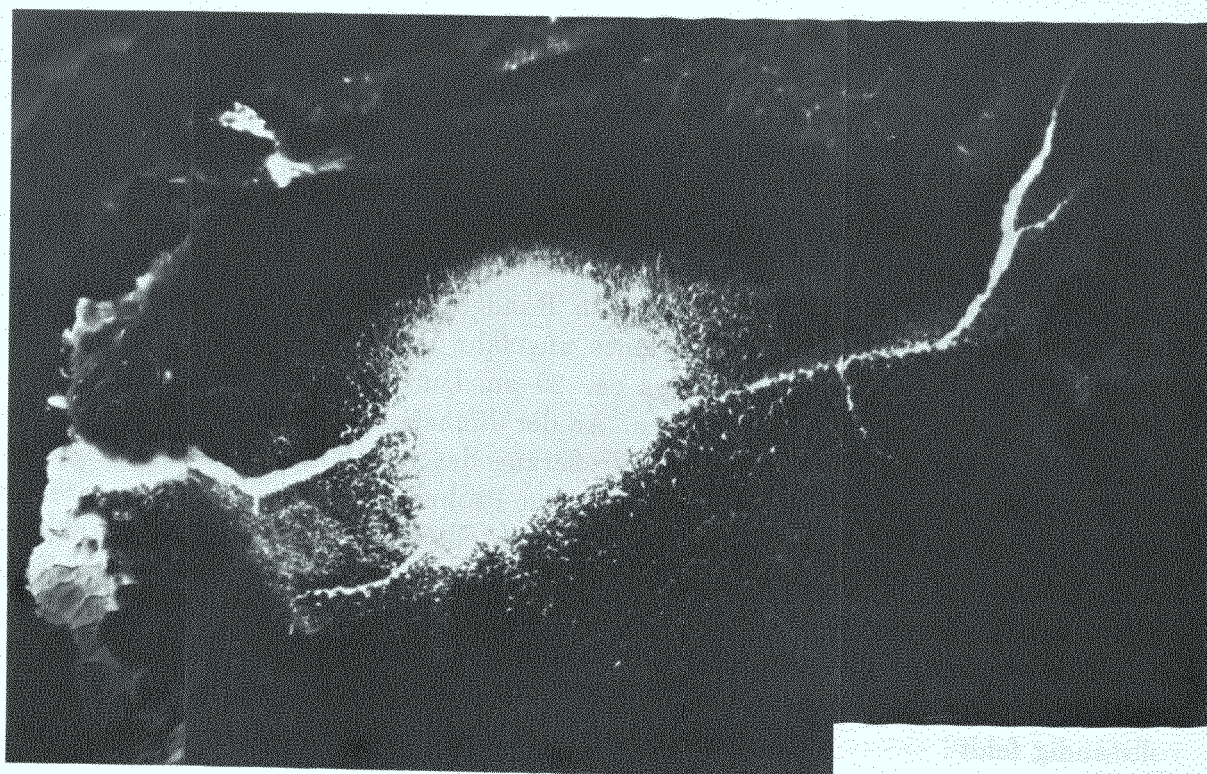


Abbildung 4.4: Radiale Verteilung von Ga-Tröpfchen nach dem Anschleifen als Tröpfchenzahl (linke y-Achse) und errechneter Tröpfchendichte (rechte y-Achse)



10 μm

Abbildung 4.5: Ga-haltige Probenstelle in der Übersicht

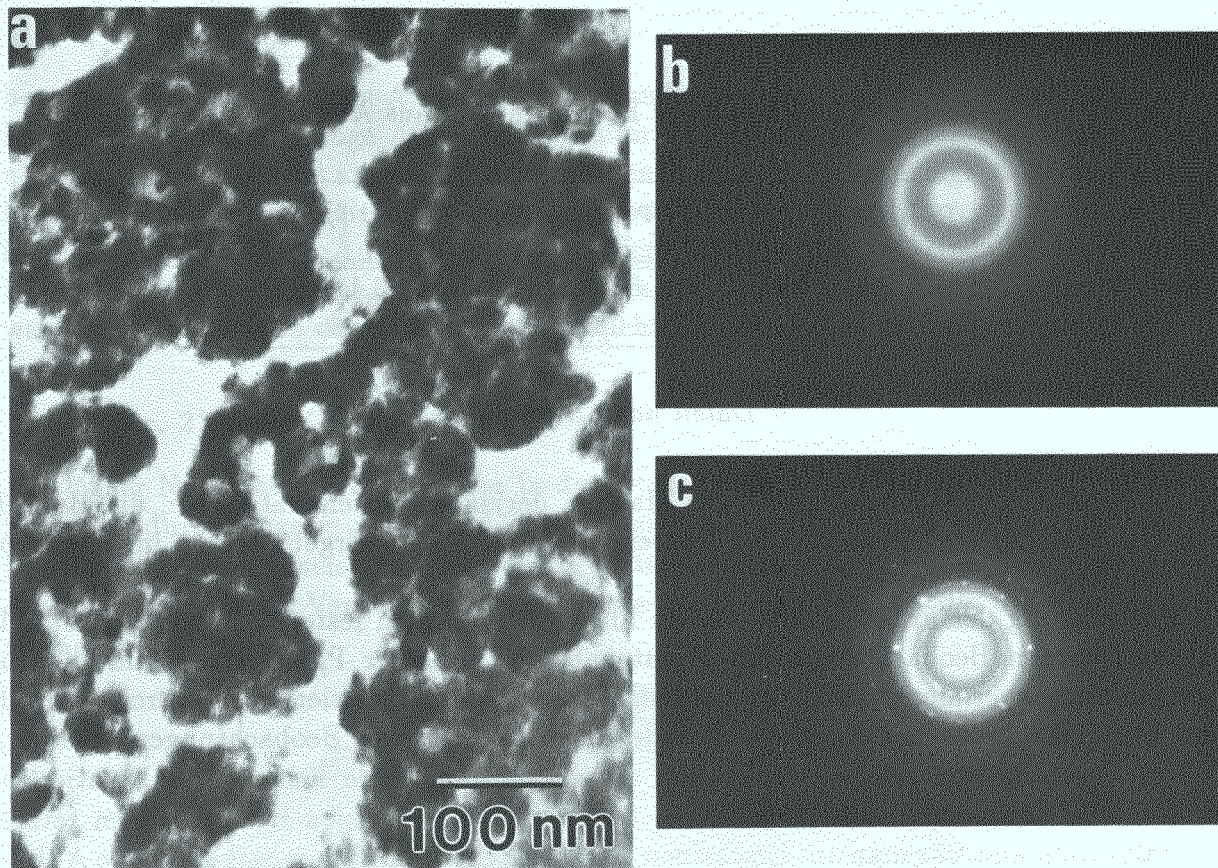


Abbildung 4.6: Ga-haltige Probenstelle in hoher Vergrößerung (a), in der Beugung vor (b) und nach in situ Elektronenbestrahlung (c)

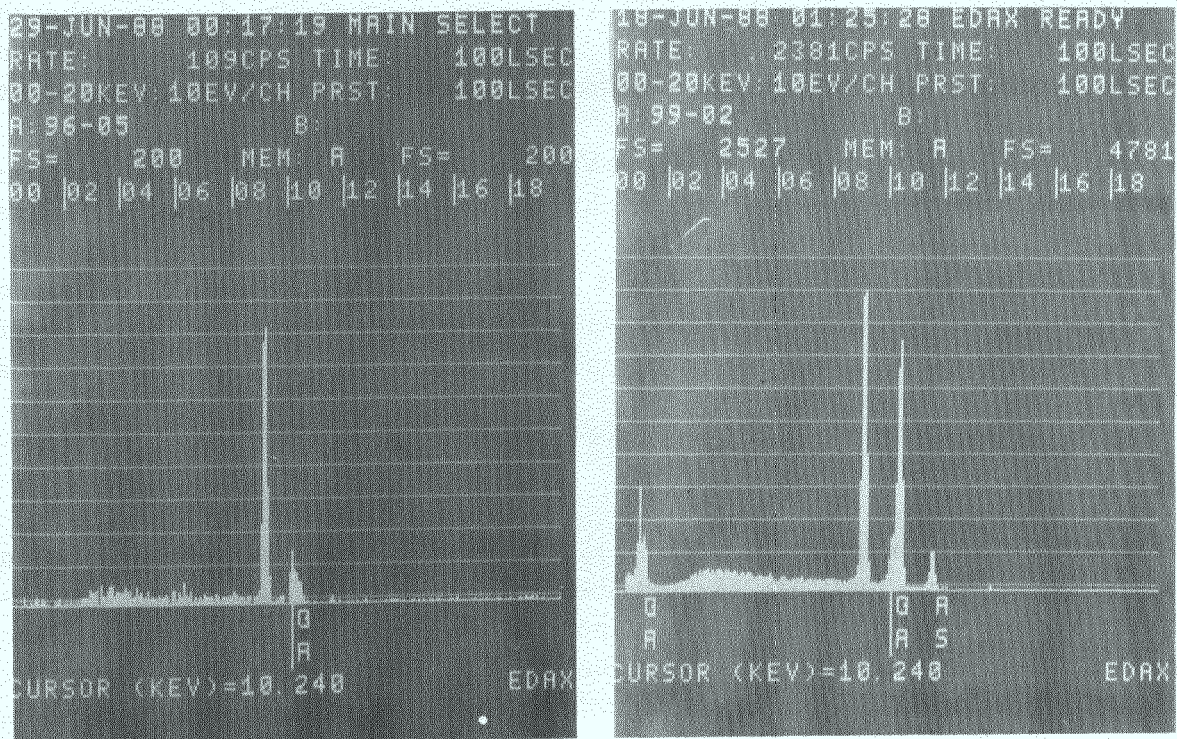


Abbildung 4.7: Energiedispersives Röntgenspektrum der Ga-haltigen Probenstelle (links) im Vergleich zu dem der GaAs-Matrix (rechts)

Tabelle 4.3: Auswertung der Beugungsringe aus Abbildung 4.6

R [mm]	$\frac{\Delta R}{R}$	d^{exp} [Å]	$d^{\text{Ga(amorph)}}$ [Å] ¹⁾
7,25	3,5%	$2,51 \pm 0,09$	$2,52 \pm 0,11$
9	2,8%	$2,02 \pm 0,06$	$1,97 \pm 0,06$

¹⁾ Daten nach Buckel [36]

nen Aufnahmen ($\pm 0,5$ mm) bzw. der Maxima derjenigen Intensitätskurve, die Buckel veröffentlicht hat ($\pm 0,25$ mm). Die Übereinstimmung beider Ergebnisse ist im Rahmen der Fehlergrenzen gegeben.

Zur Klärung der Frage, ob das Ga als Flüssigkeit oder im festen, amorphen Zustand vorliegt wurden Beobachtungen im Minutenabstand an einer Probenstelle und in situ Bestrahlungsexperimente im Elektronenmikroskop bei voll fokussiertem Elektronenstrahl und mit größt möglicher Kondensorblende durchgeführt. Die Beobachtungen ergaben, daß im Abstand von mehreren Minuten an einer Probenstelle keinerlei Fluktuationen im Kontrast festgestellt werden konnten. Schon nach kurzzeitigen Bestrahlungen setzte Kristallisation ein, was man am Erscheinen scharfer Reflexe im Beugungsbild (siehe Abbildung 4.6c) erkennt. Errechnet man aus diesen Reflexen Gitterebenenabstände, so passen diese sowohl auf α -Ga, als auch auf β -Ga (zu diesen Modifikation siehe auch Dissertation Fröhlingdorf [93]). Ga_2O_3 als mögliche Phase fällt aus, da bei einigen experimentell bestimmten Ebenenabständen vergleichbare von Galliumoxid fehlen. In einem Beugungsbild wurde allerdings ein Abstand von $5,43$ Å gemessen, der weder zu den angegebenen Ga-Phasen, noch zu Ga_2O_3 oder GaAs paßt. Dies deutet darauf hin, daß die Ga-Stelle noch eine in der Röntgenanalyse nicht identifizierte Verunreinigung enthielt, die nun mit dem Ga kristallisiert.

In der Nähe dieser Ga-Stelle wurde eine Versetzungsdichte von $3,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ gemessen, was zwei Größenordnungen über der durchschnittlichen Versetzungsdichte des Wafers liegt.

An Ausscheidungen wurden in zwei der 24 TEM-Proben je eine gefunden, wovon eine als As-reich identifiziert wurde; bei der zweiten war aufgrund der Probendicke weder eine Beugungs-, noch eine Röntgenanalyse möglich. Beide Proben stammen nicht aus randnahen Waferbereichen.

Wafer A17667

Der Kristall 17667 wurde unter Zugabe von 15 g As in die Schmelze (zur Kompensation von As-Verlusten) unter speziellen Züchtungsbedingungen gezogen. Dabei wurde der Kristall nach Verlassen des Boroxid durch eine apparative Veränderung der Züchtungsanlage länger auf hohen Temperaturen gehalten. Dies führt zu As-Verlusten an der Kristalloberfläche. Der Wafer A17667 ist die Anfangsscheibe des in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung gezogenen, undotierten 2"-LEC-Kristalles. Die Versetzungsdichte der semi-isolierenden Scheibe lag bei etwa $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Insgesamt wurden 33 Proben aus dem Wafer entnommen. Darunter waren 16 Randpro-

ben, in denen keine einzige Ausscheidung gefunden werden konnte. In den zweitnächsten Randproben wurden einige Ausscheidungen an Versetzungen beobachtet, die allesamt einen erhöhten As-Anteil aufwiesen, und von denen eine als mehrkörnige Ausscheidung aus hexagonalem As identifiziert werden konnte, wobei für eines der Körner auch reines GaAs in Frage kommt. Eine Ausscheidung ohne Versetzung wurde in keiner Probe gefunden. Die im TEM abgeschätzte Versetzungsdichte lag immer im Bereich von einigen 10^5 cm^{-2} , was der EPD-Angabe des Herstellers entspricht.

Wafer Nr. 22 aus Kristall 16963

Der Wafer Nr. 22 stammt aus einem In-dotierten $\langle 100 \rangle$ -GaAs-Kristall (etwa 2% In in der Schmelze durch Zugabe von InAs), welcher zum Kristallende hin polykristallin wurde. Die Scheibe Nr. 22 weist einen gestörten Mittenbereich auf, wie man in Abbildung 4.8 erkennen kann. Die Versetzungsdichte wurde nicht ermittelt, da die Scheibe ungeätzt vorlag.

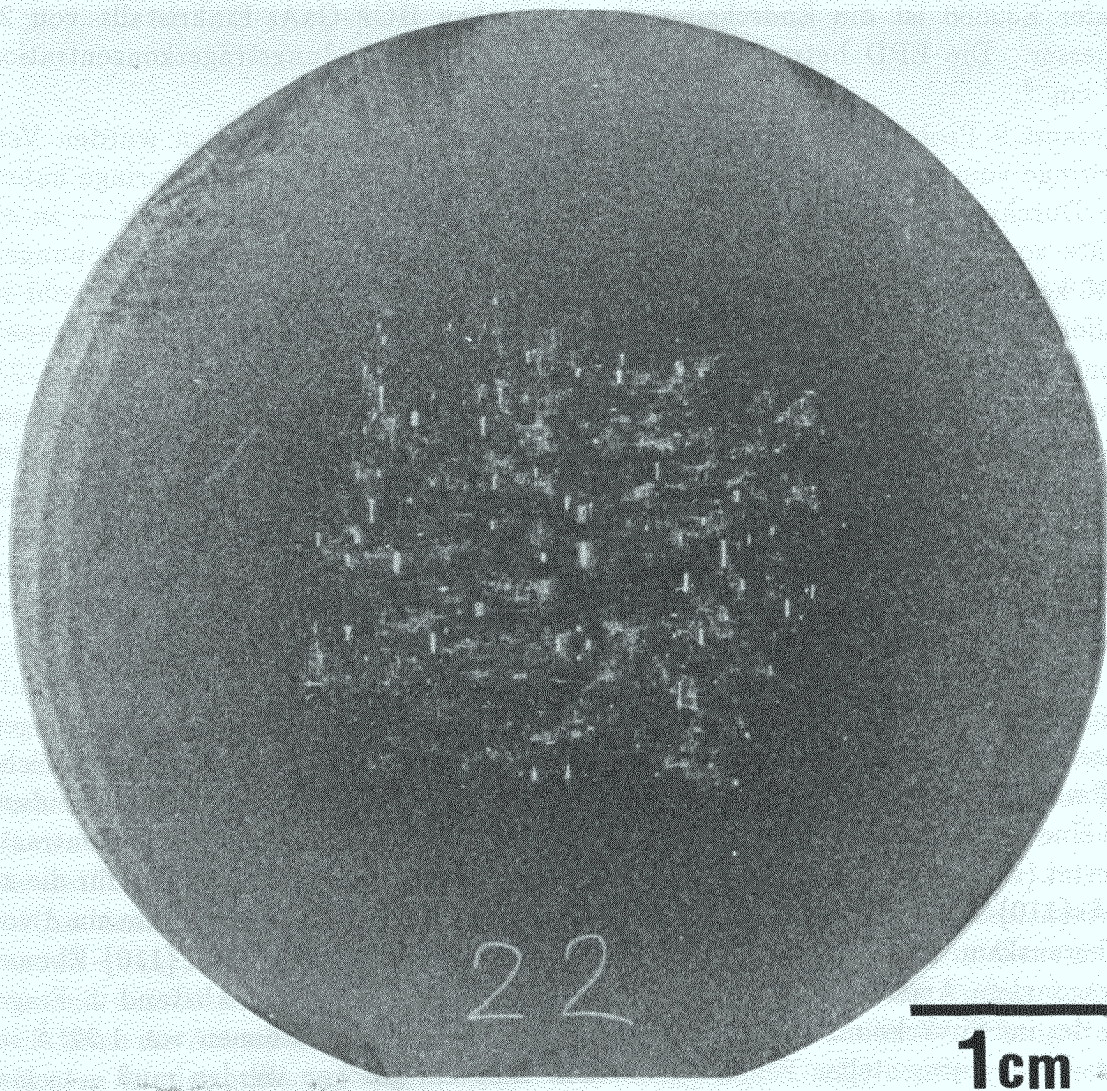


Abbildung 4.8: In-dotierter Wafer Nr. 22 aus Kristallstab 16963 mit gestörtem Mittenbereich

In allen Randproben wurde mehrere Ausscheidungen gefunden, die allesamt nicht in Verbindung mit einer Versetzung auftraten und oft keinerlei Zusatzreflexe im Beugungsbild ergaben. In der energiedispersiven Röntgenanalyse konnte jedoch immer ein gegenüber der Matrix leicht erhöhter As-Anteil festgestellt werden. Indium selbst wurde in den Spektren nie gefunden. Nur zwei Ausscheidungen lieferten zusätzliche Reflexe in der Beugung, anhand derer sie als hexagonales As identifiziert werden konnten. Die Ausscheidungsdichten lagen zwischen $3,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und $3,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ bei mittleren Ausscheidungsdurchmessern von ca. 50 nm. Proben aus dem stark gestörten Mittenbereich wiesen keinerlei signifikante Unterschiede in der Defektstruktur auf. Lediglich waren die Proben deutlich schwieriger zu präparieren, weil sie leichter zerbrachen, und wiesen häufig — bedingt durch den gestörten Bereich — viele Mulden oder kleinere Löcher im gedünnten Zustand auf.

Wafer E32666

Der Wafer E32666 ist die Endscheibe eines typischen HGF-GaAs-Einkristalls von 2“ Durchmesser. Die EPD betrug ca. $1,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ und die Ladungsträgerkonzentration $4,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Insgesamt 9 Proben wurden dem Wafer entnommen. In allen Proben wurden Versetzungsringe vom Frank-Typ mit $\vec{b} = a/3\langle 111 \rangle$ gefunden. Diese Versetzungsringe haben mittlere Durchmesser von 25–250 nm und treten — recht inhomogen verteilt — in einer Dichte von einigen 10^8 cm^{-3} bis 10^{12} cm^{-3} auf. Anhand von Großwinkelkippen im TEM konnte deren Habitusebene als $\{111\}$ -Ebene identifiziert werden. Sowohl in der Hellfeld-, als auch in der Dunkelfeldabbildung zeigen alle Ringe deutlichen Stapelfehlerkontrast. An mehreren Versetzungsringen wurde über eine Kontrastanalyse $[223]$ der Zwischengittertyp nachgewiesen. An einem senkrecht gestellten Ring konnte sogar mit der energiedispersiven Röntgenanalyse ein Si-Anteil nachgewiesen werden, der in der umgebenden Matrix nicht zu finden war. Es handelt sich also um Si-Stapelfehlerringe auf $\{111\}$ -Ebenen. Ein solcher Ring, über dem noch ein weiterer, deutlich kleinerer liegt, ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Im linken Bild ist der Versetzungsring in vollem Kontrast einschließlich der schwach sichtbaren Stapelfehlerstreifen (innerhalb der geschlossenen Versetzungslinie) zu sehen. Die Versetzungslinie des größeren Ringes ist an einigen Stellen unterbrochen, was auf Partikel entlang der Versetzung schließen läßt. Das rechte Bild zeigt denselben Ring in der Auslöschungsbedingung. Hier sind an beiden Ringen zwei Ausscheidungen klar zu erkennen, die beide ein Moiré-Streifenmuster zeigen. Solche Partikel wurden an fast jedem Versetzungsring beobachtet. Bei 13 dieser Ausscheidungen, die eine Ausdehnung von 10–40 nm haben, wurden die auftretenden Moiré-Kontraste ausgewertet (siehe dazu z.B. [80, 222]). Das Resultat ergab, daß in allen Fällen für die zu den GaAs $\{110\}$ -Ebenen parallel liegenden Gitterebenen der unbekannten Phase ein d von 1,88 Å herauskam. Dies ist genau der Gitterebenenabstand der $\{120\}$ - bzw. $\{110\}$ -Ebenen von hexagonalem Arsen. Keine GaAs-Ebene kommt für einen solchen Abstand in Frage. Obwohl der im Si vorkommende Gitterebenenabstand der $\{220\}$ -Ebenen von 1,92 Å im Rahmen der experimentellen Fehler ebenfalls in Betracht gezogen werden muß — schon allein wegen der hohen Si-Konzentration, kann Si als ausgeschiedenen Phase jedoch ausgeschlossen werden. Denn Si sollte sich, da es das gleiche Gitter bildet wie GaAs, so in die GaAs-Matrix einpassen, daß mit mehreren Reflexen ein Moiré-Kontrast erzielt

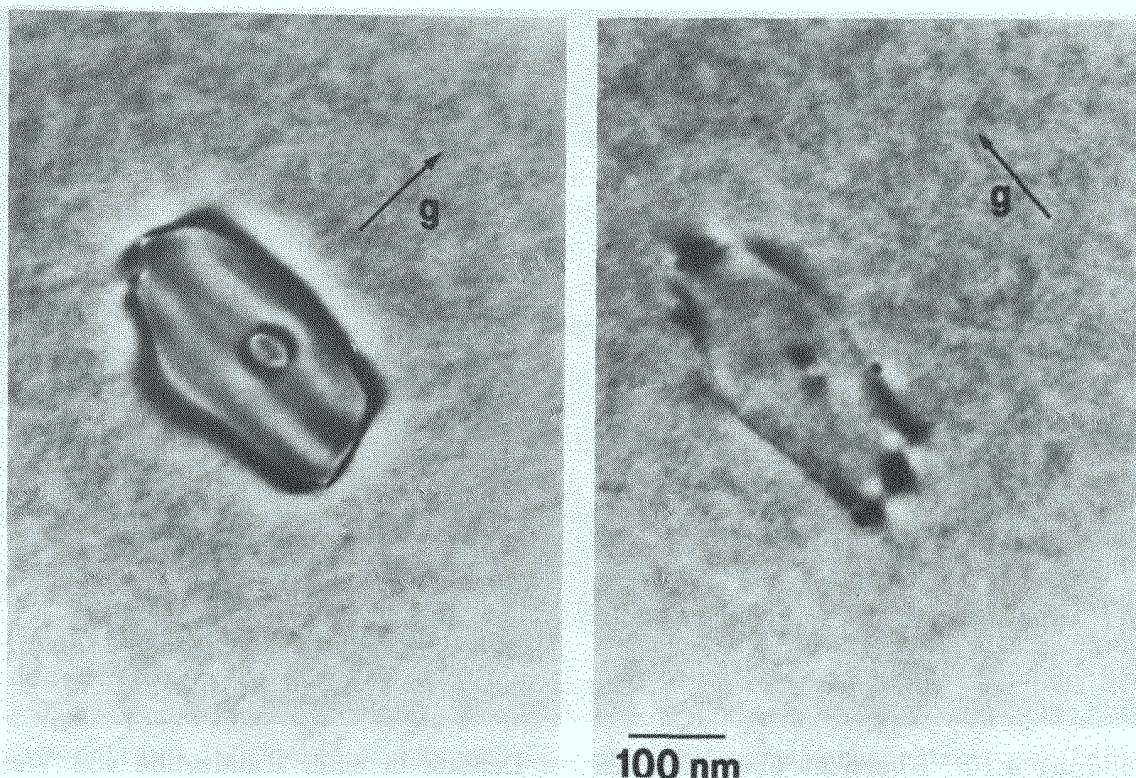


Abbildung 4.9: Si-Stapelfehlerring auf einer $\{111\}$ -Ebene im Kontrast (links) und in der Auslöschung (rechts) mit Moiré-Kontrasten an zwei Ausscheidungen

werden kann, was aber nicht beobachtet wurde. Somit handelt es sich bei den kleinen Ausscheidungen entlang der Versetzungslinien, die die Si-Stapelfehlerringe begrenzen, um Ausscheidungen von As.

Gerade Versetzungen wurden in allen Proben bis auf zwei Ausnahmen nicht beobachtet; diese zwei waren aber nicht mit As-Ausscheidungen dekoriert.

Wafer E32697

Diese Scheibe wurde dem äußersten Ende des Kristallstabes 32697 entnommen, bei dem es sich um einen Si-dotierten 2"-HGF-Kristall handelt. Nach etwa zwei Dritteln der Gesamtlänge wurde die Temperatur des As-Vorrats von ca. 619°C auf 630°C heraufgesetzt, um den As-Dampfdruck über der GaAs-Schmelze zu erhöhen. Damit sollte eine Züchtung des restlichen Kristalls unter As-reichen Bedingungen erfolgen.

Um den Effekt des höheren As-Dampfdruckes über der Schmelze zu untersuchen, wurden zunächst Proben vom oberen Waferrand entnommen, der der Gasatmosphäre während der Züchtung am nächsten gewesen war. In insgesamt fünf Proben konnten jedoch keine As-Ausscheidungen oder Versetzungsringe kondensierter Zwischengitteratome gefunden werden. Bis auf eine niedrige Versetzungsdichte langer, gerader Versetzungen von $\leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$ enthielten diese Proben keinerlei Defekte.

Daraufhin wurden in einer zweiten Serie Proben vom Waferrand zur Wafermitte hin entnommen und zwar beginnend vom unteren Rand, der am tiefsten im Quarzboot gewe-

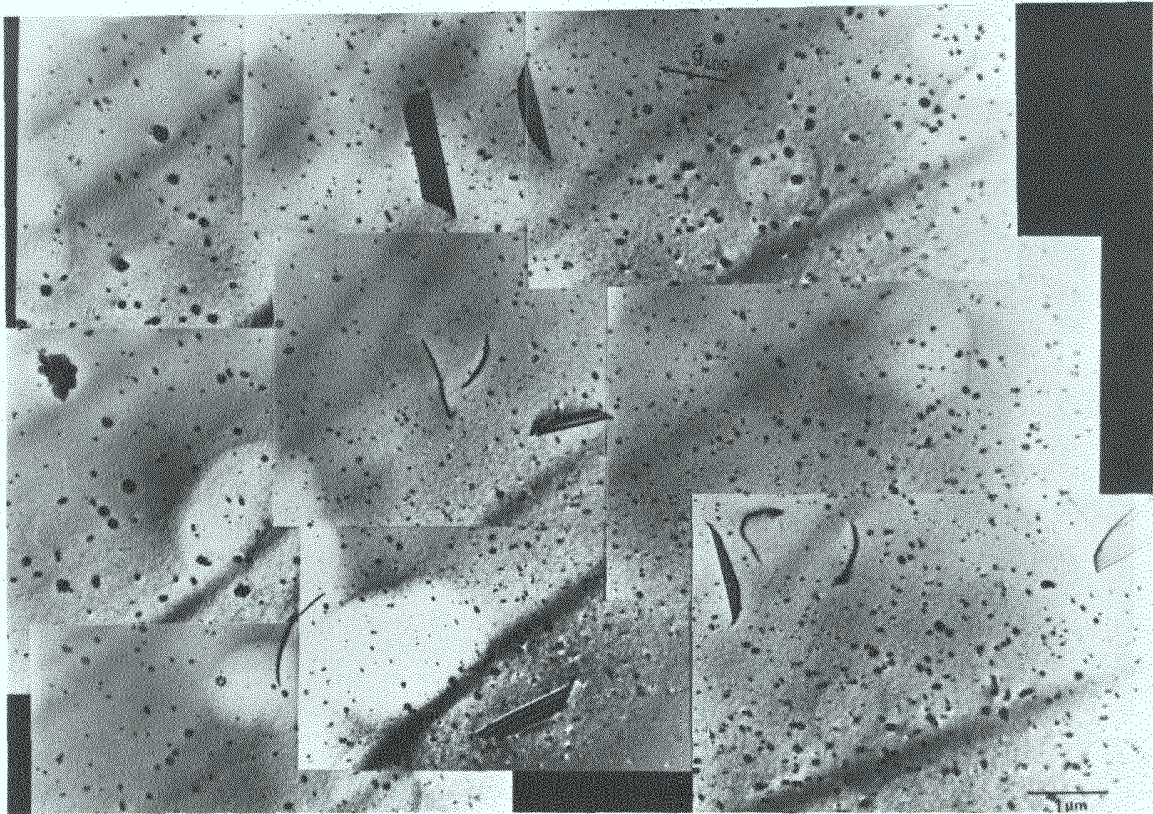


Abbildung 4.10: Übersicht über Si-induzierte Defekte in einer Randprobe von Wafer E32697

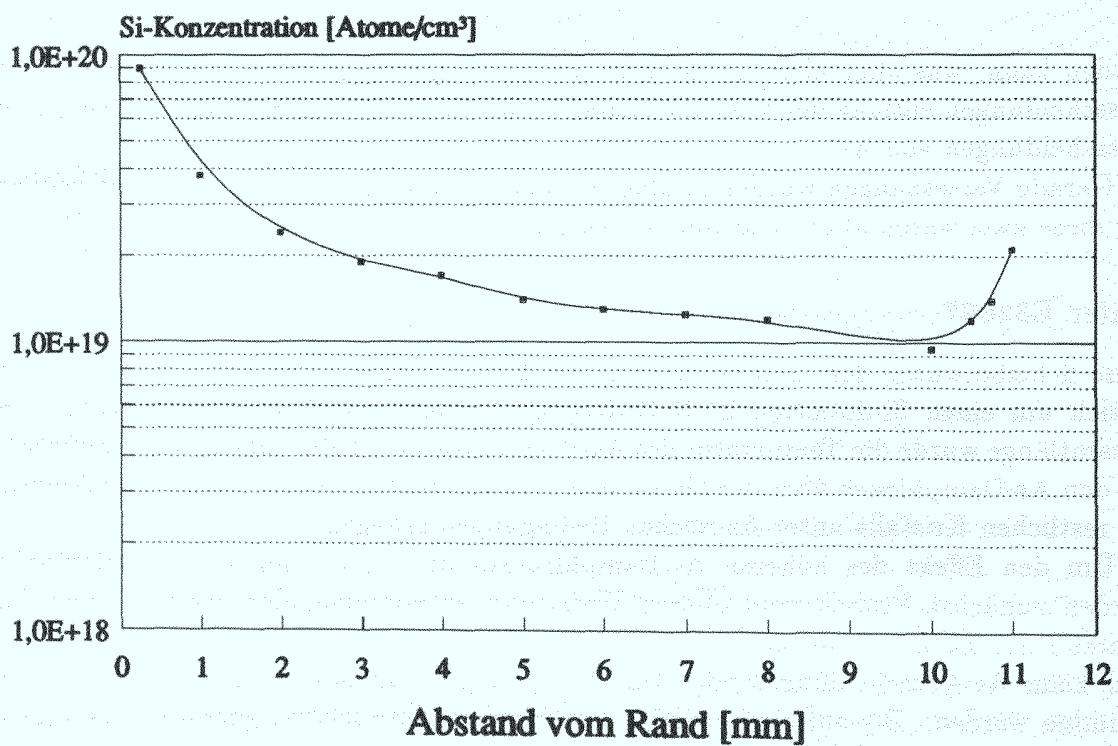


Abbildung 4.11: SIMS-Untersuchung der Si-Konzentration in der Randprobe von E32697 als Funktion des Abstandes vom Waferrand

sen war. In der Randprobe befanden sich — wider Erwarten — extrinsische Stapelfehler von einigen Mikrometer Ausdehnung. Sie liegen auf $\{111\}$ -Ebenen und treten in einer Dichte von etwa 10^{11} cm^{-3} auf. Die Abbildung 4.10 zeigt eine Übersicht über die Defekte in der besagten Randprobe. Darüber hinaus erkennt man in Abbildung 4.10 eine Vielzahl von kleineren Defekten, die in einer sehr hohen Dichte von ungefähr 10^{15} cm^{-3} vorhanden sind. Eine genaue Analyse zeigt, daß diese Defekte kleine Versetzungsringe mit Durchmessern $\leq 50 \text{ nm}$ sind, welche Burgersvektoren $\vec{b}$ vom Typ $a/3\langle 111 \rangle$ besitzen. Eine eindeutige Typanalyse — ob Zwischengitter- oder Leerstellenring — war jedoch nur bei den größten dieser Versetzungsringe möglich und ergab den Zwischengittertyp. Es handelt sich also auch bei diesen Defekten um kleine, extrinsische Stapelfehlerringe auf $\{111\}$ -Ebenen. In der zweitnächsten Randprobe wurden keine ausgedehnten Stapelfehler mehr entdeckt. Auch die Dichte und Größe der kleinen Hintergrunddefekte hat deutlich abgenommen. Die großen Versetzungsringe, die man nun noch findet, liegen zwar auch auf $\{111\}$ -Ebenen und zeigen in den meisten Fällen einen eindeutigen Stapelfehlerkontrast, sind aber in allen 11 analysierten Fällen vom Leerstellentyp. Die Volumendichte der Leerstellenringe beträgt 10^{12} cm^{-3} . Ab der drittnächsten Randprobe wiesen alle weiteren Proben nur noch Versetzungen in der zu erwartenden, niedrigen Dichte $\leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$ auf.

Da die Defektdichte mit zunehmendem Abstand vom Waferrand spürbar abnahm, wurde vermutet, daß die Defekte auf das Tiegelmateriale Quarz (SiO_2) zurückzuführen sind. Deswegen wurde in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich eine Analyse mit der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) in Auftrag gegeben. Mit einem $14,5 \text{ kV}$ Cäsium(Cs^+)-Ionenstrahl (Strahlstrom 120 nA) wurde in einer Reihe von Meßpunkten als Funktion vom Abstand zum Waferrand (und somit zum Tiegel) die Gesamtkonzentration an Si ermittelt. Dazu wurden Fenster von $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ abgerastert. Die eigentliche Analysenfläche war ein Mittelkreis in der Rasterfläche von $60 \mu\text{m}$ Durchmesser. Um auch absolute Werte für die Si-Konzentration angeben zu können, wurde mit einem Implantationsstandard von Si geeicht. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 4.11 zu sehen. Ein Anstieg der Si-Konzentration zum Waferrand hin ist klar zu erkennen. Die Gesamtkonzentration liegt überall oberhalb von 10^{19} cm^{-3} . Damit ist eine Korrelation zwischen den Stapelfehlern und der Si-Konzentration gegeben, d.h. bei den Stapelfehlern handelt es sich um eingebautes Si vom Tiegelmateriale her. Außerdem steigt die Si-Konzentration für Abstände zum Waferrand größer als 10 mm wieder etwas an. Obwohl der Probenrand bei $11,5 \text{ mm}$ lag, wird von den Durchführenden (H. Holzbrecher und W. Speier, ZCH) ein Einfluß der Probengeometrie auf die Analyse ausgeschlossen. Um geometrische Effekte auszuschließen, wurden in diesen Bereich absichtlich mehr Meßpunkte als gewöhnlich gelegt, die allesamt den ansteigenden Trend der Si-Konzentration bestätigen. Dieses letzte Resultat korreliert nicht mit der oben beschriebenen Defektfreiheit in diesen Probenbereichen.

Wafer E32810

Da in der zuvor gesprochenen Probe E32697 ein Einfluß des Tiegelmateriale bis zu Tiefen von einigen Millimetern in den Kristall hinein nicht zu übersehen gewesen war, wurde dieser Wafer E32810 nur daraufhin untersucht, ob bei ihm ebenso am unteren Waferrand Si-induzierte Defekte zu finden sind, d.h. ob die Reaktion zwischen Si-dotiertem GaAs und der Quarzglas-Tiegelwand für den HGF-Prozeß typisch ist.

Zu diesem Zweck wurden dem unteren Waferrand insgesamt 8 Proben entnommen. In allen 8 TEM-Proben konnte jedoch kein einziger Defekt wie im Wafer E32697 gefunden werden.

Anfangskonus 18171

Bei diesem Material handelt es sich um den Anfangskonus eines 2"-LEC-Kristalles. Dieser ist mit Zink (Zn) dotiert, in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung gezogen und nach der Züchtung nicht mehr getempert worden. Die Ladungsträgerkonzentration des p-leitenden Materials wurde bei der Fa. WACKER zu $1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt mit einer Beweglichkeit von $148 \pm 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Eine in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) angefertigte Analyse der Gesamtzinkkonzentration mittels Neutronenaktivierung ergab einen Wert von 35 ppm für Zink mit einem Fehler von $\pm 10\%$, was einer Volumenkonzentration von $1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entspricht.

Bislang wurden 18 Proben im TEM untersucht, von denen nur fünf keine Ausscheidungen aufwiesen. Die Ausscheidungsichte liegt im Bereich von $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ bis $8,3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, wobei die Ausscheidungen sowohl ohne, als auch an Versetzungen auftreten. Die im TEM ermittelten, abgeschätzten Versetzungsdichten liegen zwischen $2,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ und $2,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Einen Überblick über die Größenverteilung der 65 Ausscheidungen gibt Abbildung 4.12. Dabei ist die Kantenlänge der tetraedrischen Ausscheidungen auf der Abszisse aufgetragen. Man erkennt sowohl eine breite Streuung der Ausscheidungsgrößen, als auch eine fast Gleichverteilung zwischen Ausscheidungen mit und denen ohne Versetzung. Die mittlere Ausscheidungsgröße liegt bei 149,3 nm. Mittels Feinbereichsbeugung

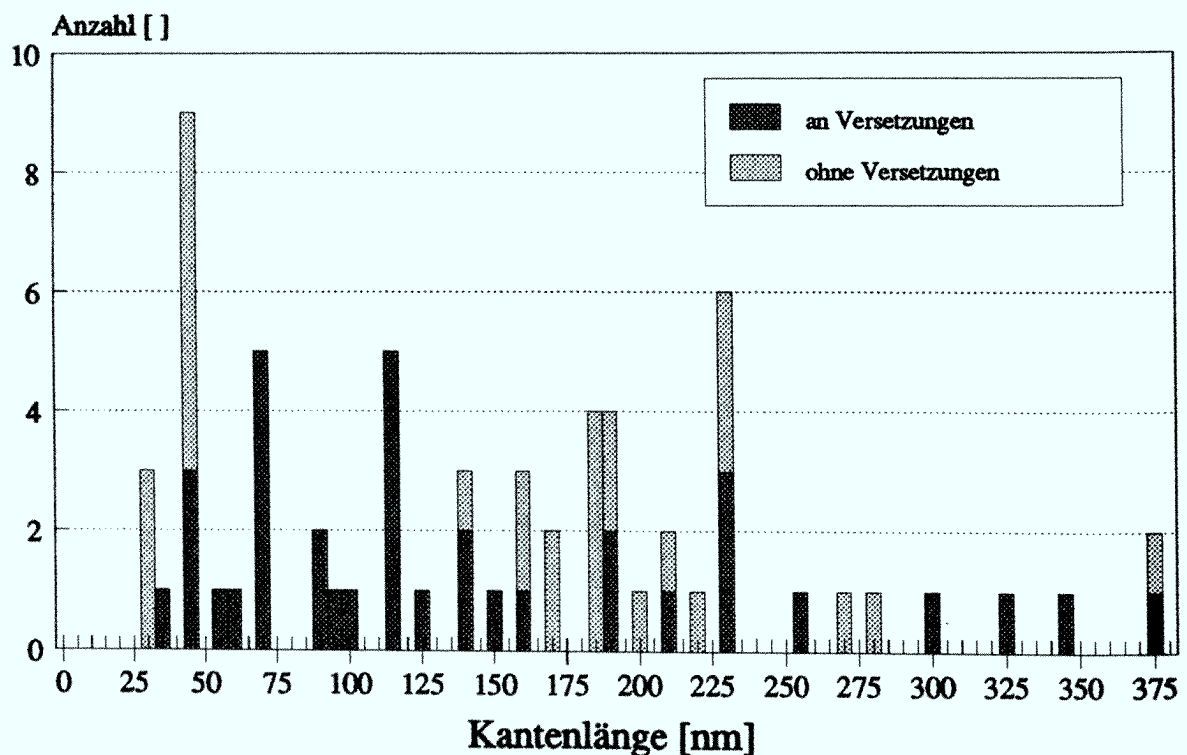


Abbildung 4.12: Größenverteilung der Ausscheidungen im Anfangskonus des Zn-dotierten Kristalls 18171

an den Ausscheidungen und anschließender Analyse der Ausscheidungsreflexe konnten von 9 untersuchten Ausscheidungen 4 eindeutig als As_2Zn_3 [53, 211] identifiziert werden. Bei den anderen 5 kommt außer As_2Zn_3 auch noch As_2Zn [211] in Frage. Beide Phasen unterscheiden sich erst bei großen Gitterebenenabständen. Definitiv ausgeschlossen werden können die Phasen GaAs, reines Zn, die metastabile Phase ZnAs und hexagonales As, was im einzelnen bei jeder Analyse explizit überprüft wurde.

4.1.2 Einfluß von thermischer Nachbehandlung

Zur Beantwortung der Frage, in wie weit sich eine thermische Nachbehandlung der Kristalle („post-growth annealing“) auf die Bildung, die Größe und Verteilung der As-Ausscheidungen auswirkt, wurden Wafer von zwei nachbehandelten Kristallen im Vergleich zu einem Wafer eines unbehandelten Kristalls untersucht. Alle Kristalle sind bei der Fa. WACKER in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nach dem LEC-Verfahren gezogen, haben einen Solldurchmesser von zwei Zoll und sind undotiert. Eine Aufstellung der Zahlenwerte einiger wichtiger Eigenschaften findet man in der Tabelle 4.4. In der ersten Spalte stehen die Buchstaben A und E für die Anfangs- bzw. Endscheibe des Kristalls. Man entnimmt der Tabelle, daß alle Kristalle semi-isolierend sind und Versetzungsdichten im Bereich einiger 10^4 cm^{-2} besitzen.

Tabelle 4.4: Übersicht über die wichtigsten Parameter der untersuchten Kristalle

Kristall	Widerstand [Ωcm]	EPD [cm^{-2}]	Züchtung	Temperung
17343 A	$1,2 \cdot 10^7$	71.000	2“-LEC	nein
E	$5,9 \cdot 10^6$	52.500		
17844 A	$5,8 \cdot 10^7$	35.800	2“-LEC	ja
E	$2,9 \cdot 10^7$	36.400		
19119 A	$3,6 \cdot 10^7$	42.600	2“-LEC	ja
E	$2,7 \cdot 10^7$	37.000		

Bei der als Standardtemperatur bezeichneten Nachbehandlung wird der unzersägte Kristall als ganzer unter 1 atm As-Dampfdruck bei einer Temperatur von $T \geq 1.100^\circ\text{C}$ für 10 h geglüht. Die Aufheiz- und Abkühlzeiten sind in den 10 h nicht enthalten. Die thermischen Gradienten während der Aufheiz- und Abkühlzyklen liegen im Bereich von 100°C/h .

Wafer 17343/Scheibe 2 - ungetempert

Bei der Scheibe 2 des Kristalls 17343 handelt es sich um einen semi-isolierenden, undotierten 2“-Wafer, der nach der Züchtung ausnahmsweise nicht mehr getempert wurde. Ungetemperte, undotierte GaAs-Kristalle sind nach der Kristallzüchtung stark verspannt, da die inhomogenen thermischen Gradienten bei der Abkühlphase praktisch eingefroren wurden. Deswegen sind solche Kristalle schwer in Wafer zu zersägen [224]. Tempert man jedoch den gesamten Kristall, so gibt man ihm die Möglichkeit, durch Bewegung der Versetzungen die inneren Spannungen abzubauen.

Wie normalerweise alle Wafer wurde auch dieser nach dem Zersägen des Kristalls auf den Solldurchmesser von 2 Zoll rundgeschliffen.

Die Abbildung 4.13 zeigt die Größenverteilung der As-Ausscheidungen in einer Histogrammdarstellung. Auf der Abszisse ist die Kantenlänge l der in allen Fällen tetraederförmigen Ausscheidungen in Nanometern aufgetragen. Unterteilt wurden die Ausscheidungen noch dahingehend, ob sie an einer Versetzung oder nahe dabei lokalisiert waren, oder ob sie in der Matrix ohne eine Versetzung in der Nähe gefunden wurden. Im Histogramm erkennt man bei den insgesamt 80 Ausscheidungen keinen Häufungswert, sondern man hat eine statistische Verteilung vor sich. Der Mittelwert $\bar{l}$ der Kantenlängen beträgt 145,8 nm bei einer Standardabweichung σ von 82,6 nm. Zur Definition der statistischen Größen sei an dieser Stelle auf die Literatur [32] und den Anhang verwiesen. Das Fehlen eines Häufungswertes drückt sich konsequenterweise auch in einer hohen Standardabweichung σ aus.

Die mittlere Volumendichte der Ausscheidungen beträgt $1,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, woraus sich mit der Größe der einzelnen Ausscheidungen und mit dem Probenvolumen eine mittlere As-Konzentration in den Ausscheidungen von $3,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ errechnet.

Trägt man die Zahl der in einer TEM-Probe gefundenen Ausscheidungen als Funktion der in dieser Probe beobachteten Versetzungslänge — bzw. umgekehrt — auf, so erhält man die Abbildung 4.14. Auch hierbei wurden die einzelnen Proben nach ihrem Herkunftsort aus dem Wafer — $\langle 110 \rangle$ -Rand, $\langle 100 \rangle$ -Rand oder Wafermitte — getrennt aufgetragen. Obwohl die Zahl der Meßpunkte nicht sehr hoch ist, kann man festhalten, daß kein Trend oder funktionaler Zusammenhang zwischen der Anzahl n der Ausscheidungen und der beobachteten Versetzungslänge zu erkennen ist.

Analysiert man einzelne Ausscheidungen in dem ungetemperten Wafer genauer, so treten zwei weitere Phänomene in Erscheinung. Zum einen findet man vor allem bei Ausscheidungen mit einer Kantenlänge größer als 150 nm einen „gestörten Gitteraufbau“ vor. Die Abbildung 4.15 zeigt in Teil a und b ein Beispiel einer tetraedrischen As-Ausscheidung in zwei zur Ausgangsorientierung der Probe von $[001]$ symmetrischen $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen, welche aus einer ebenfalls abgebildeten Kikuchilinienskizze zu entnehmen sind. Aus diesen beiden Aufnahmen wird die von $\{111\}$ -Ebenen der Matrix berandete Tetraederform der Ausscheidung klar ersichtlich. Der „gestörte Gitteraufbau“ macht sich dahingehend bemerkbar, daß die Ausscheidung nicht überall dieselbe Orientierung ihres Gitters hat. Die beiden hellen Gebiete in Abbildung 4.15 können entweder anders orientierte Körner oder verzwilligte Bereiche sein. Genau an dieser Ausscheidung konnte mittels Feinbereichbeugung eindeutig gezeigt werden, daß die Orientierungsbeziehung zwischen der As-Ausscheidung und der GaAs-Matrix nicht der üblichen $[164]$ entspricht. In dem in Abbildung 4.15 dargestellten Fall wurde parallel zu einer $\{111\}$ -GaAs-Ebene eine As-Ebene vom Typ $\{110\}$ oder $\{100\}$ (topologisch dieselben Ebene, lediglich unterschiedlich indiziert) gefunden statt des erwarteten Typs $\{003\}$ oder $\{111\}$. Diese Gitterstörung tritt unabhängig davon auf, ob die Ausscheidung an einer Versetzung lokalisiert ist oder nicht. Beobachtet wurde sie jedoch nur an Ausscheidungen der oben spezifizierten Größe. Daß bei kleineren Ausscheidungen ein solcher Strukturdefekt nicht gefunden wurde, kann auch von anderen experimentellen Parametern abhängen, z.B. von der Probendicke am Ort der Ausscheidung oder einer zu kleinen Vergrößerung. Das zweite Phänomen betrifft eine Agglomeration von kleinsten Defekten in der direkten Umgebung einer Ausscheidung. Einen solchen Fall, der im übrigen auch nur bei größeren

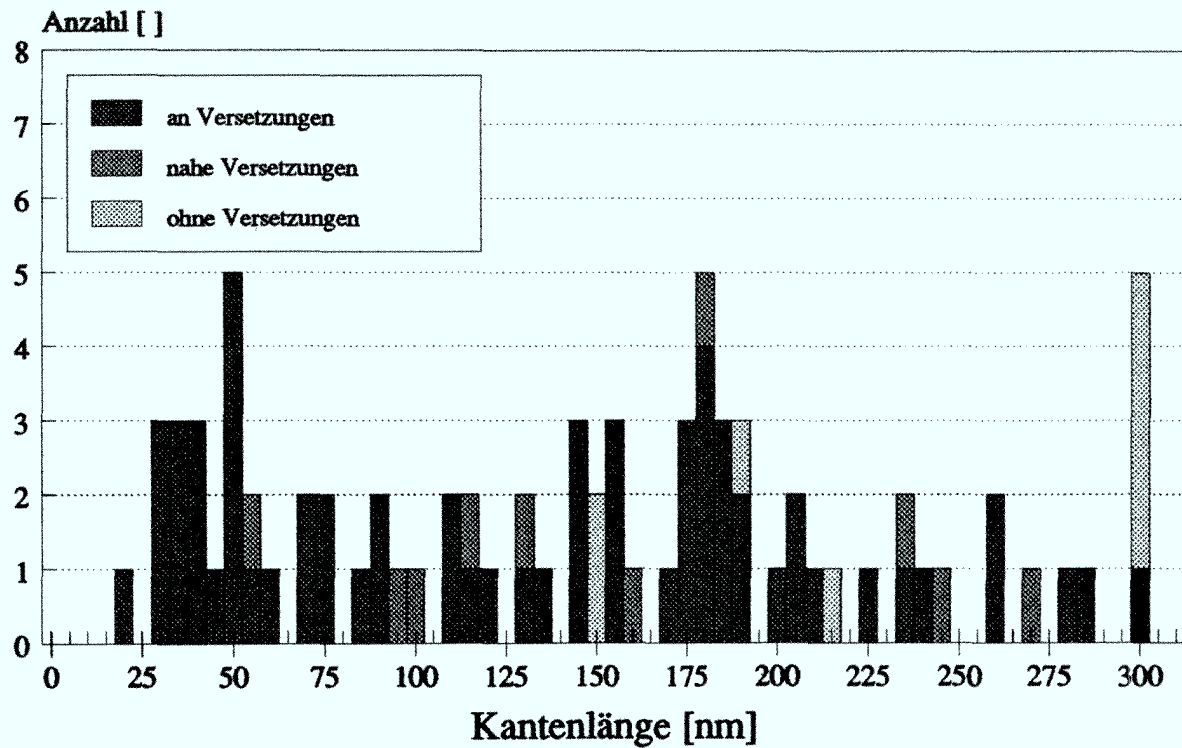


Abbildung 4.13: Ausscheidungsverteilung im ungetemperten Wafer 17343/Scheibe 2

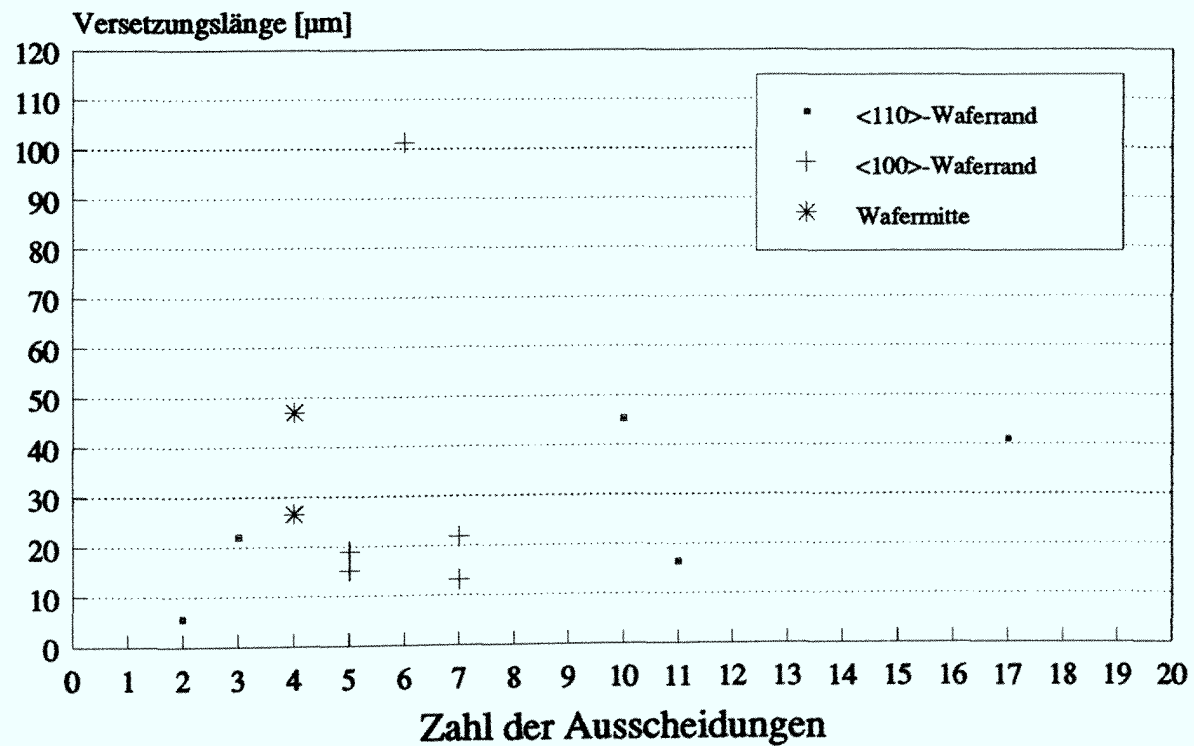


Abbildung 4.14: Zahl der Ausscheidungen einzelner TEM-Proben aus 17343/2 als Funktion der beobachteten Versetzungslänge

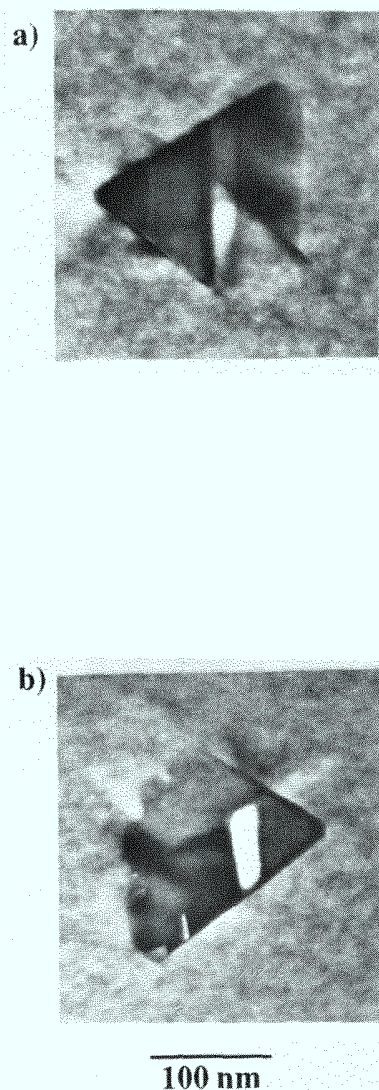


Abbildung 4.15: Ausscheidung mit gestörtem Gitteraufbau in zwei zueinander symmetrischen $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen (Teil a bzw. b)

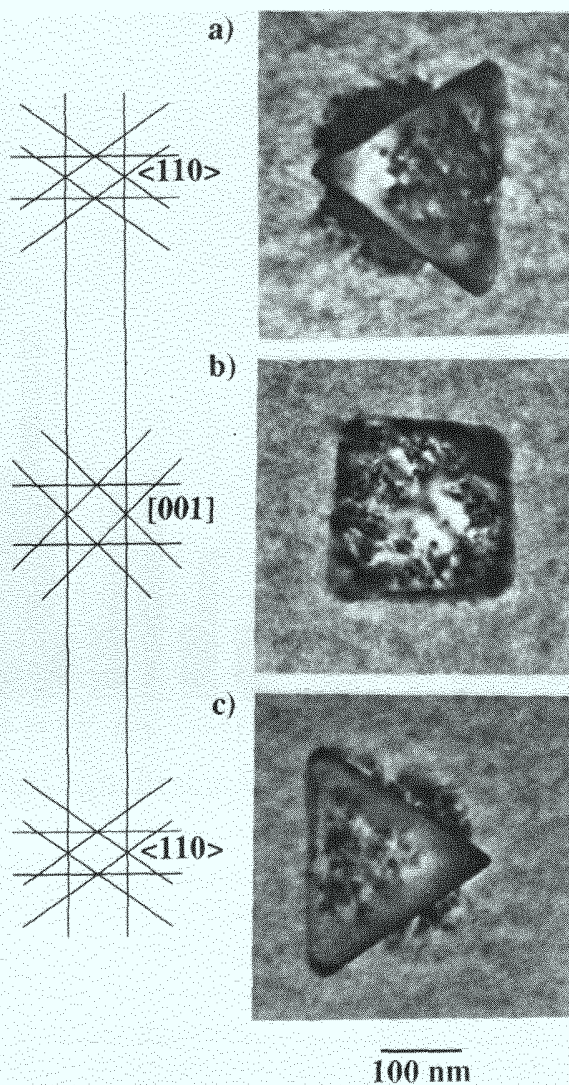


Abbildung 4.16: Ausscheidung mit kleinen Defekten in der umgebenden Matrix in der $[001]$ - (Teil b) und in zwei dazu symmetrischen $\langle 110 \rangle$ -Orientierungen (Teil a bzw. c)

dungen beobachtet wurde, ist in Abbildung 4.16 dokumentiert. In Teil b ist die Probe in $[001]$ -Orientierung, also unverkippt im TEM. In dieser Projektion kann man nicht entscheiden, wo die als kleine schwarze Punkte sichtbaren Defekte genau lokalisiert sind. Erst die Verkipfung um $\pm 45^\circ$ in zwei symmetrische $\langle 110 \rangle$ -Orientierung — Teil a und c der Abbildung 4.16 — gibt Aufschluß darüber, daß die Defekte außerhalb der Ausscheidung in der GaAs-Matrix liegen. Auch hierbei gilt zur Verdeutlichung der Verkipfung die zwischen den Abbildungen 4.15 und 4.16 eingezeichnete Kikuchiliniensskizze. Die Natur dieser Defekte konnte nicht ermittelt werden.

Daß beide Phänomene nicht zufällig sind, belegt die Tatsache, daß sie mehrmals beobachtet wurden. Andererseits stammen die in den Abbildungen 4.15 und 4.16 gezeigten Ausscheidungen aus demselben Wafer. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei diesen Phänomenen doch um stark lokale Effekte handelt, die nicht überall auf einer ungetemperten Scheibe gleich auftreten.

Wafer 17844/Scheibe 98 und 19119/Scheibe A - standardgetempert

Diese beiden Wafer unterscheiden sich voneinander lediglich dadurch, daß der Wafer 19119/Scheibe A nicht auf Solldurchmesser rundgeschliffen worden ist, sondern noch seinen ursprünglichen Rand behalten hat. Ansonsten sind beide Wafer typische 2“-LEC-Scheiben aus undotierten, semi-isolierenden Kristallen (s. auch Tab. 4.4). Die Abbildungen 4.17 und 4.19 zeigen wiederum als Histogramm die Größenverteilung der Kantenlängen aller beobachteten As-Ausscheidungen in den beiden Wafers. Wie im Fall der ungetemperten Probe so sind es auch hier immer tetraederförmige Ausscheidungen von hexagonalem As. Es fällt trotz der für eine ausführliche statistische Betrachtung zu geringen Zahl der Ausscheidungen auf, daß im Gegensatz zu dem ungetemperten Kristall (s. Abb. 4.13) eine Häufung der gemessenen Kantenlängen um einen Mittelwert für beide Wafer vorliegt. Für den Wafer 17844/98 erhält man einen Mittelwert der Kantenlängen aller 78 gefundenen Ausscheidungen von 84,7 nm bei einer Standardabweichung von 44,8 nm. Für die Scheibe 19119/A lauten die Werte für die 74 Präzipitate 94,1 nm bzw. 47,9 nm. Außerdem erkennt man in beiden Histogrammen, daß die Ausscheidungen, welche ohne eine Versetzungen in der Matrix gefunden wurden, bis auf eine Ausnahme (1 = 225 nm in Wafer 17844/98) sehr klein sind (≤ 55 nm) im Vergleich zu den jeweiligen Mittelwerten der Größenverteilungen. Zudem ist ihre Anzahl geringer als 10%. Diese beiden Resultate sind ein starkes Indiz dafür, daß die Keimbildung tatsächlich bevorzugt an den Versetzungen stattfindet, und auch das Wachstum von den Versetzungen deutlich unterstützt wird.

Die über alle untersuchten TEM-Proben gemittelten Volumendichten der As-Ausscheidungen betragen für den Wafer 17844/98 bzw. 19119A $2,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1,9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Daraus errechnen sich — wie in Abschnitt 2.2.3 näher erläutert — die Konzentration an überschüssigem As in den Ausscheidungen zu $2,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

In der Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der statistischen Auswertung noch einmal im Überblick zusammengestellt. Ebenfalls ausgewertet und mit aufgeführt wurde die Ausscheidungsverteilung der Zn-As-Ausscheidungen aus dem Anfangskonus des Zn-dotierten Kristalles 18171, der auch nicht getempert worden war. Beide ungetemperten Wafer haben gegenüber den standardgetemperten eine signifikant höhere Standardabweichung. Dies bedeutet, daß die Größenverteilung der Ausscheidungen eher einer Gleich- oder einer statistischen Zufallsverteilung als einer Streuung um einem Mittelwert entspricht.

Für beide standardgetemperten Wafer zeigt die Auftragung der Versetzungslänge als Funktion der Zahl der Ausscheidungen einen linearen Zusammenhang mit etwa derselben Steigung im Bereich von 40–60 μm pro 10 Ausscheidungen (s. Abb. 4.18 und Abb. 4.20).

Tabelle 4.5: Auswertung der Größenverteilung der Ausscheidungen

Wafer	Anzahl n	Mittelwert $\bar{l}$	Standardabweichung σ	Temperung
17343/2	80	145,8 nm	82,6 nm	nein
17844/98	78	84,7 nm	44,8 nm	ja
19119/A	74	94,1 nm	47,9 nm	ja
18171	65	149,3 nm	89,8 nm	nein

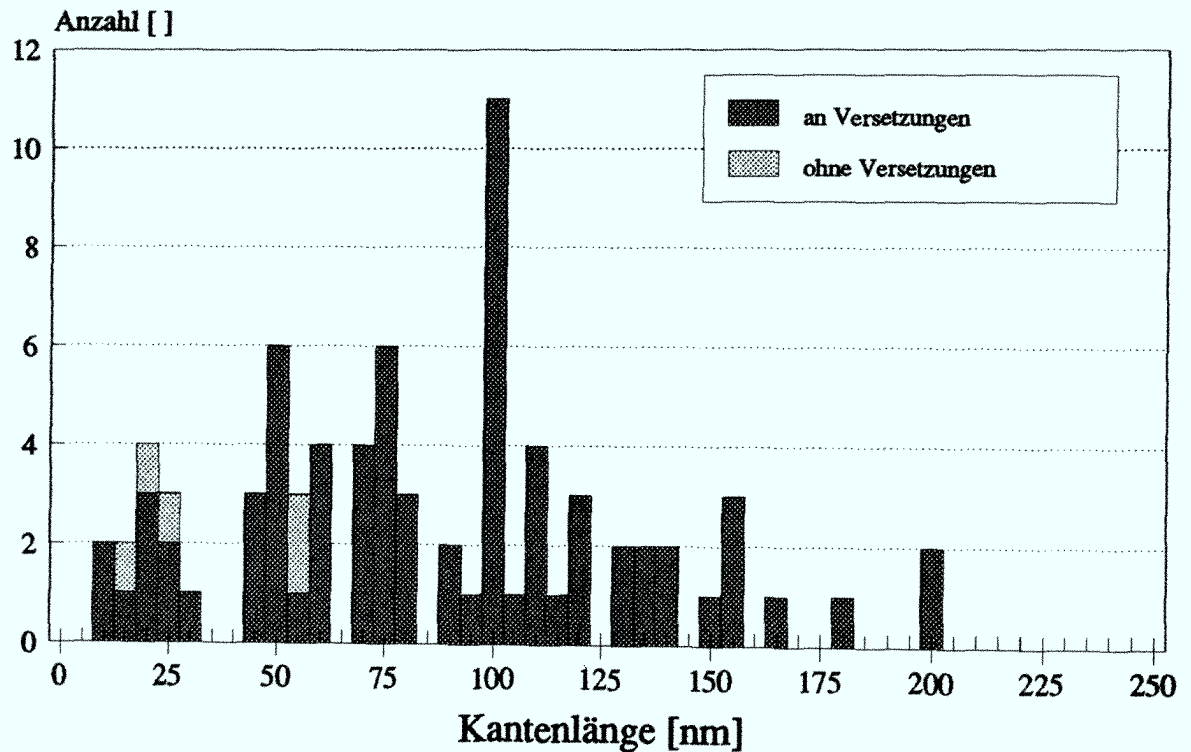


Abbildung 4.17: Ausscheidungsverteilung im standardgetemperten Wafer 17844/Scheibe 98

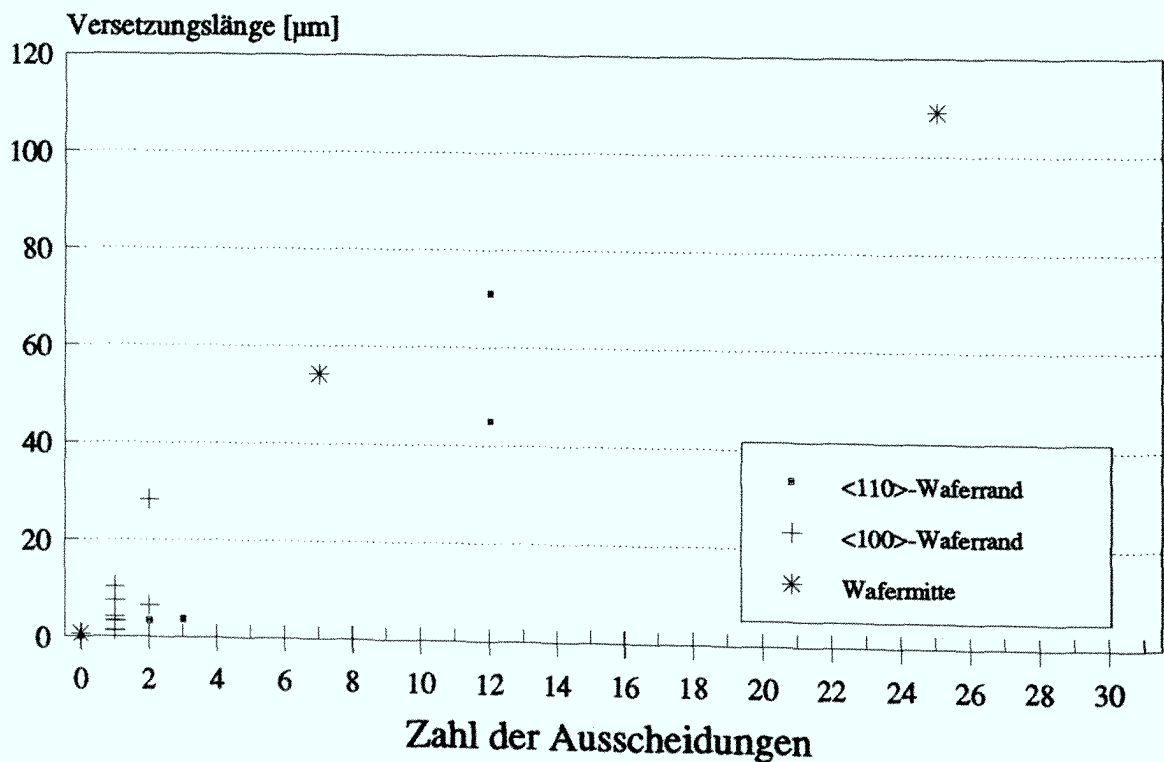


Abbildung 4.18: Zahl der Ausscheidungen einzelner TEM-Proben aus 17844/98 als Funktion der beobachteten Versetzungslänge

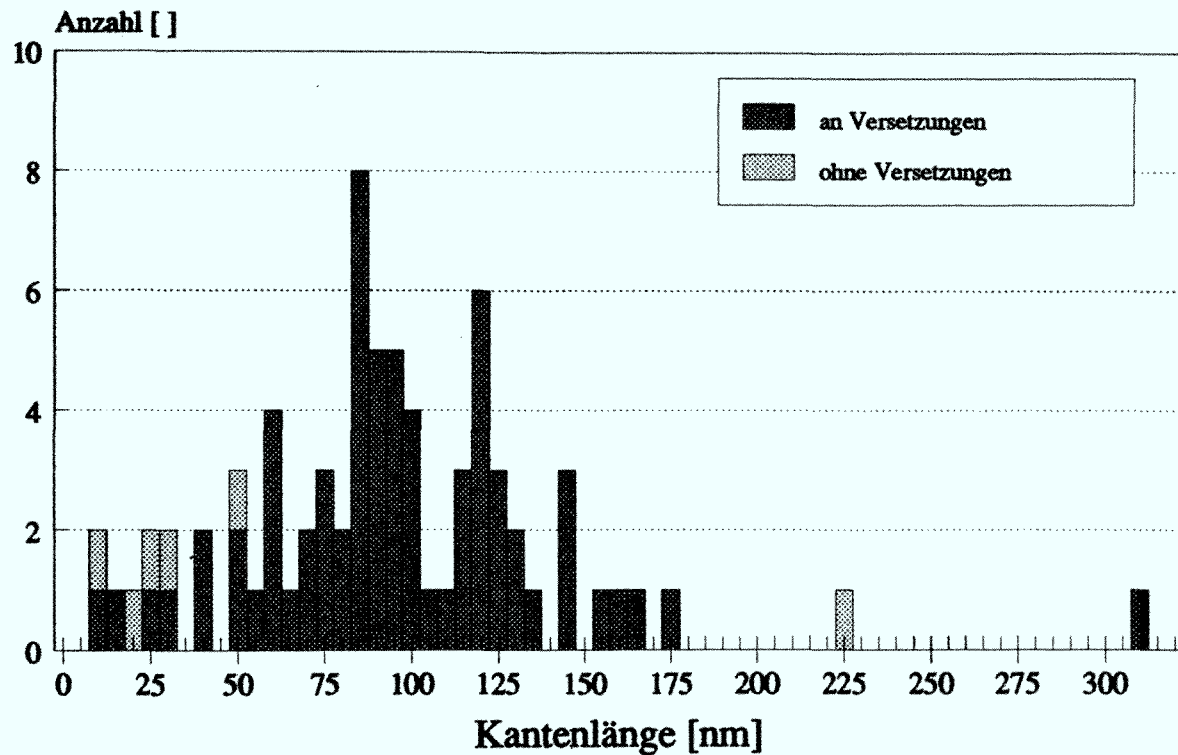


Abbildung 4.19: Ausscheidungsverteilung im standardgetemperten, nicht rundgeschliffenen Wafer 19119/Scheibe A

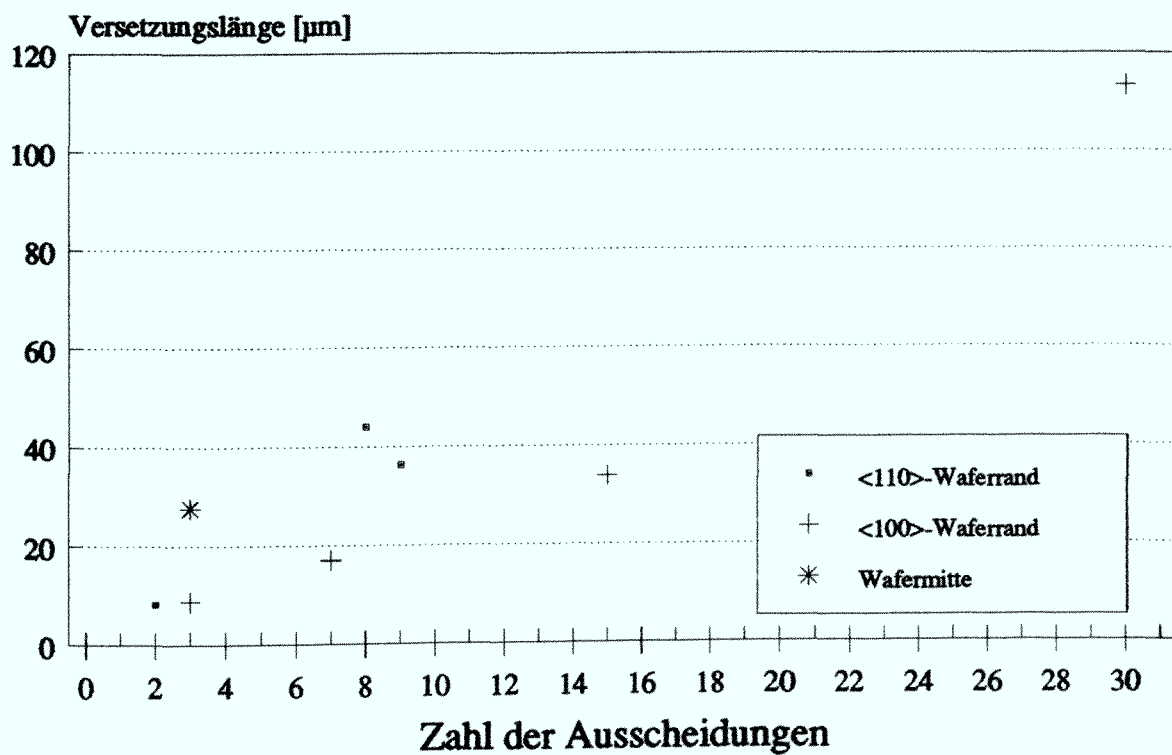


Abbildung 4.20: Zahl der Ausscheidungen einzelner TEM-Proben aus 19119/A als Funktion der beobachteten Versetzungslänge

Vergleicht man dazu die Abbildung 4.14, so erkennt man — auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Skalierung beider Achsen, daß die Werte für die ungetemperte Probe deutlich mehr streuen. Aufgrund der für eine ausführliche Interpretation nicht ausreichenden Probenzahl wird auf eine Auswertung bezüglich des Herkunftsortes der Proben aus einem Wafer verzichtet.

4.1.3 Zusammenfassung

Einfluß der Stöchiometrie

In Proben, in denen ungewollt oder absichtlich durch As-Verluste Ga-Tröpfchen in den wachsenden Kristall eingebaut wurden, konnte kein solcher Ga-Einschluß als ganzer im Elektronenmikroskop beobachtet werden. Lediglich während der Präparation wurde lichtmikroskopisch ein radialer Gradient in der Verteilung der Ga-Tröpfchen ermittelt. Aus der größten gemessenen Tröpfchendichte errechnet sich ein Ga-Überschuß von maximal 1,5 ppm. Im TEM wurden in der Nähe eines Ga-Kanals Versetzungen gefunden, die von diesem Kanal ausgegangen zu sein scheinen. Nur eine ca. 20 μm große Ga-Stelle konnte im TEM auch direkt als solche identifiziert werden. In deren Umgebung konnte ein Anstieg der Versetzungsdichte auf mehr als 10^8 cm^{-2} nachgewiesen werden. Die direkte Beobachtung der Entstehung von Versetzungen an einem Ga-Einschluß war aufgrund großer Probendicke um diesen herum nicht möglich. Die analysierbaren Ausscheidungen, die in den Ga-reichen Probengebieten in deutlich geringer Dichte auftreten, konnten immer eindeutig als hexagonales As identifiziert werden.

Durch Zugabe von 15 g zusätzlichem As zur stöchiometrischen Schmelze konnte ein Auftreten von Ga-Einschlüssen trotz hoher Umgebungstemperaturen verhindert werden. In den Randproben wurden keine Ausscheidungen von hexagonalem As gefunden.

Einfluß der Dotierung

In der In dotierten Scheibe (2% In in der Schmelze) wurden nur Ausscheidungen gefunden, die nicht an einer Versetzung lokalisiert waren. Die Ausscheidungsdichten lagen zwischen $3,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und $3,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ bei mittleren Ausscheidungsdurchmessern von 50 nm. In den Ausscheidungen konnte kein In nachgewiesen werden, sondern lediglich ein leicht erhöhter As-Anteil. Über Zusatzreflexe in der Beugung ließen sich zwei Ausscheidungen eindeutig als hexagonales As identifizieren.

Der Te-dotierte Kristall, $[\text{Te}] = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, wies keinerlei Einflüsse des Dotierstoffes auf.

Die Si-dotierten HGF-Kristalle zeigen unterhalb einer kritischen Si-Konzentration von ungefähr $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ keine auf den Dotierstoff zurückführbaren Defekte. Wird diese Konzentration überschritten, so treten Si-Stapelfehler auf $\{111\}$ -Ebenen, Si-Zwischengitterringe und As-Ausscheidungen entlang dieser Versetzungsringe auf. Bei starker Überschreitung der Löslichkeitsgrenze, $[\text{Si}] > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (z.B. durch Anlösen des Quarztiegels im Randbereich des Kristalls), erhöht sich die Größe und Volumendichte der oben angeführten Defekte als Funktion der zum Kristallrand hin zunehmenden Si-Konzentration drastisch. Einige Millimeter vom Waferrand entfernt findet man keine Stapelfehler und Zwischengitterringe auf den $\{111\}$ -Ebenen mehr, sondern Leerstellenringe.

In einem Zn-dotierten Kristall (Ladungsträgerkonzentration $[p] = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) wurden ausschließlich Ausscheidungen von Zn-As-Phasen beobachtet. In einigen TEM-Proben wurden gar keine, ansonsten jedoch Ausscheidungen in einer Konzentration von $6 \cdot 10^7$ – $8,3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ gefunden. Die Mehrzahl wurde als As_2Zn_3 identifiziert, andere können auch der Phase As_2Zn zugeordnet werden. Beide Phasen unterscheiden sich in den Beugungsbildern nur bei großen Netzebenenabständen deutlich. Insbesondere handelt es sich nicht um Ausscheidungen von hexagonalem As oder GaAs. Die Kantenlängen der tetraedrischen Ausscheidungen streuen in ihren Werten sehr stark und haben einen Mittelwert von ca. 150 nm. Eine strenge Korrelation zwischen Ausscheidungen und Versetzungen besteht nicht.

Einfluß der thermischen Nachbehandlung

Durch den Vergleich der Ausscheidungsphänomene in einem Wafer eines thermisch nicht nachbehandelten Kristalls mit denen in zwei nach dem Standardverfahren der Fa. WACKER getemperten Scheiben erhält man Aufschluß über die Auswirkung der thermischen Nachbehandlung auf die Ausscheidungsbildung.

Die Größenverteilung der Ausscheidungen in ungetemperten Scheiben (eine undotierte und eine Zn-dotierte) zeigt keinen Häufungswert, was auch in einer hohen Standardabweichung vom Mittelwert zum Ausdruck kommt. Ebenfalls läßt die Auftragung der insgesamt beobachteten Versetzungslänge in jeder TEM-Probe als Funktion der darin gefundenen Ausscheidungen keinen funktionalen Zusammenhang erkennen. Im Gegensatz dazu weist die Größenverteilung der Ausscheidungen in standardgetempertem Material eine Verteilung um einen Häufungswert auf, die sich in einer deutlich kleineren Standardabweichung σ widerspiegelt. Die durchschnittliche Kantenlänge der tetraedrischen As-Ausscheidungen verkleinert sich von 147 nm im ungetemperten Wafer auf Werte um 90 nm durch die Standardtemperung. In der Auftragung Versetzungslänge pro Ausscheidungen erhält man ebenfalls eine weit weniger starke Streuung als im ungetemperten Wafer; auf 40–60 μm Versetzungslänge beobachtet man 10 Ausscheidungen.

Bei den Werten für die mittlere Volumendichte der Ausscheidungen und der daraus resultierenden As-Konzentration, welche sich ausgeschieden hat, sind die Unterschiede zwischen den Wafern sehr gering. Die Volumenkonzentrationen der Ausscheidungen liegen im Bereich einiger 10^8 cm^{-3} , und die der überschüssigen As-Atome darin bei einigen 10^{15} cm^{-3} .

Die Ausscheidungen selbst sind im thermisch nachbehandelten Material immer einkörnig und zeigen niemals eine Anhäufung kleiner Defekte in ihrer nächsten Umgebung. In der ungetemperten Scheibe hingegen findet man durchaus einige Ausscheidungen, deren Gitteraufbau auf Zwillingsbildung oder Mehrkörnigkeit hinweist. An einer solchen, in ihrem Gitteraufbau gestörten As-Ausscheidung konnte mittels Feinbereichsbeugung nachgewiesen werden, daß die Orientierungsbeziehung zwischen der Ausscheidung und der GaAs-Matrix nicht der üblichen entspricht. Auch werden kleinere Defekte in der Nähe einiger Ausscheidungen beobachtet.

4.2 Versetzungen

Die Analyse der Versetzungen in GaAs-Einkristallen wurde in mehreren Schritten durchgeführt. Zunächst wurden drei verschiedene Kristalle ausgewählt, die alle bei der Fa. WACKER in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nach dem LEC-Verfahren gezogen wurden, einen Solldurchmesser von zwei Zoll haben und undotiert sind. Eine Aufstellung der Zahlenwerte einiger wichtiger Eigenschaften und Angaben über spezielle Behandlungen findet man in der Tabelle 4.6. In der ersten Spalte stehen die Buchstaben A und E für die Anfangs- bzw. Endscheibe des jeweiligen Kristalls. In den Spalten Temperung bzw. Rundschliff ist angegeben, ob diese Prozedur durchgeführt wurde oder nicht. Bei der Temperung („post-growth annealing“) wird der unzersägte Kristall als ganzer unter 1 atm As-Dampfdruck bei einer Temperatur von $T \geq 1.100^\circ\text{C}$ für 10 h geglüht. Die Aufheiz- und Abkühlzeiten sind in den 10 h nicht enthalten. Die thermischen Gradienten während dieser Aufheiz- und Abkühlzyklen liegen im Bereich von 100°C/h . Nach dem Tempern wird der Kristall in etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ dicke (001)-Wafer — senkrecht zur Kristallachse — zersägt, welche anschließend auf den Solldurchmesser von 2 Zoll rundgeschliffen werden. Beim Kristall 17343 wurde auf das Tempern, beim Kristall 19119 auf das Rundschleifen verzichtet. Man entnimmt darüber hinaus der Tabelle, daß alle Kristalle semi-isolierend sind und Versetzungsdichten im Bereich einiger 10^4 cm^{-2} besitzen.

Für die Versetzungsanalysen wurde jeweils ein (001)-Wafer von diesen drei Kristallen untersucht. Es handelt sich dabei um die Wafer 17343/2, 17844/98 und 19119A.

Tabelle 4.6: Übersicht über die wichtigsten Parameter der untersuchten Kristalle

Kristall	Widerstand [Ωcm]	EPD [cm^{-2}]	Temperung	Rundschliff
17343 A	$1,2 \cdot 10^7$	71.000	nein	ja
17343 E	$5,9 \cdot 10^6$	52.500		
17844 A	$5,8 \cdot 10^7$	35.800	ja	ja
17844 E	$2,9 \cdot 10^7$	36.400		
19119 A	$3,6 \cdot 10^7$	42.600	ja	nein
19119 E	$2,7 \cdot 10^7$	37.000		

4.2.1 Begutachtung unter dem Lichtmikroskop

Bevor die Wafer für die Elektronenmikroskopie präpariert und damit zerstört wurden, erfolgte eine Untersuchung der Scheiben am Lichtmikroskop (Zeiss Axiophot). Da alle Wafer mit KOH [105] bereits angeätzt waren, konnte die makroskopische Versetzungsgeometrie auf der Waferoberfläche direkt beobachtet werden. Insbesondere wurde auf Details der Versetzungsverteilung wie z.B. die Zellstruktur oder linienhafte Versetzungsanordnungen („lineage“ oder Gleitlinien bzw. -bänder) geachtet. Gleitlinien sind gerade Reihen von Ätzgrübchen, die immer am Waferrand starten und entlang von $\langle 110 \rangle$ -Richtungen — den Spuren der $\{111\}$ -Gleitebenen auf der (001)-Waferfläche — ein Stück nach innen verlaufen, bevor sie irgendwo aufhören. Solche Gleitlinien, hinter denen sich während der

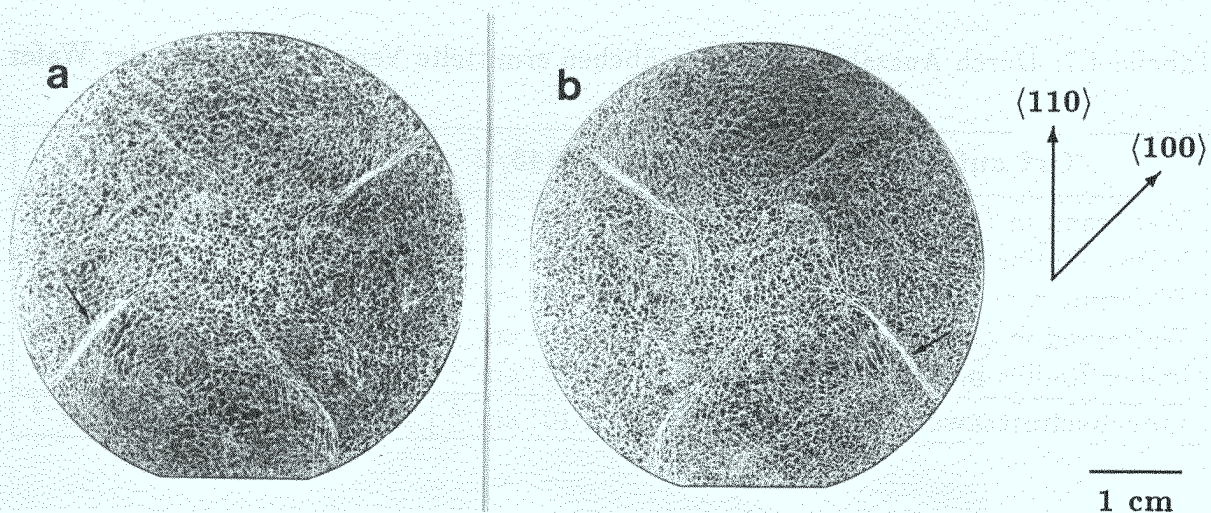


Abbildung 4.21: Aufnahme des Wafers 17343/2 (ungetempert) von der Vorder- (a) und Rückseite (b); die kleinen Pfeile weisen auf „lineage“ hin (näheres s. Text)

Abkühlphase eingebrachte Versetzungen einer bestimmten Gleitebene verbergen, wurden in keinem der drei ausgewählten Wafer entdeckt. Im folgenden werden die beobachteten Phänomene anhand ausgewählter Bilder dargestellt.

Abbildung 4.21 zeigt den kompletten Wafer 17343/2 von der Vorder- und Rückseite, wobei der Wafer zwischen den beiden Aufnahmen um eine Achse parallel zur Blattlängsachse gedreht worden ist. In beiden Aufnahmen sind Gebiete frei von Ätzgrübchen dunkel, und die Ätzgrübchen selbst hell. Das Bildpaar soll verdeutlichen, daß das anhand der Ätzgrübchen auf der Vorderseite erkennbare Versetzungsmuster durch den etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ dicken Wafer hindurch geht. Besonders augenfällig wird dies bei den als „lineage“ bezeichneten, linienhaften Anordnungen der Versetzungen (z.B. am Pfeil in Abb. 4.21), die von den $\langle 100 \rangle$ -Rändern des Wafers auszugehen scheinen. Das Muster der Wafervorder- und -rückseite ist also dasselbe; man betrachtet es lediglich einmal von vorn und das andere Mal von hinten. Das führt zu der Schlußfolgerung, daß die Linienrichtung der Versetzungen eine deutliche Komponente in Richtung der Kristalllängsachse besitzt.

An Aufnahmen in kleiner Vergrößerung wurde die Versetzungsdichte durch Auszählen der Ätzgrübchen an verschiedenen Orten auf dem jeweiligen Wafer bestimmt. Dabei wurde für jeden Ort auf dem Wafer an drei Stellen eine Fläche von 1 mm^2 ausgezählt, und davon der Mittelwert gebildet. Der in der letzten Zeile der Tabelle angegebene Durchschnittswert ist das arithmetische Mittel der Werte für die fünf verschiedenen Orte auf einem Wafer. Der relative Fehler der gemessenen Versetzungsdichten wird mit kleiner als 10% abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 4.7 zusammengefaßt.

Man ersieht aus der letzten Zeile der Tabelle 4.7, daß alle drei Wafer mit ihren durchschnittlichen Ätzgrübchendichten im Bereich einiger 10^4 cm^{-2} liegen. Damit entsprechen sie dem Standard für 2“-LEC-Kristalle. Außerdem zeigt die Tabelle, daß die Ätzgrübchendichten das erwartete W-Profil aufweisen, d.h. bei den halben Waferradien (egal in welcher Richtung) sind die Dichten geringer als in der Wafermitte bzw. an den Waferrändern. Diese Schwankungen sind allerdings nicht sehr ausgeprägt und liegen innerhalb einer Größenordnung [44]. Vergleicht man die Werte der eigens ausgezählten Ätzgrübchen-

Tabelle 4.7: Durch Auszählen der Ätzgrübchen ermittelte Versetzungsdichte der Wafer

Ort auf dem Wafer	17343/2	17844/98	19119A
Waferrand in $\langle 110 \rangle$ -Richtung	$1,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$5,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
halber Radius in $\langle 110 \rangle$ -Richtung	$1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
Wafermitte	$1,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	—	$3,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
Waferrand in $\langle 100 \rangle$ -Richtung	$2,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
halber Radius in $\langle 100 \rangle$ -Richtung.	$1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$5,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$
Durchschnittswert	$1,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$3,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$

dichte (EPD — etch pit density) mit den Angaben der Versetzungsdichte des Herstellers (vgl. Tabelle 4.6), so fällt auf, daß die Werte der Fa. WACKER immer größer sind — teils um einen Faktor 4,5. Zwar handelt es sich nur im Fall des Wafers 19119A um denselben Wafer — dort ist die Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen von 10% gegeben, doch scheint die systematische Abweichung eher grundsätzlicherer Natur zu sein. Bei einer so inhomogenen Verteilung der Ätzgrübchen, wie sie z.B. die Abbildungen 4.21 und 4.22 zeigen, kommt es darauf an, eine möglichst große Fläche zur Auszählung der EPD zugrunde zu legen. Wählt man diese zu klein, so wird das Resultat immer mehr von der Wahl der Lage dieser Zählfläche abhängen. Unterschiedliche Zählergebnisse sind also aller Wahrscheinlichkeit nach auf unterschiedlich große Auszählflächen zurückzuführen (vgl. auch [127]).

Abbildung 4.22 erlaubt den Vergleich einer Aufnahme des Wafers 17343/2 aus dem ungetemperten Kristall mit einer des Wafer 17844/98 aus dem getemperten Kristall. Man erkennt keinen signifikanten Unterschied [1]. Die Vierzähligkeit der Versetzungsverteilung mit den Maxima an den $\langle 100 \rangle$ -Rändern tritt in beiden Fällen ebenso auf wie ein ringförmiges Gebiet niedrigerer Versetzungsdichte bei etwa dem halben Waferradius. In der Mitte der Wafer ist die Versetzungsdichte dann wiederum leicht erhöht. Daß die „lineage“-Strukturen unterschiedlich sind, kann nicht auf die Temperaturbehandlung zurückgeführt werden, da dies auch bei Wafers eines einzigen Kristalles auftreten kann [224]. In Gebieten niedrigerer bis mittlerer Versetzungsdichte ist die Zellstruktur gut zu erkennen. Flächen („Zellinneres“) mit Durchmessern bis zu einem Millimeter sind vollkommen frei von Ätzgrübchen und eingeschlossen von Versetzungen, die in sogenannten Zellwänden zusammengelagert sind. In Gebieten sehr hoher Versetzungsdichte an den $\langle 100 \rangle$ -Rändern ist die Zellstruktur aufgrund der hohen Dichte an Ätzgrübchen nicht mehr auszumachen.

So sehr sich die Versetzungsverteilungen eines ungetemperten und eines getemperten Wafers auf den ersten Blick (siehe oben) gleichen, bei höherer Mikroskopvergrößerung treten kleine Unterschiede deutlich zu Tage. Abbildung 4.23 zeigt einen Ausschnitt der Zellstruktur auf dem getemperten Wafer 17844/98 im Vergleich zu der des ungetemperten Wafers 17343/2. In Abbildung 4.23a erkennt man eine feine Rauigkeit im Zentrum der Zelle, die von einem Bereich mit glatter Oberfläche berandet wird, hinter dem die Versetzungen der Zellwand liegen. Zwischen und neben den Versetzungen innerhalb der Zellwände findet man ebenfalls die Mikrorauigkeit. Im Teilbild b der Abbildung 4.23 des ungetemperten Wafers erstreckt sich diese Mikrorauigkeit über die gesamte

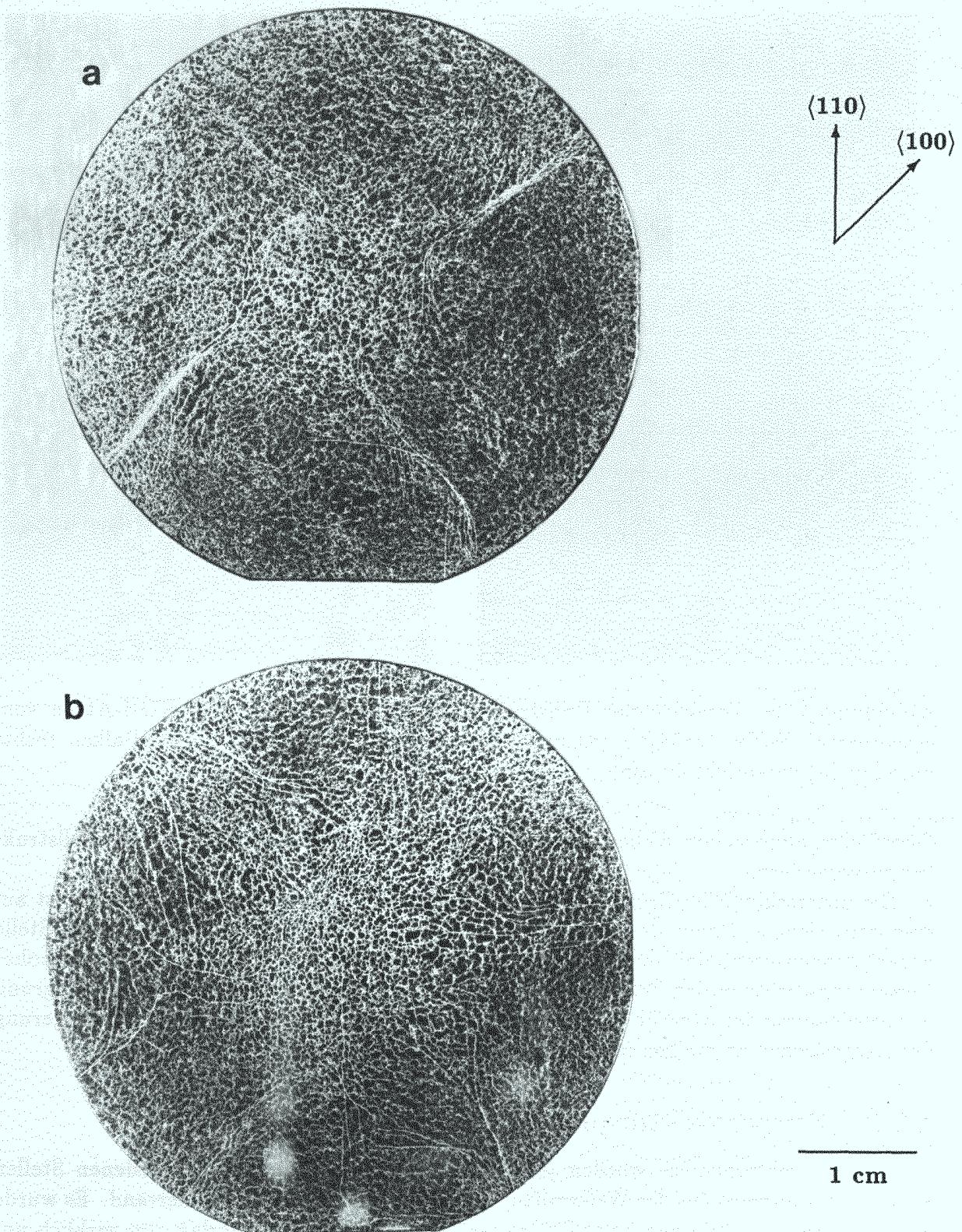


Abbildung 4.22: Aufnahme des ungetemperten Wafers 17343/2 (a) und des getemperten 17844/98 (b)

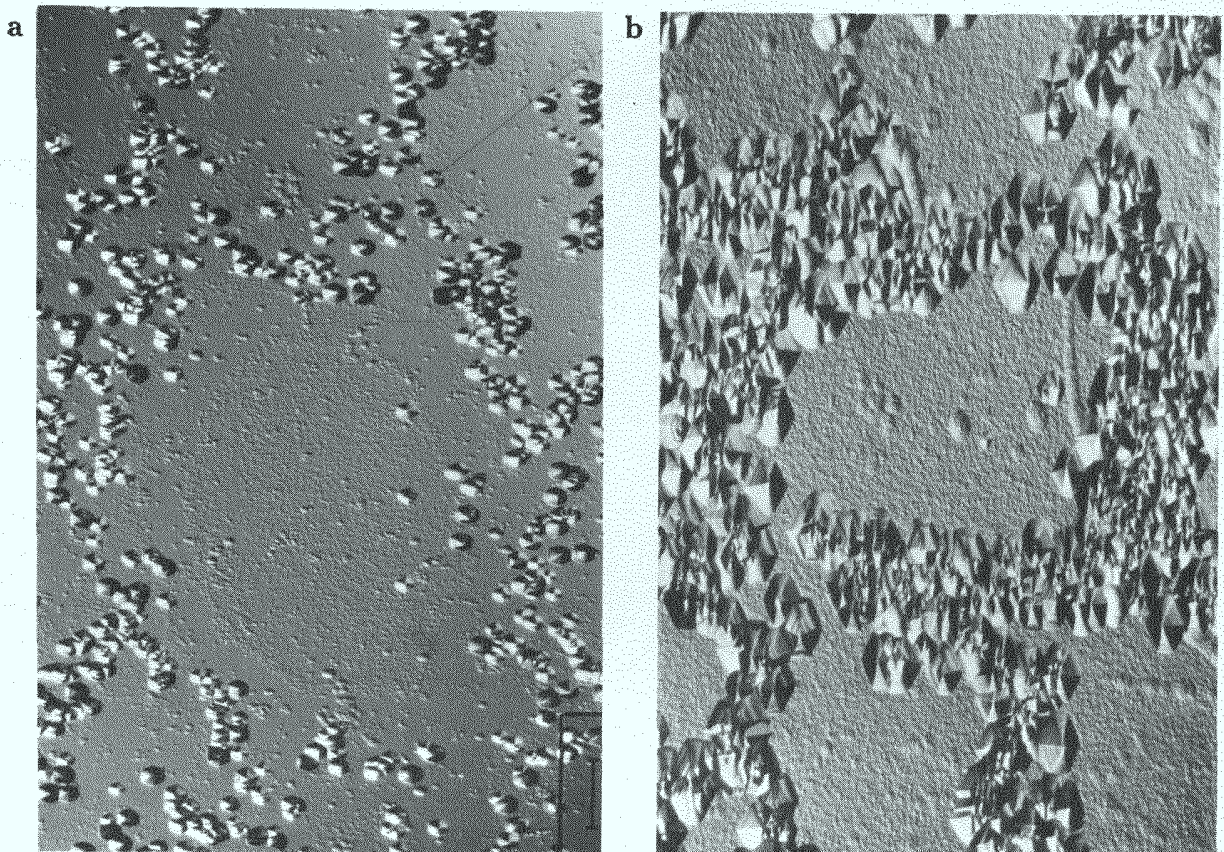


Abbildung 4.23: Vergleich der Feinstruktur im Zellinnern nach dem KOH-Ätzen vom getemperten Wafer 17844/98 (a) und vom ungetemperten 17343/2 (b) [Balken rechts unten in (a) entspricht $40\ \mu\text{m}$]

Oberfläche, ohne sich in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte bzw. von der Zellstruktur zu verändern.

Die unterschiedliche Größe der Ätzgrübchen zwischen Abbildung 4.23a und b ist auf eine verschiedene Dauer der Ätzbehandlung zurückzuführen. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Abstände der Versetzungen selbst in den Gebieten hoher Versetzungsdichte in den Zellwänden immer noch einige Mikrometer betragen. Aufgrund der Ausdehnung der Ätzgrübchen von einigen zehn Mikrometern täuscht die Überlagerung der Ätzgrübchen an einigen Stellen eine „Verknäuelung“ von Versetzungen vor.

4.2.2 Burgersvektoranalyse

Zur Burgersvektoranalyse wurden jedem der drei Wafer an drei verschiedenen Stellen Proben entnommen: aus der Wafermitte, vom $\langle 100 \rangle$ - und vom $\langle 110 \rangle$ -Waferrand. Es wurde darauf geachtet, daß in den betreffenden Gebieten kein „lineage“ vorlag, um wirklich nur Versetzungen aus der Zellstruktur zu haben. Die Proben aus der Wafermitte entstammen einem Gebiet mit etwa 5 mm Durchmesser um die Wafermitte herum. Am Waferrand wurden die Proben einem Kreissegment von $\pm 10^\circ$ (entspricht drei Proben entlang des Umfangs) um die entsprechenden Richtungen $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 110 \rangle$ und in einer Entfernung von bis zu 6 mm vom Rand (entspricht zwei Reihen) entnommen.

Es wurden ausnahmslos alle im TEM gefundenen Versetzungen analysiert und keinerlei Auswahl getroffen. Vom Wafer 17343/2 wurden insgesamt 265 Versetzungen, vom Wafer 17844/98 246 und vom Wafer 19119/A 224 auf ihren Burgersvektor hin untersucht. Alle Versetzungen besitzen einen Burgersvektor $\vec{b}$ vom Typ $a/2\langle 110 \rangle$, wie erwartet worden war. Die Burgersvektoren wurden in zwei Klassen unterteilt, je nachdem ob $\vec{b}$ in der Waferebene liegt ($\vec{b} = AB$ oder CD in der Thompson Notation) oder mit der Ebenennormale eines (001)-Wafers einen Winkel von 45° bildet ($\vec{b} = AC, AD, BC$ oder BD). Die Burgersvektoren AB und CD gehören zu den Gleitsystemen $AB(c)$ und $AB(d)$ bzw. $CD(a)$ und $CD(b)$, die Burgersvektoren AC, AD, BC und BD zu den restlichen acht Gleitsystemen $AC(b), AC(d), AD(b), AD(c), BC(a), BC(d), BD(a)$ und $BD(c)$. Diese Aufstellung ermöglicht einen Vergleich mit dem im vorigen Kapitel aufgestellten Modell der Entstehung der Versetzungen in LEC-GaAs an der äußeren Kristalloberfläche, ohne daß alle Proben zur Auswertung eine feste Orientierungsbeziehung zueinander haben müssen. Die Resultate für die drei Wafer sind in Tabelle 4.8 übersichtlich zusammengestellt.

Aus der prozentualen Verteilung in Tabelle 4.8 entnimmt man keine größeren Schwankungen zwischen den drei verschieden behandelten Wafern — abgesehen von dem 60% Wert für Versetzungen mit $\vec{b} = AB$ oder CD am $\langle 110 \rangle$ -Waferrand des Wafers 17844/98. Ansonsten liegen die Werte für diese Burgersvektoren, $\vec{b} = AB$ oder CD , für die $\langle 100 \rangle$ -Ränder bei 31–34%, für $\langle 110 \rangle$ -Ränder zwischen 24% und 34% und für Proben aus den Wafermittelnbereichen zwischen 18% und 29%. Folglich unterscheiden sich die Verteilungen der Burgersvektoren der drei verschiedenen Wafer nicht signifikant voneinander. Dies entspricht den Resultaten der optischen Begutachtung der Wafer, die in der globalen Verteilung (Zellstruktur, vierzählige Symmetrie, W-Profil) ebenfalls keine Unterschiede ergab.

Ausgehend vom Modell der Versetzungsentstehung an Quellen im Bereich der äußeren Kristalloberfläche, die durch thermische Spannungen aktiviert werden — im vorigen Kapitel vorgestellt, ist das in Tabelle 4.8 zusammengefaßte Gesamtergebnis für die drei Wafer jedoch nicht zu verstehen. Besonders auffällig ist vor allem, daß an den $\langle 110 \rangle$ -Rändern in allen drei Wafern etwa ein Viertel der Versetzungen einen Burgersvektor $\vec{b} = AB$ oder CD besitzen. Im nicht rundgeschliffenen Wafer 19119A ist der Anteil mit 34% sogar noch etwas höher. Im erwähnten Modell der Versetzungsentstehung in LEC-GaAs würde man an diesen Stellen lediglich einen verschwindend geringen Anteil dieser Burgersvektoren erwarten, da die Gleitsysteme mit diesen $\vec{b}$ eine verschwindend kleine Schubspannung erfahren. Da dies aber ein Effekt der Mittelung über mehrere Burgersvektoren sein — es wurde ja nur in zwei Sorten unterschieden, müssen Analysen einzelner Proben herangezogen werden.

Einzelne Analysen

Da die globale Verteilung der Burgersvektoren keine Bestätigung des im vorigen Kapitel vorgestellten Modells der Versetzungsentstehung liefert, werden im folgenden für einige Proben die Versetzungsverteilungen im einzelnen vorgestellt. Für eine solche Betrachtung werden selbstverständlich nur solche Proben herangezogen, welche eine genügend hohe Zahl von Versetzungen aufwiesen, die eine Aufschlüsselung in verschiedene Gleitsysteme gestattet.

Tabelle 4.8: Burgersvektoranalyse der drei Wafer als Funktion des Probenortes

Wafer 17343/2 (ungetempert/rundgeschliffen)			
Probenort	$\vec{b} = \text{AB,CD}$	$\vec{b} = \text{AC,AD,BC,BD}$	Summe
$\langle 100 \rangle$ -Waferrand	39 (31%)	85 (69%)	124
$\langle 110 \rangle$ -Waferrand	17 (24%)	53 (76%)	70
Wafermitte	13 (18%)	58 (82%)	71

Wafer 17844/98 (standardgetempert/nicht rundgeschliffen)			
Probenort	$\vec{b} = \text{AB,CD}$	$\vec{b} = \text{AC,AD,BC,BD}$	Summe
$\langle 100 \rangle$ -Waferrand	44 (60%)	29 (40%)	73
$\langle 110 \rangle$ -Waferrand	14 (24%)	44 (76%)	58
Wafermitte	33 (29%)	82 (71%)	115

Wafer 19119A (standardgetempert/rundgeschliffen)			
Probenort	$\vec{b} = \text{AB,CD}$	$\vec{b} = \text{AC,AD,BC,BD}$	Summe
$\langle 100 \rangle$ -Waferrand	45 (34%)	86 (66%)	131
$\langle 110 \rangle$ -Waferrand	24 (34%)	47 (66%)	71
Wafermitte	5 (23%)	17 (77%)	22

$\langle 100 \rangle$ -Randprobe — Wafer 17343/2 (ungetempert/rundgeschliffen)

In der Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse der Burgersvektoranalyse einzelner Versetzungen einer $\langle 100 \rangle$ -Randprobe des Wafers 17343/2 (ungetempert/rundgeschliffen) zusammengestellt. Die Spaltenunterteilung erfolgte nach verschiedenen Burgersvektoren $\vec{b}$, wobei jede Spalte für ein bestimmtes $\vec{b}$ nochmals in die beiden möglichen Gleitebenen (a, b, c oder d), in Schraubenversetzungen (S; sie gehören zu beiden für einen Burgersvektor in Frage kommenden Gleitebenen) oder Versetzungen, welche auf keiner $\{111\}$ -Gleitebene liegen (?), unterteilt wurde.

Man entnimmt der Tabelle 4.9, daß die meisten Burgersvektoren vom Typ BD oder AC und nur sehr wenige vom Typ BC bzw. AD sind. Gleitsysteme mit einem Burgersvektor vom Typ AB oder CD kommen ebenfalls vor, aber von einer statistische Gleichverteilung der Burgersvektoren kann nicht gesprochen werden.

Wie lassen sich nun diese Ergebnisse im Rahmen des im vorigen Kapitel vorgestellten Modells verstehen, nach dem Versetzungen durch thermische Spannungen an Quellen an der Kristalloberfläche entstehen und in den Kristall hineinlaufen? Betrachtet man dazu einmal die nach dem Modell in den einzelnen Gleitsystemen auftretenden Schubspannungen (Abb. 3.5 im vorangegangenen Kapitel), so erkennt man, daß $22,5^\circ$ links und rechts neben jedem $\langle 100 \rangle$ -Waferrand zwei Gleitsysteme eine maximale Schubspannung aufgrund der vorhandenen thermischen Spannungen erfahren. Ein solches Paar lautet — in Abbildung 3.5 an den Waferrändern der horizontalen $\langle 100 \rangle$ -Achse — BD und AC. Genau in der horizontalen $\langle 100 \rangle$ -Richtung beträgt die Schubspannung dieser Gleitsysteme immerhin noch etwa 90% ihres Maximalwertes. Die Schubspannungen der Gleitsysteme mit den beiden anderen Burgersvektoren AD und BC erreichen an dem betrachteten $\langle 100 \rangle$ -Waferrand gerade 40% ihres Maximalwertes. Für die Gleitsysteme mit $\vec{b} = AB$ oder CD werden die maximalen Schubspannungen zwar genau in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen erreicht, jedoch ist der Maximalwert nur etwa halb so groß wie derjenige der Gleitsysteme mit $\vec{b} = AC, AD, BC$ und BD. Somit ist verständlich, daß Gleitsysteme mit $\vec{b} = BC$ und AD bzw. AB und CD weit weniger häufig an diesem $\langle 100 \rangle$ -Rand zu beobachten sind.

Daß Versetzungen in Gleitsystemen mit $\vec{b} = BC$ oder AD, welche eine sehr geringe Schubspannung erfahren, auch auf andere Weise entstehen können, zeigt eine Betrachtung von Versetzungsreaktionen an der betrachteten Probenstelle. Es wird davon ausgegangen, daß die Versetzungen, die vom äußeren Rand in den Kristall hineinlaufen, dies in Form von langgezogenen Versetzungshalbschleifen tun. Dabei werden diese Halbschleifen so gebildet, daß der Burgersvektor $\vec{b}$ in deren Ausbreitungsrichtung zeigt, was bei verformtem GaAs in dieser Form beobachtet wurde [28, 29, 40, 41, 152]. Danach breiten sich die Versetzungshalbschleifen bevorzugt in Richtung ihrer Burgersvektoren aus. Projiziert man diese Ausbreitungsrichtungen auf die Ebene eines (001)-Wafers sind dies Richtungen

Tabelle 4.9: Burgersvektoren und Gleitsysteme einer $\langle 100 \rangle$ -Randprobe des Wafers 17343/2

BD				AC				BC			AD			AB			CD		
(a)	(c)	S	?	(b)	(d)	S	?	(a)	(d)	?	(b)	(c)	?	(c)	(d)	?	(a)	(b)	?
5	5	1	6	2	6	1	2	—	1	—	1	—	1	1	4	2	1	1	2
18				11				1			2			7			4		

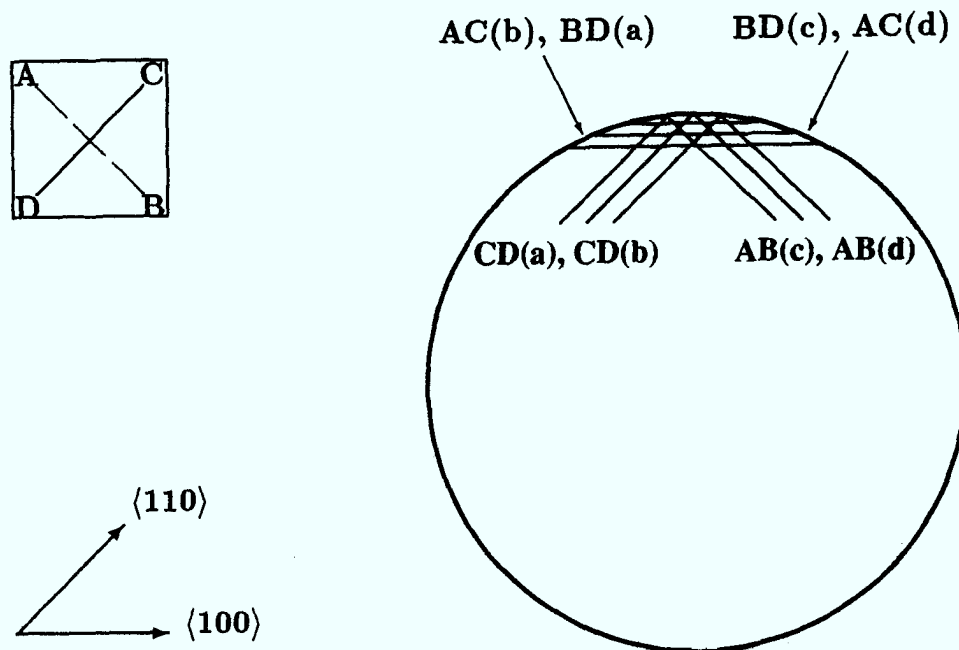
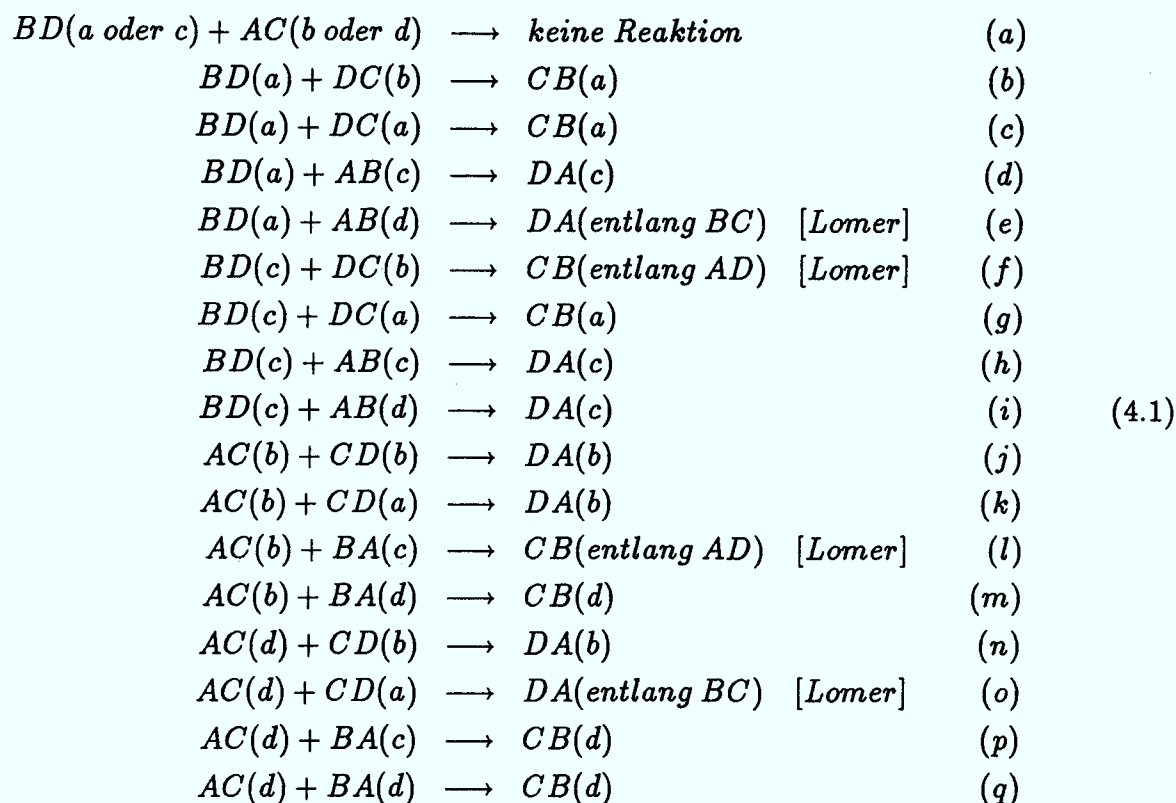


Abbildung 4.24: Projektion [auf die (001)-Waferebene] der Ausbreitungsrichtungen der am oberen $\langle 100 \rangle$ -Waferrand hereinlaufenden Gleitsysteme (Thompson Notation)

vom Typ $\langle 110 \rangle$ für Gleitsysteme mit $\vec{b} = AB$ und CD bzw. $\langle 100 \rangle$ für $\vec{b} = AC, AD, BC$ und BD . Für den oben betrachteten $\langle 100 \rangle$ -Rand und die dort vorkommenden Gleitsysteme ist dies in Abbildung 4.24 graphisch dargestellt. Der betrachtete Waferrand ist der obere $\langle 100 \rangle$ -Rand in dieser Abbildung. Die Orientierung ist festgelegt durch den links oben in der Draufsicht dargestellten Thompson Tetraeder. Dabei bedeuten durchgezogene Linien sichtbare Kanten, und die gestrichelte Linie die in dieser (001)-Projektion nicht sichtbare. Zur Verdeutlichung wurden auch zwei Richtungspfeile in kubischer Notation eingetragen.

Die horizontalen Linien in der Skizze des (001)-Wafers sind die Projektionen der Ausbreitungsrichtungen für die Gleitsysteme mit $\vec{b} = BD$ oder AC , die diagonalen Linien entsprechend für die Gleitsysteme mit $\vec{b} = AB$ bzw. $\vec{b} = CD$ (wie eingezeichnet). Am oberen $\langle 100 \rangle$ -Randgebiet überlagern sich diese Ausbreitungsrichtungen alle, so daß es dort zu einer ganzen Reihe von Versetzungsreaktionen kommen kann. Dabei erhält man den aus der Reaktion zweier Versetzungen resultierenden Burgersvektor aus der Bedingung, daß die Summe der $\vec{b}$ der drei an einem Versetzungsknoten aneinanderstoßenden Versetzungen verschwinden muß („Knotenregel“). Die Gleitebene resultiert aus der Linienrichtung $\vec{u}$, die sich als Schnittkante der Gleitebenen beider Ausgangsversetzungen ergibt. Die Gleitebene ist dann per Definition über das Kreuzprodukt von $\vec{b}$ und $\vec{u}$ eindeutig festgelegt. Mit $BD(a), BD(c), AC(b), AC(d), AB(c), AB(d), CD(a)$ und $CD(a)$ sind danach folgende Versetzungsreaktionen möglich:



Bei allen in Gleichung (4.1a) zusammengefaßten Kombinationen ist keine Reaktion möglich, wenn man einen Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = a\langle 100 \rangle$ nicht zuläßt, da er wegen der Abhängigkeit der elastischen Verzerrungsenergie einer Versetzung vom Quadrat ihres Burgersvektors sehr ungünstig ist. Durch die Reaktionen in den Gleichungen (4.1e),(f),(l) und (o) entstehen Lomer-Versetzungen [112, 117], die nicht gleitfähig sind, da ihr Burgersvektor und ihre Linienrichtung keine $\{111\}$ -Gleitebene aufspannen.

Beobachtet wurden in dieser Probe einige Versetzungsknoten mit je drei beteiligten Versetzungen, die in Tabelle 4.10 zusammengefaßt sind. Bei solchen Versetzungsknoten muß die Knotenregel erfüllt sein, d.h. die Summe der Burgersvektoren muß verschwinden.

Tabelle 4.10: Analyse der Versetzungsreaktion an Versetzungsknoten

Nr.	beteiligte Burgersvektoren	Reaktion nach Gleichung
I	AC(d) CB(?) BA(d)	4.1(q)
II	AC(S) CB(d) BA(c)	4.1(p)
III	CB(a) BD(c) DC(b)	*
IV	CB(?) BD(c) DC(?)	4.1(f) oder (g)
V	CB(d) BD(?) DC(?)	*
VI	CB(?) AC(d) BA(c)	4.1(p)
VII	AC(d) CB(?) BA(c)	4.1(p) oder 4.1(q)
VIII	AC(d) CB(S) BA(d)	4.1(q)

Für sechs der acht Versetzungsknoten in Tabelle 4.10 ist eine mögliche Reaktionsgleichung in der letzten Spalte direkt angegeben. Die Knoten III und V — mit einem Stern in Tabelle 4.10 gekennzeichnet — lassen sich jedoch ebenfalls mit den Versetzungsreaktionen (4.1) erklären. Dazu braucht man nur anzunehmen, daß eine der drei beteiligten Versetzungen vor der Versetzungsreaktion als Schraube in einer Gleitebene vorlag und danach in die Quergleitebene abgeglitten ist. Dann lassen sich die drei Versetzungen, die den Knoten bilden, nicht mehr einer der obigen Reaktionen zuordnen, da sie nicht mehr die gleichen wie vorher sind.

$\langle 110 \rangle$ -Randprobe — Wafer 19119A (getempert/nicht rundgeschliffen)

In Tabelle 4.11 sind die Burgersvektoren einzelner Versetzungen einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe des Wafers 19119A (getempert/nicht rundgeschliffen) in der bereits erläuterten Form zusammengestellt. Lediglich einer der vier nicht in der Waferebene liegenden Burgersvektoren hebt sich deutlich ab: $\vec{b} = \text{BC}$. Die anderen drei treten nur vereinzelt auf. Auffällig ist auch der hohe Anteil an Burgersvektoren in der Waferebene, $\vec{b} = \text{AB}$ und CD , welche nach dem vorgestellten Modell an einem $\langle 110 \rangle$ -Probenrand gar nicht entstehen. Deren starkes Auftreten wurde schon bei der Übersicht in Tabelle 4.8 angemerkt und soll hier nun näher betrachtet werden.

Wie in der vorigen Analyse wird wiederum aus der Abbildung 3.5 des vorigen Kapitels diejenige Randstelle — hier allerdings ein $\langle 110 \rangle$ -Waferrand — gesucht, bei der die Gleitsysteme mit Burgersvektor BC dominieren. Um diese Stelle herum werden analog zu Abbildung 4.24 die auf die Waferebene projizierten Ausbreitungsrichtungen der Versetzungshalbschleifen in Frage kommender Gleitsysteme eingezeichnet. Dies ergibt die in Abbildung 4.25 dargestellte Situation, wobei der $\langle 110 \rangle$ -Rand rechts oben in der Abbildung der zu betrachtende ist.

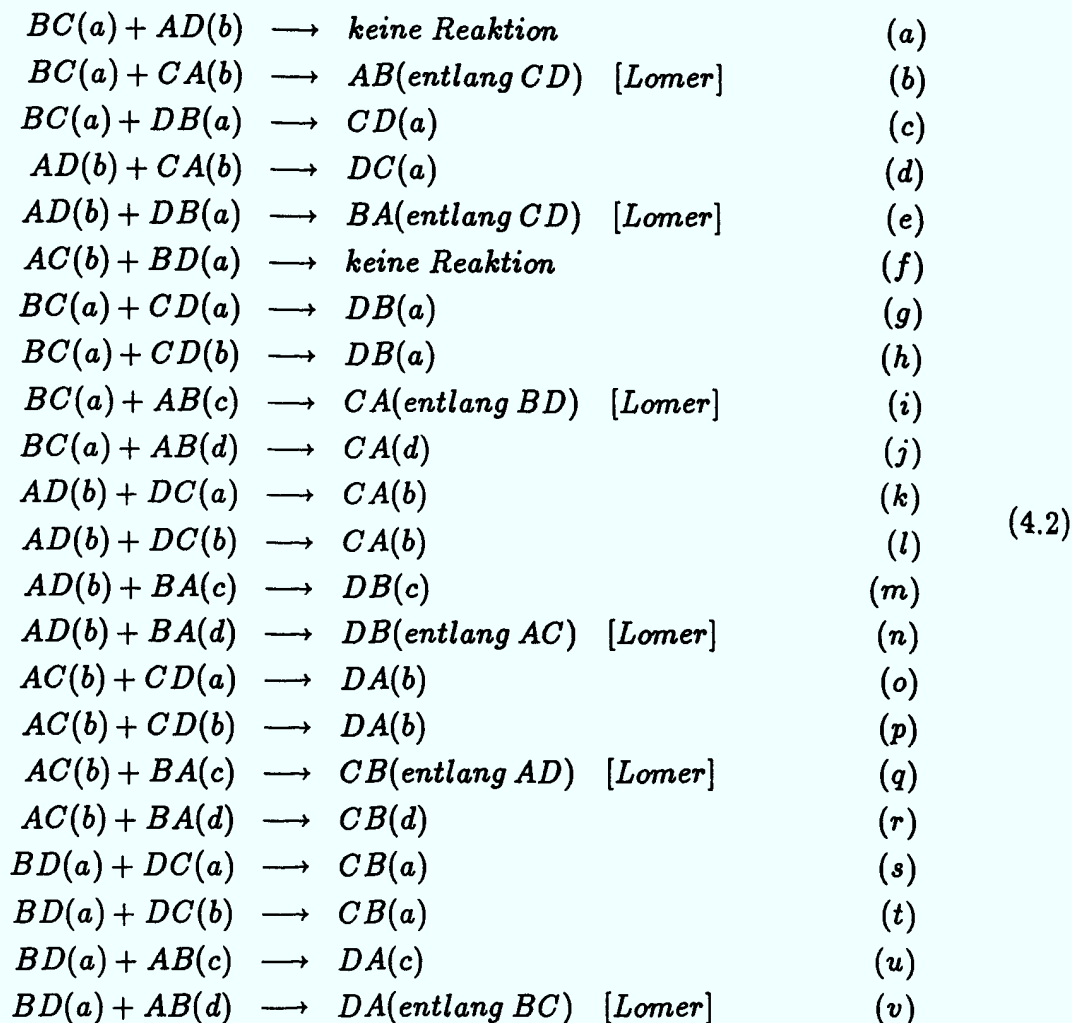
Bis auf die Gleitsysteme $\text{BC}(\text{d})$ und $\text{BD}(\text{c})$ entstehen alle beobachteten mit Burgersvektoren, die nicht in der Waferebene liegen, in der Nähe des betrachteten $\langle 110 \rangle$ -Waferrandes. Durch Quergleitung können aus Schraubenversetzungen in $\text{BC}(\text{a})$ bzw. $\text{BD}(\text{a})$ auch Versetzungen in $\text{BC}(\text{d})$ bzw. $\text{BD}(\text{c})$ werden. Die mit „?“ bezeichneten Versetzungen, die entweder sesshaft oder in einer anderen als der $\{111\}$ -Ebene gleitfähig sind, können in diese ausgehend von „erlaubten“ Gleitsystemen durch Kletterprozesse gelangt sein. Versetzungen mit $\vec{b} = \text{AB}$ und CD entstehen an den benachbarten $\langle 100 \rangle$ -Rändern und können nur durch Ausbreitung von Versetzungshalbschleifen nicht an den äußeren $\langle 110 \rangle$ -Waferrand kommen.

Um das Auftreten dieser Gleitsysteme am $\langle 110 \rangle$ -Waferrand verstehen zu können, müssen wiederum Versetzungswechselwirkungen zwischen den an diesem Probenrand auf-

Tabelle 4.11: Burgersvektoren und Gleitsysteme einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe des Wafers 19119A

BC			AD			BD				AC			AB			CD		
(a)	(d)	?	(b)	(c)	?	(a)	(c)	S	?	(b)	(d)	?	(c)	(d)	?	(a)	(b)	?
5	4	1	2	—	—	1	1	1	1	2	—	—	1	3	3	7	1	2
10			2			4				2			7			10		

tretenden „erlaubten“ Gleitsystemen $BD(a)$, $AC(b)$, $AD(b)$ und $BC(a)$ und zwischen diesen und denen mit $\vec{b} = AB$ bzw. CD in Betracht gezogen werden. Die möglichen Versetzungsreaktionen lauten:



Man stellt fest, daß die Versetzungen aller beobachteten Gleitsysteme über Reaktionen derjenigen Versetzungen erklärbar sind, welche nach dem Modell der am Waferrand durch thermische Spannungen aktivierten Versetzungsquellen entstehen.

Zunächst werden die Versetzungsreaktionen (a)–(f) in (4.2) näher betrachtet. Sie sind wesentlich wahrscheinlicher als die restlichen, da sie von Versetzungen ausgelöst werden, die direkt an dieser $\langle 110 \rangle$ -Randstelle entstehen. Alle diese Reaktionen führen — ausgenommen sind (4.2a) und (f) — zu Burgersvektoren AB oder CD , die in der Waferebene liegen, an $\langle 110 \rangle$ -Waferrändern in einer nicht vernachlässigbaren Anzahl auftreten (s. Tab. 4.8) und nach dem genannten Modell nicht auftreten sollten. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß das Modell Versetzungsreaktionen unberücksichtigt läßt. Besonders betont wird die Tatsache, daß die Reaktionen (4.2c) und (d), die zu $\vec{b} = CD$ führen, ausschließlich Versetzungen des Gleitsystems $CD(a)$ produzieren, wie es auch gefunden wurde (vgl. Tab. 4.11).

Die übrigen Versetzungsreaktionen (4.2g) bis (v) liefern alle sonstigen gefundenen Gleitsysteme mit Ausnahme von $AB(c)$ und $AB(d)$. Diese Burgersvektoren erhält man

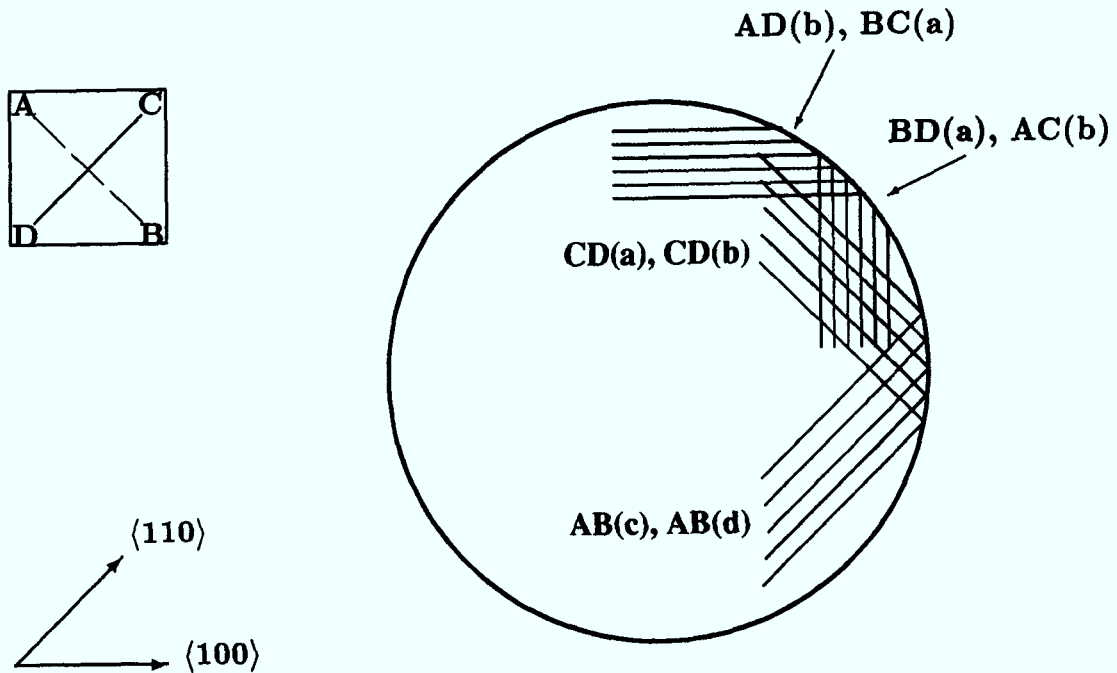


Abbildung 4.25: Projektion [auf die (001)-Waferebene] der Ausbreitungsrichtungen der am rechten, oberen $\langle 110 \rangle$ -Waferrand hereinlaufenden Versetzungshalbschleifen verschiedener Gleitsysteme (Thompson Notation)

nur, wenn an dieser Probenstelle Versetzungen mit $\vec{b} = \text{BD}$ oder AC entweder direkt entstehen (möglich, da Schubspannung nicht Null) und mit den Systemen BC(a) bzw. AD(b) reagieren oder aber als Reaktionsprodukt von (4.2g),(h),(j),(k),(l) oder (m) mit BC(a) bzw. AD(b) eine Versetzungsreaktion eingehen.

Tabelle 4.12: Analyse der Versetzungsreaktion an Versetzungsknoten in einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe von Wafer 19119A

Nr.	beteiligte Burgersvektoren	Reaktion nach Gleichung
I	BD(a) CB(S) DC(b)	4.2(t)
II	AC(?) CB(a) BA(a)	4.2(b),(i) oder (j)

Auch für diese Probe werden die Versetzungsreaktionen an Versetzungsknoten untersucht, obwohl es hier nur deren zwei sind. In Tabelle 4.12 sind die Reaktionspartner und mögliche Versetzungsreaktionen nach den Gleichungen (4.2) zusammengestellt. Bei dem Versetzungsknoten II ist zu beachten, daß die dritte Versetzung AB(a) nicht gleitfähig ist, da ihr Burgersvektor $\vec{b} = \text{AB}$ nicht auf der Ebene a liegt, in welcher sich die Linienrichtung $\vec{u} = \text{Ba}$ befindet. Entweder handelt es sich um eine nach Gleichung(4.2b) entstandene, nicht sesshafte Lomer-Versetzung, welche von der Linienrichtung CD aus in die Ebene geklettert ist, wobei $\vec{b} = \text{AB}$ als das Reaktionsprodukt angesehen wird; oder es hat eine Reaktion nach (4.2i) oder (j) stattgefunden, wobei die Versetzung mit $\vec{b} = \text{AB}$ einer der

beiden Reaktionspartner war und anschließend geklettet ist.

(110)-Randprobe — Wafer 17844/98 (getempert/rundgeschliffen)

Als vorletztes Beispiel einer Detailanalyse wird die Burgersvektorverteilung einer (110)-Randprobe des getemperten und rundgeschliffenen Wafers 17844/98 vorgestellt. In Tabelle 4.13 sind die Burgersvektoren in der bereits bekannten Form nach Gleitsystemen aufgeschlüsselt zusammengestellt. Wieder dominiert ein Burgersvektor, $\vec{b} = BD$, und die eigentlich "verbotenen" Gleitsysteme mit Burgersvektoren in der Waferebene, $\vec{b} = AB$ oder CD , tauchen in einer signifikanten Anzahl auf. Wie schon bei den beiden weiter vorn beschriebenen Detailanalysen liegt auch hier bei den Burgersvektoren und Gleitsystemen keinesfalls eine Gleichverteilung vor.

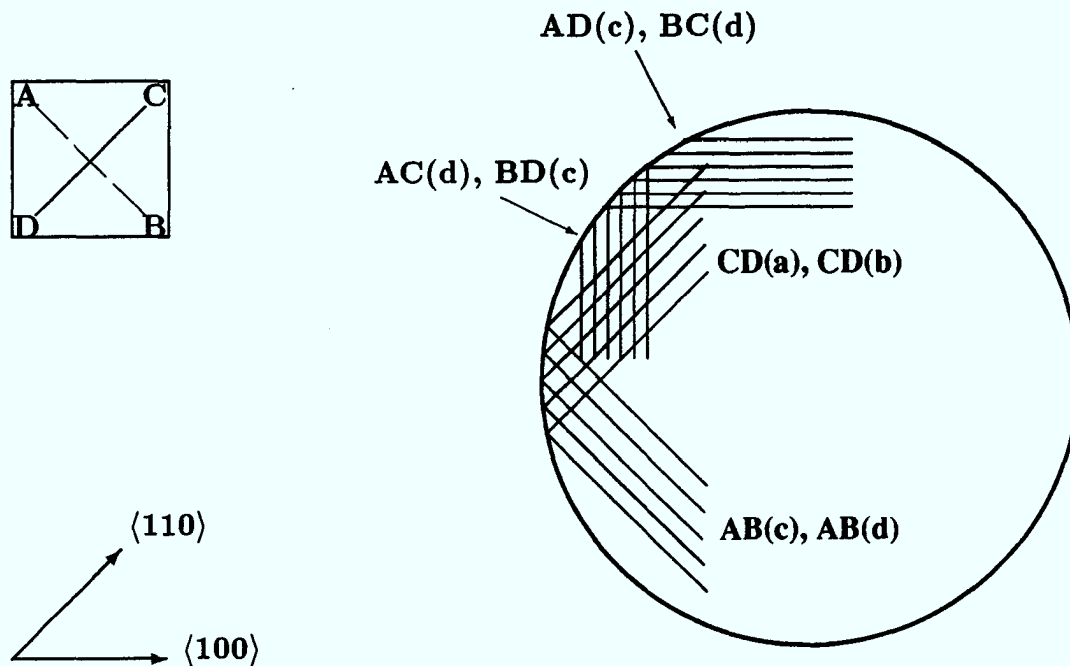


Abbildung 4.26: Projektion [auf die (001)-Waferebene] der Ausbreitungsrichtungen der am linken, oberen (110)-Waferrand hereinlaufenden Versetzungshalbschleifen verschiedener Gleitsysteme (Thompson Notation)

Nach der bereits beschriebenen Prozedur wird aus den vier in Frage kommenden (110)-Rändern in Abbildung 3.5 des vorigen Kapitels derjenige ausgesucht, bei dem die am meisten vorkommenden Gleitsysteme dominieren. Für die Umgebung dieser Randstelle werden dann die Ausbreitungsrichtungen der dort erlaubten Gleitsysteme ausgehend von ihrem Entstehungsort am Waferrand auf die (001)-Ebene des Wafers projiziert und in Abbildung 4.26 dargestellt. Aus dieser Grafik ergeben sich dann die an dieser Randstelle möglichen Versetzungsreaktionen. Ohne solche Versetzungswechselwirkungen lassen sich die Burgersvektoren $\vec{b} = AB$ bzw. CD nicht erklären, da auf solche Gleitsysteme an dieser Stelle eine verschwindend kleine Schubspannung wirkt.

Tabelle 4.13: Burgersvektoren und Gleitsysteme einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe des Wafers 17844/98

BD				AC			BC			AD			AB			CD		
(a)	(c)	S	?	(b)	(d)	?	(a)	(d)	?	(b)	(c)	?	(c)	(d)	S	(a)	(b)	?
3	5	1	4	2	3	2	2	2	–	1	1	2	–	1	1	2	1	3
13				7			4			4			2			6		

$AC(d) + BD(c) \rightarrow$	<i>keine Reaktion</i>	(a)	
$AC(d) + DA(c) \rightarrow$	$CD(a)$	(b)	
$AC(d) + CB(d) \rightarrow$	$BA(d)$	(c)	
$BD(c) + DA(c) \rightarrow$	$AB(c)$	(d)	
$BD(c) + CB(d) \rightarrow$	$DC(\text{entlang } AB)$ [Lomer]	(e)	
$AD(c) + BC(d) \rightarrow$	<i>keine Reaktion</i>	(f)	
$AC(d) + CD(a) \rightarrow$	$DA(\text{entlang } BC)$ [Lomer]	(g)	
$AC(d) + CD(b) \rightarrow$	$DA(b)$	(h)	
$AC(d) + BA(c) \rightarrow$	$CA(d)$	(i)	
$AC(d) + BA(d) \rightarrow$	$CA(d)$	(j)	
$BD(b) + DC(a) \rightarrow$	$CB(a)$	(k)	
$BD(b) + DC(b) \rightarrow$	$CB(\text{entlang } AD)$ [Lomer]	(l)	(4.3)
$BD(b) + AB(c) \rightarrow$	$DA(c)$	(m)	
$BD(b) + AB(d) \rightarrow$	$DA(c)$	(n)	
$AD(c) + DC(a) \rightarrow$	$CA(\text{entlang } BD)$ [Lomer]	(o)	
$AD(c) + DC(b) \rightarrow$	$CA(b)$	(p)	
$AD(c) + BA(c) \rightarrow$	$DB(c)$	(q)	
$AD(c) + BA(d) \rightarrow$	$DB(c)$	(r)	
$BC(d) + CD(a) \rightarrow$	$DB(a)$	(s)	
$BC(d) + CD(b) \rightarrow$	$DB(\text{entlang } AC)$ [Lomer]	(t)	
$BC(d) + AB(c) \rightarrow$	$CA(d)$	(u)	
$BC(d) + AB(d) \rightarrow$	$CA(d)$	(v)	

Betrachtet man die Abbildung 4.26 und die daraus abgeleiteten Versetzungsreaktionen (4.3), so ergibt sich wiederum, daß alle gefundenen Gleitsysteme durch Versetzungsreaktionen vorhandener Gleitsysteme entstehen können.

Versetzungsreaktionen können an dieser Stelle nicht untersucht werden, da in der gesamten Probe kein einziger Versetzungsknoten gefunden wurde. Insgesamt bestätigt auch diese Detailanalyse das vorgestellte Modell der Versetzungsentstehung in LEC-GaAs.

Proben aus den Wafermitten

Als letzten Punkt in der Reihe der Detailanalysen von Burgersvektorverteilungen einzelner Proben werden nun noch Proben aus der Wafermitte vorgestellt. Von jedem Wafer wurde diejenige Probe mit den meisten Versetzungen ausgewählt und Analyse nach Burgersvektoren in die Tabelle 4.14 eingetragen.

Tabelle 4.14: Burgersvektoren und Gleitsysteme von Proben aus den Wafermitten

Wafer # Probe #	AB	CD	AC	AD	BC	BC	Summe
17343/2 358	4	7	14	10	7	12	54
17844/98 258	12	12	11	10	20	16	81
19119A 274	2	3	2	6	6	3	22

Im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Detailanalysen von Randproben kann man bei den Proben aus den Wafermitten keineswegs mehr eine Dominanz einzelner Gleitsysteme entdecken. Vor allem in der Probe 258 des standardgetemperten Wafers 17844/98, in der die meisten Versetzungen in einer einzelnen Probe aus der Wafermitte gefunden wurden, liegt fast eine präzise statistische Gleichverteilung der Burgersvektoren vor. Damit ist zwar keine Unterscheidung zwischen den beiden konkurrierenden Versetzungsentstehungsmodellen möglich, aber es zeigt eindrucksvoll, daß die ungleichmäßige Verteilung der Gleitsysteme in Randproben kein zufälliges Resultat ist, und daß in der Wafermitte, wo im allgemeinen die Zellstruktur besonders gut ausgeprägt ist, alle Gleitsysteme bzw. Burgersvektoren in den Zellwänden zu finden und somit an der Zellstruktur beteiligt sind. Außerdem scheidet die Interpretation der Zellwände als Subkorn Grenzen aus, da benachbarte Versetzungen schon einmal denselben Burgersvektor haben können, aber die dritte oder vierte Versetzung wieder ein anderes $\vec{b}$ besitzt.

4.2.3 Linienrichtungen und Versetzungstypen

An denselben Versetzungen, deren Burgersvektoranalyse im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurde, ist auch eine Analyse der Linienrichtung $\vec{u}$ und damit — in Kombination mit der Kenntnis des Burgersvektors $\vec{b}$ — eine Bestimmung des Versetzungstyps durchgeführt worden. Die meisten beobachteten Versetzungen sind geradlinig und lassen sich Linienrichtungen vom Typ $\vec{u} \parallel \langle 110 \rangle$ und $\vec{u} \parallel \langle 112 \rangle$ auf ihren $\{111\}$ -Gleitebenen zuordnen. Daraus ergeben sich als Versetzungstypen Schrauben- und 60° -Versetzungen mit $\vec{u} \parallel \langle 110 \rangle$ und 30° - und Stufenversetzungen mit $\vec{u} \parallel \langle 112 \rangle$, wobei in beiden Fällen der Burgersvektor vom Typ $a/2\langle 110 \rangle$ auf der entsprechenden $\{111\}$ -Ebene ist. Diese Typen sind in den Spalten Schrauben, 30° , 60° und Stufen (90°) der Tabelle 4.15 zusammengefaßt. Die Spalte „sesshaft“ enthält definitiv nicht gleitfähige („sessile“) Versetzungen, bei welchen die durch $\vec{u}$ und $\vec{b}$ festgelegte Ebene keine $\{111\}$ -Gitterebene ist. Unter „?“ fallen die restlichen Versetzungen, deren Typ nicht den anderen Klassen zugeordnet werden kann, da die Versetzungen krummlinig sind und in keiner $\{111\}$ - oder $\{110\}$ -Ebene mehr liegen.

Tabelle 4.15: Versetzungstypen in den drei Wafer als Funktion des Probenortes

Wafer 17343/2 (ungetempert/nicht rundgeschliffen)							
Probenort	Anzahl	Schrauben	30°	60°	Stufen	seßhaft	?
⟨100⟩-Waferrand	135	10	45	26	18	4	32
⟨110⟩-Waferrand	74	3	26	11	13	2	19
Wafermitte	75	7	34	14	10	1	9
Summe	284	20	105	52	41	7	60
Anteil in Prozent	100	7	37	18	15	2	21

Wafer 17844/98 (standardgetempert/nicht rundgeschliffen)							
Probenort	Anzahl	Schrauben	30°	60°	Stufen	seßhaft	?
⟨100⟩-Waferrand	75	8	20	27	9	5	6
⟨110⟩-Waferrand	64	6	19	21	4	8	6
Wafermitte	130	8	44	34	19	11	14
Summe	269	22	83	82	32	24	26
Anteil in Prozent	100	8	31	30	12	9	10

Wafer 19119A (standardgetempert/rundgeschliffen)							
Probenort	Anzahl	Schrauben	30°	60°	Stufen	seßhaft	?
⟨100⟩-Waferrand	143	19	37	32	19	5	31
⟨110⟩-Waferrand	75	5	25	18	10	4	13
Wafermitte	24	2	7	3	1	2	9
Summe	242	26	69	53	30	11	53
Anteil in Prozent	100	11	28	22	12	5	22

Um den Einfluß der thermischen Nachbehandlung und des Entferns des Abschleifens des Waferrandes besser erkennen zu können, werden aus der Tabelle 4.15 einige Daten extrahiert und in den nachfolgenden Tabellen gesondert zusammengestellt.

In allen drei Wafern — auch in dem ungetemperten — sind nur sehr wenige Schraubenversetzungen enthalten, obwohl diese den Hauptanteil der am Kristallrand gebildeten, langgezogenen Versetzungshalbschleifen bilden sollten. Der Anteil der Schrauben- und 60°-Versetzungen, die beide entlang von $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auf den $\{111\}$ -Gleitebenen verlaufen ist immer kleiner oder höchstens vergleichbar groß wie derjenige der 30°- und Stufenversetzungen, die parallel zu $\langle 112 \rangle$ -Richtungen liegen. Dies ist in Tabelle 4.16 in Form von prozentualen Verteilungen bezogen auf die Gesamtzahl der Versetzungen eines jeden Wafers zusammengestellt. Dies spricht für eine Entstehung der Versetzungen bei höheren Temperaturen, denn bei TEM-Analysen verformungsinduzierter Versetzungen wurde gefunden, daß mit zunehmender Verformungstemperatur die Zahl der Schraubenversetzungen ab- und diejenige der Versetzungen mit $\vec{u} \parallel \langle 112 \rangle$ zunimmt [15, 158, 220].

Tabelle 4.16: Versetzungstypen der drei Wafer nach Linienrichtungen zusammengefaßt

Wafer #	Schrauben + 60°	30° + 90°	seßhaft + ?
17343/2	25%	52%	23%
17844/98	38%	43%	19%
19119A	33%	40%	27%

Zunächst soll der Einfluß der thermischen Nachbehandlung deutlich gemacht werden. Dazu werden die Wafer 17343/2 (ungetempert/rundgeschliffen) und 17844/98 (standardgetempert/rundgeschliffen) betrachtet, deren Daten in den Tabellen 4.15 und 4.16 zu finden sind. Vor der thermischen Nachbehandlung ist der Anteil der „Schrauben+60°“-Versetzungen deutlich niedriger — 25% vorher gegenüber 38% nachher — und nimmt durch das Tempern bei den 60°-Versetzungen (s. Tabelle 4.15) stark zu. Die Anteile der 30°, der seßhaften und der mit „?“ bezeichneten Versetzungen ändern sich durch die thermische Behandlung ebenfalls merklich. Insgesamt müssen eine Reihe von Kletter- und Gleitprozessen während des Temporns stattfinden, was aufgrund der hohen Temperatur beim Tempern von mehr als 1.100°C nicht verwunderlich ist.

Im Vergleich des nicht rundgeschliffenen Wafers 19119A mit dem ebenfalls standardgetemperten, aber rundgeschliffenen Wafer 17844/98 — in Tabelle 4.17 — ergibt sich,

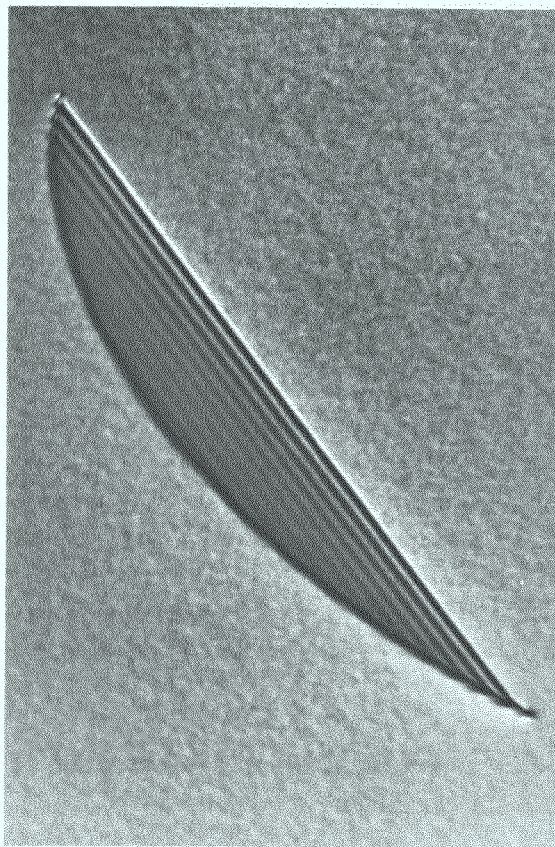
Tabelle 4.17: Versetzungstypen der Randproben des rundgeschliffenen und eines nicht rundgeschliffenen Wafers (beide standardgetempert) im Vergleich

Wafer #	Schrauben + 60°	30° + 90°	seßhaft + ?
17844/98	45%	37%	18%
19119A	34%	42%	24%

daß in der Nähe des Waferrandes der Anteil der nicht gleitfähigen Versetzungen etwas zunimmt. Dem Unterschied von 4 Prozentpunkten in der Rubrik $30^\circ + 90^\circ$ zwischen den beiden Wafern soll aufgrund einer für eine solch weitgehende Interpretation sicherlich nicht genügend guten Statistik keine besondere Bedeutung beigemessen werden.

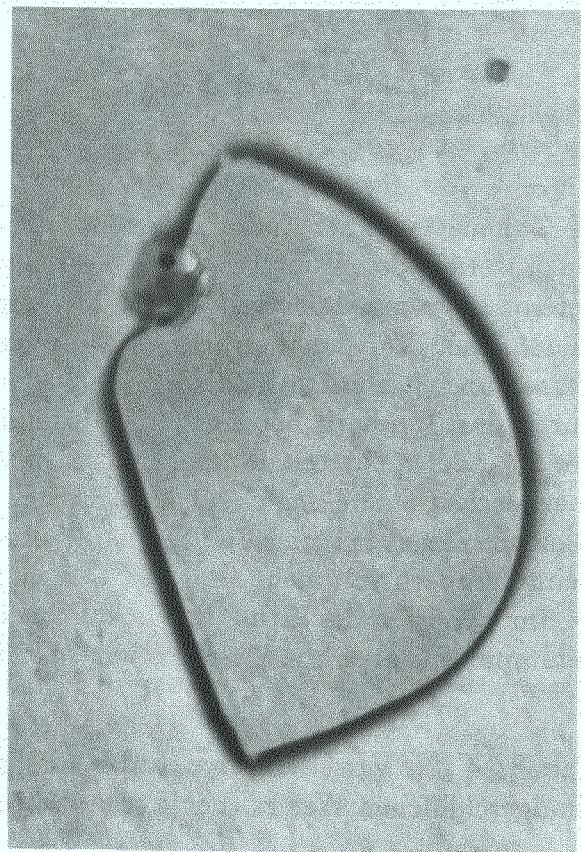
Abschließend sollen noch einige allgemeine Beobachtungen der Versetzungsstruktur angeführt werden. Versetzungen in GaAs — auch in den Zellwänden — treten im TEM hauptsächlich als voneinander um mindestens $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ getrennte, einzelne Versetzungsstücke auf. Diese liegen zu 70–90% auf den erwarteten $\{111\}$ -Gleitebenen und nur der in Tabelle 4.15 mit „?“ bezeichnete Anteil von 10–30% kann keiner Gleitebene zugeordnet werden und verlaufen — meist krummlinig — oft nahe der Waferebene (001). Versetzungswechselwirkungen wie Knoten treten selten auf, Di- oder Multipole, die in TEM-Untersuchungen verformter Proben mit Versetzungsdichte $\geq 10^8\text{ cm}^{-2}$ häufiger beobachtet werden, wurden wie Versetzungsknäuel („dislocation bundles“) nie gefunden.

Versetzungs- oder andere Defektstrukturen, die auf die Natur oder die Wirkungsweise der Versetzungsquellen zurückschließen lassen, konnten auch in den Randproben des nicht rundgeschliffenen Wafers 19119A nirgends gefunden werden.



500 nm

Abbildung 4.27: Stück eines Stapelfehler-ringes (Wafer 17343/2, $\langle 110 \rangle$ -Randprobe)



100 nm

Abbildung 4.28: Versetzungsring vom Leerstellentyp mit As-Ausscheidung (Wafer 19119A, $\langle 100 \rangle$ -Randprobe)

Ganz zum Schluß dieses Abschnittes sollen noch zwei Versetzungstypen angeführt werden, die in allen drei Wafers insgesamt nur ein einziges Mal auftraten: ein Versetzungsring mit Stapelfehler (Abb. 4.27) und ein Versetzungsring vom Leerstellentyp (Abb. 4.28). In beiden Abbildungen ist die Probenorientierung nahe dem $[001]$ -Pol, d.h. unverkippt im Mikroskop.

Bei dem Stapelfehlerring handelt es sich um einen Versetzungsring mit einem Stapelfehler in einer $\langle 110 \rangle$ -Randprobe des ungetemperten Wafers 17343/2, der auf einer $\{111\}$ -Gitterebene liegt und durch die Probenpräparation durchschnitten wurde. Seine gerade Berandung auf der einen Seite ist die Schnittgerade seiner $\{111\}$ -Habitusene mit der (im Mikroskop oberen) Probenoberfläche. Der Krümmungsradius der berandenden Versetzungslinie beträgt ungefähr $1,2 \mu\text{m}$. Der Stapelfehlertyp — intrinsisch oder extrinsisch — konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden, da der Stapelfehler nicht zugleich die obere und untere Probenoberfläche schneidet.

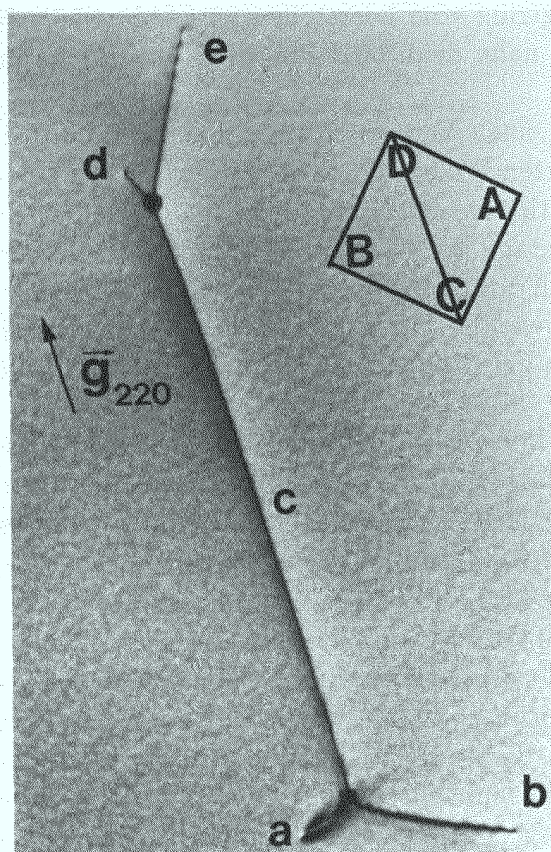
Der Leerstellenring in Abbildung 4.28 wurde in einer $\langle 100 \rangle$ -Randprobe des nicht rundgeschliffenen Wafers 19119A gefunden. Er liegt fast in einer $\{110\}$ -Gitterebene mit einem Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$. Bei einer Orientierung des Thompson Tetraeders so, daß der Burgersvektor $\vec{b}$ zu AC wird, ist die Ebene, nahe der der Leerstellenring liegt, die zu AC senkrechte $\{110\}$ -Ebene. Das gerade Stück des Versetzungsringes mit der Linienrichtung $\vec{u} = D\beta$ gehört sowohl zu dieser $\{110\}$ -Ebene, als auch zur $\{111\}$ -Ebene (b). Damit handelt es sich wahrscheinlich um einen aus kondensierten Leerstellen gebildeten Versetzungsring, der sich auf einer $\{111\}$ -Ebene gebildet, seinen Stapelfehler dann (durch spontane Erzeugung einer Shockley-Partialversetzung) abgebaut hat und nunmehr zur Verringerung seiner Versetzungslänge durch kombinierte Gleit- und Kletterprozesse in die Nähe der Ebene senkrecht zum Burgersvektor zu gelangen versucht. Diese Bewegung muß dann bei einer bestimmten Temperatur während der Abkühlphase eingefroren worden sein.

4.2.4 Einige Details der Versetzungsanalyse

Im letzten Teil des Abschnittes über die Versetzungen werden anhand einiger Beispiele Details der Versetzungsstruktur vorgestellt. Es handelt sich hierbei um Effekte, welche bei der Versetzungswechselwirkung und/oder -multiplikation auftreten und Rückschlüsse auf die Art und Weise solcher Wechselwirkungsreaktionen bzw. Multiplikationsmechanismen zulassen.

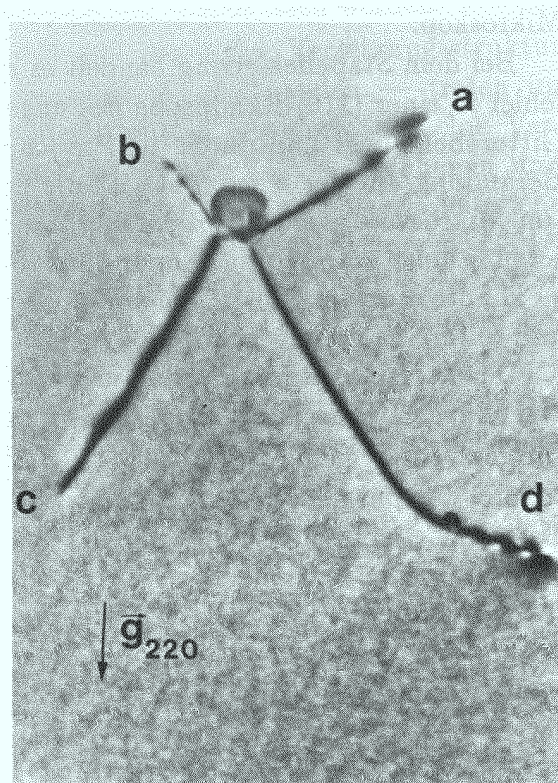
Wechselwirkungen

Bereits im Abschnitt über die Burgersvektoranalyse wurden Versetzungsknoten zur Analyse von Wechselwirkungen von Versetzungen unterschiedlicher Gleitsysteme miteinander herangezogen. Bei solchen Knoten handelte es sich ausschließlich um solche mit drei beteiligten Versetzungen wie z.B. in den Abbildungen 2.6 bis 2.8 im Kapitel Experimente als Beispiel für eine vollständige Versetzungsanalyse zu sehen. Diese im weiteren „Dreierknoten“ genannten Versetzungsknoten haben den Nachteil, daß man den genauen Ablauf der Versetzungsreaktion daraus nicht rekonstruieren kann, da man keinen Anhaltspunkt darüber hat, welche beiden der drei beteiligten Versetzungen die Reaktionspartner waren, und welche das Reaktionsprodukt darstellt.



500 nm

Abbildung 4.29: „Doppelknoten“ als Produkt der Wechselwirkung zwischen zwei Versetzungen (näheres s. Text)



200 nm

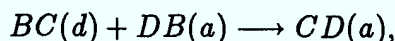
Abbildung 4.30: Viererknoten gebildet aus zwei Versetzungen mit orthogonalen Burgersvektoren ohne Wechselwirkung (näheres s. Text)

Tabelle 4.18: Ergebnis der Analyse der am Doppelknoten in Abbildung 4.29 beteiligten Versetzungssegmente

Segment	$\vec{b}$	$\vec{u}$	Versetzungstyp	Gleitsystem
a	BC	AB	60°	BC(d)
b	BD	AD	60°	BD(c)
c	CD	CD	Schraube	CD(a oder b)
d	BC	Cδ	30°	BC(d)
e	BD	BD	Schraube	BD(a oder c)

Dies ist jedoch an einem sogenannten „Doppelknoten“ möglich, wo zwei Dreierknoten durch ein Versetzungssegment miteinander verbunden sind, wie es in Abbildung 4.29 zu sehen ist. Jeweils oben und unten im Bild erkennt man einen aus drei Versetzungen bestehenden Knoten, an dem sich — oben wie unten — eine Ausscheidung gebildet hat. Die Orientierung des Thompson Tetraeders ist in Abbildung 4.29 neben einer Bezeichnung der fünf verschiedenen Versetzungssegmente ebenfalls angegeben. Eine explizite Burgersvektor- und Linienrichtungsanalyse dieses Doppelknotens — zusammengefaßt in Tabelle 4.18 — zeigt, daß die Versetzungssegmente a und d bzw. b und e jeweils ein und denselben Burgersvektor besitzen, und Segment c ein von den beiden anderen verschiedenes drittes $\vec{b}$ hat.

Damit ist offensichtlich, daß die Versetzungen mit $\vec{b} = BC$ und $\vec{b} = BD$ ursprünglich separate Versetzungen waren und miteinander zu der Schraubenversetzung mit $\vec{b} = CD$ reagiert haben. Die Versetzungsreaktion muß also lauten:



denn DB(c) (wie Segment b) würde mit BC(d) insgesamt eine Lomer-Versetzung CD(entlang AB) ergeben (vgl. z.B. Gleichung (4.3e)), da AB die gemeinsame Kante der Ebenen (c) und (d) ist. Das Segment b mit Linienrichtung $\vec{u} = AD$ in Ebene (c) muß folglich nach der Versetzungsreaktion durch Quergleitung der Schraubenversetzung BD(a oder c) (s. Segment e) aus Ebene (a) in (c) entstanden sein.

Tabelle 4.19: Daten der Doppelknoten

Wafer #	17343/2	17844/98	19119A
Probe #/Vers. #	358/4	258/21	278/30
Ort	Wafermitte	Wafermitte	$\langle 100 \rangle$ -Rand
Burgersvektor $\vec{b}$	AB	CD	AD
Versetzungstyp	Schraube	Schraube	Schraube
Reaktion	BD(a)+DA(c)	BC(d)+BD(a)	AB(S)+BD(c)

Derartige Doppelknoten sind sehr selten zu beobachten und wurden in allen drei Wafern lediglich jeweils einmal gefunden. In Tabelle 4.19 sind die Daten dieser drei Doppelknoten in der Übersicht zusammengestellt. Die entscheidenden Informationen sind in den Zeilen vier bis sechs dieser Tabelle enthalten, in denen der Burgersvektor $\vec{b}$, der Versetzungstyp und die aus der Analyse abgeleitete Versetzungsreaktion angegeben sind. Der oben im Bild vorgestellte Doppelknoten ist derjenige aus Wafer 17844/98. Auffallend ist, daß in allen drei Versetzungsreaktionen das Reaktionsprodukt eine Schraubenversetzung ist.

In den Gleichungen (4.1) bis (4.3) wurden jeweils Gleichungen für Versetzungsreaktionen mit dem Ergebnis „keine Reaktion“ angeführt (vgl. Gleichung (4.3a) und (f)). Bei solchen Reaktionen treffen immer zwei Versetzungen mit orthogonal zueinander stehenden Burgersvektoren aufeinander, so daß der resultierende ein Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = a\langle 100 \rangle$ wäre, was aus energetischen Gründen ($E \sim b^2$) sehr unwahrscheinlich ist. Daß eine solche Reaktion tatsächlich nicht stattfindet, konnte beobachtet werden und ist

in Abbildung 4.30 dargestellt. Man sieht vier Versetzungssegmente, die an einem Punkt zusammenlaufen, an dem sich wiederum eine Ausscheidung gebildet hat. Analysiert man diese Versetzungssegmente auf ihren Burgersvektor hin, so erhält man lediglich zwei verschiedene, die senkrecht aufeinander stehen. Für die Segmente a und c in Abbildung 4.30 gilt $\vec{b} = AC$, wohingegen b und d einen Burgersvektor $\vec{b} = BD$ haben.

Versetzungsreaktionen mit einer seßhaften Lomer-Versetzung als Reaktionsprodukt konnten in keiner Probe beobachtet werden. Alle in Tabelle 4.15 in den Spalten „seßhaft“ und „?“ aufgeführten, nicht gleitfähigen Versetzungen liegen nicht in der Lomer-Konfiguration vor, in welcher $\vec{b}$ und $\vec{u}$ beide parallel $\langle 110 \rangle$, aber orthogonal zueinander sind und somit eine $\{100\}$ -Ebene aufspannen.

Multiplikationsmechanismen

Die beiden wichtigsten Mechanismen der Versetzungsmultiplikation sind das Quergleiten von Schraubenversetzungen („cross slip“) und das Klettern („climbing“) von Versetzungen mit Stufenkomponente [112, 117].

Wenn es nicht direkt in situ im TEM beobachtet wird, läßt sich das Quergleiten von Schraubenversetzungen experimentell nur schwer eindeutig belegen. Das liegt daran, daß eine Schraubenversetzung in der GaAs-Struktur in zwei verschiedenen $\{111\}$ -Ebenen gleiten kann. Wenn man nun nicht weiß, welche die primäre und welche die Quergleitebene ist, und die Schraubenversetzung nach wie vor als solche vorliegt mit $\vec{b} \parallel \vec{u}$, kann über Quergleitung oder Gleitung nicht entschieden werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden aber in Proben aus allen drei Wafern Versetzungen gefunden, deren Versetzungslinie an einer Stelle geknickt war. Vor und hinter dieser Knickstelle, an dem manchmal eine As-Ausscheidung saß, verläuft die Versetzung in zwei unterschiedlichen $\{111\}$ -Ebenen, deren gemeinsame $\langle 110 \rangle$ -Kante parallel zum (gemeinsamen) Burgersvektor liegt. Eine solche Situation zeigt Abbildung 4.31.

Der Burgersvektor der in $[001]$ -Probenorientierung abgebildeten Versetzung ist $\vec{b} = AB$, so daß die im Bild eingezeichnete Abbildungsbedingung dem Fall $\vec{g} \parallel \vec{b}$ entspricht. Eine Großwinkelkipfung in zwei zur $[001]$ -Ausgangsorientierung ergibt, daß das Segment a der Versetzung parallel $A\gamma$ in Ebene (c), und Segment b parallel $A\delta$ in (d) verläuft. Somit handelt es sich um zwei 30° -Versetzungsstücke. Entstanden ist diese Anordnung aus einer in (c) oder (d) gleitfähigen Schraubenversetzung mit $\vec{b} = AB$, die an einer Stelle („pinning point“) in ihrer Bewegung behindert wurde und zum Teil in der Quergleitebene weitergeglitten ist. Durch die festgehaltene Versetzungsstelle wurde in beiden Ebenen aus der Schraubenversetzung durch einen Gleitprozeß je ein 30° -Segment.

Tabelle 4.20: Versetzungen in zwei Gleitebenen

Wafer #	$30^\circ/30^\circ$	sonstige
17343/2	6	15
17844/98	4	12
19119A	4	12

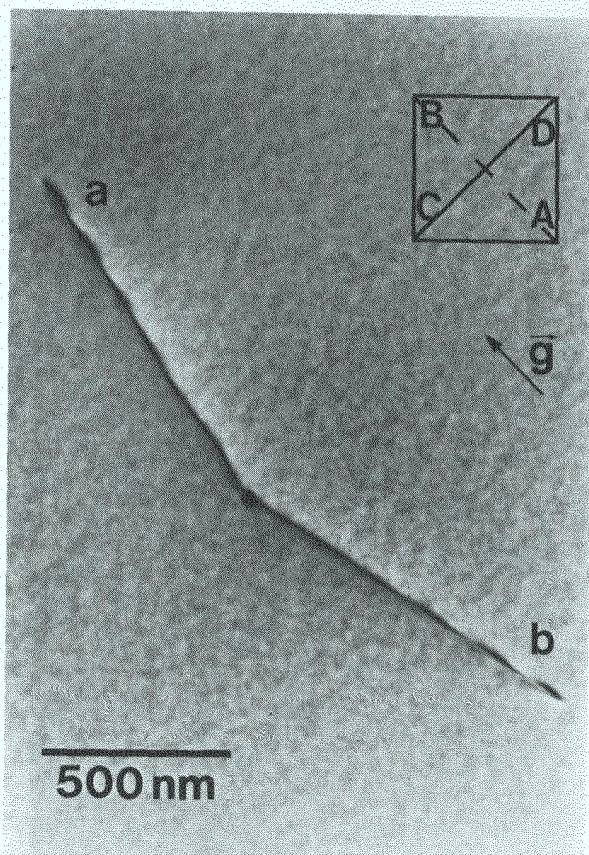


Abbildung 4.31: In zwei 30° -Versetzungen abgeknickte „ehemalige Schraubenversetzung“ (näheres s. Text)

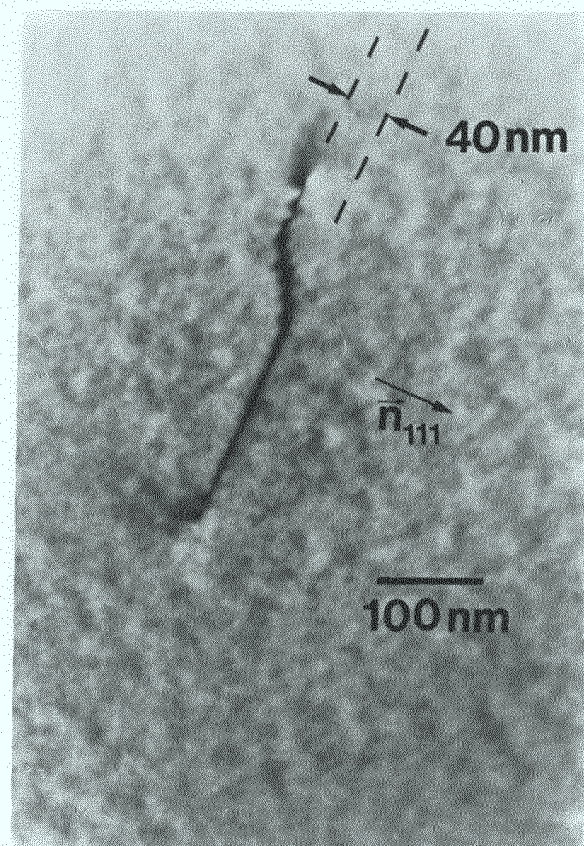


Abbildung 4.32: „superjog“ von 40 nm Höhe entlang einer 30° -Versetzung

Versetzungen, die in zwei Gleitebenen liegen, sind keineswegs selten, wie die Anzahlen der in den drei Wafern gefundenen in Tabelle 4.20 darlegen. Die Spalte $30^\circ/30^\circ$ enthält Situationen wie die im Bild gezeigte, während die Spalte „sonstige“ Kombinationen wie $30^\circ/60^\circ$, $60^\circ/60^\circ$, $30^\circ/90^\circ$ u.s.w. umfaßt. Je höher der Stufenanteil bei den beiden Versetzungssegmenten ist, desto weniger zwingend ist die Interpretation als quergegitterte Schraubenversetzung. Auf diesen Umstand wird in der Diskussion näher eingegangen.

Ein weiteres Phänomen, das sowohl durch Wechselwirkung von sich durchdringenden Versetzungen mit orthogonalen Burgersvektoren, als auch durch doppeltes Quergleiten oder Klettern entstehen kann, sind sogenannte „superjogs“ [112, 117]. Bei „superjogs“ oder „jogs“ hat eine Versetzung ein Stück ihre Gleitebene verlassen, um dann in einer parallelen Ebene wieder in einer gleitfähigen Konfiguration zu liegen. Einen derartiger „superjog“ ist in Abbildung 4.32 gezeigt. Die Probenorientierung in dieser Abbildung ist $\langle 110 \rangle$ und zwar so, daß die Gleitebene der Versetzung senkrecht zur Bildebene steht, wie durch die eingezeichnete Gleitebennormale $\vec{n}_{111}$ angedeutet. Die Höhe des „superjogs“ beträgt in diesem Fall 40 nm und lag bei allen beobachteten zwischen ca. 30–80 nm. Da der Teil, der die Gleitebene verlassen hat, in keiner $\{111\}$ -Ebene liegt, muß auch bei Entstehung durch doppeltes Quergleiten oder Versetzungswechselwirkung anschließend Klettern stattgefunden haben, was durch den schwach erkennbaren Punktdefektkontrast um den „gejoggten“ Versetzungsteil belegt wird. Insgesamt wurden 20 solcher „superjogs“

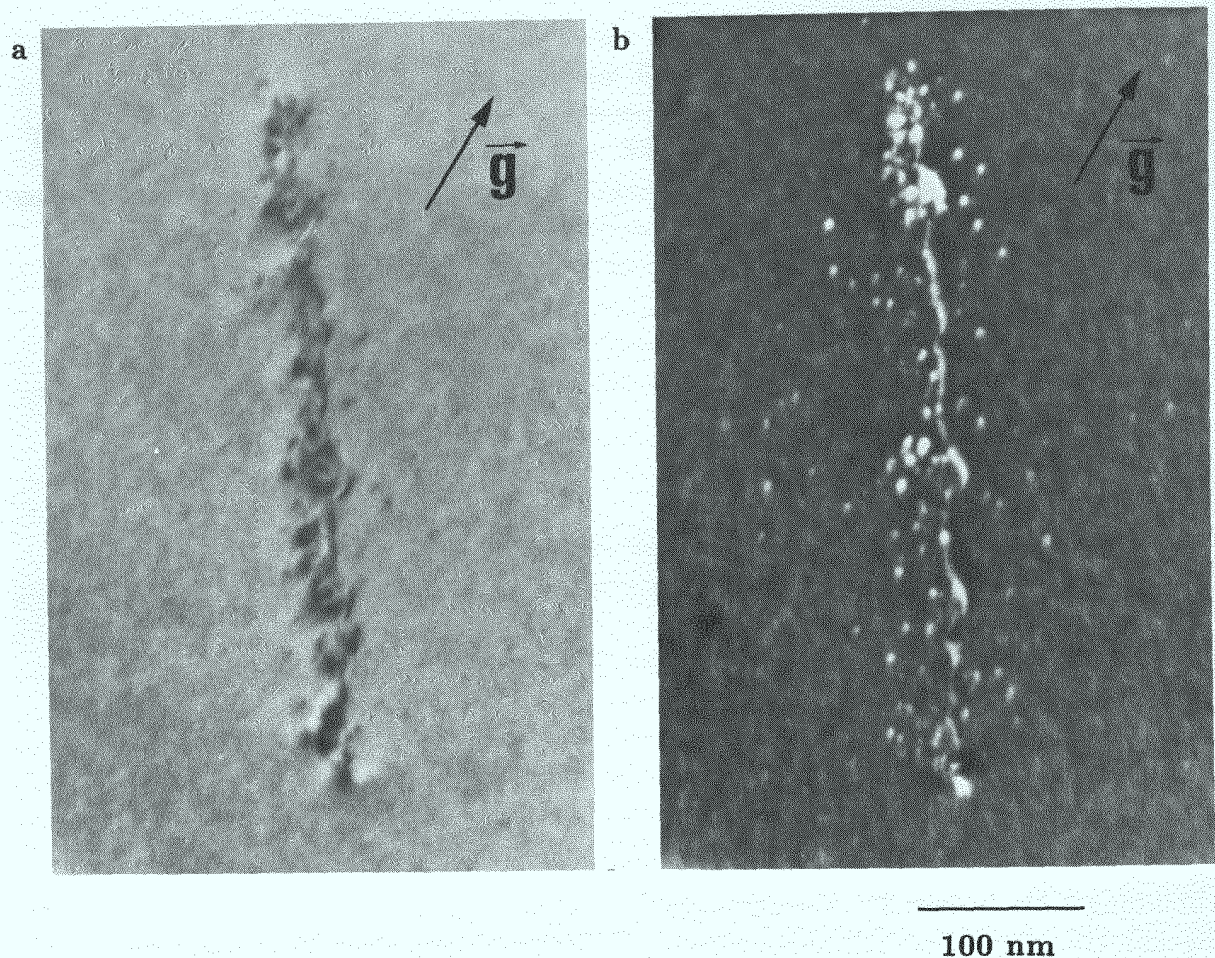


Abbildung 4.33: Punktdefekte in der Umgebung einer Versetzung in einer Hellfeld- (a) und einer Weak-Beam-Dunkelfeldabbildung (b) (näheres s. Text)

gefunden (in 17343/2: 12, in 17844/98: 6, in 19119A: 3), bei denen das „gejoggte“ Segment nie in einer Gleitebene verlief.

Das Klettern als zweite Variante der Versetzungsmultiplikation ist — bis auf den Spezialfall des konservativen Kletterns [117] — ein Prozeß, der ohne Punktdefekte in einem Kristall nicht ablaufen kann. Gekletterte Versetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie stückweise nicht mehr in einer Gleitebene des Kristalls liegen. Hat man also den Burgersvektor und die Linienrichtung einer Versetzung bestimmt, so kann man direkt sagen, ob es sich um eine in dieser Kristallstruktur gleitfähige Versetzung handelt oder nicht. Selbst wenn man die für das kubisch flächenzentrierte Gitter seltenen und kaum gefundenen Gleitsysteme vom Typ $\{110\}\langle 110 \rangle$ für GaAs noch als als gleitfähig ansieht, gibt es Anordnungen, die sich eindeutig als gekletterte Versetzungen identifizieren lassen. Solche wurden in Tabelle 4.15 mit „?“ bezeichnet. In dem ungetemperten Wafer (vgl. Tab. 4.16) und in der Nähe der äußeren Kristalloberfläche (vgl. Tab. 4.17) ist der Anteil der nicht gleitfähigen Versetzungen (seßhaft + ?) besonders hoch.

Abgesehen von dieser globalen Betrachtung lassen sich auch an einzelnen Phänomenen der Versetzungsstruktur Belege für abgelaufene Kletterprozesse finden. Abbildung 4.33 zeigt eine von Punktdefektclustern umgebene, gekletterte Versetzung des ungetemperten

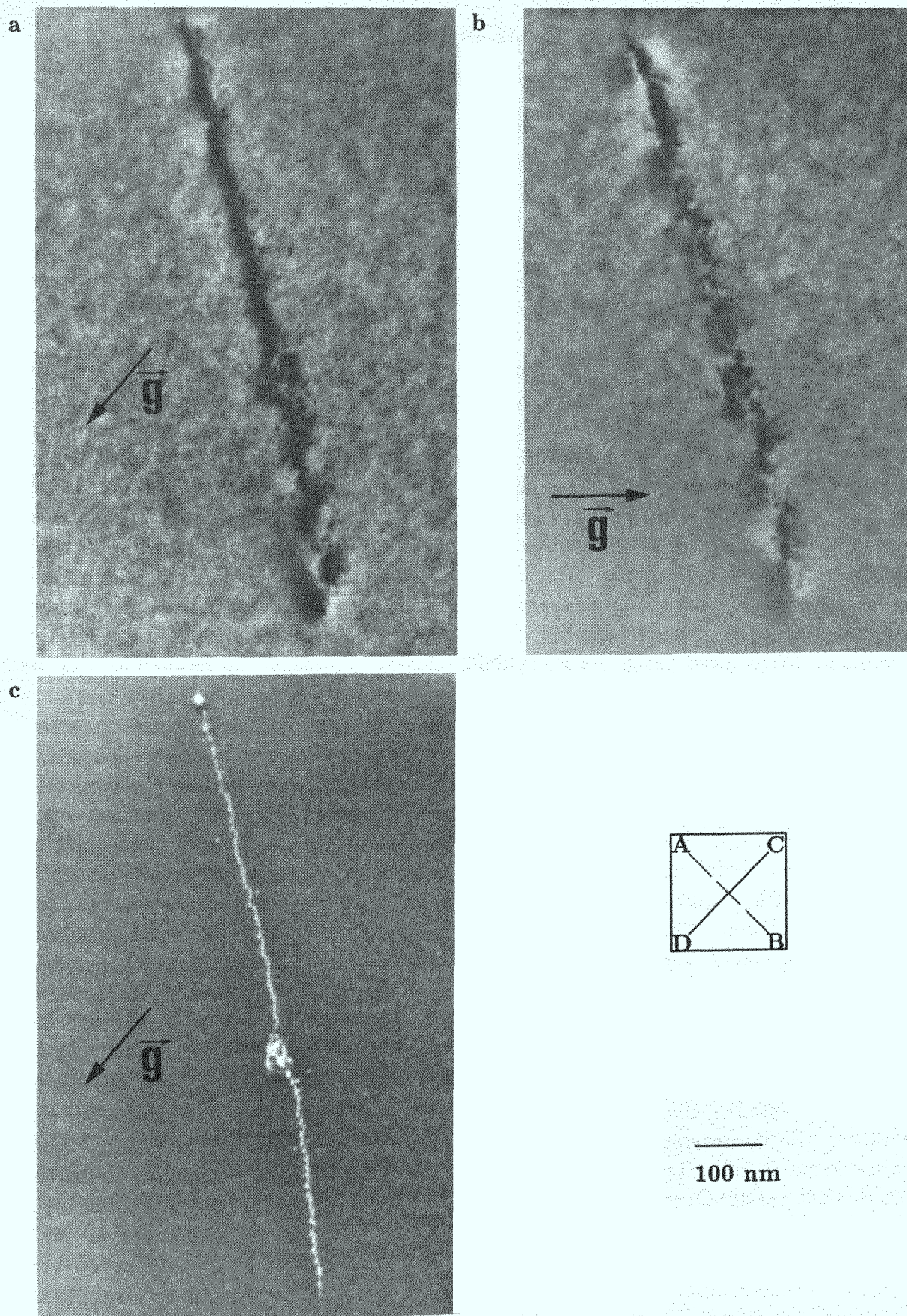


Abbildung 4.34: Beginn der Ausscheidungsbildung auf einer Versetzung in zwei Hellfeldabbildungen im Kontrast (a) und in der Auslöschung (b) und einer Weak-Beam-Dunkelfeldabbildung (c)

Wafers. Teilbild a ist eine Hellfeldabbildung mit einem $\vec{g} = \{220\}$; das Teilbild b wurde als Weak-Beam-Dunkelfeldbild mit demselben $\vec{g}$, aber unter der Anregungsbedingung ($\vec{g}; \sim -\vec{g}$) aufgenommen. Man findet bis zu einem Abstand von 100 nm von der Versetzungslinie entfernt kleine Agglomerate von Punktdefekten. Die Versetzungslinie selbst ist streckenweise kaum zu erkennen. Daß diese Punktdefekte ausschließlich durch einen Kletterprozeß erzeugt worden sind, belegen Beobachtungen, nach denen Versetzungen stückweise in Gleitebenen liegen und stückweise geklettert sind. Die Punktdefektagglomerate findet man aber nur um die gekletterten Versetzungsabschnitte herum. Die Art der Punktdefekte — ob vom Leerstellen- oder Zwischengitteratomtyp — konnte wegen der kleinen Abmessungen der Agglomerate (≤ 10 nm) durch Kontrastexperimente nicht ermittelt werden.

In einigen Proben des ungetemperten Wafers wurde jedoch an einzelnen Versetzungen das Anfangsstadium der Ausscheidungsbildung beobachtet. In Abbildung 4.34 ist dies exemplarisch festgehalten. Die Hellfeldabbildungen 4.34a und 4.34b zeigen eine Versetzung mit Punktdefektclustern, die bis etwa 80 nm um die Versetzungslinie herum auszumachen sind, einmal im Kontrast (Abb. 4.34a) mit $\vec{g} = \{220\}$ und in der Auslöschung (Abb. 4.34b) mit $\vec{g} = \{400\}$. Dieselbe Versetzung ist in Abbildung 4.34c unter einer Weak-Beam-Abbildungsbedingung ($\vec{g}; \sim -3\vec{g}$) aufgenommen worden und zeigt deutlich die sich bildende Ausscheidung entlang der Versetzungslinie. In den Hellfeldabbildungen 4.34a und 4.34b ist die Ausscheidung kaum auszumachen. Da in undotiertem, semi-isolierendem GaAs vorwiegend As-Ausscheidungen gefunden werden, wird eine solche auch hier angenommen. Wird diese durch die Punktdefektcluster verursacht, so handelt es sich bei diesen um As-Zwischengitteratome.

Diese beiden letzten Phänomene, welche Kontraste von Punktdefektclustern entlang der Versetzung zeigen (vgl. Abb. 4.33 und 4.34), wurden nicht nur ausschließlich in dem ungetemperten Wafer gefunden, sondern auch dort lediglich an einer $\langle 100 \rangle$ -Randstelle. An einer um einen Azimutwinkel von 90° davon entfernten Randstelle konnten solche Kontraste nicht beobachtet werden. Dies belegt nochmals — analog zur Verteilung der Ausscheidungen — die inhomogene Defektstruktur in diesem ungetemperten Wafer. Der LEC-Kristallzüchtungsprozeß mit seinen hohen axialen thermischen Gradienten ($dT/dz \geq 100^\circ\text{C}/\text{cm}$) und der damit direkt verbundenen, schnellen Abkühlrate der Kristalle ist folglich nicht geeignet, eine homogene Defektstruktur zu gewährleisten.

4.2.5 Zusammenfassung

Die drei Wafer, die zur Versetzungsanalyse herangezogen wurden, stammen alle aus 2"-LEC-GaAs-Kristallen, die entweder nicht nachgetempert oder nicht rundgeschliffen worden waren. Die Voruntersuchungen (Lichtmikroskop, EPD-Bestimmung) dieser drei Wafer ergaben keine signifikanten Unterschiede im Erscheinungsbild, abgesehen von einer Mikrorauigkeit auf der Oberfläche, die beim standardgetemperten Wafer lokal in Abhängigkeit von der Zellstruktur verschieden war, wohingegen sie beim ungetemperten Wafer überall vorlag. Eine Korrelation zur Defektstruktur konnte nicht hergestellt werden.

In allen untersuchten TEM-Proben wurden bis auf die einzige Ausnahme eines Stapelfehlerringes ausschließlich Versetzungen mit Burgersvektor $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ gefunden. Dieser Burgersvektor ist der kürzeste in dem der GaAs-Struktur zugrundeliegenden, kubisch flächenzentrierten Bravaisgitter und wurde somit auch erwartet.

Detaillierte Analysen der Burgersvektoren in einzelnen Randproben liefern für alle drei Wafer eine Verteilung, die im Rahmen des in Kapitel 3 vorgestellten Modells der Entstehung der Versetzungen in LEC-GaAs zu erklären ist. Allerdings muß man Wechselwirkungen, d.h. Versetzungsreaktionen, sich kreuzender Gleitsysteme an den entsprechenden Randstellen mit in Betracht ziehen, die das Modell selbst, das lediglich die Entstehung behandelt, unberücksichtigt läßt.

Die Analyse der Linienrichtungen und Versetzungstypen ergab, daß der Anteil an Schraubenversetzungen sehr gering ist, und etwas mehr Versetzungen parallel $\langle 112 \rangle$ auf den $\{111\}$ -Gleitebenen als parallel $\langle 110 \rangle$ verlaufen. Im Vergleich mit TEM-Analysen verformungsinduzierter Versetzungen sprechen diese Resultate für eine Versetzungsentstehung bei höheren Temperaturen.

Der nicht rundgeschliffenen Wafer 19119A zeigt am Rand eine nur marginal verschiedene Verteilung der Versetzungstypen gegenüber dem nicht rundgeschliffenen Wafer 17844/98 und auch keine Defektstrukturen, die auf Versetzungsentstehungsprozesse rückschließen lassen.

Der Einfluß der thermischen Nachbehandlung drückt sich in einer deutlich verminderten Anzahl an seßhaften oder sonstigen, nicht gleitfähigen Versetzungen („?“) aus. Außerdem wurden an einer Stelle im ungetemperten Wafer eine Reihe von Versetzungen mit einem Schlauch von Punktdefektclustern um die Versetzungslinie herum gefunden. Das Auftreten dieser Punktdefektcluster ist auf Versetzungsklettern zurückzuführen und belegt den auch im Bereich der Punktdefekte inhomogenen Zustand ungetemperter Kristalle. Darüber hinaus tragen die beim Versetzungsklettern entstehenden Punktdefekte zur Ausscheidungsbildung entlang der Versetzungslinie bei.

Belege für Quergleiten als einen der zu erwartenden Mechanismen zur Versetzungsmultiplikation konnten in allen drei Wafern anhand von Versetzungen in zwei Gleitebenen und sogenannter „superjogs“ nachgewiesen werden.

4.3 Mikrorisse

Neben Versetzungen und Ausscheidungen wurden in zwei der untersuchten Wafer zweidimensionale Defekte gefunden, die als Mikrorisse gedeutet werden. Weil in der bislang veröffentlichten Literatur über Mikrorisse in GaAs-Kristallen noch nie berichtet wurde, soll diese Defektart — obwohl sicher nur am Rande von Interesse — an dieser Stelle kurz erwähnt werden.

Abbildung 4.35 zeigt einen solchen Mikroriß in zwei verschiedenen Probenorientierungen. Teilbild a wurde in einer $\langle 110 \rangle$ -Orientierung aufgenommen, Teilbild b bei unverkippter Probe in $[001]$ -Orientierung. Die Beziehung zwischen beiden und die Verkippung sind anhand der eingezeichneten Kikuchilinen ersichtlich.

In diesem Beispiel hat man den Eindruck, an mehreren Stellen versetzungsähnliche Kontraste zu sehen. In der Tat handelt es sich bei dem vollkommen geraden Kontrast am rechten Rand des Defektes um eine Versetzung, deren Burgersvektor in einem Kippexperiment bestimmt wurde und vom Typ $a/2\langle 110 \rangle$ ist. Die Versetzungslinie liegt allerdings in keiner $\{111\}$ - oder $\{110\}$ -Ebene, so daß die Versetzung als nicht gleitfähig anzusehen ist. Trotz Kippen der Probe in die vier erreichbaren $\langle 110 \rangle$ -Pole, konnte die Habitusebene des Defektes nicht ermittelt werden, da er nicht auf einer einzigen kristal-

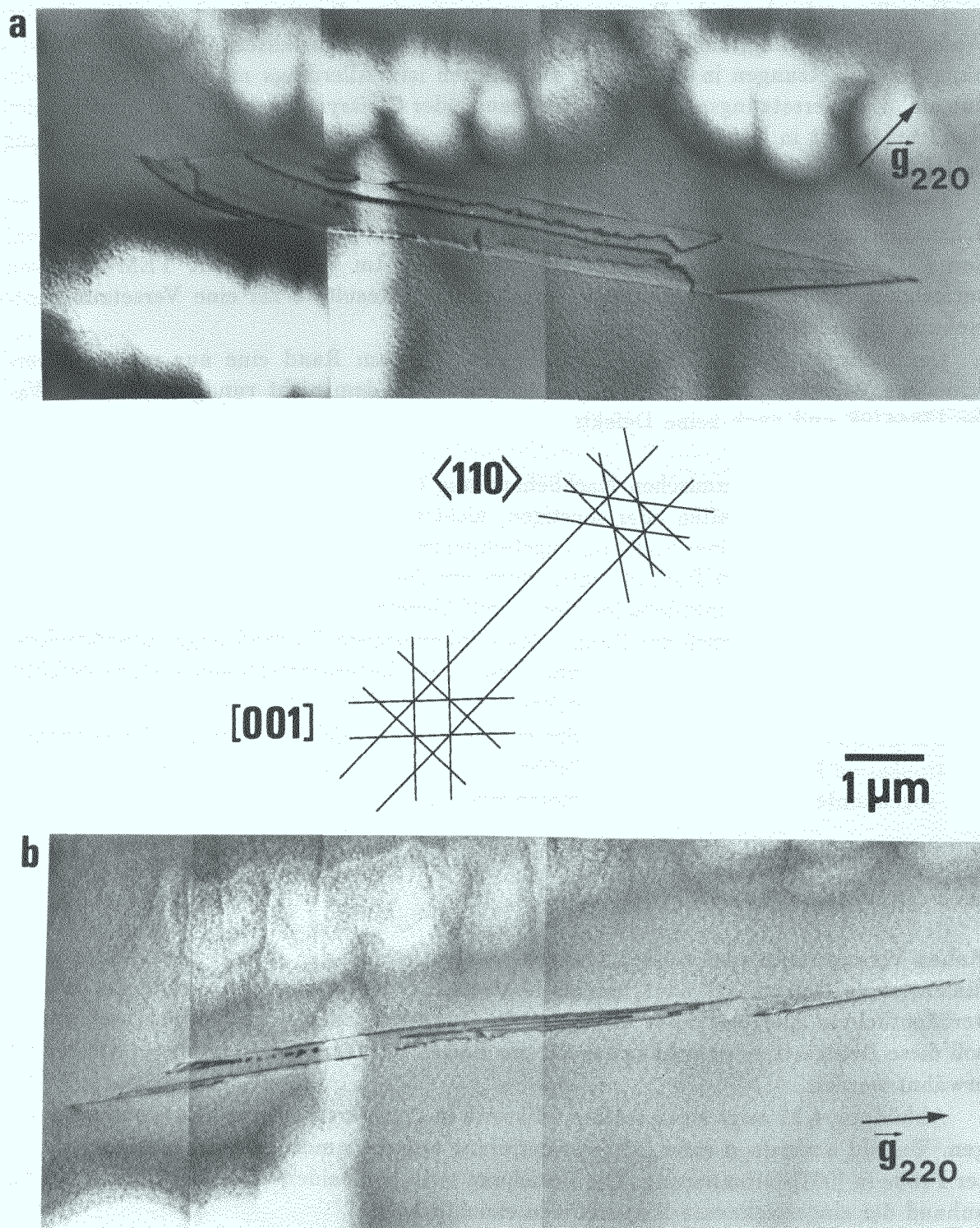


Abbildung 4.35: Mikroriß in einer $\langle 100 \rangle$ -Randprobe des ungetemperten Wafers 17343/2

lographischen Ebene liegt, sondern gebogen ist. Direkt neben dem in Abbildung 4.35 gezeigten Defekt wurde ein weiterer, wesentlich stärker gekrümmter Defekt gefunden, der überhaupt keinen Versetzungscontrast, sondern nur Streifencontrast zeigte, welcher mit keinem $\vec{g}$ zur Auslöschung gebracht werden konnte. Somit scheint der Versetzungscontrast innerhalb dieser Defekte für diese nicht typisch zu sein. Aufgrund der Krümmung dieser Defekte können bekannte planare Defekttypen wie Stapelfehler, Zwillings- oder auch Antiphasengrenzen ausgeschlossen werden. Das gezeigte Beispiel wurde in einer Probe des ungetemperten Wafers 17343/2 gefunden, die vom äußersten Waferrand in Richtung $\langle 100 \rangle$ präpariert worden war. An topologisch genau der gleichen Randstelle wurde auch im standardgetemperten Wafer 17844/98 ein solcher Defekt beobachtet, der stückweise exakt auf einer $\{110\}$ -Ebene verlief und sich über einige $10 \mu\text{m}$ in der Probe verfolgen ließ. Hier wurden Versetzungen lediglich an den Ausläufern des Defektes entdeckt und als solche mit $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ identifiziert, welche aber ebenso nicht auf einer $\{111\}$ - oder $\{110\}$ -Ebene verliefen, also nicht zu den gewöhnlichen Gleitsystemen in GaAs gehören.

Da die $\{110\}$ -Ebenen die einzigen Spaltebenen in GaAs sind (vgl. auch [60]), und die beobachteten Defekte teils in diesen verlaufen, wird vermutet, daß es sich bei diesen Defekten um Mikrorisse handelt. Dafür spricht auch, daß beide Proben, in denen sie beobachtet wurden, von $\langle 100 \rangle$ -Waferrändern stammen, wo die thermischen Spannungen bekanntlich am höchsten sind. Wegen der Krümmung dieser Defekte kann ausgeschlossen werden, daß sie durch die Präparation oder durch das Einbauen und Transportieren der Probe nach der Präparation — beides bei Raumtemperatur — eingebracht worden sind. Diejenigen Defekte, die auf eine nicht ausreichend sorgfältige Probenbehandlung zurückzuführen sind, scheiden schon allein deswegen aus, weil dadurch entweder die dünnen Bereiche der TEM-Proben abbrechen, oder Risse vom Lochrand aus in die Probe laufen. Die geschilderten Mikrorisse befinden sich dagegen inmitten der Probe.

Um den Beweis anzutreten, daß es sich tatsächlich um keinen bei Raumtemperatur eingebrachten Riß handelt, wurde ein solcher exemplarisch untersucht. Abbildung 4.36 zeigt die Versetzungen an der Spitze eines solchen Risses, dessen Ausbreitungsrichtung in Abbildung 4.36a von links unten nach rechts oben verläuft. Abbildung 4.36a und b wurden in der unverkippten Probenorientierung $[001]$ aufgenommen und veranschaulichen für die mit einem kleinen Pfeil versehenen Versetzungen eine Kontrast- (Abb. 4.36a) und eine Auslöschungsbedingung (Abb. 4.36b). In den Bildern c und d wurde die Probe in zwei gegenüberliegende $\langle 110 \rangle$ -Pole verkippt, wie man aus den eingetragenen Kikuchilinienskizzen entnehmen kann. In Abbildung 4.36c schaut man auf die Gleitebene der in Teil a mit einem Pfeil gekennzeichneten Versetzungen. Diese Versetzungen zeigen allesamt einen schwach zu erkennenden Doppelkontrast, der wegen $\vec{g} \parallel \vec{b}$ auftritt. Man erkennt, daß die meisten Versetzungen vom Schraubentyp sind, da auch ihre Linienrichtung $\vec{u}$ in etwa parallel zum Abbildungsvektor $\vec{g}$ verläuft. In Abbildung 4.36d steht die Gleitebene senkrecht, und ihre Spur (parallel zu den Versetzungen gestrichelt eingezeichnet) ist diejenige der $\{110\}$ -Ebene, welche den Burgersvektor enthält. Dies bedeutet, daß sich Risse, die immer auf $\{110\}$ -Ebenen verlaufen, durch Gleitung von Versetzungen ausbreiten, die zu einem oder mehreren, sich parallel zueinander ausbreitenden Gleitsystemen vom Typ $\langle 110 \rangle \{110\}$ gehören. Die Tatsache, daß diese Risse in $\{110\}$ -Ebenen liegen, in denen sich auch ihr Burgersvektor befindet, unterscheidet sie deutlich von den oben vorgestellten Mikrorissen.

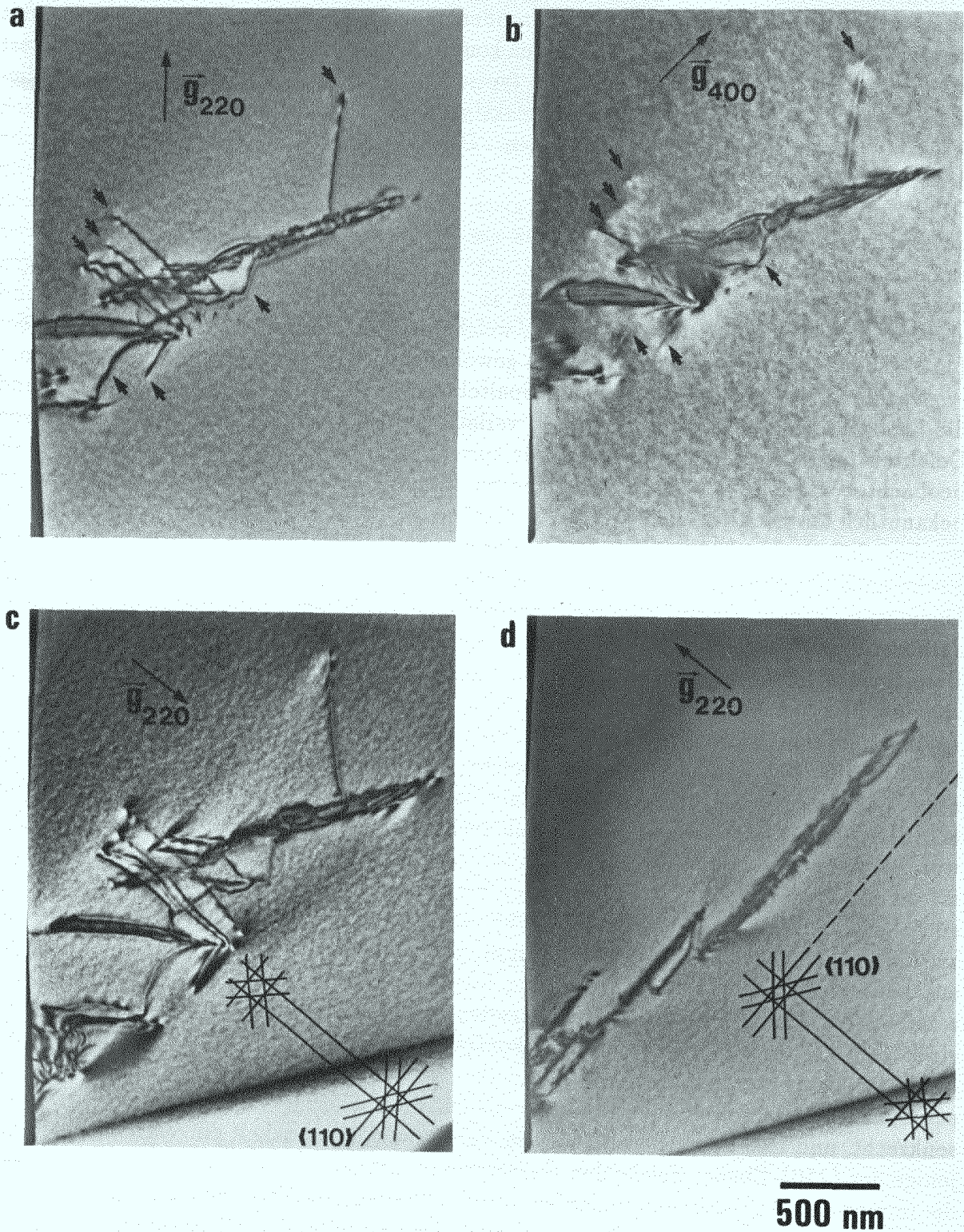


Abbildung 4.36: Versetzungen an der Spitze eines Risses am Lochrand in verschiedenen Orientierungen und Abbildungsbedingungen (näheres siehe Text)

5 Diskussion

5.1 Ausscheidungen

Der Übersichtlichkeit halber werden die experimentellen Ergebnisse, die die Ausscheidungen betreffen, nicht für jede Probe einzeln diskutiert, sondern thematisch in Abschnitten zusammengefaßt. Es werden dabei Einflüsse der Stöchiometrie, der Dotierung und der thermischen Nachbehandlung unterschieden.

5.1.1 Abweichung von der Stöchiometrie

Zur Untersuchung, in wie weit sich die Stöchiometrie auf die Ausscheidungsbildung auswirkt, standen zwei Wafer zur Verfügung, die aus Kristallen stammen, welche absichtlich oder unabsichtlich hohe Umgebungstemperaturen nach dem Verlassen des Boroxids erfahren haben. Das dadurch verursachte Abdampfen des As von der Kristalloberfläche führt zu Ga-Tröpfchen, die entweder am Kristall hinunter in die Schmelze laufen oder aber in den Kristall eingebaut werden [33]. Diese Ga-Tröpfchen sind in der Regel kugelförmig und haben Durchmesser von ungefähr einem bis zu einigen 10 μm . Aus der Einschränkung, daß im Elektronenmikroskop nur dünne Proben (bei GaAs bedeutet dies dünner als 2–3 μm) durchstrahlbar sind, wird ersichtlich, daß lediglich die kleinsten Tröpfchen überhaupt im TEM beobachtet werden können. Beim Anschleifen der Proben aus Wafer E18005 wurden jedoch Ga-Tröpfchen eines mittleren Durchmessers von 40 μm gefunden. Deswegen ist es nicht überraschend, daß im TEM kein Ga-Einschluß als ganzer beobachtet wurde. Lediglich eine Stelle wurde im TEM als reines Ga identifiziert. Daß dieses Ga im amorphen Zustand vorlag, kann nach den Experimenten von Buckel [36] und Fröhlingdorf [93] ausgeschlossen werden, da schon bei Temperaturen zwischen 14 und 20 K ein amorpher Ga-Film in die kristalline β -Phase übergeht. Bei Raumtemperatur oder darüber (im Elektronenmikroskop unter Elektronenbestrahlung) ist demnach amorphes Ga nicht stabil. Der Grenzflächenbereich zwischen Ga-Einschluß und GaAs-Matrix war undurchstrahlbar, so daß über den Mechanismus einer Versetzungsentstehung an bzw. durch die Ga-Tröpfchen nur spekuliert werden kann. Nachweisbar ist eine deutlich erhöhte Versetzungsdichte in der Nähe eines solchen Ga-Tröpfchen sowohl im Ätzbild, als auch im TEM an der besagten Stelle. Von einem Kanal, der ebenfalls durch Ga entstanden ist (siehe auch [33]), ausgehende Versetzungen unterstützen die Vermutung, daß zwischen dem Einbau von Ga und einer Versetzungsbildung an den Ga-Einschlüssen ein kausaler Zusammenhang besteht [144]. Als Nachweis kann dies jedoch — auch wegen der Einmaligkeit der Beobachtung — nicht angesehen werden. Da Ga-Einschlüsse aber nur bei thermisch roh behandelten Kristallen oder bei Kristallenden aus Ga-reichen Schmelzen auftreten, wo

das Ga/As-Verhältnis etwa 1,25 beträgt, ist dieser vermutete Versetzungsentstehungsmechanismus sicherlich nicht für die hohen Versetzungsdichten von 10^4 – 10^5 cm $^{-2}$ des aus stöchiometrischen Schmelzen gezogenen Standard-LEC-Materials verantwortlich.

Ein anderer Wafer A17667 stammt aus einem Kristall, der unter einer Zugabe von 15 g As gezogen wurde. Dieser As-Überschuß entspricht in etwa der Menge As, die im gesamten Herstellungsprozeß (Synthese und Kristallzüchtung incl. Aufheiz- und Abkühlzyklen) der Schmelze verlorengeht [224]. Demzufolge kann man diesen Kristall nicht als aus As-reicher Schmelze gezogen bezeichnen. Im Gegensatz zu den beiden oben genannten Proben wurden in diesem Wafer trotz heißer Umgebung Ga-Einschlüsse weder nach dem Anätzen, noch bei der TEM-Präparation oder im Elektronenmikroskop gefunden. Allem Anschein nach war der As-Anteil hoch genug, um die Abdampfverluste an der Kristalloberfläche soweit zu kompensieren, daß kein reines Ga an der Oberfläche zurückblieb.

5.1.2 Einfluß der Dotierung

Te-Dotierung: Wafer A16428

Der Wafer A16428 wies eine Ladungsträgerkonzentration von $1,2 \cdot 10^{17}$ cm $^{-3}$ auf. Im gesamten Wafer konnten keinerlei Defekte nachgewiesen werden, die auf die Te-Dotierung zurückzuführen wären. Dies stimmt mit den in der Literatur erschienenen Arbeiten an Te-dotiertem GaAs überein. Zum einen ist bekannt, daß die Ladungsträger- und die Dotierstoffkonzentration bis zu Werten von $5 \cdot 10^{18}$ cm $^{-3}$ gleich sind, d.h. bis zu diesen Konzentrationen wird Te auf einem As-Gitterplatz eingebaut und wirkt als einfacher Donator [173]. In TEM-Untersuchungen zeigte sich, daß für $[Te] < 1 \cdot 10^{18}$ cm $^{-3}$ keinerlei Defekte außer eingewachsenen Versetzungen zu beobachten sind [49, 121]. Erst bei Te-Konzentrationen $> 10^{18}$ cm $^{-3}$ treten große Stapelfehler auf {111}-Ebenen [156] oder Versetzungsringe mit Ausscheidungen [49] auf. Auch nach Glühbehandlungen Te-dotierter GaAs-Proben kommt es zur Bildung von Versetzungsringen auf {111}- oder {110}-Ebenen und {111}-Stapelfehlern erst bei Te-Konzentrationen oberhalb 10^{18} cm $^{-3}$ [120, 121, 157, 243]. Somit ist das Ausbleiben eines Effektes der geringen Te-Dotierung verständlich.

In-Dotierung: Wafer Nr.22 aus 16963

Die Resultate des Ausscheidungsverhaltens in In-dotiertem GaAs stimmen mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen [19, 20, 140, 141, 162] gut überein. Auch dort konnte nirgends In in den Ausscheidungen nachgewiesen werden, was bedeutet, daß In selbst in höheren Konzentrationen vollständig auf Ga-Gitterplätzen eingebaut wird. Das entspricht theoretischen Betrachtungen [260], wonach die In-As-Bindung energetisch günstiger ist als diejenige zwischen Ga und As. Die experimentell bestimmte Ausscheidungsichte von $3,3 \cdot 10^7$ cm $^{-3}$ bis $3,8 \cdot 10^9$ cm $^{-3}$ korrespondiert ebenfalls mit den in der Literatur berichteten Werten. Daß eine Gruppe [54, 77, 249, 251, 252] in In-dotiertem, versetzungsfreiem GaAs keine Ausscheidungen findet, kann damit erklärt werden, daß die Autoren tatsächlich nur diejenigen Waferbereiche zur Untersuchung heranziehen, die absolut frei von Versetzungen sind. In solchen Bereichen konnten auch in den eigenen TEM-Proben keine Ausscheidungen entdeckt werden. Andererseits waren die gefundenen Präzipitate nie direkt mit einer Versetzung verknüpft. Allerdings waren die TEM-Proben, die Ausscheidungen aufwiesen, nie wirklich versetzungsfrei. Somit bedeutet dies, daß entweder die Ausscheidungsbildung

auch ohne Versetzungen als Keimzentren abläuft, oder die Versetzung sich durch Gleiten oder Klettern von der Ausscheidung inzwischen losgerissen hat. Die letztere Deutung wird für die wahrscheinlichere gehalten, da die französische Gruppe zum Teil größere, versetzungsfreie Waferbereiche mit der Lasertomographie (LST) untersucht hat, ohne eine Ausscheidung entdecken zu können. Dies müßte jedoch bei der ersten Deutungsmöglichkeit — der Ausscheidungsbildung ohne Versetzungen — in größeren Probenbereichen irgendwo einmal zu beobachten sein. Bei den von anderen Gruppen [140, 141] berichteten Ausscheidungen handelt es sich nämlich immer nur um Dekorationsausscheidungen entlang der Versetzungen.

Si-Dotierung: Wafer E32666 und E32697

Die eigenen Ergebnisse wurden an HGF-GaAs gewonnen, welches Si-dotiert bzw. durch Reaktion der GaAs-Schmelze mit der Quarztiegelwand in hohem Maße an Si verunreinigt war.

Sie passen in das in der Literatur vorherrschende Bild der Defektentstehung durch den Einbau von Si. Bei Konzentrationen im Bereich $1\text{--}5\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ treten Stapelfehler auf {111}-Ebenen mit Ausdehnungen im Bereich einiger Mikrometer auf [63, 64, 122, 199]. Solange die Si-Konzentration deutlich unterhalb $5\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ bleibt, werden keinerlei Ausscheidungen in Si-dotiertem GaAs gefunden [63, 64]. Somit können die Resultate des Si-dotierten Wafer E32666 als verstanden und konform mit der Literatur angesehen werden.

Bei den auch immer vorhandenen Versetzungsringen gehen die Resultate in der Literatur jedoch auseinander. Berichten Darby et al. [63, 64] bei Dotierungen im Bereich $3,5\text{--}4,5\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ nur von 20–50 nm großen Versetzungsringen in einer Dichte von $10^{12}\text{--}10^{13}\text{ cm}^{-3}$ ohne Angabe des Ringtyps und der Habitusebene, so ergeben die Analysen von Narayanan und Kachare [199] maximal 60 nm große, prismatische Versetzungsringe vom Leerstellentyp mit Burgersvektor vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$ und Habitusebenen {110}. Es handelt sich hierbei also um Versetzungsringe ohne Stapelfehler, die alle Stufencharakter haben, da der Burgersvektor senkrecht zur Habitusebene und damit zur Linienrichtung des Versetzungsringes steht. Hutchinson und Ball [122] dagegen finden perfekte Ringe auf {110}-Ebenen und {111}-Stapelfehlerringe neben den ausgedehnten Stapelfehlern, ohne daß der Typ der Versetzungsringe näher analysiert wurde. Die in der Literatur angegebenen Defektdichten weichen nur geringfügig von unseren ermittelten ab. Allerdings sind die Leerstellenringe in der zweitnächsten Randprobe von Wafer 32697 auf {111}-Ebenen gelegen und haben eine Burgersvektor $\vec{b} = a/3\langle 111 \rangle$. Daß Reaktionen vom Si oder Ga in einer Si-dotierten GaAs-Schmelze mit der Quarztiegelwand auftreten, ist nicht neu [45]. Beide Reaktionswege führen zur Erhöhung der Si-Konzentration der Schmelze in der Nähe der Tiegelwand. Das SIMS-Profil aus Abbildung 4.11 zeigt genau die zum Waferrand hin stark erhöhte Konzentration an Si bis zu Konzentrationen von 10^{20} cm^{-3} . Daraus kann geschlossen werden, daß die hohe Si-Konzentration ursächlich von der einer Reaktion mit dem Tiegelmateriale herrührt. Daß diese Reaktionen jedoch nicht immer ablaufen, ist das Resultat der Untersuchungen an Randproben des Wafers E32810, in welchen keinerlei Si-induzierte Defekte beobachtet werden konnten. Auf der anderen Seite konnte von Narayanan et al. [199] in ausführlichen Temperexperimenten gezeigt werden, daß die oben geschilderte Defektstruktur hoch Si-dotierter oder Si-verunreinigter GaAs-Proben

ausschließlich auf die hohe Si-Konzentration zurückzuführen ist, da gleichbehandeltes undotiertes oder nur schwach dotiertes ($[\text{Si}] = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) GaAs keine Defekte nach den Glühbehandlungen aufweist. Daß diese Autoren Leerstellenringe in ihren Proben finden, führen sie darauf zurück, daß nicht nur Si-Atome aus dem Zwischengitter an der Bildung der Stapelfehler auf den $\{111\}$ -Ebenen beteiligt sind, sondern auch durch Si-Atome auf dem Ga-Untergitter, Si_{Ga} . Dadurch entstehen Ga-Leerstellen, V_{Ga} , die beim Abkühlen des Kristalls zu Leerstellenringen kondensieren. Kommt das Si aber von der Tiegelwand her in den Kristall, so handelt es sich dagegen eher um einen Diffusionsprozeß, welcher einsetzt, nachdem der Kristall erstarrt ist und am Rand zum Tiegel hin eine hohe Si-Konzentration eingebaut hat. Die Diffusion von Si in GaAs läßt sich sowohl in einem substitutionellen Si-Paarmechanismus, $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$, als auch durch ein Paar der Art $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-}V_{\text{Ga}}$ erklären [135]. Dann hängt die Diffusion im wesentlichen von derjenigen der Ga-Leerstellen ab, was gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt [135]. Diese Leerstellen sind es dann, die bei fortschreitender Abkühlung des Kristalls kondensieren. Dort, wo die Si-Konzentration extrem hoch ist, werden diese Leerstellen noch von Si-Zwischengitteratomen besetzt. Weiter innen im Kristall jedoch reicht das im Zwischengitter vorhandene Si nicht mehr aus, die ganzen Leerstellen des Ga-Untergitters zu besetzen, woraufhin noch eine genügend hohe Zahl verbleibt, die schließlich beim Abkühlen in Form von Versetzungsringen aus thermodynamischen Gründen kondensieren muß. Was die Frage der Habitusebenen angeht, so muß festgehalten werden, daß die Methode von Narayanan [199], aus dem Achsenverhältnis eines elliptischen Ringes auf die Neigung seiner Habitusebene zu schließen, nicht gerade präzise genannt werden kann. In den eigenen Experimenten dagegen wurden die Habitusebenen ausschließlich über Großwinkelkippen bestimmt, d.h. ein solcher Versetzungsring wurde senkrecht gestellt. Nur diese Methode führt zu unzweideutigen Ergebnissen.

Gleichmann [101] zweifelt die Analyse der durch Si-Dotierung induzierten Versetzungsringe als solche vom Leerstellentyp an. Wie im schwach dotierten Material ($[\text{Si}] = 1.6\text{--}6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) [91] findet er auch im hoch Si-dotierten GaAs ($[\text{Si}] \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ausschließlich Versetzungsringe vom Zwischengittertyp. Da ein Vorzeichenfehler bei der Analyse schon ausreicht, um aus einem Bild den anderen Versetzungsringtyp auszuwerten, kann mangelhafte Auswertung als Ursache für die Diskrepanz in der Literatur durchaus in Betracht gezogen werden. Das eigentlich interessante Resultat von Gleichmann ist jedoch, daß er die Versetzungsringe nicht auf das Si, sondern auf Eigendefekte des GaAs zurückführt, da er in einigen Fällen den Abbau des Stapelfehlers durch die spontane Bildung einer Shockley-Partialversetzung in situ hat beobachten können. Dieser Vorgang kann bei einem Si-Stapelfehlerring niemals ablaufen. Nach der Vorstellung von Gleichmann wird alles Si grundsätzlich eingebaut und verdrängt GaAs-Atome von ihren Gitterplätzen. Bei hoher Si-Konzentration werden dann auch As-Untergitterplätze besetzt, wodurch — wegen der Ladungsträgerkompensation — die effektive Ladungsträgerdichte in eine Sättigung übergeht, wie es beobachtet wird [151]. Die durch den substitutionellen Einbau von Si auf As-Untergitterplätzen entstandenen As_i kondensiert dann — nach Gleichmann — zu Zwischengitterringen zusammen. Da ein solcher, von Gleichmann beobachteter Abscherprozeß im Rahmen dieser Arbeit nie beobachtet wurde, kann die Frage, welche Atome nun letztendlich die Stapelfehler bilden, nicht entschieden werden.

Was das Ansteigen der globalen Si-Konzentration im SIMS-Profil angeht, kann aus den experimentellen Ergebnissen der Defektstruktur kein eindeutiger Schluß auf die Ursache

gezogen werden. Einerseits bestätigen immerhin drei Meßpunkte der SIMS-Analyse diesen Trend, wonach eine Fehlmessung oder ein sogenannter Ausreißer ausgeschlossen werden können. Auch liegen der vor- und drittletzte Meßpunkt noch weit genug vom Probenrand entfernt, als daß Randeffekte eine Rolle spielen könnten. Andererseits konnte in der Untersuchung der Mikrostruktur im TEM bei der gleichen Entfernung vom Rand keinerlei Si-induzierte Defektstruktur entdeckt werden, die einen Anstieg in der Si-Konzentration bestätigen würde. Da in der SIMS- und TEM-Analyse zwar benachbarte, aber nicht dieselben Proben benutzt wurden, könnte es sich noch um eine lokale Konzentrationserhöhung aufgrund einer mangelhaft durchmischten Schmelze handeln.

Zn-Dotierung: Anfangskonus 18171

Daß in einer Zn-dotierten Probe Ausscheidungen einer Zn-As-Verbindung auftreten, erscheint zunächst nicht überraschend. Tatsächlich ist die Dotierung im Anfangskonus des 2"-LEC-Kristalls 18171 mit $1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eigentlich so niedrig, daß man keinerlei Ausscheidungen von Zn erwarten würde. Denn experimentell bestimmte Ladungsträger- und Zinkkonzentration stimmen bis zu Werten von $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ überein [173], so daß man die Löslichkeitsgrenze von Zn in GaAs und somit auch den Beginn der Ausscheidungs-bildung jenseits von 10^{19} cm^{-3} vermutet hatte. Außerdem fanden Hutchinson und Dobson [121] mit dem TEM keine Versetzungsringe nach Tempern von Zn-dotiertem GaAs, solange $[\text{Zn}] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Auf der anderen Seite geben Augustus et al. [17] an, daß sie in einer Vielzahl von Materialien, darunter auch HB-Material mit $[\text{Zn}] = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, im Elektronenmikroskop Ausscheidungen finden, ohne jedoch nähere Angaben über Größe, Konzentration oder Art der Präzipitate zu machen. Nach Eindiffusion von Zn in GaAs beobachteten Luysberg et al. [171, 172] an Zn und As reiche Ausscheidungen in Oberflächennähe der Proben, wo die mit der spreading-resistance-Methode bestimmte Zn-Konzentration im Bereich von 10^{20} cm^{-3} liegt. Die Analyse der Moiré-Streifen in den Ausscheidungen war jedoch nicht eindeutig, so daß eine Identifizierung der exakten Phase nicht möglich war. Erst vor kurzem wurde auch über Ausscheidungen in niedriger Zn-dotiertem GaAs (als Ausgangsmaterial für Solarzellen) berichtet [271]. Dort wies man über Ätzmethode in niedrig Zn-dotiertem GaAs ($[\text{Zn}] = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) Ausscheidungen an Versetzungen nach. In höher dotiertem GaAs ($[\text{Zn}] = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) treten neben den die Versetzungen dekorierenden Ausscheidungen auch solche in der versetzungsfreien Matrix in einer Oberflächenkonzentration von 10^5 – 10^6 cm^{-2} auf. Auch hier wurden die Ausscheidungen nicht identifiziert.

Somit ist es unseres Wissens erstmals gelungen, Ausscheidungen in Zn-dotiertem GaAs eindeutig zu identifizieren. Dabei handelt es sich in etwa der Hälfte der analysierten Fälle um die Phase As_2Zn_3 . Dies ist diejenige Zn-As-Verbindung im Zn-As-Phasendiagramm [178], welche bei der höchsten Temperatur, nämlich 1.015°C , kristallisiert. Bei der anderen Hälfte kommt auch noch die Phase As_2Zn in Frage, welche sich von As_2Zn_3 erst bei größeren Gitterebenenabständen unterscheidet.

Faßt man die Differenz zwischen der mit Neutronenaktivierung bestimmten Gesamtkonzentration an Zn ($1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \pm 10\%$) und der mittels Halleffekt bestimmten Löcherkonzentration ($1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) als ausgeschiedenen Zn-Anteil auf, so müßte Zn etwa in einer Konzentration von $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in den Ausscheidungen zu finden sein. Errechnet man sich aus der mittleren Kantenlänge mit Hilfe der Strukturdaten für As_2Zn_3 [53] die

Zahl der Zn-Atome in einer Ausscheidung, so erhält man mit der maximalen Volumenkonzentration von $8,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ der Ausscheidungen eine Gesamtkonzentration an ausgeschiedenem Zn von $1,25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Setzt man für alle Ausscheidungen die Zn-reichere Phase As_2Zn an, so ergibt sich ein Zn-Anteil in den Ausscheidungen von $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Das entspricht zwar noch nicht ganz der oben ermittelten, zu erwartenden Konzentration von $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, doch ist einerseits das Abschätzen des durchstrahlten Probenvolumens im TEM mit einem Fehler einer halben Größenordnung zu beaufschlagen. Andererseits kann es nicht ausgeschlossen werden, daß die eine oder andere Ausscheidung im Mikroskop übersehen oder gar — vor allem bei größeren Präzipitaten — wegpräpariert wurde, was dann zu einem Loch in der Probe führt. Die zitierten Ausscheidungskonzentrationen von van Sark et al. [271] ergeben — umgerechnet auf Volumenkonzentrationen — Werte von $3 \cdot 10^7$ – 10^9 cm^{-3} , womit die im TEM abgeschätzten Dichten gut übereinstimmen. Damit erscheint es plausibel, daß von den Ausscheidungen, die nicht eindeutig als As_2Zn_3 oder As_2Zn identifiziert werden konnten, einige auch in der Zn-reicheren Phase As_2Zn kristallisiert sind.

Ebenfalls gut zu den Ergebnissen von van Sark et al. [271] paßt die Beobachtung, daß es sowohl Ausscheidungen an Versetzungen, als auch solche in der versetzungsfreien Matrix gibt. Letzteres schließt darüber hinaus eine Entstehung der Versetzungen an den Ausscheidungen völlig aus.

Die bei der Fa. WACKER gemessene Beweglichkeit von $148 \pm 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ stimmt im übrigen gut mit einer Zusammenstellung der maximal erreichbaren Ladungsträgerbeweglichkeiten in Zn-dotiertem, p-leitendem GaAs überein [202]. Danach sollten bei Ladungsträgerkonzentrationen von 10^{18} cm^{-3} Beweglichkeiten um $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ möglich sein. Dieses Resultat zeigt, daß die Proben aus dem Anfangskonus des Kristalls 18171 nicht etwa gestörter sind als Zn-dotierte Proben gleicher Dotierkonzentration, sondern auch in der Beweglichkeit dem Standard von Zn-dotiertem Material entsprechen.

Die Größenverteilung der Ausscheidungen, welche eine ziemliche Streuung ohne erkennbaren Häufungswert zeigt, wird im Zusammenhang mit der thermischen Behandlung von Kristallen im Anschluß an den Kristallzüchtungsprozeß diskutiert.

5.1.3 Einfluß der thermischen Nachbehandlung

Bevor der Einfluß der Standardtemperatur diskutiert wird, soll an dieser Stelle kurz auf die Tatsache eingegangen werden, daß man in aus stöchiometrischen Schmelzen gezogenen Kristallen immer As-Ausscheidungen findet. Die im Zusammenhang mit der thermischen Nachbehandlung untersuchten Wafer 17343/2, 17844/98 und 19119/A sind allesamt aus stöchiometrischen Schmelzen gezogen. In wieweit sich durch As-Verluste bei der Hochdrucksynthese, beim Aufheizen des Regulus in der Züchtungsapparatur oder durch Aufnahme von Ga bzw. As ins Boroxid während der Züchtung [224, 200, 201] die Zusammensetzung der Schmelze ändert, kann nur schwer abgeschätzt werden. Man befindet sich während des Kristallzüchtungsprozesses im Phasendiagramm irgendwo unweit der stöchiometrischen Zusammensetzung von 50:50 und erhält immer As-reiches Material. Das läßt darauf schließen, daß der kongruente Punkt — der Punkt gleicher Zusammensetzung von Schmelze und Kristall — im Phasendiagramm des GaAs auf der As-reichen Seite liegt. Dies wurde bereits von mehreren Gruppen aus Experimenten gefolgert [196, 197, 203, 263, 264]. Zum Beispiel konnte man mit Präzisionstitrationen nachweisen,

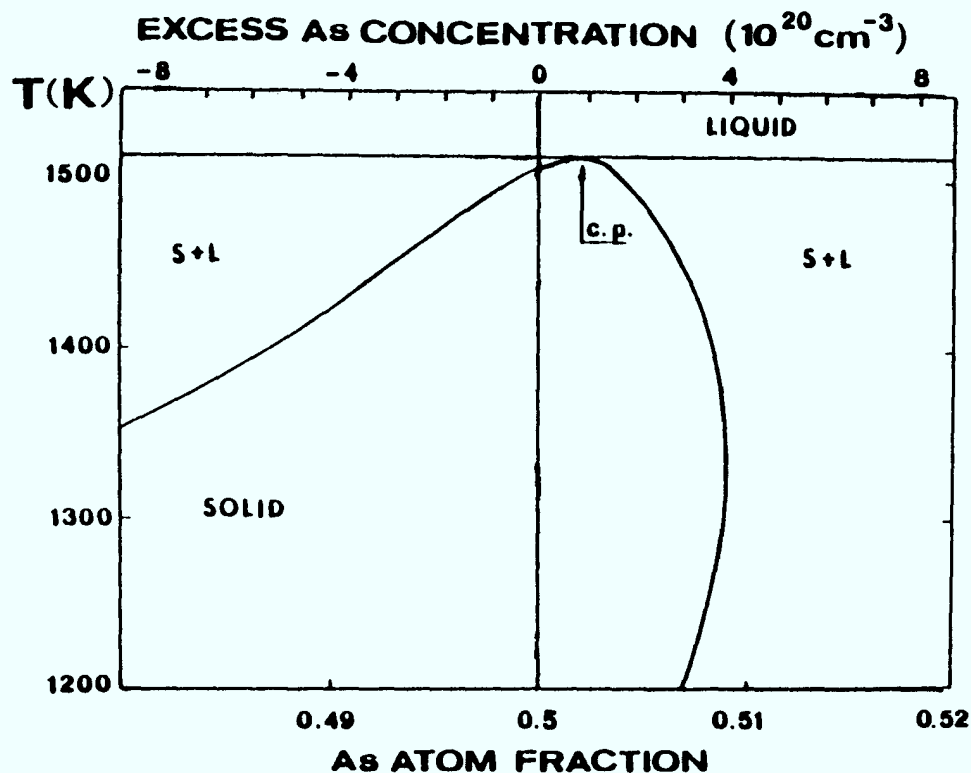


Abbildung 5.1: Verlauf der Soliduslinie im Phasendiagramm von GaAs in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung (nach [85])

daß selbst aus leicht Ga-reichen Schmelzen As-reiche Kristalle erhalten werden können [263, 264]. Den Verlauf des Phasendiagramms in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zeigt die Abbildung 5.1 nach Figielski [85], der den Verlauf einschließlich der Lage des kongruenten Punktes aufgrund theoretischer Berechnungen vorhersagt. Das thermodynamische Modell von Wenzl et al. [278] kommt zu einem ähnlichen Verlauf von Liquidus- und Soliduskurve mit dem kongruentem Punkt auf der As-reichen Seite. Im Gegensatz dazu stehen einige ältere theoretische Arbeiten, welche den kongruenten Punkt auf der Ga-reichen Seite bestimmen [25, 35, 118, 119, 169].

Daß undotierte, semi-isolierende GaAs-Kristalle nach der Züchtung thermisch nachbehandelt werden, ist seit einigen Jahren üblich. Einerseits lassen sich getemperte Kristalle leichter, d.h. ohne zu zerspringen, in Wafer zersägen [50, 224], andererseits homogenisiert die Glühung die elektrischen Eigenschaften des Materials, worüber seit der Veröffentlichung von Rumsby et al. [227] viele Arbeiten erschienen sind [1, 77, 114, 170, 185, 207]. Vor allem die Konzentrationsschwankungen des elektrisch wichtigsten Defektniveaus EL2 (einen Übersichtsartikel zu diesem Defekt findet man bei [176]) parallel zum radialen W-Profil der Versetzungsdichte [287] sind nach dem Tempern bei $T \approx 1.000^\circ\text{C}$ schon nach wenigen Stunden fast völlig verschwunden [114, 170]. Dies bedeutet, daß nun über den gesamten Wafer überall diejenige Konzentration an EL2-Defekten vorliegt, die vorher der Spitzenwert der EL2-Verteilung gewesen war. Somit sind nicht etwa die EL2-Defekte umverteilt worden, sondern dort, wo vorher weniger existierten, wurden zusätzliche Defekte gebildet. Der als Doppeldonor wirkende Defekt EL2 besteht aus einem As-Atom auf einem Ga-Untergitterplatz, As_{Ga} , und vielleicht noch einem weiteren Punktdefekt, was

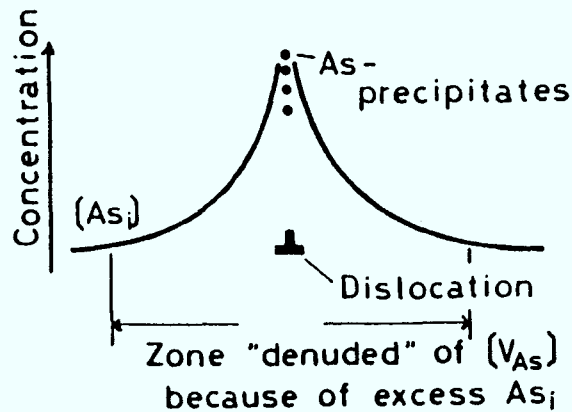


Abbildung 5.2: Modell der Defekte in der Nähe von Versetzungen nach Miyazawa [185]

bis heute noch nicht geklärt ist. Zur Bildung von weiteren EL2-Defekten müssen also As-Zwischengitteratome, As_i , und Ga-Leerstellen, V_{Ga} , zur Verfügung stehen. Berücksichtigt man die in der Literatur berichteten, sehr niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten von GaAs [43, 139, 210, 269, 279], so ist eine Erklärung der Homogenisierung über einen beliebigen Diffusionsmechanismus auszuschließen [227]. Plausibler erscheint die von Löhnert et al. [170] gegebene Deutung, daß nämlich im Zwischengitter verbliebene As_i , welche sich im thermodynamischen Ungleichgewicht befinden, die beim Glühen gebildeten thermischen V_{Ga} während des Abkühlens finden und besetzen. Bei Temperaturen oberhalb von 1.000°C sollten genügend Leerstellen vorhanden sein, um im Durchschnitt 10^{16} cm^{-3} As_{Ga} zu bilden. Die Bildung von As_{Ga} aus As_i und V_{Ga} findet allerdings erst unterhalb der Glüh Temperatur statt — also wie gesagt beim anschließenden Abkühlen, denn Lagowski et al. [155] haben eine Erniedrigung der EL2-Konzentration um eine Größenordnung nach Abschrecken von 1.100°C festgestellt, was bedeutet, daß die Bildungstemperatur dieses Defektes niedriger liegen muß. Läßt man die abgeschreckte Probe bei etwa 800° an, so steigt die EL2-Konzentration wieder.

Betrachtet man unter diesen Vorüberlegungen die Ausscheidungsverteilung in den getemperten Proben, so lassen sich die Ergebnisse wie folgt interpretieren. Nach der Kristallzüchtung liegt ein As-reicher Kristall vor, in dem das überschüssige As inhomogen verteilt ist. Dabei ist die Konzentration von As in der Nähe der Versetzungen größer, was sich in einer erhöhten EL2-Konzentration und in As-Ausscheidungen entlang der Versetzungen widerspiegelt. Miyazawa [185] skizziert dies in dem in Abbildung 5.2 gezeigten Bild. Während der Abkühlphase wird das bei hohen Temperaturen im Zwischengitter gelöste As in As_{Ga} und in As-Ausscheidungen kondensieren, um eine dem thermodynamischen Gleichgewicht näherliegende Konfiguration zu erlangen. Dies führt zu der oben erwähnten inhomogenen Verteilung der EL2-Defekte und einer — wie beobachtet — statistischen Verteilung der Ausscheidungsgrößen. Diese statistische Größenverteilung der Ausscheidungen kommt durch die auch entlang der Versetzungslinien inhomogene Konzentration des As zustande. Diese kann durch Diffusion während der kurzen Zeit der Abkühlphase ($dT/dt \approx 100^\circ\text{C/h}$) nicht ausgeglichen werden. Durch das Tempern bei Temperaturen oberhalb 1.100°C werden jedoch alle Ausscheidungen wieder aufgelöst [50, 124, 174], wohingegen sich die Konzentration der EL2-Defekte nur um eine Größen-

ordnung erniedrigt [155]. Nun kann das bei diesen hohen Temperaturen im Zwischengitter gelöste As entlang der Versetzungen in den 10 h weit genug diffundieren, um sich homogen über die gesamte Versetzungslänge zu verteilen. Daß dazu eine beschleunigte Diffusion entlang des Versetzungskernes vonnöten ist, sollen folgende zwei Abschätzungen belegen. Mit dem Diffusionskoeffizienten $D=1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $T=1.050^\circ\text{C}$ [210] ergibt sich mit $x = 2\sqrt{Dt}$ eine Diffusionsstrecke x von $0,15 \text{ }\mu\text{m}$ in den 10 h Glühzeit. Bei einer mittleren Versetzungsdichte von 10^5 cm^{-2} und einer Ausscheidungsichte von 10^8 cm^{-3} beträgt der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Ausscheidungen entlang einer Versetzung jedoch $10 \text{ }\mu\text{m}$. Daraus wird ersichtlich, daß es über die normale Diffusion einfach unmöglich ist, das As entlang der Versetzungen homogen zu verteilen, denn dazu müßte man mindestens solange tempern, bis ein As-Atom die halbe Strecke zwischen zwei Ausscheidungen zurückgelegt hat. Zum zweiten betrachte man eine tetraedrische Ausscheidung von 100 nm Kantenlänge. Sie besteht aus $5,5 \cdot 10^6$ As-Atome. Bei einer angenommenen mittleren Volumendichte an As; von 10^{17} cm^{-3} entspricht dies der Anzahl an Zwischengitteratomen, die ein Volumen von $5,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3$ enthält. Eine Kugel dieses Volumens hat einen Radius von $2,35 \text{ }\mu\text{m}$. Selbst bei einem Diffusionskoeffizienten von $10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bräuchte ein As; noch 383,5 Stunden, um diese Strecke über die normale Diffusion zurückzulegen. Der zum Wachstum der Ausscheidungen nötige Materialtransport kann somit nicht allein und vor allem nicht hauptsächlich über die Diffusion im bulk ablaufen. Also muß eine erhöhte Diffusion entlang der Versetzungen stattfinden.

Hat man eine Gleichverteilung des As entlang der Versetzungen erreicht, so führt die beim Abkühlprozeß einsetzende Kristallisation nicht nur zu im Mittel gleich großen Ausscheidungen, sondern auch zu einer Korrelation zwischen Versetzungslänge und Ausscheidungen. Da die Versetzungen als bevorzugte Keimbildungszentren wirken, erhält man — bei entlang der Versetzungslinie konstanter As-Konzentration — pro Versetzungslänge in etwa die gleiche Zahl von Ausscheidungen, vorausgesetzt, es sind genügend Keime vorhanden. Demzufolge ist verständlich, warum die Temperung auch zu einer ausgeprägteren Korrelation zwischen der gemessenen Versetzungslänge und der Zahl der beobachteten Ausscheidungen führt.

Die Schlußfolgerung, daß es eine beschleunigte Diffusion entlang des Versetzungskernes geben muß, wird durch einen weiteren, experimentellen Befund gestützt. Die Ausscheidungen, welche ohne eine Versetzung in den getemperten Kristallen beobachtet werden, sind signifikant kleiner als der Mittelwert aller Ausscheidungsgrößen. Auch dies spricht dafür, daß der nur durch Diffusion mögliche Wachstumsprozeß einer Ausscheidung durch erhöhte Diffusion entlang der Versetzungslinien wesentlich begünstigt wird. Dies führt zu im Mittel deutlich größeren Ausscheidungen entlang von Versetzungen.

Als letzter Punkt soll der Befund diskutiert werden, daß in ungetemperten Proben eine nicht geringe Anzahl von As-Ausscheidungen mit gestörtem Gitteraufbau bzw. mit kleinen Defekten in der näheren Umgebung beobachtet wird. In bei 1.000°C getemperten Proben bestehen die Ausscheidungen allesamt aus reinem As ohne irgendeine Verunreinigung [252]. In ungetempertem Material („as-grown“) enthalten nahezu alle Ausscheidungen durch die Ausgangsmaterialien eingebrachte Verunreinigungen entweder direkt oder in ihrer näheren Umgebung. Die kleinen Defekte in der Nähe der Ausscheidungen können auf solche Verunreinigungen zurückgeführt werden, ebenso wie der mehrkörnige, gestörte Gitteraufbau einzelner Ausscheidungen. Erst das Auflösen der Ausscheidungen durch die Temperung bei 1.100°C verteilt die Verunreinigungen gleichmäßig im Kristall. Dies ist

möglich, da alle Fremdatome in GaAs wesentlich schneller diffundieren als Eigendefekte [43, 139, 269]. Bilden sich nun während des Abkühlens nach dem Tempern erneut Ausscheidungen, so ist die Fremdatomkonzentration zu klein, um die Ausscheidungsbildung bzw. das Wachstum noch stören zu können.

5.2 Versetzungen

5.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Die drei zur Versetzungsanalyse herangezogenen Wafer stammen aus undotierten, semi-isolierenden GaAs-Einkristallen. Sie zeigen alle die vierzählige Verteilung in der Ätzgrübchendichte und das W-Profil in der radialen EPD und haben für 2"-LEC-GaAs typische Versetzungsdichten im Bereich einiger 10^4 cm^{-2} . Damit handelt es sich um kommerzielles Standardmaterial, wie es zur Zeit verfügbar ist. Speziell wiesen die Wafer keine Gleitlinien und kein „lineage“ auf, sondern nur die als Zellstruktur bezeichnete, inhomogene Verteilung der in Zellwänden zusammengelagerten, eingewachsenen Versetzungen. Somit handelt es sich bei den untersuchten Versetzungen ausschließlich um solche, die die Zellstruktur bilden und zu einem frühen Zeitpunkt des Kristallwachstums entstehen.

Die nach dem KOH-Ätzen sichtbare Mikrorauhigkeit, die auf der Oberfläche des standardgetemperten Wafers im Zellinnern und in den Zellwänden, nicht aber in einem breiten Streifen um letztere herum zu sehen war, wurde auch von Fillard et al. [86] gefunden. Diese führen sie auf As-haltige Matrixpräzipitate zurück, die nicht an Versetzungen sitzen, in einer Volumenkonzentration von $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ vorkommen und etwa 10–100 nm groß sind. Ausscheidungen in solch hoher Dichte wurden in den untersuchten Proben dieser Arbeit nicht gefunden (s. auch Teil über Ausscheidungen). Da allerdings auch bewußt versucht wurde, die Versetzungen der Zellwände zu untersuchen, wurden keine Proben speziell des Zellinneren präpariert. Die Dichte der Ausscheidungen in der Nähe von Versetzungen ist jedoch um eine bis zwei Größenordnungen niedriger.

Bevor einzelne Ergebnisse der Versetzungsanalysen diskutiert werden, sind einige Anmerkung zur Frage der Signifikanz der Beobachtungen bzw. zur Statistik angebracht. Die Transmissionselektronenmikroskopie muß mit zwei Nachteilen leben. Zum einen bedarf es grundsätzlich der Probenpräparation, die ihrerseits die Untersuchungen durch Präparationseffekte — gerade bei Defektstudien — nachteilig beeinflussen kann, aber nicht muß. Da in dieser Arbeit immer dasselbe Verfahren zur Probenpräparation verwendet wurde, und etliche Proben wenige oder gar keine Versetzungen aufwiesen, wird ein Einfluß auf die eingewachsene Versetzungsstruktur ausgeschlossen. Anders als bei verformungsinduzierten Versetzungen, die bei Raumtemperatur und unter dem Elektronenstrahl im TEM beweglich sind, kann von einer Bewegung eingewachsener Versetzungen während der Präparation abgesehen werden. Der zweite Nachteil betrifft das kleine elektronentransparente Volumen, welches für die Untersuchungen zur Verfügung steht. Hat man darüber hinaus auch noch eine geringe Volumenkonzentration an Defekten vorliegen, darf die Statistik nicht außer acht gelassen werden. Für die Analyse der Burgersvektoren und Versetzungstypen wurden aus jedem Wafer größenordnungsmäßig 250 Versetzungen untersucht. Gemessen an 10^4 cm^{-2} erscheint dies natürlich verschwindend wenig. Aber 10^4 cm^{-2} bedeuten zunächst einmal nur eine einzige Versetzung pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ Fläche. Bei elektronentransparenten Probenbereichen einer Ausdehnung von $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ mit dem

Loch in der Mitte ergibt sich daraus eine Obergrenze von etwa 20–25 Versetzungen pro TEM-Probe. Die geringe Anzahl von Defekten pro Probe ist also durch die insgesamt geringe Dichte eingewachsener Versetzungen bedingt und nicht auf mangelhafte Präparation zurückzuführen. Deswegen war es nötig, für die Versetzungsverteilung als Funktion des Probenortes mehrere Proben an „einer“ Stelle zu entnehmen, um auf eine vernünftige Anzahl von untersuchten Defekten zu kommen. Zur Interpretation einzelner Probenergebnisse wurden demzufolge auch nur solche Proben herangezogen, in denen eine größere Zahl von Versetzungen gefunden wurde. Insgesamt wurden die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen mit gebührender Vorsicht analysiert und interpretiert. Die deutlichen Unterschiede z.B. in den Detailanalysen zeigen jedoch auch, daß die beobachtete und analysierte Zahl der Defekte ausreichend hoch war, um solche Differenzen nachzuweisen.

5.2.2 Versetzungsentstehung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob mittels detaillierter Analysen der eingewachsenen Versetzungen in den Zellwänden eine Aussage über deren Entstehungsmechanismus gemacht werden kann. Dem favorisierten Modell der Versetzungsentstehung an Quellen in der Nähe der äußeren Kristalloberfläche, die durch thermische Spannungen aktiviert werden, stand als konkurrierende Modellvorstellung die Agglomeration intrinsischer Punktdefekte gegenüber.

Die Entscheidung für das favorisierte Modell konnte in Burgersvektoranalysen einzelner TEM-Proben klar getroffen werden, nachdem anhand der globalen Verteilung der Burgersvektoren, gemittelt über mehrere Proben von verschiedener Randstellen ($\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Rändern) und der Wafermitte keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Die starke Dominanz einzelner Gleitsysteme in den speziellen Randproben läßt sich nur durch die Versetzungsentstehung am äußeren Kristallrand befriedigend erklären. Nimmt man die Kondensation intrinsischer Punktdefekte in Versetzungsringe als Entstehungsmechanismus an, so würde man eine statistische Gleichverteilung von Burgersvektoren und Gleitebenen erwarten. Es sei denn, man nähme an, daß die Bildung von Leerstellen- oder Zwischengitteratomringen durch die thermischen Spannungen des Kristalls so gestört würde, daß es zu keiner Gleichverteilung der Burgersvektoren mehr kommt. Für eine solche Annahme gibt es jedoch keinerlei Evidenz oder theoretische Begründung. Außerdem sind am Kristallrand und in der Kristallmitte für einige Gleitsysteme die Schmidfaktoren so gering, daß, wenn sich Versetzungsringe mit solchen Burgersvektoren tatsächlich durch Punktdefektkondensation bilden sollten, diese eine so kleine Schubspannung erfahren, daß sie weder gleiten, noch sich vergrößern könnten. Man müßte folglich eine ganze Reihe kleiner Versetzungsringe finden, die am Multiplikationsprozeß aus den genannten Gründen nicht haben partizipieren können. Da dies nicht der Fall war, sondern in allen Proben bei insgesamt 795 analysierten Versetzungen nur ein einziger Versetzungsring vom Leerstellentyp gefunden wurde (vgl. Abb. 4.28), kann dieser Bildungsmechanismus für Versetzungen in LEC-GaAs vernachlässigt werden. Dies soll nicht bedeuten, daß nicht auch ein kleiner Teil der Versetzungen auf die Kondensation intrinsischer Punktdefekte zurückzuführen ist. Der für LEC-Material dominante Prozeß ist es jedoch nicht.

Im nun als bestätigt angesehenen Modell der Versetzungsentstehung an Quellen an oder in der Nähe der Kristalloberfläche bleibt die Frage nach diesen Versetzungsquellen

weiterhin offen. Selbst die Untersuchung eines nicht rundgeschliffenen Wafers (19119A) brachte keine Effekte zutage, die auf die Art der Versetzungsquellen irgendwelche Rückschlüsse erlaubten. Da die elektronentransparenten Bereiche im Zentrum einer 3mm-TEM-Probe immer noch gut einen Millimeter von deren Rand entfernt sind, müßte man das Problem der Versetzungsquellen vielleicht mit einer Querschnittspräparation angehen. Daß im Oberflächenbereich Versetzungsquellen existieren, ist durch das massive Abdampfen von As von der heißen Kristalloberfläche direkt nach der Kristallisation zu erwarten. Direkt beobachtet wurde die Degradation einer GaAs-Oberfläche schon bei $730^{\circ}\text{C} = 0.66 T_M$ während eines Verformungsexperimentes [235]. Auf der anderen Seite sollte man jedoch auch nicht vergessen, daß die Versetzungsquellen nicht beliebig klein sein dürfen, da sonst selbst bei hohen anliegenden Schubspannungen keine Versetzungen von diesen Quellen gebildet werden, wie im Kapitel 3 bereits ausgeführt wurde.

Ein zweiter Punkt, von dem im Modell immer stillschweigend ausgegangen wurde, ist die Größe des Schmidfaktors als einzig entscheidendem Faktor für das Auftreten eines Gleitsystems. Der Schmidfaktor gibt an, wie groß die in einem Gleitsystem wirkende Schubspannung ist, wenn man einen bestimmten Spannungstensor zugrunde legt. Solange man nichts über die Versetzungsquellen weiß, ist es sicher naheliegend anzunehmen, daß an einer bestimmten Waferrandstelle die vorhandenen Versetzungsquellen kugelsymmetrisch sind, also Versetzungen aller Gleitsysteme ausstoßen können, wenn für diese eine entsprechende Schubspannung vorliegt. Daß der Kristall auch tatsächlich so reagiert, wurde in mehreren Experimenten bestätigt. Verschiedene Gruppen [7, 15, 69, 195, 205] finden, daß immer nur Versetzungen in Gleitsystemen mit dem größten Schmidfaktor bei einer Verformung erzeugt werden. Kitano und Mitarbeiter, die auch das obige Modell der maximalen Schmidfaktoren zugrunde legen, können damit die Gleitlinien in In-dotiertem GaAs (außer einigen Gleitlinien am Kristallrand sind diese Kristalle versetzungsfrei) [146] bzw. die globalen Versetzungsverteilungen (dreizählig bei $\langle 111 \rangle$ -GaAs oder -InP) erklären [147].

Abschließend soll noch diskutiert werden, warum es mit Zulegieren von In in Konzentrationen von einigen 10^{20} cm^{-3} möglich ist, abgesehen von einigen Gleitlinien in den Randbereichen, ansonsten versetzungsfreie LEC-Kristalle herzustellen. Da In hauptsächlich Plätze des Ga-Untergitters besetzt und ins Gitter vollständig eingebaut wird — über Ausscheidungen einer In-reichen Phase oder von reinem In wurden bislang noch nichts berichtet, würde man durch das Zulegieren von In allerhöchstens einen Einfluß auf die Punktdefektkonzentrationen und -gleichgewichte erwarten. Da Punktdefekte in LEC-GaAs nach dem vorgestellten Modell jedoch nicht die Hauptrolle bei der Versetzungsentstehung spielen sollen, ist die Wirkungsweise des In zunächst unverständlich. Ehrenreich und Hirth [81] haben errechnet, daß von v ein In-Atom auf einem Ga-Platz, In_{Ga} , tetraedrisch umgeben von v von vier As-Atomen aufgrund der um 7% größeren Bindungslänge zwischen In und As (entsprechend dem größeren Gitterparameter von InAs) eine Verzerung des Gitters hervorruft, die groß genug sein sollte, eine vorbeilaufende Versetzung in ihrer Bewegung stark zu behindern. Außerdem wurde eine Abnahme der Stapelfehlerenergie bei In-Dotierungen oberhalb von 10^{20} cm^{-3} um die Hälfte festgestellt [131]. Damit geht eine leichtere und weitere Aufspaltung der Versetzungen in ihren Gleitebenen einher, wodurch Schraubenversetzungen die Möglichkeit zur Quergleitung genommen wird, da sie durch die Aufspaltung an ihre Gleitebene gebunden sind und aufgespalten nicht quergleiten können. Diese beide Resultate zeigen, daß die Bewegung der Versetzungen

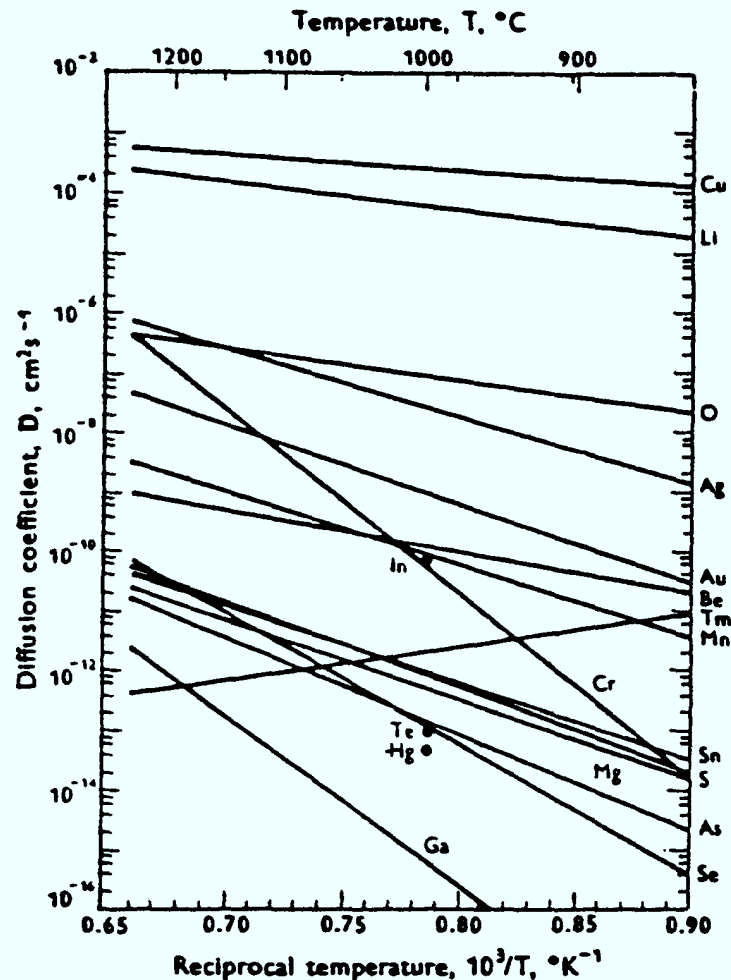


Abbildung 5.3: Selbst- und Verunreinigungsdiffusionskoeffizienten in GaAs (nach Casey [43])

in hoch In-dotiertem GaAs behindert, und Versetzungsmultiplikation über Quergleitung stark reduziert ist. Aus Versetzungsgeschwindigkeitsmessungen in In-dotiertem GaAs (vgl. Abb. 5.4) geht hervor, daß die Geschwindigkeiten sich von denen in undotiertem GaAs kaum unterscheiden, so daß es sich bei der Störung der Versetzungsbewegung um ein Festhalten („pinning“) und eventuelles wieder Losreißen („unlocking“) handeln muß. Die Spannung, die man in einem Verformungsexperiment anlegen muß, um an absichtlich angebrachten Kratzern auf der Oberfläche Versetzungen entstehen zu lassen, steigt mit zunehmender Temperatur bei dotiertem Material; undotiertes GaAs zeigt keinen derartigen Effekt [255]. Dies wird allgemein durch die bei hohen Temperaturen höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungen gedeutet, so daß diese die Versetzungen bei höheren Temperaturen effektiver dekorieren können. Da In eine sehr schnell diffundierende Spezies in GaAs ist (vgl. Abb. 5.3 nach Casey [43]), sollte der Effekt in In-dotiertem GaAs besonders ausgeprägt sein.

Ob und inwieweit das Zulegen von In die Entstehung von potentiellen Versetzungsquellen an der äußeren Kristalloberfläche reduzierend beeinflusst, ist bislang nicht bekannt. Dieser mögliche Effekt wird nicht weiter verfolgt, da über die Versetzungsquellen an der Oberfläche im allgemeinen nichts bekannt ist.

5.2.3 Versetzungsmultiplikation

Sind erst einmal Versetzungen im Kristall vorhanden, so können solche in anderen Gleitsystemen durch Wechselwirkungen zwischen Versetzungen sich kreuzender Gleitsysteme entstehen, und die Versetzungsdichte kann sich durch Multiplikationsmechanismen wie Quergleiten und Klettern vergrößern.

Im Gegensatz zu Verformungsexperimenten, in denen Versetzungsdichten oberhalb 10^8 cm^{-2} erreicht werden, finden bei eingewachsenen Versetzungen einer Dichte von 10^4 – 10^5 cm^{-2} vergleichsweise wenig Versetzungsreaktionen statt. Dies manifestiert sich in einer geringen Zahl von Versetzungsknoten und dem völligen Fehlen von Di- oder Multipolen. Wurzinger [280], der ebenfalls unverformtes Standardmaterial untersucht und dabei auch Versetzungsdipole gefunden hat, hat allerdings speziell aus Gebieten hoher Versetzungsdichte wie Gleitlinien seine Proben herauspräpariert, so daß es dort bei Versetzungsdichten — nach seinen Angaben — von 10^7 cm^{-2} durchaus zu Versetzungswechselwirkungen kommen kann, die Dipole erzeugen.

Daß auf der anderen Seite Versetzungsreaktionen ablaufen, konnte anhand gefundener und analysierter Versetzungsknoten (Dreier-, Vierer- und Doppelknoten) gezeigt werden. Die Reaktionen laufen dabei genau so ab, wie man es anhand der an den betreffenden Probenstellen auftretenden Gleitsysteme auch erwarten würde. Daß keine Lomer-Versetzung unter allen 795 untersuchten gefunden werden konnte, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nicht mehr gleitfähige Versetzungen besonders bevorzugt für Wechselwirkungen mit Punktdefekten sind. Extrapoliert man die bei mittleren Temperaturen gemessenen Versetzungsgeschwindigkeiten [255] in Richtung höherer Temperaturen (s.

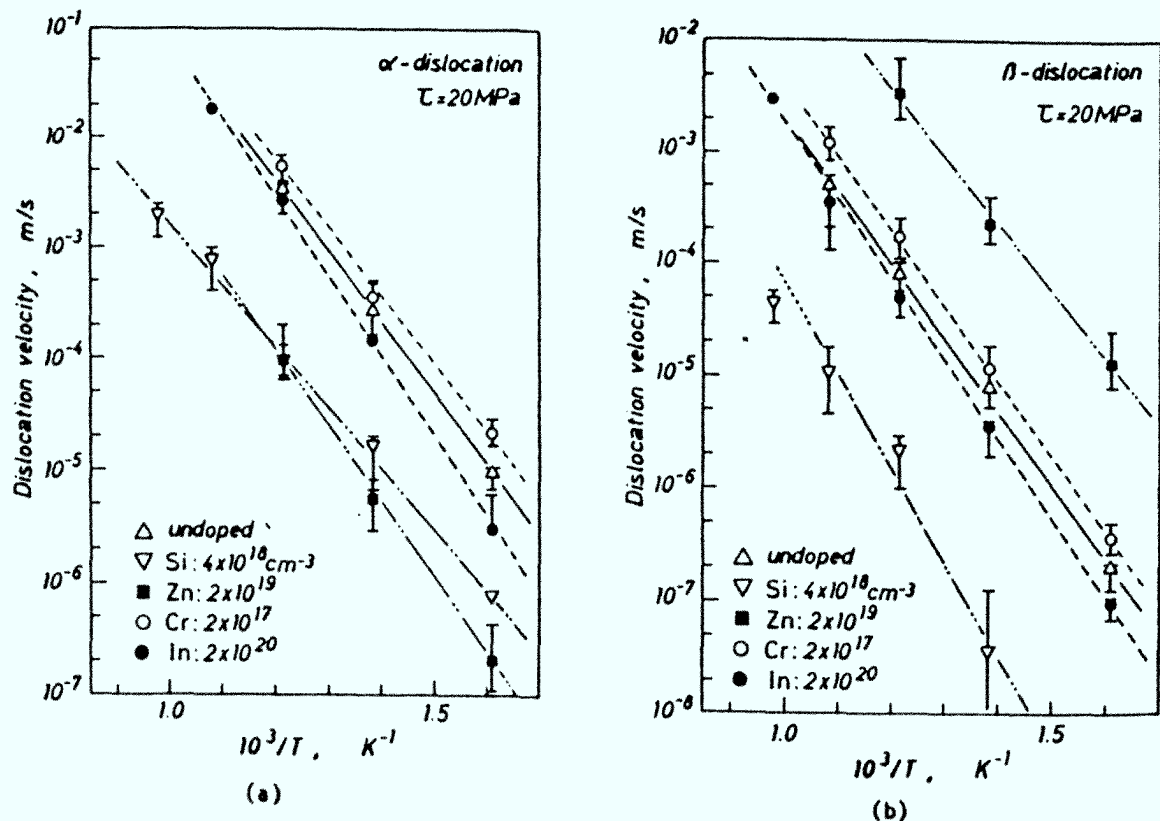


Abbildung 5.4: Geschwindigkeiten für α - (a) und β -Versetzungen (b) als Funktion der reziproken Temperatur für $\tau = 20 \text{ MPa}$ (nach Sumino [255])

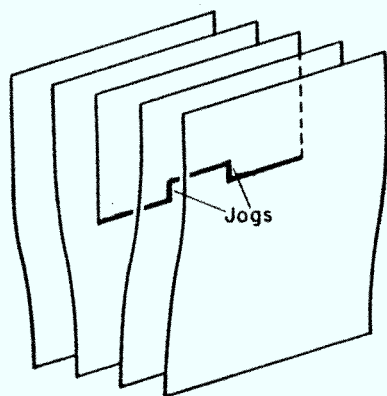


Abbildung 5.5: Doppel„jog“ entlang einer Stufenversetzung (aus [117])

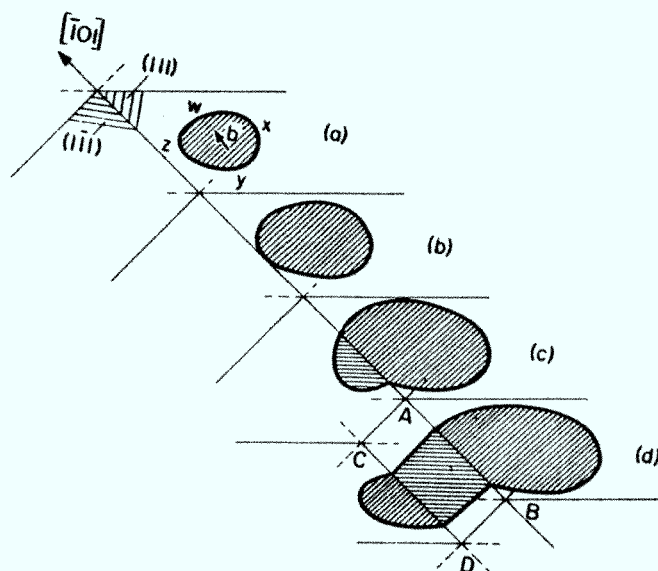


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Quergleitung (c) und Doppelquergleitung (d) der Schraubenkomponente eines Versetzungsringes (aus [117])

Abb. 5.4), so kommt man in Größenordnungen von einigen cm/sec. Damit entziehen sich gleitfähige Versetzungen bei hohen Temperaturen allein durch ihre Geschwindigkeit allen Wechselwirkungen mit den erheblich langsamer diffundierenden Punktdefekten.

Bei der Analyse der „superjogs“ im Ergebnisteil (s. Abb. 4.20) wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese prinzipiell durch drei verschiedene Mechanismen zustandekommen können. Wenn sich zwei Versetzungen mit zueinander orthogonalen Burgersvektoren kreuzen, kann — je nach anliegender Spannung — statt eines Viererknotens auch das Durchdringen beider Versetzungen mit anschließender Weiterbewegung erfolgen [112]. Dabei entsteht auf einer der beiden Versetzungen ein „elementary jog“ einer Höhe, die dem Betrag des Burgersvektor der zweiten Versetzung entspricht. Ein „superjog“ müßte dann durch mehrfaches Durchdringen und nachfolgendes Zusammenlagern der einzelnen „elementary jogs“ entlang der Versetzung gebildet werden. Da nicht alle „jogs“ gleitfähig sind, was vom Typ beider Versetzungen abhängt, benötigt man also nicht nur sehr viele solcher Durchdringungsprozesse, sondern auch noch Versetzungsklettern.

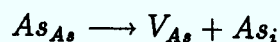
Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß sich Punktdefekte so an einer Versetzung anlagern, daß die „eingeschobene Halbebene“ ein Stück ab- oder weiter ausgebaut wird [112, 117]. Auf diesem Stück verläßt dann die die Ebene berandende Versetzungslinie durch ein Paar von „jogs“ ihre Gleitebene, wie es Abbildung 5.5 zeigt. Dies ist ein reiner Kletterprozeß. Da eine solche Anordnung von Doppel„jogs“ nie beobachtet wurde, wird auch diese Möglichkeit verworfen.

Die dritte Möglichkeit besteht in einem Doppelquergleitprozeß [112, 117]. Dabei gleitet eine an ein Hindernis auf ihrer Primärgleitebene stoßende Schraubenversetzung in die Quergleitebene ab. Etwas später ist die Primärgleitebene wieder günstiger, und die Versetzungsbewegung wird in dieser fortgesetzt. Abbildung 5.6 veranschaulicht diesen Prozeß in vier Stadien (a) bis (d). In (c) erfolgt das erste Quergleiten in die Quergleitebene (1 $\bar{1}$ 1), in (d) kehrt die Versetzung wieder in die Primärgleitebene (111) zurück. Der Burgersvektor in diesem Beispiel (in (a) eingezeichnet) verläuft parallel zu AB bzw.

CD in Abbildung 5.6 und ist $[\bar{1}01]$; die gemeinsame Kante der beiden Gleitebenen (111) und $(\bar{1}\bar{1}1)$. Dadurch entsteht also ein Versetzungsstück, welches die auf zwei verschiedenen Ebenen der Primärgleitebenenschar verlaufende Versetzung über die Quergleitebene hinweg verbindet. Durch anschließendes Klettern dieses Stückes aus der Quergleitebene heraus kann dann die beobachtete Anordnung gebildet werden, in welcher das Verbindungsstück in keiner Gleitebene mehr liegt. Daß Quergleitung in GaAs häufig auftritt, ist mehrfach beobachtet worden [15, 40, 131, 220]. Vor allem in den Temperaturbereichen $700\text{--}1.000^\circ\text{C} = 0,64\text{--}0,84 T_M$ ist Quergleiten eher zu erwarten als Klettern [71, 131], und sind „superjogs“ in verformten Proben beobachtet worden. Dies mag auch als Indiz dafür gesehen werden, daß die Versetzungen in diesem Temperaturbereich oder etwas darüber entstanden sein müssen. Deswegen wird dieser Mechanismus zur Entstehung der „superjogs“ bevorzugt, da er auch deren Höhen von 30–80 nm zwanglos erklärt.

Ein weiterer, klarer Beleg für stattgefundenes Quergleiten sind alle Versetzungen, die in zwei Gleitebenen verlaufen wie z.B. die aus zwei 30° -Versetzungsssegmenten bestehenden (vgl. Abb. 4.31). Bei ihnen liegt die Deutung nahe, daß vormals eine Schraubenversetzung vorlag, die nun teilweise in der Primär- und teilweise in der Quergleitebene liegt. Deutlich seltener wurden aber auch Versetzungen gefunden, die aus zwei 90° -Versetzungsssegmenten bestehen mit den Burgersvektor parallel zu der Kante, die die beiden Gleitebenen gemeinsam haben. Dort wäre auch die Interpretation als Stück eines Versetzungsringes zulässig, der auf der zum Burgersvektor orthogonalen $\{110\}$ -Ebene gebildet wurde. Denn diese $\{110\}$ -Ebene enthält die beiden $\langle 112 \rangle$ -Linienrichtungen der 90° -Segmente.

Für Versetzungsklettern gibt es in der Literatur bis auf die Beobachtung einiger helikaler Versetzungen [71, 204] und der Analyse von Versetzungen, die nicht zu $\langle 110 \rangle \{111\}$ -Gleitsystemen gehören [280], keine experimentelle Evidenz. Daß Versetzungsklettern in GaAs bei sehr hohen Temperaturen stattfinden kann, wenn genügend Punktdefekte vorhanden sind, ist unbestritten. Bislang war man jedoch immer davon ausgegangen, daß Versetzungsklettern einem Kristall die Möglichkeit bietet, das thermodynamische Gleichgewicht seiner Punktdefekte zu erreichen, wenn deren Diffusion zu äußeren Oberflächen dies allein nicht mehr gewährleistet. In Verbindungshalbleitern werden zum Versetzungsklettern jedoch dieselbe Defektart — Zwischengitteratom oder Leerstelle — simultan auf beiden Untergittern benötigt. Liegt jedoch nur eine vor, so kann nach Petroff und Kimerling [214] durch spontane Frenkelpaarbildung auf dem anderen Untergitter die fehlende bereitgestellt werden. Brozel et al. [34] beobachteten gekletterte Stufenversetzungen längs der Kristallachse in undotiertem und In-dotiertem GaAs, die mit Ausscheidungen dekoriert waren. Zur Interpretation ihrer Ergebnisse stellten sie folgendes Modell auf. Das normalerweise As-reich gezogene GaAs [265] enthält als Hauptpunktdefekt Ga-Leerstellen, V_{Ga} , und nicht wie häufiger angenommen As-Zwischengitteratome, As_i . Diese diffundieren zu den Versetzungen und führen dort zum Klettern, wodurch As_i emittiert werden, da die fehlenden V_{As} über eine Frenkelpaarreaktion



gebildet werden. Diese Variante des Kletterns — es wäre ja auch das Anlagern von Zwischengitteratomen und die Emission von Leerstellen möglich — wurde von Wurzinger et al. [280] identifiziert. Der beschriebene Kletterprozeß führt zu einer hohen Konzentration an As in Versetzungsnähe, was sich in einer Korrelation zwischen Versetzungen und As_{Ga} [73, 104, 153, 175, 247] und der Bildung von As-Ausscheidungen entlang den Versetzungen

widerspiegelt. Da As-Ausscheidungen in dieser Arbeit aber auch an nicht gekletterten, gleitfähigen Versetzungen und mit optischen Methoden (s. Abschnitt 3.1.1) im Zellinnern (versetzungsfreies Gebiet) gefunden wurden, kann V_{Ga} in Verbindung mit Versetzungsklettern nicht allein für das Entstehen von As_i und damit von As_{Ga} und As-Ausscheidungen verantwortlich sein. Vielmehr ist bei hohen Temperaturen oberhalb 1.000°C von einer Koexistenz von As_i und V_{Ga} auszugehen, da beim Abschrecken von 1.100°C die EL2-Konzentration um eine Größenordnung abnimmt [155], also As_{Ga} in seine Bestandteile V_{Ga} und As_i zerfällt.

Daß Versetzungsklettern nach Petroff und Kimerling [214] Punktdefekte erzeugt, ist in III-V-Halbleiterbauelementen bereits beobachtet worden [215], doch in unbehandeltem GaAs („as-grown“) wurde es im Rahmen dieser Arbeit vermutlich erstmals gezeigt. Da dies möglich war, liegt wahrscheinlich daran, daß der Kletterprozeß eingefroren wurde, und die entstandenen Punktdefekte nicht durch anschließendes Nachtempern eliminiert worden sind. Auch die Ausscheidungsbildung durch die beim Klettern erzeugten Punktdefekte konnte im Bild belegt werden (s. Abb. 4.34). Der Schluß, daß es sich bei den durch Klettern erzeugten Punktdefekten um As_i handelt, ist allerdings indirekt solange es nicht gelingt, diese Defekte zu identifizieren.

Gegenüber der Vorstellung, daß As-Zwischengitteratome allein die vorherrschende Punktdefektsorte sei [30, 84, 85, 185, 277], die sich vor allem auf die Arbeit von Bublik et al. [35] stützt, ist das obige Modell physikalisch einleuchtender. Hat man nämlich As_i und V_{Ga} zusammen im Gitter vorliegen, so kann man sowohl die erhöhte EL2-Konzentration in Versetzungsnähe, als auch die As-Ausscheidungen entlang der Versetzungen verstehen. Unklar bleibt jedoch, warum das GaAs seine V_{Ga} durch Versetzungsklettern abbaut, um dabei weitere As_i zu erhalten, die sowieso schon im Überschuß vorhanden sind und deswegen bei etwas tieferen Temperaturen ausgeschieden werden.

5.2.4 Zellstruktur

Die eindrucksvolle Gegenüberstellung der geätzten Vorder- und Rückseite eines $500\mu\text{m}$ dicken Wafers (vgl. Abb. 4.21) belegt, daß man von beiden Seiten auf dasselbe Zellstruktur- bzw. „lineage“-Muster blickt, lediglich einmal von vorn und einmal von hinten. Also müssen die Linienrichtungen der Versetzungen eine wesentliche Komponente in Richtung der Kristallängsachse haben. Dies ist nicht überraschend, wenn man die Neigung der $\{111\}$ -Gleitebene zur Wafernormale (55°) berücksichtigt. Andererseits stellt Wurzinger in seiner Untersuchung fest [280], daß „ziemlich viele Versetzungen in den Zellwänden nicht zu den Gleitsystemen $\{110\}\{111\}$ gehören“ — ohne eine quantitativere Angabe zu machen. In standardgetempertem Material, wie es auch Wurzinger zur Verfügung gehabt haben sollte, beträgt der Anteil der nicht auf den Gleitebenen verlaufenden Versetzungen nur 10% (vgl. Tab. 4.15). Daß diese Versetzungen, die meist nahe der Waferebene verlaufen, sehr viel zur Gesamtlänge der Versetzungen beitragen, liegt daran, daß sie von den Probenoberflächen nicht so schnell abgeschnitten werden. Nichts desto weniger bilden sie nicht den Hauptteil der Versetzungen der Zellstruktur, zumal in der Waferebene liegende Versetzungen keinen Durchstoßpunkt durch die Waferoberfläche besitzen und somit nicht angeätzt werden können. Da das Ätzbild aber klar erkennbar die Zellstruktur zeigt, muß der größte Teil der sie bildenden Versetzungen auf Gleitebenen liegen, wie diese Untersuchung gezeigt hat. Die Versetzungen, die die Gleitebenen durch Kletterpro-

zesse verlassen haben, können dann als Barrieren für die Versetzungsbewegung wirken, um die Zellstruktur auszubilden. Aufgrund der wenigen beobachteten Versetzungsknoten muß die „Maschenweite“ der Versetzungen in den Zellwänden nach dieser Untersuchung wohl noch größer sein als die von Wurzinger et al. angegebenen $5\text{ }\mu\text{m}$, ist aber sicherlich auch eine Funktion der Gesamtversetzungsdichte. Zusätzlich entstehen nicht gleitfähige Versetzungen (Lomer-Versetzungen, Viererknoten) aber auch durch Reaktion gleitfähiger Versetzungen miteinander, ohne daß ein Kletterprozeß vonnöten wäre. Die Zellstruktur kann somit auch ohne Kletterprozesse entstehen und ist in dieser Form aus stark wechselverformten Metallen bestens bekannt [115, 237], wo die Zellgrößen jedoch deutlich kleiner und Versetzungsdichten um Größenordnungen höher sind. Daß kombinierte Gleit- und Kletterprozesse zur Zellstrukturbildung führen, wird auch von anderen Gruppen [44, 280] festgestellt. Treibende Kraft dafür ist die Minimierung der gesamten, elastischen Verzerrungsenergie der Versetzungen durch eine räumliche Umorganisation, der sogenannten „Polygonisation“ [44, 144]. Der dabei resultierende Energiegewinn ist allerdings nicht allzu groß, da immer nur wenige benachbarte Versetzungen denselben Burgersvektor haben. Damit kommt es neben anziehenden auch zu abstoßenden Versetzungswechselwirkungen, und die resultierende Zellstruktur ist nicht so geometrisch ausgeprägt wie z.B. im Fall von Korngrenzen.

Wie bereits in der Literaturübersicht zu den Versetzungen in Kapitel 3 angegeben, gibt es zwei voneinander unabhängigen Autorengruppen, die eine Zellstruktur beobachten, welche nicht von Versetzungen gebildet sein soll [217, 218, 289]. Ponce et al. [217, 218] finden in ihren TEM-Proben flächenhafte Kontraste, die leider auf den Bildern in den zitierte Arbeiten nicht besonders gut zu erkennen sind, ohne irgendwelche Spuren von Versetzungen und behaupten, dabei handele es sich um die Zellwände. Diese Kontraste, die keinen exakten kristallographischen Richtungen folgen und einen leichten Streifenkontrast — ähnlich wie bei Stapelfehlern — zeigen, sind jedoch eher als Mikrorisse oder Antiphasengrenzen zu deuten. Tatsache ist, daß alle mit KOH angeätzten Wafer aus LEC-GaAs-Kristallen ein heterogenes Versetzungsmuster aufweisen, in welchem versetzungsfreie Gebiete von bis zu $150\text{ }\mu\text{m}$ breiten Bändern, in denen die Versetzungen zusammengelagert sind, eingeschlossen werden. Dieses Phänomen wird als Zellstruktur bezeichnet und ist unzweifelhaft auf eine ungleichmäßige Verteilung der Versetzungen im Kristall zurückzuführen. Zielińska [289] stellt fest, daß in der Röntgentopographie unter verschiedenen Beugungsbedingungen die Kontraste der Zellstruktur niemals verschwinden und schlußfolgert daraus, daß es sich bei den Defekten, welche in den Zellwänden sitzen, nicht um Versetzungen handeln könne. Wie im Rahmen dieser Arbeit jedoch gezeigt werden konnte, trifft man in jeder TEM-Probe fast immer alle sechs verschiedenen Burgersvektoren an. Da Zellwände folglich keine Korngrenzen mit nur einem gemeinsamen Burgersvektor sind, sondern sich aus Versetzungen mehrerer — in der Wafermitte sogar aller — Gleitsysteme zusammensetzen, wie andere Gruppen auch gefunden haben [179, 280], ist es überhaupt unmöglich, mit Hilfe der Röntgentopographie bei Kontrastbreiten und einer Auflösung in der Größenordnung von $100\text{ }\mu\text{m}$ die Auslöschung eines Stückes einer Zellwand zu beobachten. Neben dieser Arbeit hat auch Wurzinger [280], der gezielt Zellwände für die Transmissionselektronenmikroskopie präpariert hat, nirgendwo etwas anderes als Versetzungen und Ausscheidungen in LEC-GaAs gefunden.

Eine dritte und letzte abweichende Meinung zu den Zellwänden haben Steiner et al. [238]. Diese Gruppe macht plättchenförmige, dünne Antiphasengrenzen für die linien-

haften Kontraste in ihren Röntgenbeugungsaufnahmen mit einem Synchrotronstrahl verantwortlich. Auf Antiphasendomänen ist man wegen der Ausrichtung der linienhaften Kontraste, die auf flächenhafte Defekte auf $\{110\}$ -Ebenen zurückgeführt werden, entlang kristallographischer Richtungen gekommen. Die Domänen sollen etwa $50\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ groß und dünner als die Auflösungsgrenze von $1\ \mu\text{m}$ sein. Die Tatsache, daß diese Art der Kontraste in GaAs-Material verschiedener Hersteller und Laboratorien auftritt, wird von Steiner et al. als Beweis für einen in LEC-GaAs charakteristischen Defekttyp gewertet. Andererseits liegt die Interpretation als noch unverstandener Kontrasteffekt — vielleicht sogar apparativ bedingt — ebenso nahe, zumal da bislang noch niemand Antiphasengrenzen in GaAs-Kristallen gefunden hat. Eine TEM-Analyse einer Probe mit diesen linienhaften Kontrasten würde dagegen direkt Klarheit über deren Ursache verschaffen.

5.3 Mikrorisse

Flächenhafte Kontraste in je einer $\langle 100 \rangle$ -Randprobe des ungetemperten und des standardgetemperten Wafers wurden als Mikrorisse identifiziert. Solche mikroskopischen Risse, welche durch hohe thermische Spannungen entstehen, wurden auch von Stenkamp [240] in Si-Ge-Polykristallen gefunden, die ebenso thermischen Belastungen während der Abkühlphase der Kristalle ausgesetzt waren. In diesen Kristallen war die Habitusebene der mikroskopischen Risse meist vom Typ $\{111\}$, welche auch die Spaltebene in Si ist.

Obwohl im standardgetemperten Wafer die Habitusebene stückweise in $\{110\}$ verlief und facettiert war, kann es sich bei diesen Defekten um Antiphasengrenzen handeln, wie sie von Morizane [188] und Carter und Mitarbeitern [42, 47, 182] in GaAs-Schichten auf Ge-Substraten gefunden wurden. Dagegen spricht vor allem, daß diese flächenhaften Defekte zum Teil stark gekrümmt durch den Kristall verlaufen und im Material mit Versetzungen oder versetzungsähnlichen Kontrasten enden. Für eine Antiphasengrenze in einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur ist gerade letzteres nicht möglich. Das starke Gekrümmtsein läßt darüberhinaus auf eine Entstehung dieser Mikrorisse bei höheren Temperaturen schließen.

Die Versetzungen, die manchmal in diesen Defekten beobachtet werden, resultieren wahrscheinlich aus Wechselwirkungen dieser Defekte mit Versetzungen, die beim Gleiten in diese Defekte schneiden und hängen bleiben. Das macht auch verständlich, daß die Versetzungen auf den Ebenen nicht gleitfähig sind.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Hauptsache Ausscheidungen und Versetzungen in GaAs-Wafern aus kommerziell hergestellten 2"-LEC- und HGF-Einkristallen analysiert. Dabei wurde der Einfluß von Stöchiometrie, Dotierung und thermischer Nachbehandlung auf die Ausscheidungsphänomene und in verschieden behandelten Wafern die Versetzungsstruktur untersucht.

Auch in Kristallen, die absichtlich einen hohen As-Verlust durch Abdampfen von der Kristalloberfläche erlitten hatten und nach dem KOH-Anätzen Ga-Einschlüsse zeigten, konnten alle im TEM analysierbaren Ausscheidungen als hexagonales As identifiziert werden. Die Ausscheidungen sind im Mittel etwa 100 nm groß, haben eine von {111}-GaAs-Ebenen berandete Tetraederform und treten mit wenigen Ausnahmen nur an Versetzungen auf. In der Umgebung eines Ga-Einschlusses wurde eine erhöhte Versetzungsdichte von $3,9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ermittelt, was einen kausalen Zusammenhang zwischen Ga-Einschlüssen und der Versetzungsbildung nahelegt.

Si-dotierte HGF-Kristalle enthalten unterhalb einer kritischen Si-Konzentration keine auf den Dotierstoff zurückführbaren Defekte. Bei Überschreiten dieser Konzentration treten Stapelfehler auf {111}-Ebenen, Versetzungsringe vom Zwischengittertyp und kleine As-Ausscheidungen entlang dieser Versetzungsringe als Funktion der Si-Konzentration auf. In einem Wafer, bei dem durch Anlösen des Quarzbootes durch die Si-dotierte GaAs-Schmelze vom Rand her eine hohe Si-Konzentration eindiffundiert war, wurden zusätzlich in einigem Abstand zum Waferrand Leerstellenringe auf {111}-Ebenen beobachtet. Die komplette Defektstruktur läßt sich im Rahmen eines Diffusionsmodells von Si in GaAs als Komplex, $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$, verstehen.

In Zn-dotiertem GaAs wurden die gefundenen Ausscheidungen mit der Feinbereichsbeugung erstmals identifiziert. Es handelt sich um Zn-As-Phasen: in den meisten Fällen eindeutig um As_2Zn_3 , in anderen ist auch As_2Zn möglich. Die Ausscheidungen treten in Konzentrationen bis zu $8,3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ auf und haben eine von {111}-GaAs-Ebenen berandete Tetraederform mit mittleren Kantenlängen von 150 nm. Im Gegensatz zu den Ausscheidungen der hexagonalen As-Phase sind die Zn-As-Ausscheidungen nicht mit den Versetzungen korreliert.

Der Einfluß der thermischen Nachbehandlung ganzer Kristalle bei Temperaturen oberhalb 1.100°C für etwa 10 Stunden auf die Ausscheidungsphänomene in undotiertem, semi-isolierendem GaAs wurde ebenfalls untersucht. Sowohl vor, als auch nach der thermischen Nachbehandlung wurden ausschließlich Ausscheidungen gefunden, die sich mit Feinbereichsbeugung und energiedispersiver Röntgenanalyse als hexagonales As identifizieren ließen. In ungetempertem Material („as-grown“) sind die Ausscheidungen in ihrer Größe statistisch verteilt und zeigen manchmal einen gestörten Gitteraufbau und Punktdefekt-agglomerate in ihrer direkten Umgebung. Der Einfluß der thermischen Nachbehandlung

äußert sich in einer Größenverteilung der Ausscheidungen um einen Mittelwert und in einem ungestörten Gitteraufbau der Ausscheidungen. Die mittlere Kantenlänge der As-Ausscheidungen nimmt von 147 nm auf Werte um 90 nm bei Volumenkonzentrationen in der Größenordnung 10^8 cm^{-3} ab. Erst durch die thermische Nachbehandlung kommt es zu einer ausgeprägten Korrelation zwischen Versetzungen und Ausscheidungen, die für eine bevorzugte Keimbildung und eine erhöhte Diffusion entlang der Versetzungen spricht.

In dieser Arbeit wurden erstmals die Versetzungen in den Zellwänden von undotierten, semi-isolierenden 2"-LEC-GaAs-Einkristallscheiben in größerem Umfang untersucht. Insgesamt wurden annähernd 800 Versetzungen bezüglich ihrer Burgersvektoren und Linienrichtungen analysiert.

Alle gefundenen Burgersvektoren sind vom Typ $\vec{b} = a/2\langle 110 \rangle$. Durch detaillierte Analysen der Burgersvektorverteilung in Randproben der untersuchten Wafer und Auswertung der beteiligten Gleitsysteme konnte gezeigt werden, daß die hohen Versetzungsdichten in 2"-LEC-Einkristallen im Bereich von 10^4 – 10^5 cm^{-2} durch Versetzungsquellen an der äußeren Kristalloberfläche induziert werden. Wendet man in einem einfachen Modell die aus theoretischen, thermoelastischen Berechnungen bekannten Spannungen auf die 12 Gleitsysteme in GaAs an, so ergibt sich eine inhomogene Verteilung dieser Gleitsysteme als Funktion des Ortes auf einem Wafer. Diese Verteilung konnte durch ausführliche Analysen von Randproben bestätigt werden. Allerdings müssen Wechselwirkungen von Versetzungen sich kreuzender Gleitsysteme mit in Betracht gezogen werden.

Versetzungsquellen konnten in allen Proben niemals gefunden werden, selbst in Randproben eines nicht rundgeschliffenen Wafers nicht, der noch seinen ursprünglichen Rand besitzt. Dies unterstützt das Modell, nach welchem sich die Quellen der Versetzungen auf oder in unmittelbarer Nähe der Kristalloberfläche befinden.

Die Analyse der Linienrichtungen einzelner Versetzungen ergab einen hohen Anteil an Versetzungen, die parallel $\langle 112 \rangle$ auf den $\{111\}$ -Gleitebenen verlaufen. Der Anteil an Schraubenversetzungen war dagegen gering. Nicht gleitfähige Versetzungen machen in jedem Wafer etwa 20% aus.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit Resultaten aus Verformungsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen, so gelangt man zu der Schlußfolgerung, daß die Versetzungen bei höheren Temperaturen entstehen müssen, da Versetzungsklettern nur bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur möglich ist (Faustregel: $T \geq 0,85T_M \approx 1.000^\circ\text{C}$).

Als Hauptmechanismus für die Versetzungsmultiplikation wird das Quer- und doppeltes Quergleiten von Schraubenversetzungen angesehen, welches mehrfach beobachtet werden konnte. Dies erklärt auch den geringen Anteil an Schraubenversetzungen. Daß Versetzungsklettern direkt Punktdefekte erzeugt, konnte in dem ungetemperten Material — unseres Wissens erstmals in GaAs — beobachtet werden.

Die Zellstruktur ist das Resultat eines Polygonisationsprozesses und nicht streng entlang kristallographischer Richtungen ausgebildet, da die Zellwände immer Versetzungen mehrerer Burgersvektoren und Gleitsysteme enthalten und — im Gegensatz zur Zellstruktur im Metallen — die Versetzungsdichten niedriger sind.

Der Einfluß der thermischen Nachbehandlung drückt sich in einer Abnahme der Versetzungen mit Linienrichtungen parallel $\langle 112 \rangle$ zugunsten von 60° -Versetzungen aus. Ebenfalls nimmt die Anzahl der nicht-gleitfähigen Versetzungen durch Kletterprozesse deutlich ab. Global ändert sich die Versetzungsstruktur (Vierzähligkeit, Zellstruktur, W-Profil, EPD) jedoch nicht.

Literaturverzeichnis

- [1] C. R. Abernathy, R. Caruso, A. S. Jordan, S. J. Pearton und H. Temkin, in: Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds II (E. R. Weber, Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1987, S. 35
- [2] H. Alexander und P. Haasen, in: Solid State Phys. Vol. 22 (F. Seitz, D. Turnbull und H. Ehrenreich, Hrsg.), Academic Press, New York 1968, S. 27
- [3] H. Alexander und C. Kisielowski-Kemmerich, in: Proc. of the 8th Intern. School on Defects in Semiconductors (E. Mizera, Hrsg.), World Scientific, Singapur 1988, S. 393
- [4] H. Alexander, Rad. Effects and Defect in Solids, Vol. 111/112(1-2) (1989), 1
- [5] H. Alexander und H. Gottschalk, erscheint in: Inst. Phys. Conf. Ser. (1989)
- [6] H. Alt und G. Packeiser, J. Appl. Phys. **60** (1986), 2954
- [7] Y. Androussi, P. François, J. Di Persio, G. Vanderschaeve und A. Lefebvre, in: Defects in Semiconductors (H. J. von Bardeleben, Hrsg.), Mat. Sci. Forum Volumes 10-12 (1986), S. 821
- [8] Y. Androussi, G. Vanderschaeve und A. Lefebvre, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 87 (1987), 291
- [9] Y. Androussi, G. Vanderschaeve und A. Lefebvre, Phil. Mag. A **59** (1989), 1189
- [10] J. Angilello, R. M. Potemski und G. R. Woolhouse, J. Appl. Phys. **46** (1975), 2315
- [11] T. Aoyoma, J. Lagowski, D. G. Lin, K. Y. Ko und O. Ueda, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 79 (1985), 19
- [12] J. R. Arthur, J. Phys. Chem. Solids **28** (1967), 2257
- [13] M. F. Ashby, Phil. Mag. **5** (1960), 298
- [14] M. F. Ashby und L. Johnson, Phil. Mag. **20** (1969), 1009
- [15] P. Astié, J. J. Couderc, P. Chomel, D. Quelard und M. Duseaux, phys. stat. sol. (a) **96** (1986), 225
- [16] T. R. AuCoin und R. O. Savage, in: Gallium Arsenide Technology (D. K. Ferry, Hrsg.), SAMS, Indianapolis 1985, Kap. 2, S. 47-78,

- [17] P. D. Augustus und D. J. Stirland, *J. Microscopy* **118** (1980), 111
- [18] R. W. Balluffi und A. V. Granato, in: *Dislocations in Solids* (F. R. N. Nabarro, Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1979, Vol. 4, Kap. 13, S. 1–134
- [19] D. L. Barrett, S. McGuigan, H. M. Hobgood, G. W. Eldridge und R. N. Thomas, *J. Cryst. Growth* **70** (1984), 179
- [20] D. L. Barrett, G. R. Booker, C. A. Warwick und G. T. Brown, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 76* (1985), 217
- [21] N. S. Belyatsukaya, S. P. Grishna, E. V. Lopatin, M. G. Mil'vidskii, V. B. Osvenskii und V. G. Formin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **17** (1972), 126
- [22] R. W. Bicknell, *J. Phys. D* **6** (1973), 1991
- [23] E. Billig, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **235** (1958), 37
- [24] H. Biloni, in: *Physical Metallurgy* (R. W. Cahn und P. Haasen, Hrsg.), 3rd ed., North Holland, Amsterdam 1983, Volume I, Kap. 9, § 6
- [25] H. G. Blom, *J. Cryst. Growth* **36** (1976), 125
- [26] P. Boivin, J. Rabier, H. Garem und M. Duseaux, in: *Defects in Semiconductors* (H. J. von Bardeleben, Hrsg.), *Mat. Sci. Forum Volumes 10–12* (1986), S. 781
- [27] P. Boivin, J. Rabier und H. Garem, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 87* (1987), 297
- [28] P. Boivin, J. Rabier und H. Garem, *Phil. Mag. A* **61** (1990), 619
- [29] P. Boivin, J. Rabier und H. Garem, *Phil. Mag. A* **61** (1990), 647
- [30] O. Breitenstein, R. Fornari, C. Frigeri, R. Gleichmann und J. Heydenreich, in: *Proc. of the XIIth Intern. Cong. for Electron Microscopy*, San Francisco 1990, S. 616
- [31] M. H. Brodsky, *Spektrum der Wissenschaften*, April 1990, S. 46
- [32] I. N. Bronstein[†] und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 19. Auflage (G. Grosche und V. Ziegler, Hrsg.), Harri Deutsch, Thun 1980
- [33] M. R. Brozel, E. J. Foulkes und D. J. Stirland, in: *Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds* (J. P. Fillard, Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1985, S. 177
- [34] M. R. Brozel, S. Clark und D. J. Stirland, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Hakone (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 133
- [35] V. T. Bublik, A. N. Moronzov, V. B. Osvenskii, L. I. Gaidai, S. P. Grishina und O. G. Portnov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24** (1979), 704
- [36] W. Buckel, *Z. Physik* **138** (1954), 136

- [37] N. Burle-Durbec, B. Pichaud und F. Minari, *J. Appl. Cryst.* **19** (1986), 140
- [38] N. Burle-Durbec, B. Pichaud und F. Minari, *Phil. Mag. Lett.* **56** (1987), 173
- [39] J. W. Cahn, *Acta metall.* **5** (1957), 169
- [40] D. Caillard, N. Clement, A. Couret, Y. Androussi, A. Lefebvre und G. Vanderschaeve, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 87* (1987), 361
- [41] D. Caillard, N. Clement, A. Couret, Y. Androussi, A. Lefebvre und G. Vanderschaeve, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 100* (1989), 403
- [42] C. B. Carter, B. C. De Cooman, N.-H. Cho, R. M. Fletcher, D. K. Wagner und J. Ballantyne, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 56* (1986), 73
- [43] H. C. Casey, in: *Atomic Diffusion in Solids* (D. Shaw, Hrsg.), Plenum Press, New York 1973, Kap. 6, S. 351–430
- [44] R. T. Chen und D. E. Holmes, *J. Cryst. Growth* **61** (1983), 111
- [45] T. P. Chen, Y. D. Guo und T. S. Huang, *J. Cryst. Growth* **94** (1989), 683
- [46] N. G. Chew und A. G. Cullis, *Ultramicroscopy* **23** (1987), 175
- [47] N.-H. Cho, B. C. De Cooman, C. B. Carter, R. Fletcher und D. K. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985), 879
- [48] S. K. Choi, M. Mihara und T. Ninomiya, *Japan. J. Appl. Phys.* **16**, (1977), 737
- [49] Y. M. Chu, D. B. Darby und G. R. Booker, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 60* (1981), 331
- [50] S. Clark, D. J. Stirland, M. R. Brozel, M. Smith und C. A. Warwick, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 31
- [51] B. Cockayne, W. R. MacEwan, D. A. O. Hope, I. R. Harris und N. A. Smith, *J. Cryst. Growth* **87** (1988), 6
- [52] B. Cockayne, W. R. MacEwan, I. R. Harris und N. A. Smith, *J. Cryst. Growth* **88** (1988), 180
- [53] H. Cole, F. W. Chambers und H. M. Dunn, *Acta Cryst.* **9** (1956), 685
- [54] J. P. Cornier, M. Duseaux und J. P. Chevalier, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984), 1105
- [55] J. P. Cornier, M. Duseaux und J. P. Chevalier, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **74** (1984), 95
- [56] A. H. Cottrell, *Strength of Solids*, The Physical Society, London 1948
- [57] A. H. Cottrell und B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.* **A62** (1949), 49
- [58] A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford University Press, Oxford 1953

- [59] P. Coulomb, *Acta Met.* **7** (1959), 556
- [60] G. Cox, Dissertation, RWTH Aachen 1990
- [61] G. Cox, D. Szyuka, U. Poppe, K. H. Graf, K. Urban, C. Kisielowski-Kemmerich und H. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), 2402
- [62] A. G. Cullis, P. D. Augustus und D. J. Stirland, *J. Appl. Phys.* **51** (1980), 2556
- [63] D. B. Darby, Dissertation, University of Oxford 1979
- [64] D. B. Darby, P. D. Augustus, G. R. Booker und D. J. Stirland, *J. Microscopy* **118** (1980), 343
- [65] W. C. Dash, *J. Appl. Phys.* **30** (1959), 459
- [66] P. Deconinck, L. Allain, G. Gillardin, J. Maluenda, J. P. Farges, G. M. Martin, G. Nagel und K. Löhnert, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 531
- [67] B. De Cooman und C. B. Carter, *Phil. Mag. A* **60** (1989), 245
- [68] U. Dekker, *bild der wissenschaften*, September 1989, S. 114
- [69] J. Di Persio und M. Abbas, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 100* (1989), 391
- [70] A. Djemel und J. Castaing, *europ. phys. lett.* **2** (1986), 611
- [71] A. Djemel, J. Castaing, N. Burle-Durbec und B. Pichaud, *Revue Phys. Appl.* **24** (1989), 779
- [72] P. Dobrilla, *Mater. Lett.* **5** (1987), 126
- [73] P. Dobrilla, in: *Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds II* (E. R. Weber, Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1987, S. 305
- [74] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, John Wiley, New York 1974, S. 302 ff.
- [75] W.M. Duncan, G.H. Westphal, A. J. Purdes, *J. Appl. Phys.* **66** (1989), 2430
- [76] M. Duseaux, *J. Cryst. Growth* **61** (1983), 576
- [77] M. Duseaux, S. Martin und J. P. Chevalier, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Hakone (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 221
- [78] J. W. Edington, *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science Vol. 1 The Operation and Calibration of the Electron Microscope*, Macmillan Philips Technical Library, Eindhoven 1974
- [79] J. W. Edington, *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science Vol. 2 Electron Diffraction in the Electron Microscope*, Macmillan Philips Technical Library, Eindhoven 1975

- [80] J. W. Edington, Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science Vol. 3 *Interpretation of Transmission Electron Micrographs*, Macmillan Philips Technical Library, Eindhoven 1975
- [81] H. Ehrenreich und J. P. Hirth, Appl. Phys. Lett. **46** (1985), 668
- [82] A. G. Elliot, C.-L. Wei, R. Farraro, G. Woolhouse, M. Scott und R. Hiskes, J. Cryst. Growth. **70** (1984), 169
- [83] A. G. Elliot, C.-L. Wei und D. A. Vanderwater, J. Cryst. Growth **85** (1987), 59
- [84] T. Figielski, phys. stat. sol. (a) **102** (1987), 493
- [85] T. Figielski, in: Proc. of the 8th Intern. School on Defects in Semiconductors (E. Mizera, Hrsg.), World Scientific, Singapur 1988, S. 379
- [86] J. P. Fillard, P. Gall, J. L. Weyher, M. Asgarinia und P. C. Montgomery, in: Semi-insulating III-V Materials, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 537
- [87] J. P. Fillard, P. Gall, M. Asgarinia, M. Castagne und M. Baroudi, Japan. J. Appl. Phys. **27** (1988), L899
- [88] W. R. Frensley, Spektrum der Wissenschaften, Oktober 1987, S. 88
- [89] J. Friedel, Les Dislocations, Gauthiers-Villars, Paris 1956
- [90] J. Friedel, Dislocations, Addison-Wesley, Reading (Mass.) 1964
- [91] C. Frigeri, O. Breitenstein, R. Fornari, R. Gleichmann, E. Gombia und R. Mosca, Inst. Phys. Conf., Ser. No. **100** (1989), 379
- [92] C. Frigerio, C. Mucchino, J. L. Weyher, L. Zanotti und C. Paorici, J. Cryst. Growth **99** (1990), 685
- [93] J. Fröhlingsdorf, Dissertation, Universität zu Köln 1987 (erschienen als Bericht der Kernforschungsanlage Jülich Nr. 2176, Januar 1988)
- [94] T. Fujii, M. Nakajima und T. Fukuda, Mater. Lett. **4** (1986), 189
- [95] T. Fujii, M. Nakajima und T. Fukuda, J. Cryst. Growth **87** (1988), 547
- [96] I. Fujimoto, Japan. J. Appl. Phys. **23** (1984), L287
- [97] P. Gall, J. P. Fillard, M. Castagne, J. L. Weyher und J. Bonnafé, J. Appl. Phys. **64** (1988), 5161
- [98] P. J. Gallagher und F. Weinberg, J. Cryst. Growth **94** (1989), 299
- [99] D. Gerthsen, F. A. Ponce und G. B. Anderson, Phil. Mag. A. **59** (1989), 1045

- [100] R. Gleichmann, A. Hoepner, R. Fornari, und C. Frigeri, *6th Intern. Symposium on the Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors*, Oxford, 5.–8. April 1989
- [101] R. Gleichmann, private Mitteilung
- [102] A. M. Gómez und P. B. Hirsch, *Phil. Mag. A* **38** (1978), 733
- [103] H. Gottschalk, G. Patzer und H. Alexander, *phys. stat. sol. (a)* **45** (1978), 207
- [104] A. Govorkov, A. V. Markov, E. M. Omeljanovsky, A. J. Polyakov, V. I. Raihstein und V. A. Fridman, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 145
- [105] J. G. Grabmaier und C. B. Watson, *phys. stat. sol.* **32** (1969), K13
- [106] M. L. Gray, L. Sargent, K. M. Burke, K. A. Grim und J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **63** (1988), 4413
- [107] M. L. Gray, L. Sargent, J. S. Blakemore, J. M. Parsey jr. und J. E. Clemans, *J. Appl. Phys.* **63** (1988), 5689
- [108] R. Gremmelmaier, *Z. Naturforschg.* **11a** (1956), 511
- [109] S. Guruswamy, R. S. Rai, K. T. Faber, J. P. Hirth, J. E. Clemans, S. McGuigan, R. N. Thomas und W. Mitchel, *J. Appl. Phys.* **65** (1989), 2508
- [110] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1984
- [111] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London 1965
- [112] J. P. Hirth und J. Lothe, *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, New York 1968
- [113] D. E. Holmes, R. T. Chen und J. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983), 419
- [114] D. E. Holmes, H. Kuwamoto, C. G. Kirkpatrick und R. T. Chen, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Kah-nee-ta (D. C. Look und J. S. Blakemore, Hrsg.), Shiva Publishing Limited, Nantwich 1984, S. 204
- [115] D. L. Holt, *J. Appl. Phys.* **41** (1970), 3197
- [116] J. Huang, M. Meyer und V. Pontikis, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989), 628
- [117] D. Hull, *Introduction to Dislocations*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford 1975
- [118] D. T. J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids* **40** (1979), 613
- [119] D. T. J. Hurle, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 11
- [120] P. W. Hutchinson und P. S. Dobson, *Phil. Mag.* **30** (1974), 65

- [121] P. W. Hutchinson und P. S. Dobson, *J. Mater. Sci.* **10** (1975), 1636
- [122] P. W. Hutchinson und R. K. Ball, *J. Mater. Sci.* **17** (1982), 406
- [123] S. Iida und K. Ito, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971), 768
- [124] T. Inada, Y. Otoki, K. Ohata, S. Taharasako und S. Kuma, *J. Cryst. Growth* **96** (1989), 327
- [125] T. Ishiguro, T. Suzuki, N. Suzuki und M. Ozawa, *Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy*, Kyoto 1986, S. 353
- [126] D. G. Ivey und G. R. Piercy, *Thin Solid Films* **149** (1987), 73
- [127] K. Iwasaki, M. Imai und A. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **103** (1990), 257
- [128] G. Jacob, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Evian (S. Makram-Ebeid und B. Tuck, Hrsg.), Shiva Publishing Ltd., Nantwich 1982, S. 2
- [129] G. Jacob, M. Duseaux, J. P. Farges, M. M. B. van den Boom und P. J. Roksnoer, *J. Cryst. Growth* **61** (1983), 417
- [130] M. Jimenez-Melendo, A. Djemel, J. P. Rivière und J. Castaing, in: *Defects in Semiconductors* (H. J. von Bardeleben, Hrsg.), *Mat. Sci. Forum Volumes 10–12* (1986), S. 791
- [131] M. Jimenez-Melendo, A. Djemel, J. P. Rivière, J. Castaing, C. Thomas und M. Duseaux, *Revue Phys. Appl.* **23** (1988), 251
- [132] A. S. Jordan, R. Caruso und A. R. von Neida, *The Bell System Technical Journal* **59** (1980), 593
- [133] A. S. Jordan, *J. Cryst. Growth* **49** (1980), 631
- [134] A. S. Jordan, A. R. von Neida und R. Caruso, *J. Cryst. Growth* **76** (1986), 243
- [135] K. B. Kahen, *J. Appl. Phys.* **66** (1989), 6176
- [136] T. Kamejima, F. Shimura, Y. Matsumoto, H. Watanabe und J. Matsui, *Japan. J. Appl. Phys.* **21** (1982), L721
- [137] T. Katsumata, H. Okada, T. Kikuta, T. Fukuda und T. Ogawa, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Hakone (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 145
- [138] T. Katsumata, H. Okada, T. Kikuta und T. Fukuda, *Appl. Phys. A* **42** (1987), 103
- [139] D. L. Kendall, in: *Semiconductors and Semimetals* (R. K. Willardson und A. C. Beer, Hrsg.), Academic Press, New York 1984, Vol. 4, Kap. 3, S. 163–259
- [140] P. Kidd, G. R. Booker und D. J. Stirland, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **87** (1987), 275
- [141] P. Kidd, G. R. Booker und D. J. Stirland, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987), 1331

- [142] H. Kimura, C. B. Afable, H. M. Olsen, A. T. Hunter und H. V. Winston, *J. Cryst. Growth* **70** (1984), 185
- [143] P. A. Kirkby, *IEEE J. Quantum Electronics QE* **11** (1975), 562
- [144] C. G. Kirkpatrick, R. T. Chen, D. E. Holmes, P. M. Asbeck, K. R. Elliott, R. D. Fairman und J. R. Oliver, in: *Semiconductors and Semimetals* (R. K. Willardson und A. C. Beer, Hrsg.), Academic Press, New York 1984, Vol. 20, Kap. 3, S. 159–231
- [145] Y. Kitagawara, T. Takahashi, S. Kuwabara und T. Takenaka, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 49
- [146] T. Kitano, T. Ishigawa, H. Ono und J. Matsui, *Japan. J. Appl. Phys.* **25** (1986), L530
- [147] T. Kitano, H. Ono und J. Matsui, *Japan. J. Appl. Phys.* **25** (1986), L761
- [148] N. Kobayashi und T. Iwaki, *J. Cryst. Growth* **73** (1985), 96
- [149] H. Kohda, K. Yamada, H. Nakanishi, T. Kobayashi, J. Osaka und K. Hoshikawa, *J. Cryst. Growth* **71** (1985), 813
- [150] J. S. Köhler und F. Seitz, *J. Appl. Mech.* **14** (1947), 217
- [151] J. K. Kung und W. G. Spitzer, *J. Appl. Phys.* **45** (1974), 4477
- [152] K. H. Küsters, B. C. De Cooman und C. B. Carter, *Phil. Mag. A* **53** (1986), 141
- [153] H. Kuwamoto und D. E. Holmes, *J. Cryst. Growth* **91** (1988), 567
- [154] J. Lagowski, H. C. Gatos, T. Aoyama und D. G. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984), 680
- [155] J. Lagowski, H. C. Gatos, C. H. Kang, M. Skowronski, K. Y. Ko und D. G. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986), 1083
- [156] D. Laister und G. M. Jenkins, *Phil. Mag.* **20(I)** (1969), 361
- [157] D. Laister und G. M. Jenkins, *Phil. Mag.* **23(II)** (1971), 1077
- [158] D. Laister und G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.* **8** (1973), 1218
- [159] L. D. Landau[†] und E. F. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VII, Elastizitätstheorie*, Akademie Verlag, Berlin 1970
- [160] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik* (K.-H. Hellwege, Hrsg.), Neue Serie, Gruppe III, Band 22a, Springer, Berlin 1987
- [161] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik* (K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege, Hrsg.), Neue Serie, Gruppe III, Band 14a, Springer, Berlin 1988

- [162] B.-T. Lee, T. Sands, R. Gronsky und E. D. Bourret, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **83** (1986), 51
- [163] B.-T. Lee, R. Gronsky und E. D. Bourret, *J. Appl. Phys* **64** (1988), 114
- [164] B.-T. Lee, R. Gronsky und E. D. Bourret, *J. Cryst. Growth* **96** (1989), 333
- [165] B.-T. Lee, E. D. Bourret, R. Gronsky und I. Park, *J. Appl. Phys* **65** (1989), 1030
- [166] H. Lessoff, W. Tseng und R. Gorman, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 441
- [167] A. Lefebvre und G. Vanderschaeve, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **100** (1989), 397
- [168] E. A. Lodge, G. R. Booker, C. A. Warwick und G. T. Brown, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **76** (1985), 217
- [169] R. N. Logan und D. T. J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971), 1739
- [170] K. Löhnert, W. Wettling und G. Koschek, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Hakone (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 267
- [171] M. Luysberg, Diplomarbeit, RWTH Aachen 1989
- [172] M. Luysberg, W. Jäger, K. Urban, M. Perret, N. A. Stolwijk und H. Mehrer, erscheint in: *Impurities, Defects and Diffusion in Semiconductors: Bulk and Layered Structures* (J. Bernholc, D. J. Wolford und E. E. Haller, Hrsg.), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Ser. No.* **163**, Pittsburgh 1990
- [173] A. V. Markov, S. S. Shifrin und L. M. Morgulis, *Sov. Phys. Crystallogr.* **27** (1982), 620
- [174] A. V. Markov, M. G. Mil'vidskii und S. S. Shifrin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **29** (1984), 205
- [175] G. M. Martin, G. Jacob, A. Goltzene, C. Schwab und G. Poiblaud, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **59** (1981), 281
- [176] G. M. Martin und S. Makram-Ebeid, in: *Deep Centers in Semiconductor*, T. Pantelides, Hrsg.), Gordon and Breach, New York 1986, S. 399–487
- [177] G. M. Martin, P. Suchet, P. Deconinck und G. Gillardin, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100** (1989), 363
- [178] *Binary Alloy Phase Diagrams* (Thaddeus B. Massalski, Hrsg.), American Society for Metals, Metals Park 1986
- [179] J. Matsui, T. Kitano, T. Kamejima und T. Ishikawa, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **74** (1984), 101
- [180] J. Matsui, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **87**(1987), 249

- [181] T. Matsuura, R. Nakai und M. Yokogawa, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 453
- [182] S. McKernan, N.-H. Cho, D. R. Rasmussen und C. B. Carter, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93* (1988), 171
- [183] E. S. Meieran, *J. Appl. Phys.* **36** (1965), 2544
- [184] M. G. Mil'vidskii, V. B. Osvenskii und S. S. Shifrin, *J. Cryst. Growth* **52** (1981), 396
- [185] S. Miyazawa, in: *Defects in Semiconductors* (H. J. von Bardeleben, Hrsg.), *Mat. Sci. Forum Volumes 10-12* (1986), S. 1
- [186] P. Mo, J. Zhu und J. Wu, *Rare Metals* **8** (1989), 23
- [187] K. Moriya, in: *Semi-insulating III-V Materials, Hakone* (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 151
- [188] K. Morizane, *J. Cryst. Growth* **38** (1977), 249
- [189] S. Motakef und A. F. Witt, *J. Cryst. Growth* **80** (1987), 37
- [190] J. B. Mullin, B. W. Straughan und W. S. Bricknel, *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965), 782
- [191] B. Mutaftschiev, in: *Dislocations in Solids* (F. R. N. Nabarro, Hrsg.), North Holland Publishing Company, Amsterdam 1980, Vol. 5, Kap. 19, S. 57-126
- [192] F. R. N. Nabarro, *Theory of Crystal Dislocations*, Oxford University Press, Oxford 1967
- [193] Y. Nakada und T. Imura, *phys. stat. sol. (a)* **102** (1987), 625
- [194] Y. Nakada und T. Imura, *phys. stat. sol. (a)* **103** (1987), 85
- [195] Y. Nakada und T. Imura, *phys. stat. sol. (a)* **103** (1987), 435
- [196] M. Nakajima, T. Sato, T. Inada, T. Fukuda und K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986), 1251
- [197] M. Nakajima, T. Sato, T. Inada, T. Fukuda und K. Ishida, in: *Semi-insulating III-V Materials, Hakone* (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 181
- [198] M. Nakajima, T. Fujii und K. Ishida, *J. Cryst. Growth* **84** (1987), 295
- [199] G. H. Narayanan und A. H. Kachare, *phys. stat. sol. (a)* **26** (1974), 657
- [200] J. Nishio und K. Terashima, *J. Cryst. Growth* **85** (1987), 469
- [201] J. Nishio und K. Terashima, *J. Cryst. Growth* **96** (1988), 605

- [202] E. Nowak, H. Neumann und G. Kühn, *Cryst. Res. Technol.* **24** (1989), K13
- [203] T. Ogawa, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedo, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 477
- [204] T. Ogawa, *J. Cryst. Growth* **96** (1989), 777
- [205] H. Ono und J. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987), 801
- [206] H. Ono, *J. Cryst. Growth* **89** (1988), 209
- [207] J. Osaka, H. Okamoto, F. Hyuga, K. Watanabe und K. Yamada, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Hakone (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 279
- [208] V. B. Osvenskii und L. P. Kholodnyi, *Sov. Phys. - Solid State* **14** (1973), 2822
- [209] Y. Otoki, M. Watanabe, T. Inada und S. Kuma, *J. Cryst. Growth* **103** (1990), 85
- [210] H. D. Palfrey, M. Brown und A. F. W. Willoughby, *J. Electron. Mater.* **12** (1983), 863
- [211] *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (P. Villars und L. D. Calvert, Hrsg.), American Society for Metals, Metals Park 1985
- [212] P. Penning, *Philips Tech. Rev.* **19** (1957/58), 357
- [213] P. Penning, *Philips Res. Rept.* **13** (1958), 79
- [214] P. M. Petroff und L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976), 461
- [215] P. M. Petroff, *J. Physique* **40** (1979), C6-201
- [216] B. Pichaud, N. Burle-Durbec, F. Minari und M. Duseaux, *J. Cryst. Growth* **71** (1985), 649
- [217] F. A. Ponce, F.-C. Wang und R. Hiskes, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Kahneta (D. C. Look und J. S. Blakemore, Hrsg.), Shiva Publishing Limited, Nantwich 1984, S. 68
- [218] F. Ponce, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **76**(1985), 1
- [219] F. A. Ponce, G. B. Anderson, P. Haasen und H. G. Brion, in: *Defects in Semiconductors* (H. J. von Bardeleben, Hrsg.), *Mat. Sci. Forum Volumes 10-12* (1986), 775
- [220] R. S. Rai, S. Guruswamy, K. T. Faber und J. P. Hirth, *Phil. Mag. A* **60** (1989), 339
- [221] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin 1985
- [222] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed., Springer, Berlin 1989

- [223] F. Reynaud und B. LeGros-Mauduit, *Radiation Effects* **88** (1986), 1
- [224] H. Rüfer (Fa. WACKER Chemitronic, Burghausen), private Mitteilung
- [225] H. Rüfer, W. Uelhoff, P. Schloßmacher und K. Urban, erscheint in: *Proc. of the Intern. Conf. on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors* (K. Sumino, Hrsg.), Elsevier Science Publishers
- [226] H. Rüfer, in: *Festkörperforschung für die Informationstechnik*, 21. IFF-Ferienkurs, Kap. 21, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 1990
- [227] D. Rumsby, I. Grant, M. R. Brozel, E. J. Foulkes und R. M. Ware, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Kah-nee-ta (D. C. Look und J. S. Blakemore, Hrsg.), Shiva Publishing Limited, Nantwich 1984, S. 165
- [228] H. S. Rupprecht und R. Diehl, *bild der wissenschaften*, August 1989, S. 36
- [229] D. Schiferl und C. S. Barrett, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 30
- [230] G. E. R. Schulze, *Metallphysik*, Akademie-Verlag, Berlin 1967
- [231] C. E. Schvezov, I. V. Samarasekera und F. Weinberg, *J. Cryst. Growth* **92** (1988), 479
- [232] M. P. Scott, S. S. Laderman und A. G. Elliot, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 1280
- [233] F. Seitz, *Phys. Rev.* **79** (1950), 723
- [234] Y. Seki, H. Watanabe und J. Matsui, *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 822
- [235] H. Siethoff, R. Behrensmeier, K. Ahlborn und J. Völkl, *Phil. Mag. A* **61** (1990), 233
- [236] I. I. Snigireva, I. I. Khodos, M. Sh. Shikhsadov und A. P. Ushakowa, in: *Proc. of the 8th Intern. School on Defects in Semiconductors* (E. Mizera, Hrsg.), World Scientific, Singapur 1988, S. 218
- [237] J. W. Steeds, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **292** (1966), 343
- [238] B. Steiner, M. Kuriyama, R. C. Dobbyn, U. Laor, D. Larson und M. Brown, *J. Appl. Phys.* **66** (1989), 559
- [239] H. Steinhardt und P. Haasen, *phys. stat sol. (a)* **49** (1978), 93
- [240] D. Stenkamp, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen 1990
- [241] D. J. Stirland und B. W. Straughan, *Thin Solid Films* **31** (1976), 139
- [242] D. J. Stirland, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **33a** (1977), 150
- [243] D. J. Stirland, P. D. Augustus und R. W. Straughan, *J. Mater. Sci.* **13** (1978), 657
- [244] D. J. Stirland, P. D. Augustus, M. R. Brozel und E. J. Foulkes, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Kah-nee-ta (D. C. Look und J. S. Blakemore, Hrsg.), Shiva Publishing Limited, Nantwich 1984, S. 91

- [245] D. J. Stirland, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Hakone (H. Kukimoto und S. Miyazawa, Hrsg.), Ohmsha Ltd., Tokio 1986, S. 81
- [246] D. J. Stirland, D. G. Hart, I. Grant, M. R. Brozel und S. Clark, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 87* (1987), 296
- [247] D. J. Stirland, in: *Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds II* (E. R. Weber, Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1987, S. 73
- [248] D. J. Stirland, P. Kidd, G. R. Booker, S. Clark, D. T. J. Hurle, M. R. Brozel und I. Grant, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 100* (1989), 373
- [249] P. Suchet und M. Duseaux, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 91* (1987), 375
- [250] P. Suchet, M. Duseaux, G. Gillardin, J. LeBris und G. M. Martin, *J. Appl. Phys.* **62** (1987), 3700
- [251] P. Suchet, Dissertation, Institut Polytechnique de Lorraine, Nancy 1987
- [252] P. Suchet, M. Duseaux, C. Schiller und G. M. Martin, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedev, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 483
- [253] M. V. Sullivan und G. A. Kolb, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963), 585
- [254] K. Sumino und H. Hirada, *Phil. Mag. A* **44** (1981), 1319
- [255] K. Sumino, in: *Defect Gettering and Engineering in Semiconductor Technology* (H. Richter, Hrsg.), Akademie der Wissenschaften der DDR, Frankfurt (Oder) 1987, S. 218
- [256] K. Sumino, in: *Defect and Properties of Semiconductors – Defect Engineering* (J. Chikawa, K. Sumino und K. Wada, Hrsg.), KTK Scientific Publishers, Tokio 1987, S. 3
- [257] K. Sumino, in: *Proc. of the 8th Intern. School on Defects in Semiconductors* (E. Mizera, Hrsg.), World Scientific, Singapur 1988, S. 135
- [258] G. Szabó, *J. Cryst. Growth* **73** (1985), 131
- [259] L. B. Ta, H. M. Hobgood und R. N. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982), 1091
- [260] D. N. Talwar, K. S. Suh und C. S. Ting, *Phil. Mag. B* **56** (1987), 593
- [261] T. Y. Tan und W. K. Tice, *Phil. Mag.* **34** (1976), 615
- [262] M. Tanaka und B. Jouffrey, *Phil. Mag. A* **50** (1984), 733
- [263] K. Terashima, J. Nishio, A. Okada, S. Washizuka und M. Watanabe, *J. Cryst. Growth* **79** (1986), 463
- [264] K. Terashima, in: *Semi-insulating III-V Materials*, Malmö (G. Grossmann und L. Lebedev, Hrsg.), Adam Hilger, Bristol 1988, S. 413

- [265] R. N. Thomas, H. M. Hobgood, G. W. Eldridge, D. L. Barrett, T. T. Braggins, L. B. Ta und S. K. Wang, in: *Semiconductors and Semimetals* (R. K. Willardson und A. C. Beer, Hrsg.), Academic Press, New York 1984, Vol. 20, Kap. 1, S. 1–87
- [266] S. Tohno, S. Shinoyama, A. Katsui und H. Takaoka, *J. Cryst. Growth* **73** (1985), 190
- [267] S. Tohno, S. Shinoyama, A. Katsui und H. Takaoka, *Appl. Phys. Lett* **49** (1986), 1204
- [268] W. Tiller, *J. Appl. Phys.* **29** (1958), 611
- [269] B. Tuck, *Atomic Diffusion in III-V Semiconductors*, Adam Hilger, Bristol 1988
- [270] W. Uelhoff, in: *Festkörperprobleme XXVII* (P. Grosse, Hrsg.), Vieweg, Braunschweig 1987, S. 241
- [271] W. G. J. H. M. van Sark, J. L. Weyher, L. G. Giling, M. de Potter und M. van Rossum, *J. Mater. Res.* **5** (1990), 1042
- [272] J. D. VENABLES, *Phys. Rev.* **122** (1961), 1388
- [273] J. Völkl, G. Müller und W. Blum, *J. Cryst. Growth* **83** (1987), 383
- [274] J. Völkl, *Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg* 1988
- [275] J. Völkl und G. Müller, *J. Cryst. Growth* **97** (1989), 136
- [276] P. D. Warren, P. Pirouz und S. G. Roberts, *Phil. Mag. A* **50** (1984), L23
- [277] E. R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider und T. Wosinski, *J. Appl. Phys.* **53** (1982), 6140
- [278] H. Wenzl, K. Mika und D. Henkel, *J. Cryst. Growth* **100** (1990), 377
- [279] A. F. W. Willoughby, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **14** (1983), 237
- [280] P. Wurzinger, H. Oppolzer, P. Pongratz und P. Skalicky, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.* **100** (1989), 385
- [281] M. von Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg, Braunschweig 1970
- [282] K. Yamada, H. Kohda, H. Nakanishi und K. Hoshikawa, *J. Cryst. Growth* **78** (1986), 36
- [283] I. Yonenaga, K. Sumino und K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986), 326
- [284] I. Yonenaga und K. Sumino, *J. Appl. Phys.* **62** (1987), 1212
- [285] I. Yonenaga, U. Onose und K. Sumino, *J. Mater. Res.* **2** (1987), 252
- [286] I. Yonenaga, K. Sumino und K. Yamada, *J. Appl. Phys.* **65** (1989), 85

- [287] F. X. Zach und A. Winnacker, Japan. J. Appl. Phys. **28** (1989), 957
- [288] H. W. Zandbergen, J. Weyher und J. van Landuyt, J. Cryst. Growth **84** (1987), 476
- [289] E. Zielińska-Rohozińska, J. Cryst. Growth **87** (1988), 154
- [290] E. Zielińska-Rohozińska und T. Czekalski, in: Proc. of the 8th Intern. School on Defects in Semiconductors (E. Mizera, Hrsg.), World Scientific, Singapur 1988, S. 104

A Eichung der Bilddrehung

Für viele Anwendungen ist es erforderlich, Informationen aus Beugungsbildern (Abbildungsvektoren $\vec{g}$, Richtungen etc.) in das Bild zu übertragen. Deswegen ist es notwendig, sich den Zusammenhang zwischen einer Richtung im Bild zu derselben Richtung in der Beugungsaufnahme klarzumachen.

Die Elektronen bewegen sich durch die Mikroskopsäule auf Schraubenbahnen, auf die sie durch die magnetischen Felder der Linsen über die Lorentzkraft gezwungen werden. Somit gibt es zwischen einem Bild und dem dazugehörigen Beugungsbild immer eine Bildrotation, welche von der Linsenanregung (gegeben durch die gewählte Vergrößerung im Bildmodus und die Kameralänge im Beugungsmodus) abhängt. Um diese Rotation zu bestimmen, wird i.a. folgendes Eichverfahren angewandt [78].

Man benutzt als Eichpräparat auf eine dünne Kohlenstoffolie aufgebrachte α - MoO_3 -Einkristalle. Molybdäntrioxid hat eine pseudo-orthorhombische Struktur mit den Gitterparametern $a = 3,966 \text{ \AA}$, $b = 13,848 \text{ \AA}$ und $c = 3,696 \text{ \AA}$ und bildet flache Kristallplättchen mit langen Seiten parallel [001] und einer Plättchennormale [010]. Mit dieser kristallographischen Vorinformation kann man nun aus einer Serie von Doppelbelichtungen (Foto eines Kristallplättchens mit dem dazugehörigen Beugungsbild auf dasselbe Negativ), bei denen man das interessierende Parameterfeld aus Mikroskopvergrößerung und Kameralänge abfährt, den Winkel zwischen einer speziellen Richtung im Bild zu derselben Richtung im Beugungsbild ausmessen. Tabelle A.1 zeigt das Ergebnis zweier Eichungen der Bilddrehung am Philips EM 430 T für eine Beschleunigungsspannung von 300 kV, eine Kameralänge L von 950 mm und verschiedene Vergrößerungen. Die Winkelangaben in der Spalte Bilddrehung bedeuten eine Drehung des Beugungsbildes gegenüber dem Bild im Uhrzeigersinn (bei positivem Vorzeichen des Winkels), wobei die beiden Negative so hingelegt werden müssen, wie sie sich im Elektronenmikroskop befinden (Emulsionsseite nach oben). Die beiden etwa ein halbes Jahr auseinanderliegenden Eichungen rechtfertigen aufgrund ihrer guten Übereinstimmung die nur gelegentliche Überprüfung der Bildrotation.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Inversion um 180° [78, 111], die immer zwischen Bild und Beugungsbild vorliegt, wenn beide Bilder mit einer um eins verschiedenen Linsenzahl abgebildet werden, in der Tabelle A.1 noch nicht berücksichtigt ist. Einen Abbildungsvektor $\vec{g}$ überträgt man also in das Bild, indem man aus der Tabelle den Winkel für die Rotation zwischen Bild (bei der gewählten Vergrößerung) und Beugungsbild (mit der Kameralänge $L = 950 \text{ mm}$) entnimmt und die beiden Bilder entsprechend gegeneinander verdreht, dann jedoch die Richtung des Vektors $\vec{g}$ vom Beugungsreflex zum Primärstrahl (also genau umgekehrt wie sonst üblich) ins Bild einzeichnet, was einer Inversion um 180° entspricht.

Tabelle A.1: Bilddrehung am Philips EM 430 T bei 300 kV und L = 950 mm

Vergrößerung	Bilddrehung	
3.900	+40°	¹⁾
4.450	+46°	
5.500	+36°	
7.400	+63°	
10.300	+35°	
13.600	+34°	+34° ²⁾
17.100	+31°	+31°
21.200	+35°	+35°
30.600	+10°	+10°
42.500	+137°	+138°
52.100	+137°	+139°
69.000	+131°	+134°
88.600	+127°	+128°
122.000	+125°	+125°
160.000		+128°
200.000		+108°
260.000		+89°

¹⁾ Eichung vom 05.07.1989²⁾ Eichung vom Januar 1990 (D. Meertens)

B Eichung der Mikroskopvergrößerung

Neben der Eichung der Bilddrehung ist eine Überprüfung der am Mikroskop angezeigten Vergrößerung für viele quantitative Auswertungen notwendig. Dazu verwendet man [78, 111, 222] z. B. Kreuzgitter einer bekannten Periode (für den unteren und mittleren Vergrößerungsbereich) oder einen Katalase-Kristall (für höhere Vergrößerungen). Tabelle B.1 zeigt eine solche Eichung mit den beiden erwähnten Proben. Die Abweichungen von der Anzeige liegen im Vergrößerungsbereich bis etwa 100.000 fach unter 5%.

Tabelle B.1: Vergrößerungseichung am Philips EM 430 T bei 300 kV

Mikroskopanzeige	Kreuzgitter ¹⁾ (0,463 μ m/Linie)	Katalase ¹⁾ (87,5Å+68,5Å)
5.100	5.600	
7.400	7.538	
10.300	10.466	
13.600	13.510	
17.100	17.063	
21.200	21.188	
30.600	29.870	
42.500	41.037	
52.100	50.756	
69.000	67.495	
88.600	86.933	82.857
122.000	118.790	112.572
160.000		144.572
200.000		188.286
260.000		251.429

¹⁾ Eichung vom 08.09.1989

C Mathematische Statistik

Zur Auswertung und Interpretation der Histogramme zur Größenverteilung der Ausscheidungen wurden einige Größen der mathematischen Statistik [32] verwendet. Diese sollen an dieser Stelle kurz zusammengestellt werden.

Hat man n Werte x_i , so ist der *Mittelwert* definiert als

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Ein Maß für die Verteilung der Werte um diesen Mittelwert ist die *Varianz* oder *Standardabweichung der Stichprobe* s . Je kleiner s ist, desto mehr sind die x_i um $\bar{x}$ gehäuft.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Hat man keine Stichprobe, sondern alle Werte zur Verfügung — man nennt dies eine *Grundgesamtheit*, benutzt man statt s die *Standardabweichung der Grundgesamtheit* σ :

$$\sigma = s \sqrt{\frac{n-1}{n}}$$

Für $n \rightarrow \infty$ konvergiert σ gegen s ; jedoch schon bei $n=10$ ist der Unterschied nur noch etwa 5%.

D Spannungs- und Verzerrungstensor

D.1 Spannungstensor

In dem Spannungstensor $\{\sigma_{ij}\}$ lassen sich in übersichtlicher Weise alle auf einen Körper wirkenden Spannungen zusammenfassen. Dabei bezeichnet die Komponente σ_{ij} die j -te Komponente der Kraft, welche auf die zur i -ten Richtung senkrecht stehende Ebene wirkt, wobei für i und j die kartesischen Koordinaten x, y, z oder z.B. die zylindrischen Koordinaten r, θ, z stehen. Die Komponenten in der Diagonalen des Tensors, σ_{ii} oder einfach σ_i genannt, stehen somit für Zug- oder Druckkomponenten. Die Nebendiagonalelemente des Spannungstensors bedeuten Scherkräfte und werden demzufolge häufig mit τ_{ij} bezeichnet, wobei z.B. τ_{xy} die y -Komponente der an der Fläche senkrecht zur x -Achse angreifenden Kraft ist. Die nachfolgende Abbildung D.1 zeigt alle Komponenten des Spannungstensors am Beispiel kubischer und zylindrischer Koordinaten.

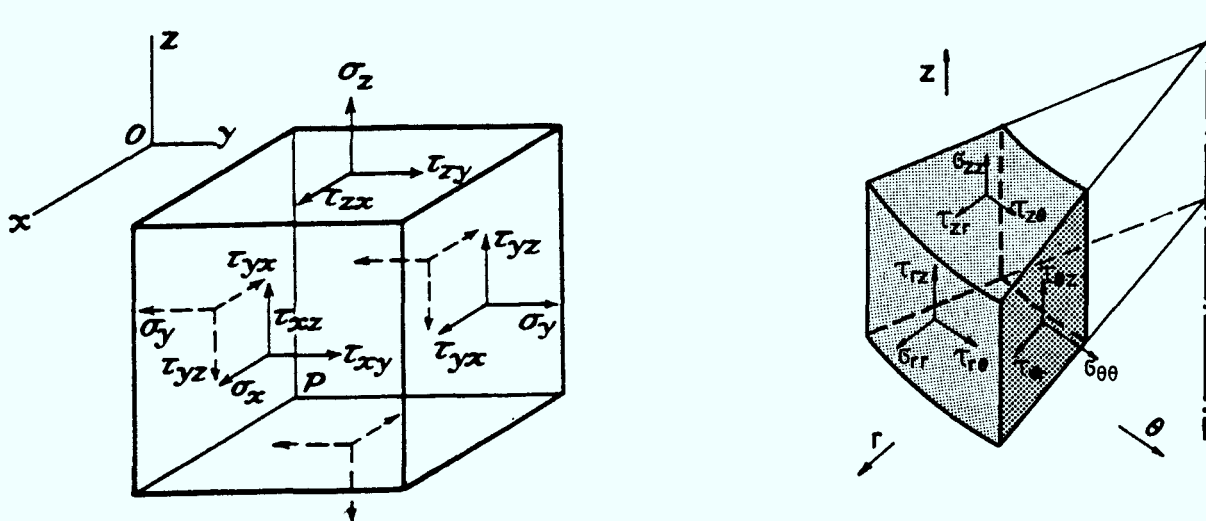


Abbildung D.1: Graphische Darstellung der Komponenten des Spannungstensors $\{\sigma_{ij}\}$ in kubischen Koordinaten (links) und in Zylinderkoordinaten (rechts)

Da jedes Volumenelement eines Körpers im mechanischen Gleichgewicht sein muß, dürfen netto keine Torsionskräfte wirken, woraus sofort folgt: $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, d.h. der Spannungstensor ist symmetrisch.

Bei der Berechnung von Spannungen in den Gleitsystemen eines GaAs-Kristalls steht man vor der Aufgabe, aus den Spannungskomponenten in Zylinderkoordinaten die Span-

nungskomponenten in kubischen Koordinaten zu ermitteln. Dazu muß der Spannungstensor in Zylinderkoordinaten einer Koordinatentransformation hin zu kartesischen Koordinaten unterzogen werden. Sei A die Transformationsmatrix für die Koordinatentransformation, dann lautet die Gleichung für die Transformation eines beliebigen Tensors:

$$\{\sigma_{ij}\}^{kubisch} = A \{\sigma_{ij}\}^{zylindrisch} A^{-1} \quad (D.1)$$

Mit

$$A = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (D.2)$$

lautet die Transformation

$$\begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_r & \tau_{r\theta} & \tau_{rz} \\ \tau_{\theta r} & \sigma_\theta & \tau_{\theta z} \\ \tau_{zr} & \tau_{z\theta} & \sigma_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (D.3)$$

und ergibt die folgenden Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_r \cos^2 \theta + \sigma_\theta \sin^2 \theta - 2\tau_{r\theta} \sin \theta \cos \theta \\ \sigma_y &= \sigma_r \sin^2 \theta + \sigma_\theta \cos^2 \theta + 2\tau_{r\theta} \sin \theta \cos \theta \\ \sigma_z &= \sigma_z \\ \tau_{xy} &= (\sigma_r - \sigma_\theta) \cos \theta \sin \theta + \tau_{r\theta}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = \tau_{yx} \\ \tau_{xz} &= \tau_{rz} \cos \theta - \tau_{\theta z} \sin \theta = \tau_{zx} \\ \tau_{yz} &= \tau_{rz} \sin \theta + \tau_{\theta z} \cos \theta = \tau_{zy} \end{aligned} \quad (D.4)$$

Bei der Zusammenfassung von Summanden wurde die Symmetrie des Spannungstensors $\{\sigma_{ij}\}^{zylindrisch}$, daß nämlich $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ gilt, ausgenutzt. Man kann leicht nachprüfen, daß diese Symmetrie auch nach der Koordinatentransformation des Tensors erhalten bleibt, was in den obigen Gleichungen lediglich angegeben, aber nicht explizit gezeigt ist.

Hat man nun die Komponenten des Spannungstensors in kubischen Koordinaten, so läßt sich mit Hilfe der Schmidfaktoren für alle diese Komponenten der Anteil für ein bestimmtes, durch einen Burgersvektor $\vec{b}$ und eine Gleitebenennormale $\vec{n}$ gekennzeichnetes Gleitsystem errechnen. Dazu benutzt man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\vec{b}\vec{n}} = & \sigma_x \cos[\vec{b}\vec{x}] \cos[\vec{n}\vec{x}] \\
& + \sigma_y \cos[\vec{b}\vec{y}] \cos[\vec{n}\vec{y}] \\
& + \sigma_z \cos[\vec{b}\vec{z}] \cos[\vec{n}\vec{z}] \\
& + \sigma_{xy} (\cos[\vec{b}\vec{x}] \cos[\vec{n}\vec{y}] + \cos[\vec{b}\vec{y}] \cos[\vec{n}\vec{x}]) \\
& + \sigma_{xz} (\cos[\vec{b}\vec{x}] \cos[\vec{n}\vec{z}] + \cos[\vec{b}\vec{z}] \cos[\vec{n}\vec{x}]) \\
& + \sigma_{yz} (\cos[\vec{b}\vec{y}] \cos[\vec{n}\vec{z}] + \cos[\vec{b}\vec{z}] \cos[\vec{n}\vec{y}])
\end{aligned} \tag{D.5}$$

wobei $\vec{x}$, $\vec{y}$ und $\vec{z}$ die Vektoren der x -, y - bzw. z -Achse, und z.B. $\cos[\vec{b}\vec{x}]$ den Kosinus des Winkels zwischen $\vec{b}$ und $\vec{x}$ bezeichnet. Errechnet man mit Hilfe dieser Formel die Spannung für die 12 Gleitsysteme bei beliebigen Werten für die Komponenten des Spannungstensors, so erhält man aufgrund der hohen Symmetrie insgesamt nur fünf verschiedene Ausdrücke.

D.2 Verzerrungstensor

Der Verzerrungstensor $\{\epsilon_{ij}\}$ ist über partielle Ableitungen des Verschiebungsvektors $\vec{u} = \vec{u}(\vec{r})$ definiert [112], wobei im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie partielle Ableitungen höherer Ordnung vernachlässigt werden:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{u_i}{x_j} + \frac{u_j}{x_i} \right) \tag{D.6}$$

Dabei sind u_i bzw. x_i ($i = 1, 2, 3$) die jeweiligen Komponenten des Verschiebungsvektors $\vec{u}$ bzw. des Ortsvektors $\vec{r}$. Aus der Definition ist die Symmetrie des Tensors bereits direkt abzulesen. In Zylinderkoordinaten lauten die Gleichungen für die Komponenten des Verzerrungstensors explizit [159]:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r} \\
\epsilon_{\theta\theta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \\
\epsilon_{zz} &= \frac{\partial u_z}{\partial z} \\
\epsilon_{r\theta} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \\
\epsilon_{rz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \\
\epsilon_{\theta z} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} \right)
\end{aligned} \tag{D.7}$$

Wird ein Kristall nach dem LEC-Verfahren entlang der z -Achse gezogen, so ist es vernünftig, aufgrund des zylindersymmetrischen Temperaturfeldes um die Kristallachse

herum auch von einem zylindersymmetrischen Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ auszugehen, d.h. es sollte gelten:

$$\frac{\partial \vec{u}(\vec{r})}{\partial \theta} = 0 \quad \text{und} \quad u_\theta = 0 \quad (\text{D.8})$$

Damit vereinfachen sich die obigen Gleichungen zu:

$$\begin{aligned} \epsilon_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ \epsilon_{\theta\theta} &= \frac{u_r}{r} \\ \epsilon_{zz} &= \frac{\partial u_z}{\partial z} \\ \epsilon_{rz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \\ \epsilon_{\theta z} &= \epsilon_{r\theta} = 0 \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. K. Urban bedanke ich mich ganz herzlich für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Anleitung und die Möglichkeit, diese Arbeit selbständig an seinem Institut durchführen zu dürfen.

Desweiteren schulde ich Herrn Dr. H. Rüfer, seinen Kollegen und Mitarbeitern bei der Fa. Wacker Chemitronic, Burghausen, großen Dank. Ich wurde nicht nur großzügig mit Probenmaterial bedacht, sondern erhielt auch alle gewünschten Informationen und Daten über Proben und Kristallzüchtungsprozesse aus erster Hand. In zahlreichen Diskussionen konnte ich viel über Kristallzüchtung und Defekte in GaAs lernen.

Ferner bedanke ich mich besonders bei Frau G. Waßenhoven, die die in nicht unerheblichem Maße angefallenen Fotoarbeiten jederzeit schnell und perfekt erledigt hat.

Außerdem danke ich

- folgenden Herren vom Institut für Materialentwicklung: Herrn Dr. W. Uelhoff für das Herstellen des Kontaktes zur Fa. Wacker, A. Fattah für die eine oder andere Probe und beiden zusammen mit Herrn Prof. Dr. H. Wenzl für manchen Hinweis gerade zu Beginn dieser Arbeit und für einige fruchtbare Diskussionen,
- folgenden Herren von der Zentralabteilung für Chemische Analysen: den Herren H. Holzbrecher und Dr. W. Speier für eine SIMS-Analyse und den Herren Dr. G. Küppers und Dr. W. Erdtmann für eine Neutronenaktivierungsanalyse,
- Frau D. Meertens und Herrn J. Hanßen für stets gute Arbeitsbedingungen an den Elektronenmikroskopen,
- allen Mitgliedern des Instituts für Mikrostrukturforschung für viele erwiesene, kleinere und größere Dienste, die bis hierher unerwähnt geblieben sind, und für ein ausgezeichnetes Instituts-klima.

Jül-2430

Januar 1991

ISSN 0366-0885