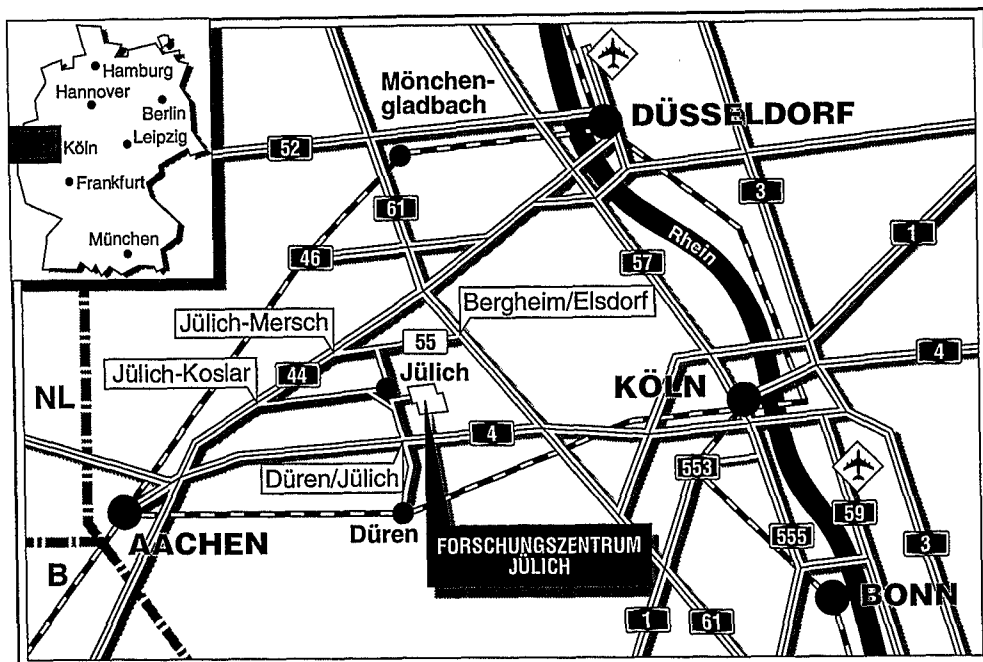


Institut für Festkörperforschung

**GaAs-Einkristallzucht mit totaler
Flüssigeinkapselung im vertikalen
Bridgman-Verfahren**

Ralf Naeven



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2800

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-2800

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

GaAs-Einkristallzucht mit totaler Flüssigeinkapselung im vertikalen Bridgman-Verfahren

Ralf Naeven

Abstract

GaAs-single crystals ($\varnothing$: 52 mm - 68 mm) have been grown in a two-zone Bridgman/Stockbarger-type furnace. The liquid encapsulation vertical Bridgman technique was applied with quartz- or pBN-crucibles.

For 2"-crystals a single crystal yield of nearly 100% was achieved with the total liquid encapsulation (TLE) method by the use of quartz crucibles. The TLE provides a thin B_2O_3 -layer (of ca. 0.1mm in the cylindrical region) between the GaAs and the crucible wall during the growth process.

A detailed documentation of the onset of polycrystalline growth (PG) is given. PG originates at the crystal surface and develops over macroscopic distances (mm - cm). The starting point is an enhanced dislocation density which can be related to an incomplete B_2O_3 -encapsulation of the GaAs. Further development is governed by polygonization processes until subgrain boundaries cause a tilt of neighbouring grains of more than 2° .

In addition, some other aspects of the GaAs-crystals are documented:

It was possible to grow very homogeneous crystals which exhibit no striations. Undoped material was semi-insulating ($\rho \geq 10^8 \Omega\text{cm}$) even when using quartz crucibles.

All analyzed growth twins were of the rotation type. They never grew in a pure quartz crucible under total liquid encapsulation.

In strongly Ga-rich melt, in the last growth phase, the growth front is built up of $\{111\}$ -faces (growth direction: $\langle 100 \rangle$).

Drop-like structures, ordered in crystallographic directions, are found on the surface of Te-doped GaAs crystals

Inhaltsangabe

I	Einleitung.....	1
II	GaAs - wichtige Eigenschaften für die Kristallzucht.....	6
	1. Die Kristallstruktur und Kristallbaufehler.....	6
	2. Semiisolierendes und semileitendes GaAs.....	9
	3. Das Phasendiagramm von GaAs.....	11
III	Kristallzucht.....	14
	1. Wachstumsmodelle.....	14
	2. Kristallzuchtverfahren.....	20
IV	Experimentelle Durchführung.....	27
	1. Aufbau der Anlage.....	27
	2. Versuchsdurchführung.....	30
	3. Versuche an einem VGF-Ofen.....	33
V	Zuchtergebnisse und Diskussion.....	35
	1. Einkristallwachstum durch totale Flüssigeinkapselung.....	36
	1.1. Zucht im pBN-Tiegel.....	36
	1.2. Zucht im Quarztiegel.....	40
	1.3. {111}-Facetten.....	43
	1.4. Rißbildung im Einkristall.....	46
	1.5. Weitere Zuchtergebnisse.....	48
	2. Start des Polywachstums.....	51
	3. Zwillinge.....	64
	4. Versetzungen.....	70
	4.1. Dichte und Verteilung der Versetzungen.....	70
	4.2. Zellstruktur der Versetzungen.....	75

5.	Mikrosegregation und Oberflächenstreuung.....	78
5.1.	Ursachen der Mikrosegregation.....	78
5.2.	Striations.....	82
5.3.	Oberflächenstreuung.....	85
5.4.	Homogenität der Kristalle.....	88
6.	Elektrische Eigenschaften und Spurenverunreinigungen.....	93
6.1.	Analysemethoden.....	93
6.2.	Analysenergebnisse.....	95
7.	Strukturen am Kristallende.....	99
7.1.	"Dach"strukturen.....	99
7.2.	Konstitutionelle Unterkühlung an der Kristalloberfläche.....	102
8.	Oberflächenstrukturen.....	106
VI	Veränderung der Form der Phasengrenze.....	110
1.	Konvexe Wachstumsfronten.....	110
2.	Numerische Kalkulation.....	112
3.	Konvexe Phasengrenze im Konus.....	116
	Zusammenfassung.....	119
	Literatur.....	121
	Anhang: Chemische Ätzverfahren.....	127
	Danksagung.....	131

I. Einleitung

Die Erfindung des Transistors im Jahre 1948 durch Bardeen, Brattain und Shockley löste eine rasante Entwicklung in der Halbleiter-Elektronik aus. Ausschlaggebend war die Eigenschaft der Halbleiter, daß der elektrische Widerstand gezielt um mehr als 10 Größenordnungen variiert werden kann. Hiermit war es möglich geworden, elektronische Bauteile sehr viel kleiner zu dimensionieren als zuvor. Ein wichtiger Punkt für die Fortschritte in der modernen Elektronik war die Integration von Widerständen, Kondensatoren und Transistoren auf der Oberfläche eines Halbleiters.

Silizium hat sich sehr bald als Halbleitermaterial durchgesetzt. Das Rohmaterial kann aus SiO_2 gewonnen werden. Die Kristallzüchter produzieren mittlerweile versetzungsfreie Einkristalle mit mehr als 20 cm Durchmesser und Längen von über 1 m (Wacker-Chemitronic).

Noch vor dem Silizium-Zeitalter betonte H. Welker im Jahre 1952 in einer Publikation /WEL/ die halbleitenden Eigenschaften von Verbindungen der Elemente der 3. Spalte des Periodensystems mit Elementen der 5. Spalte, der sogenannten III-V - Halbleiter. Die heute wichtigsten Vertreter dieser Art sind Galliumarsenid (GaAs) und Indiumphosphid (InP). Die Bedeutung der Verbindungshalbleiter liegt in einigen Eigenschaften, die Silizium nicht hat, oder in denen sie dem Silizium überlegen sind.

In Abbildung I.1. sind die Bandstrukturen von GaAs und Si zum Vergleich nebeneinander abgebildet. Man erkennt, daß GaAs (a) im Gegensatz zu Si (b) einen direkten Bandübergang hat, d. h. das Maximum des Valenzbandes liegt beim gleichen Wellenvektor $\vec{k}=0$ wie das Minimum des Leitungsbandes. Aufgrund dessen kann ein Elektron, das z. B. durch Licht angeregt wird, ohne Änderung seines Impulses vom Valenzband in das Leitungsband wechseln. Dies ermöglicht eine Kopplung von Licht mit elektrischem Strom. GaAs wird daher u. a. für die Herstellung von LEDs und Halbleiterlasern verwendet.

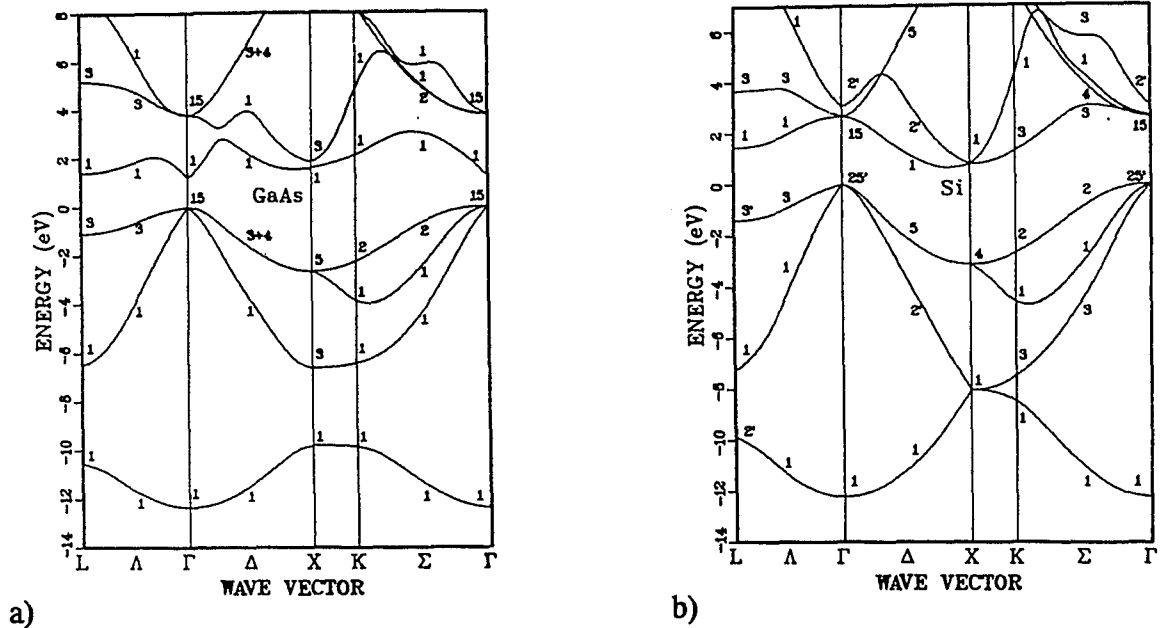


Abb. I.1.: Bandstrukturen von GaAs (a) und Si (b) aus /WAN/. GaAs hat im Gegensatz zu Si einen direkten Bandübergang bei Γ .

Die Krümmungen der $E_{(k)}$ -Kurve im Bereich von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum sind ein direktes Maß für die effektiven Massen m^* der Ladungsträger:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

So beträgt die gemittelte effektive Masse der Leitungsbandelektronen beim GaAs $m^* = 0.063m_e$, wobei m_e die Masse des freien Elektrons ist. Für Silizium ergibt sich dagegen eine gemittelte effektive Masse von $m^* = 0.3m_e$ /WIG/. Aus

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

e : Elementarladung

τ : Stoßzeit der Ladungsträger

folgt eine höhere Mobilität μ der Elektronen in GaAs, was dieses Material z. B. für Anwendungen in der Hochfrequenztechnik und in schnellen Schaltkreisen mit niedrigem Rauschpegel prädestiniert.

Ein weiterer großer Vorteil des GaAs gegenüber Si besteht in seinen Möglichkeiten für Mehrschichtstrukturen. In Abb. I.2. ist die Bandlückenenergie wichtiger Element- und binärer Verbindungshalbleiter aufgetragen. Da GaAs und AlAs bei ähnlichen Gitterkonstanten unterschiedliche Gap-Energien besitzen, ist es möglich, durch gezielte Veränderung des Al-Gehalts in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ die Bandlücke von 1.4 eV bis 2.2 eV bei nahezu unveränderter Gitterkonstanten kontinuierlich zu variieren. So lassen sich dünne Schichten unterschiedlicher Bandlücken störungsfrei aufeinander abscheiden.

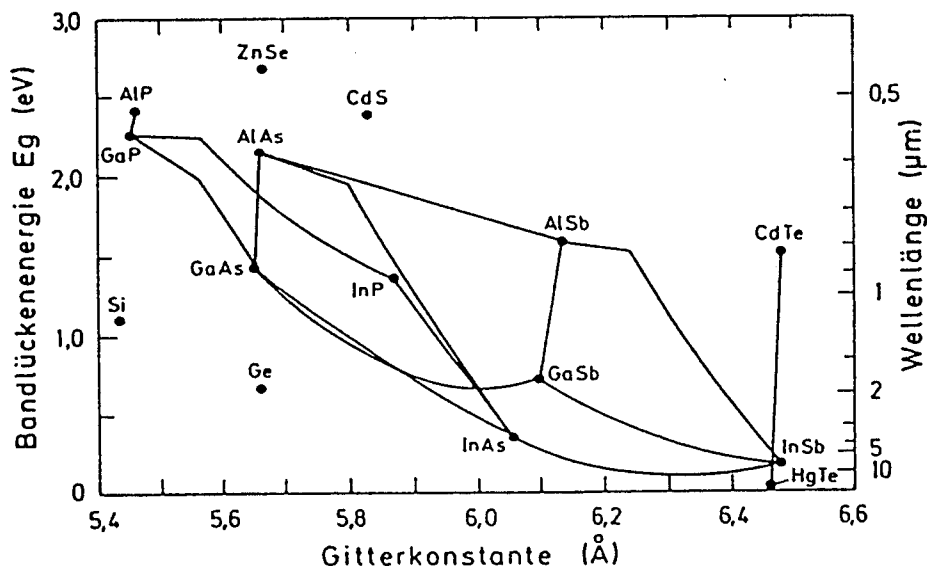


Abb. I.2.: Bandlückenenergie E_g und Gitterkonstante einiger Element- und Verbindungshalbleiter /LÜT/

Trotz der grundsätzlichen Vorteile des GaAs wird es eine vollständige Ersetzung des Siliziums durch GaAs nicht geben, da das Material GaAs bezüglich der Herstellung und Verarbeitung einige Nachteile technischer und wirtschaftlicher Art hat. Zum einen sind die Ausgangsstoffe Gallium und Arsen wesentlich teurer als Silizium. Zum anderen handelt es sich bei GaAs um ein Zweistoffsystem, wobei Arsen chemisch sehr reaktiv ist und zudem unter Zuchtbedingungen einen nicht zu vernachlässigenden Partialdruck aufbaut (Kap. II.3.). Da die Kristalleigenschaften aber empfindlich von der Stöchiometrie abhängen, ist bei der Züchtung eine aufwendige Stöchiometriekontrolle erforderlich. Das führt bei der Herstellung großer Substratkristalle zu technischen Schwierigkeiten (siehe Kap. III), weshalb die Produktionsverfahren heute noch nicht so ausgereift sind, wie dies bei Silizium der Fall ist.

GaAs wird seine Anwendung hauptsächlich in Spezialaufgaben finden, die Silizium nicht erfüllen kann. Dieses Tätigkeitsfeld ist allerdings auch heute schon groß. So wurden 1990 rund 10 Tonnen GaAs-Einkristalle hergestellt [SON1], und es ist zu erwarten, daß der Bedarf in Zukunft weiter ansteigt.

Eine möglichst kostengünstige Herstellung von qualitativ hochwertigem einkristallinen Bulkmaterial ist eine Voraussetzung für den wirtschaftlichen Einsatz von GaAs. Dem gegenüber stehen die technologischen Schwierigkeiten bei der Kristallzucht, die u. a. auch darin begründet sind, daß die Kristallzucht eine empirische Technologie ist. So sind die Ursachen für das polykristalline Wachstum und für die Entstehung von Zwillingen noch nicht vollständig geklärt (siehe Kap. V.2 und V.3.). Auch bezüglich der Versetzungsbildung sind nicht alle Fragen befriedigend beantwortet: z. B. die Abhängigkeit der Versetzungsdichte vom Durchmesser des GaAs-Kristalls und der Mechanismus der Versetzungsneubildung. Eine wissenschaftliche Klärung dieser Phänomene kann die Basis für eine effektive Verbesserung der Zuchttechnologien in qualitativer und quantitativer Hinsicht sein.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Vertikale Bridgman-Verfahren (VB) genutzt, das gegenüber den zur Zeit industriell weit verbreiteten Verfahren "Liquid-Encapsulation-Czochralski" (LEC) und "Horizontales Bridgman" einige prinzipielle Vorteile hat. Im Vergleich zum LEC erzeugt VB GaAs-Einkristalle mit einer um mehr als eine Größenordnung niedrigeren Versetzungsdichte. Wegen seiner Automatisierbarkeit kann VB zudem ein wesentlich kostengünstigeres Produktionsverfahren sein. Der konstante Durchmesser und die hohe mikroskopische Homogenität der Kristalle sind Vorteile gegenüber LEC und HB. Damit steckt in der VB-Technik das für die industrielle Produktion interessante Potential, kostengünstig hochwertige GaAs-Einkristalle herzustellen. Das Verfahren zeigt aber bislang eine zu hohe Anfälligkeit für polykristallines Wachstum, so daß der Einkristallertrag unbefriedigend ist.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, diesen Nachteil so weit wie möglich zu reduzieren, ohne die Vorteile des Verfahrens zu beschneiden. Geeignete Maßnahmen bezüglich der Ofengeometrie, des Animpfprozesses, des Temperaturfeldes und des Tiegels sollten die Voraussetzungen für einen hohen Einkristallertrag schaffen. Gleichzeitig sollten die Kristalle eine möglichst gute Homogenität und niedrige Versetzungsdichten aufweisen. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist schließlich die Untersuchung des Mechanismus des polykristallinen Wachstums in GaAs.

II. GaAs - wichtige Eigenschaften für die Kristallzucht

1. Die Kristallstruktur und Kristallbaufehler

a) Kristallstruktur

GaAs kristallisiert im Zinkblende-Gitter mit der Gitterkonstante $a = 5.65325 \text{ \AA}$ bei 300 K /WIG/ (Abb. II.1.1.). Die Gallium- und Arsenatome besetzen dabei je ein kubisch flächenzentriertes Untergitter, die um $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$ gegeneinander verschoben sind. Der ionische Anteil der Verbindung beträgt etwa 30% /WIG/. Im Gegensatz zum kfz-Gitter (vierersymmetrisch) hat die ZnS-Struktur in $\langle 100 \rangle$ -Richtung eine Zweiersymmetrie, da die Tetraederlücken nur zur Hälfte besetzt sind. Eine wichtige Rolle beim Kristallwachstum spielen die $\{111\}$ -Flächen (siehe die Kapitel V.1., V.3., V.5., V.7, V.8.). Abb. II.1.2. zeigt die Lage dieser Flächen im GaAs-Würfel. Die $\{111\}$ -Flächen sind nur mit einer Atomsorte (Ga oder As) besetzt. Die $\{111\}$ -Ga- und die $\{111\}$ -As-Fläche unterscheiden sich in ihrem physikalischen Verhalten, was zu einer Polarität des Gitters führt, die auch makroskopisch am gezüchteten Kristall sichtbar werden kann (Kap. V.7.). Die Spaltflächen des GaAs sind die $\{110\}$ -Ebenen des Gitters.

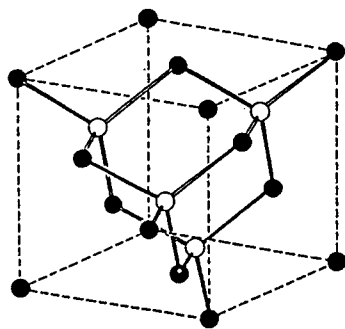


Abb. II.1.1.: Das GaAs-Gitter

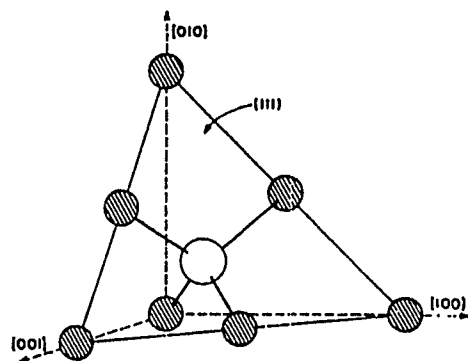


Abb. II.1.2.: Schnitt in der $\{111\}$ -Ebene des GaAs-Gitters. Sie besteht nur aus einer Atomsorte.

b) Kristallbaufehler

Ein realer Kristall hat im Gegensatz zum idealen Kristallmodell Baufehler, die teilweise einen großen Einfluß auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Materials haben. Im folgenden werden diese Defekte kurz beschrieben:

Punktdefekte sind Kristallbaufehler auf einzelnen Gitterpunkten. Zum einen gibt es die intrinsischen Defekte, wie die Leerstellen auf Arsen- (V_{As}) oder auf Galliumplätzen (V_{Ga}), die Antisitedefekte As_{Ga} und Ga_{As} und die Zwischengitteratome As_i und Ga_i . Zum anderen gibt es die extrinsischen Defekte. Hierbei besetzen Fremdatome X die Gitterplätze (X_{As} oder X_{Ga}) oder die Zwischengitterplätze (X_i). Die Erzeugung und Verteilung der Punktdefekte im Kristall hängt empfindlich von den Wachstumsbedingungen ab. Sind diese nicht konstant, kommt es zum inhomogenen Einbau der Defekte (Striations; s. Kapitel V.5.). Da Punktdefekte für die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters eine große Rolle spielen, (s. u.) sind Verteilungsinhomogenitäten so weit wie möglich zu minimieren.

Versetzungen sind eindimensionale, d. h. linienhafte Gitterfehler, die durch die Versetzungslinie und den Burgersvektor $\vec{b}$ beschrieben werden (siehe dazu /ALE//WEE/). Versetzungen sind thermodynamisch nicht stabil. Die aufzubringende Energie H ist zu groß und der Entropiegewinn $T \cdot S$ einer Versetzung zu klein /HUL/. Die Gibbs'sche Freie Energie $G = H - T \cdot S$ findet daher ihr Minimum im versetzungsfreien Material. Dennoch sind Versetzungen in fast allen Kristallarten zu finden. Im zunächst versetzungsfreien Kristall generieren sie sich aufgrund von Spannungsspitzen an der Kristalloberfläche oder als Produkt der Ausscheidungen von Punktdefekten /ALE/. Infolge von Spannungsfeldern im Kristall kann eine Bewegung von vorhandenen Versetzungen in Form von Kletter- und Gleitprozessen und eine Versetzungsmultiplikation erfolgen. Diese Spannungen sind z. B. die Folge von Temperaturgradienten im Material oder von mechanischer Belastung.

Versetzungen stören die Gitterperiodizität, wodurch es zu einer lokalen Veränderung der Bandstruktur kommt /ALE/. Zusätzlich hat das Verzerrungsfeld im Bereich einer Versetzung eine Getterwirkung für Punktdefekte: es bildet sich um die Versetzung herum die sogenannte

II. GaAs - wichtige Eigenschaften für die Kristallzucht

Cottrell-Atmosphäre /WEY2/, die zu Inhomogenitäten der Punktdefektkonzentrationen führt. Infolgedessen wirken die Versetzungen als Zentren elektrisch inhomogener Bereiche und strahlungsloser Rekombination. Hohe Versetzungsdichten müssen daher vor allem bei semileitendem Material, das für opto-elektronische Bauelemente eingesetzt wird, vermieden werden.

Korngrenzen sind eine zweidimensionale Störung des Kristallgitters. Sie trennen Bereiche unterschiedlicher Orientierung, die Körner, voneinander. Ist die Verkipfung gering, d. h. in der Größenordnung von höchstens einigen Grad, spricht man von Kleinwinkelkorngrenzen oder von Subkorngrenzen (SKG), und bei den durch die SKG getrennten Kristallbereichen von Subkörnern /REE/. Eine SKG kann man sich durch eine zweidimensionale Anordnung von Stufenversetzungen aufgebaut denken. Die Verkipfung Θ benachbarter Subkörner wird dann durch den Abstand D zwischen den Versetzungen und durch den Burgersvektor $\vec{b}$ bestimmt /BRC1/:

$$\frac{|\vec{b}|}{D} = 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx \theta \quad (\text{Gl. II.1})$$

Für größere Verkipnungen, d. h. für Korngrenzen, liegen die Versetzungen so nahe beieinander, daß sie ihre Identität verlieren und somit ein solches Modell nicht angewandt werden kann.

Eine wichtige Frage ist die Definition von "Einkristallinität" bzw. "Polykristallinität". Es gibt keine allgemeingültige Aussage darüber, bei welchen Verkipnungen man noch von einem Einkristall oder schon von einem Polykristall spricht. In dieser Arbeit wurde festgestellt, daß vereinzelte SKG in GaAs nicht unbedingt das orientierte Wachstum stören (siehe Kap. V.2.). Erscheinen aber SKG mit Verkipnungen von etwa 2° und mehr, so kommt es immer im weiteren Verlauf des Wachstums zu stärkeren Verkipnungen und zur Ausbildung von Großwinkelkorngrenzen. Für diese Arbeit soll daher gelten: Ein Kristallbereich wird dann als polykristallin bezeichnet, wenn er Verkipnungen $\geq 2^\circ$ enthält.

Einen weiteren zweidimensionalen Gitterdefekt bilden die Zwillinge. Unter Zwillingsbildung versteht man das Verwachsen zweier oder mehrerer Kristallbereiche, wobei die verzwilligten Gebiete eine definierte Orientierungsbeziehung zueinander haben /WIL/. Ein Zwilling ist ein Ebenendefekt; d. h. eine kristallografische Ebene bildet die Grenze zwischen dem ursprünglichen Einkristall und dem verzwilligten Korn. Dabei ist das verzwilligte Korn für sich betrachtet wieder einkristallin. Man unterscheidet zwischen Verformungs- und Wachstumszwillingen. Die ersteren entstehen im einkristallinen Festkörper durch mechanische Spannungen. Die Wachstumszwillinge entstehen dagegen an der Phasengrenze fest/flüssig durch eine atomare Fehlbelegung der gerade wachsenden Schicht. Die Struktur der Zwillinge in GaAs ist in Kap. V.3. beschrieben und näher untersucht.

Der letzte hier erwähnte Kristallbaufehler ist die Ausscheidung. Dieser dreidimensionale Defekt stellt eine kristalline oder amorphe fremde Phase innerhalb des Kristalls dar. In LEC-GaAs finden sich hauptsächlich Arsenausscheidungen mit Ausmaßen in der Größenordnung von im Mittel etwa 100 nm /SCH/.

2. Semiisolierendes und semileitendes GaAs

Semiisolierendes GaAs hat einen spezifischen Widerstand von $\rho \geq 10^6 \Omega\text{cm}$ bei einer Ladungsträgerdichte von größenordnungsmäßig $n \leq 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Da im Verbindungshalbleiter GaAs elektrisch aktive Punktdefekte aus thermodynamischen Gründen schon mit einer Konzentration von 10^{15} cm^{-3} vorhanden sein müssen /WEN1/, kann eine so geringe Ladungsträgerdichte reproduzierbar nur mit Hilfe von Kompensationsmechanismen und tiefen Defektniveaus entstehen. Tiefe Elektronenniveaus in der Nähe der Bandmitte können die Fermi-Energie auf ihre intrinsische Position fixieren. Sie werden in GaAs "zufällig" durch Kristalldefekte geschaffen. So ordnet man dem tiefen Donatorniveau EL2 (0.76 eV unter der Leitungsbandkante) einem Antisite-Atom As_{Ga} zu /EHR/. Zum Erreichen des semiisolierenden Zustands muß das tiefe Niveau die flachen Akzeptoren und Donatoren dominieren. Man kann dies für das EL2-Niveau anhand Abb. II.2.1. veranschaulichen. In

II. GaAs - wichtige Eigenschaften für die Kristallzucht

diesem einfachen 3-Niveau-Modell soll gelten:

$$N_{\text{EL2}} > (N_{\text{A}} - N_{\text{D}}) > 0,$$

wobei die N_i die Dichten des EL2-Defekts und der flachen Akzeptoren (A) und Donatoren (D) sind. So kompensiert ein Teil der EL2-Donator-Elektronen den Überschuß an flachen Akzeptoren. Das tiefe Niveau bleibt teilweise besetzt und fixiert so das Fermi-Niveau auf einen Wert in seiner unmittelbaren Nähe.

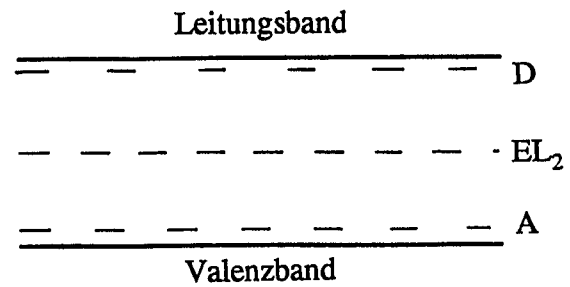


Abb. II.2.1.: Schemazeichnung zum Kompensationsmechanismus im 3-Niveau-Modell.

GaAs wird semileitend, wenn man das Material in ausreichender Konzentration mit Fremdstoffen dotiert, die aufgrund ungesättigter Bindungen Akzeptor- oder Donatorniveaus in der Nähe der Bandkanten verursachen. Die Elemente der 6. Gruppe S, Se und Te dienen z. B. als flache Donatoren (5-7 meV), die zweiwertigen Mg, Zn und Cd als Akzeptoren (25-45 meV) /WIG/. Die amphoteren Elemente C und Si bevorzugen bestimmte Untergitterplätze und sind somit ebenfalls elektrisch aktiv. Si wird zu etwa 2/3 auf Ga-Plätzen eingebaut und fungiert so als Donator /ELL3/, während Kohlenstoff bislang nur auf Arsenplätzen als Akzeptor nachgewiesen wurde /KIR/. In diesem Zusammenhang muß auch Bor erwähnt werden, da es aufgrund der Zuchtbedingungen zu den Hauptverunreinigungen der GaAs-Einkristalle zählt (siehe Kap. V.6.). Zur Zeit ist noch nicht geklärt, welche Rolle Bor für die elektrischen Eigenschaften spielt. In semiisolierendem Material zeigt Bor laut R.N. Thomas et al. keine Aktivität, während in p-leitenden Kristallen die Bor-Konzentration Einfluß auf ein flaches Akzeptorniveau (73 meV über der Valenzbandkante) aufweist /THO/. Wahrscheinlich wird Bor hauptsächlich isovalent auf Ga-Plätzen eingebaut; allerdings wurde Bor auch auf As-Plätzen nachgewiesen /GLE/.

3. Das Phasendiagramm von GaAs

Abb. II.3.1. zeigt das Phasendiagramm von GaAs mit der Temperatur T über der Konzentration y aus $\text{Ga}_{1-y}\text{As}_y$ (Schmelze) bzw. x aus $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ (Festkörper). Während die Liquiduslinie mit einer maximalen Schmelztemperatur von $T_m = 1511 \text{ K}$ experimentell abgesichert ist, gibt es über die Soliduslinie erst wenige experimentelle Informationen. Es sei darauf hingewiesen, daß in dem Diagramm auf der Konzentrationsachse eine eigene, stark aufgeweitete Skala für den Solidusbereich eingeführt ist. Hier ist die Abweichung von der Stöchiometrie $s = (1 - x) - x = 1 - 2x$ aufgetragen. Zusätzlich sind in diesem Diagramm einige Isobaren des Gesamtdruckes von As_2 und As_4 eingezeichnet, die mit dem System Kristall/Schmelze im Gleichgewicht stehen (s. u.).

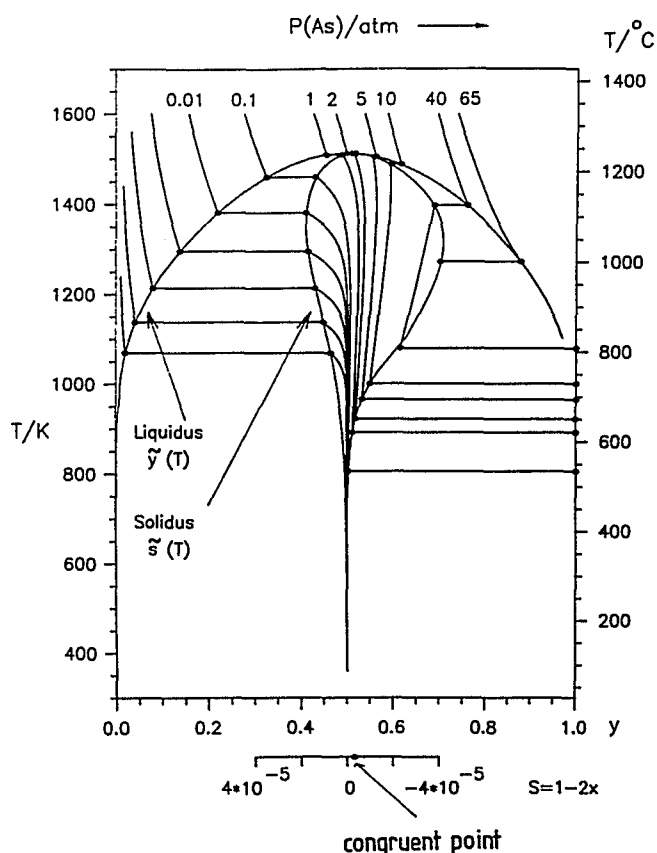


Abb. II.3.1.: Ein Phasendiagramm von GaAs. Der Solidusbereich nach /WEN2/ hat eine eigene stark aufgeweitete Skala der Stöchiometrieabweichung.

Die Form der hier gezeigten Soliduslinie ist das Ergebnis von Rechnungen mit einem thermodynamischen Defektmodell /WEN2/. Der Solidusbereich ist demnach mit $|s| \leq 5 \cdot 10^{-5}$ sehr schmal, weshalb die exakte experimentelle Bestimmung der Kristallzusammensetzung schwierig ist. Der hierfür erforderlichen Meßgenauigkeit kommen zur Zeit naßchemische Verfahren am nächsten /TER//DAH/. Wegen des schmalen Solidusbereichs wächst der Kristall auch weit entfernt vom kongruenten Punkt (dem Berührungspunkt von Solidus- und Liquiduslinie) noch nahezu stöchiometrisch. Eine

II. GaAs - wichtige Eigenschaften für die Kristallzucht

Abweichung vom kongruenten Punkt führt jedoch auch dazu, daß die Schmelze eine andere Zusammensetzung als der wachsende Kristall hat, wodurch die Schmelze im Verlauf der Züchtung kontinuierlich ihre Konsistenz ändert. Diese Makrosegregation kann man mit folgenden Überlegungen beschreiben:

Im System Kristall/Schmelze wächst ein Kristall heran. Die Schmelze habe einen mittleren Arsenanteil von $\bar{y}$. Unmittelbar an der Phasengrenze fest/flüssig seien die Arsengehalte in der Schmelze $\tilde{y}$ und im Kristall $\tilde{x}$. z sei der kristallisierte Anteil des Systems ($0 < z < 1$). Schreitet das Wachstum um dz fort, so verändert sich $\bar{y}$ mit

$$(1 - z) d\bar{y} = (\tilde{y} - \tilde{x}) dz.$$

Geht man nun davon aus, daß die Schmelze gut durchmischt ($\bar{y} = \tilde{y}$), der Kristall stöchiometrisch ist ($\tilde{x} = 0.5$) und der kongruente Punkt bei $x = y = 0.5$ liegt, folgt nach der Integration:

$$\bar{y} = (y_0 - 0.5)/(1 - z) + 0.5$$

Abb. II.3.2. zeigt den Verlauf des Arsenanteils y in der Schmelze für verschiedene Ausgangskonzentrationen y_0 . Man erkennt, wie sich am Ende des Zuchtvorganges die Schmelzenzusammensetzung drastisch ändert. Auch der Kristall verändert dann innerhalb seiner Grenzen entsprechend dem Phasendiagramm die Zusammensetzung. Bei der Zucht sollte man daher möglichst nahe am kongruenten Punkt arbeiten. Dieses Ideal ist für GaAs allerdings in der Praxis schwer zu realisieren. Der kongruente Punkt ist nicht exakt bekannt; man vermutet ihn auf der leicht As-reichen Seite /TER/. Außerdem treten bei den Zuchtverfahren aus der Schmelze in der Regel Arsenverluste auf.

Abb. II.3.3. zeigt den Dampfdruck von Ga, As, As₂ und As₄ im Gleichgewicht mit dem System Kristall/Schmelze. Verfolgt man eine Linie, so erfährt man den Druck der entsprechenden Spezies über der Temperatur entlang der Liquiduslinie. Die Kurven entstammen einer Messung von J.R. Arthur mit Hilfe einer Knudsenzelle /ART/. Im Bereich

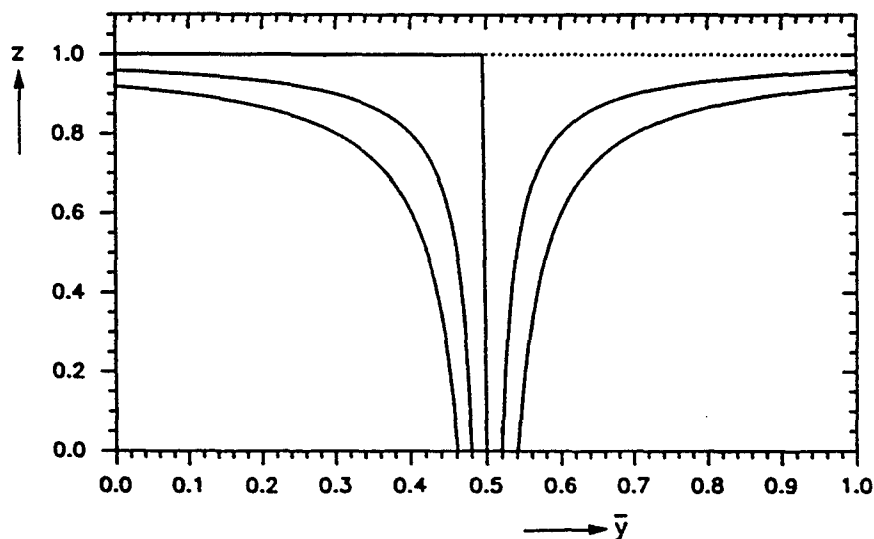


Abb. II.3.2.: Arsenanteil $\bar{y}$ in der Schmelze bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Zuchtdauer. z ist der Anteil des kristallisierten Materials.

der höchsten Schmelztemperatur spielen nur die Arsenpartialdrücke von As_2 und As_4 eine Rolle. Der Gesamtdruck beträgt dann etwa 1 atm, was für die Kristallzüchter technische Probleme aufwirft (siehe Kap. III), da sich das Arsen aus der Schmelze verflüchtigen und so deren Stöchiometrie verändern kann, wenn keine Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Zudem ist Arsen bei hohen Temperaturen chemisch sehr aggressiv und legiert mit nahezu allen Metallen.

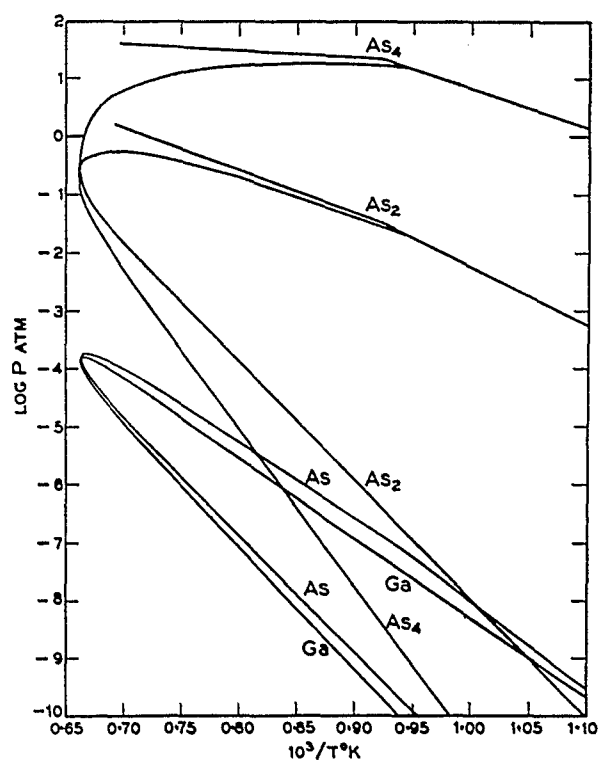


Abb. II.3.3.: Gleichgewichtsdampfdrücke von As, As_2 , As_4 und Ga entlang der GaAs-Liquiduslinie als Funktion von T^{-1} nach /ART/.

III. Kristallzucht

1. Wachstumsmodelle

Kristallwachstum ist ein Prozeß, in dem Atome aus der Gasphase, der Lösung, der Schmelze oder der festen Phase an einen Kristall angelagert werden. Die Mechanismen dieses Wachstums können sehr unterschiedlich sein und hängen unter anderem ab von der Art und der Perfektion des Materials, von der kristallografischen Richtung der wachsenden Fläche und dem Maß der Unterkühlung. In diesem Kapitel sollen grundlegende Modelle der Kristallisation aus der Schmelze angerissen werden. Die Darstellung orientiert sich im wesentlichen an "Crystal Growth Processes" von J.C. Brice /BRC1/.

Ein thermodynamisches System außerhalb des Gleichgewichts strebt nach einem Minimum der molaren freien Enthalpie $g = h - T s$. Bezogen auf das absolute Minimum $g_{\min}$ von g bei gegebener Temperatur T , ist

$$\Delta g = g - g_{\min} = \Delta h - T\Delta s \quad (\text{Gl. III.1})$$

die treibende Kraft des Systems. Man betrachte nun den Grenzbereich Festkörper/Schmelze als thermodynamisches System im Gleichgewicht bei der Temperatur T_m . Δh ist dann die molare Enthalpie (latente Wärme) des Übergangs vom flüssigen in den festen Zustand, Δs die entsprechende Entropieänderung. Für das Gleichgewicht ($\Delta g = 0$) gilt:

$$0 = \Delta h - T_m \Delta s$$

$$\Leftrightarrow \Delta s = \frac{\Delta h}{T_m}$$

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von Δh und Δs für kleine Temperaturänderungen, folgt:

$$\Delta g = \Delta h - T \frac{\Delta h}{T_m} = \Delta h \frac{\Delta T}{T_m}$$

$$\Leftrightarrow \Delta g = \Delta s \Delta T \quad (\text{Gl. III.2})$$

mit $\Delta T = T_m - T$.

Für die latente Wärme gilt in der Regel $\Delta h > 0$. Für $T < T_m$ wird somit Δg positiv. Das heißt die treibende Kraft der Kristallisation Δg ist im Rahmen der vorgenommenen Näherungen proportional zur Unterkühlung ΔT .

Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von Δg wird wesentlich beeinflusst durch die atomare Struktur der Wachstumsfront. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom sich am Kristall anlagert, wird durch die Anzahl der Bindungen bestimmt, die es absättigen kann. Günstig ist also eine Position mit möglichst vielen Nachbarn, wie sie Baustein B in der Zeichnung in Abb. III.1.1. einnimmt. Den ungünstigsten Platz hat hier Baustein A mit nur einem Partner. Eine Wachstumsfront, die aus vielen Stufen und Anlagerungsmöglichkeiten besteht, d. h. die atomar rauh ist, hat damit eine andere Wachstumskinetik als eine atomar glatte (oder singuläre) Fläche, auf der zunächst Keime gebildet werden müssen.

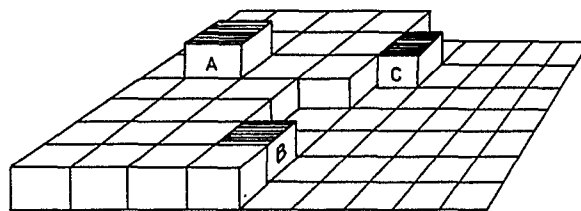


Abb. III.1.1.: Mögliche Gitterplätze für die Anlagerung von adsorbierten Bausteinen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Nachbarbausteinen (aus /VER/).

Eine zentrale Frage ist, welche Struktur eine Wachstumsfläche ausbildet. Um dies zu klären, betrachtet man eine zunächst singuläre Fläche mit N_0 möglichen Anlagerungsplätzen. Auf diese Plätze werden N Atome nach dem Zufallsprinzip verteilt. Die Anzahl Z der möglichen

Muster ist mit $x = N/N_0$:

$$Z = x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

Ist N_0 ein Mol, so ist

$$\Delta S_{surf} = - R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{Gl. III.3})$$

die molare Mischentropie dieses Zustands. Die Anlagerungsenthalpie eines einzelnen Atoms ist $(u/w) \cdot \Delta h^\circ$, wobei w die Anzahl der Bindungen eines Atoms im Festkörperinneren und u die Anzahl der abgesättigten Bindungen bei der Anlagerung ist. Die Enthalpie, die bei der Adsorption eines Mols frei wird, ist $(u/w) \cdot \Delta h \cdot x(1-x)$. Mit (Gl. III.1) und (Gl. III.3) folgt also für die freie molare Enthalpie der Oberfläche:

$$\Delta g_{surf} = \Delta h \frac{u}{w} x(1-x) + RT_m [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{Gl. III.4})$$

K.A. Jackson führte als Parameter den α -Faktor ein /JAC/:

$$\alpha = \frac{\Delta h}{T_m R} \frac{u}{w}$$

damit wird (Gl. III.4) zu

$$\Delta g_{surf} = RT_m [\alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Jackson selbst hat statt des u/w den Faktor ξ benutzt, der allgemeiner für die Kristallografie der betrachteten Fläche steht. Der α -Faktor ist im wesentlichen das Verhältnis von latenter Wärme zur thermischen Energie an der Kristalloberfläche. Abb. III.1.2. zeigt den Verlauf von $\Delta g_{surf}/RT$ in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte x der Fläche für verschiedene α -Faktoren. Flächen mit α -Faktoren kleiner 2 haben ein Minimum bei etwa der halben Besetzung; sie sind gewissermaßen rauh. Für $\alpha > 2$ hingegen liegt das Minimum im Bereich der vollständig besetzten Ebene, und die Wachstumsflächen werden singulär, d. h. atomar glatt.

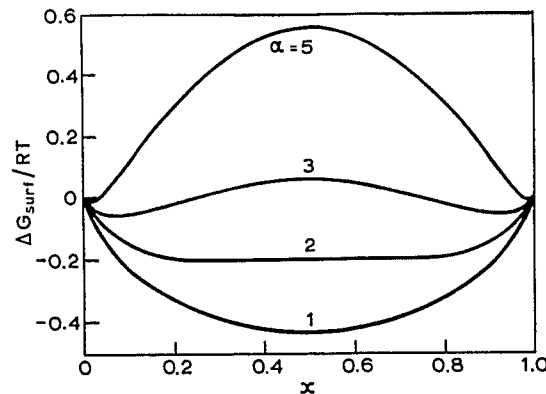


Abb. III.1.2.: Die Abhängigkeit der freien Enthalpie der Oberfläche vom Verhältnis x der besetzten zu den unbesetzten Plätzen auf einer Fläche für verschiedene Werte des Jackson-Parameters α . Für $\alpha < 2$ gibt es ein breites Minimum bei $x = 0.5$. Für $\alpha > 2$ gibt es Minima für $x \rightarrow 0$ und $x \rightarrow 1$, d. h. die Fläche wird singulär. (Aus /BRC1/)

In der Realität sind dies in der Regel die am dichtesten gepackten Flächen einer Kristallstruktur. So bilden z. B. in GaAs die $\{111\}$ -Flächen Facetten aus, die dem Bild der atomaren Glattheit entsprechen (siehe Kap. V.1.).

Es ist offensichtlich, daß die Wachstumsrate auf rauen Flächen (v_r) höher ist als auf atomar glatten. Für ideal raue Flächen gilt entsprechend dem Gesetz von Wilson und Frenkel /JAC/:

$$v_r = K \frac{\Delta g}{RT_m} \quad (\text{Gl. III.5})$$

wobei K eine Funktion der atomaren Abstände, der Mobilität und der Vibrationsfrequenz der angelagerten Teilchen ist. Die Wachstumsrate v_r ist also proportional zu Δg und damit zur Unterkühlung ΔT (siehe (Gl. III.2)).

Für die singuläre Fläche gilt dieses Gesetz nicht, da zunächst die Hürde der Nukleation genommen werden muß, so daß hier zum Wachstum größere Unterkühlungen nötig sind. Die Schwierigkeiten der Keimbildung auf einer atomar glatten Fläche macht Jackson mit folgender Überlegung deutlich /JAC/:

III. Kristallzucht

Auf einer singulären Fläche sei die Anlagerungsrate für Atome R^+ , wobei anzunehmen ist, daß R^+ bei zunehmendem Δg wächst. In dieser Betrachtung sollen die angelagerten Atome keine direkten Nachbarn haben, so daß sie leicht wieder in die flüssige Phase zurückkehren können. P^- sei die Wahrscheinlichkeit für ein einzelnes Atom, die Oberfläche wieder zu verlassen und N die Anzahl der adsorbierten Atome. Damit beträgt die Netto-Adsorptionsrate W :

$$W = R^+ - NP^-$$

Bei festem Δg nimmt W also mit zunehmender Zahl angelagerter Atome bis zum Gleichgewichtswert $N = R^+/P^-$ ab und es kommt zu keinem effektiven Wachstum. Erst wenn die Unterkühlung und damit Δg so weit wächst, daß durch große N eine Nukleation möglich wird, kommt es zum Wachstum. Dieses Wachstum ist dann lateral begrenzt und füllt die begonnene Schicht auf, bis wieder eine singuläre Fläche entsteht.

Bisher wurde stets von perfekt singulären Flächen ausgegangen. Die Anwesenheit von Gitterfehlern kann aber die Glattheit der singulären Flächen entscheidend stören. Eine Schraubenversetzung zum Beispiel bietet, wie Abb. III.1.3. zeigt, immer Oberflächenstufen zur Anlagerung von weiteren Bausteinen an. Makroskopisch ist dieser Effekt als Spiralwachstum zu beobachten. Zur Abschätzung der Wachstumsrate v_{gs} auf einer gestörten singulären Fläche geht man hier vom Wilson-Frenkel-Gesetz (Gl. III.5) aus und führt einen

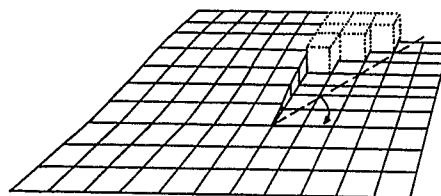


Abb. III.1.3.: Schematische Zeichnung einer nicht perfekt singulären Wachstumsfläche mit einer Schraubenversetzung (aus /VER/). Die durch die Schraubenversetzung erzeugte Stufe bietet Nukleationsplätze für weitere Bausteine an.

Faktor β ein, der den Bruchteil der möglichen Anlagerungsplätze mit Nachbaratom (zu einer Stufe gehörend) angibt:

$$v_{gs} = \beta v_r$$

Das heißt die Wachstumsrate liegt hier zwischen dem Wert für die atomar rauhen und dem der perfekt singulären Flächen.

2. Kristallzuchtverfahren

Zur wirtschaftlichen Herstellung von geeignetem Substratmaterial für die diversen Anwendungen von GaAs braucht man Kristallzuchtverfahren, die es erlauben, massive Einkristalle definierten Perfektionsgrades mit definiertem Durchmesser zu produzieren. Diesem Ziel kommt man mit der gerichteten Erstarrung aus der Schmelze am nächsten. Züchtungen aus der Gasphase, der Lösung oder mit Molekularstrahlen haben eine um zwei Größenordnungen zu kleine Wachstumsgeschwindigkeit /UNG/. Im folgenden werden die Zuchtverfahren dargestellt, die zur Zeit für die Herstellung kompakter GaAs-Einkristalle eine Rolle spielen.

Einen sehr umfassenden Überblick über Kristallzuchtverfahren im allgemeinen findet man in dem Buch "Kristallzüchtung" von Wilke und Böhm /WIL/.

2.1. Das Czochralski-Verfahren

Beim Czochralski-Verfahren /CZO/ (Abb. III.2.1.) taucht man ein Stück Einkristall (Impfling), der an einer drehbaren und vertikal beweglichen Hubvorrichtung befestigt ist, in die Kristallschmelze. Bei geeigneter Temperatur der Schmelze kommt es zu einem stabilen Kontakt zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Durch Hochziehen des Impflings (meist kombiniert mit einem Absenken des Tiegels) wächst der Kristall aus der Schmelze heraus. Der Durchmesser des Kristalls muß über Schmelzentemperatur und Ziehgeschwindigkeit (bei GaAs typischerweise $\leq 1\text{cm/h}$) geregelt werden.

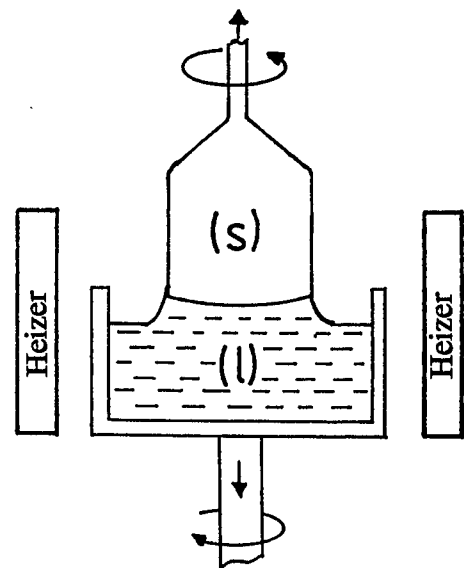


Abb. III.2.1.: Schemazeichnung zum Czochralski-Verfahren

Zum Ausgleich von Temperatur-Asymmetrien läßt man den wachsenden Kristall und den Tiegel rotieren. Im Bereich des Tiegels befinden sich die Heizelemente aus Graphit.

Für die GaAs-Zucht muß das Czochralski-Verfahren wegen des hohen As-Partialdrucks (siehe Kap. II.3.) so modifiziert werden, daß die Schmelzenstöchiometrie während des Zuchtvorgangs konstant bleibt. Es haben sich zwei Methoden herausgebildet:

a) Hot Wall Czochralski (HWC)

Hierbei arbeitet man mit einer Arsenatmosphäre (As_2 und As_4), die im Gleichgewicht mit der Kristallschmelze steht, so daß die Stöchiometrie der Schmelze während der Zucht konstant bleibt. Dazu muß der gesamte Rezipient der Anlage auf eine Temperatur T gebracht werden, die oberhalb der Kondensationstemperatur des Arsens beim entsprechenden Partialdruck liegt /GRM1/ (d.h. $T \geq 650^\circ\text{C}$). Für das Gasvolumen muß dafür eine passende Menge Arsen zusätzlich in die Schmelze gegeben werden. Alternativ kann man innerhalb des Rezipienten eine separat geheizte Arsenquelle plazieren /GRM2/. Mit der Arsenquelle hat man die Möglichkeit, die Stöchiometrie der Schmelze über den Partialdruck während der Zucht zu verändern /DAH/.

Das HWC-Verfahren bringt große technische Schwierigkeiten mit sich, da wegen der hohen Temperaturen und wegen der Reaktivität des Arsens hohe Anforderungen an das Material der Zuchtapparatur gestellt werden. Aus diesem Grund hat sich diese Technik bislang nicht für die industrielle Nutzung durchgesetzt.

b) Liquid Encapsulation Czochralski (LEC)

In dieser Variante des Czochralski-Verfahrens wird die Kristallschmelze durch eine durchsichtige Flüssigkeitsschicht abgedeckt /MET//MUL/ (Abb. III.2.2.). Ein Inertgas im Rezipienten verhindert durch einen entsprechenden Gegendruck (1-2 bar) ein Abdampfen der

III. Kristallzucht

flüchtigen Komponente aus der Schmelze. Die Abdeckschicht besteht aus B_2O_3 , einem Glas, das bei Temperaturen oberhalb $450^\circ C$ flüssig wird, chemisch resistent gegen GaAs und temperaturstabil ist. Als zusätzlichen Vorteil hat B_2O_3 eine Getterwirkung für Verunreinigungen /THO/.

Die Kristalle wachsen bei diesem Verfahren in einem recht hohen axialen Temperaturgradienten von ca. 100 K/cm heran. Dies ermöglicht eine ausreichend genaue örtliche Fixierung der Wachstumsfront und damit eine gute Kontrolle des Kristalldurchmessers. Desweiteren bedeutet ein

hoher Temperaturgradient, daß der Kristallteil, der aus dem B_2O_3 herausragt, schon weitgehend abgekühlt ist und somit kein Arsen mehr von der Oberfläche abdampft. Hoher Arsenverlust an der Kristalloberfläche kann zur Bildung von Gallium-Tröpfchen führen, die entlang des Temperaturgradienten zur Phasengrenze diffundieren und dort beim Wachstum Schwierigkeiten verursachen /RÜF/. Zudem wirken Ga-Einschlüsse als Quelle für Versetzungsneubildungen /TOW/. Der steile axiale Temperaturgradient bedingt aber auch einen hohen radialen Temperaturgradienten. Die daraus resultierenden thermischen Spannungen haben Versetzungsdichten von $10^4\text{-}10^5\text{ cm}^{-3}$ zur Folge.

Es gibt Bemühungen, das LEC-Verfahren mit kleinen axialen Temperaturgradienten von etwa 10 K/cm und geringer zu nutzen. Dabei arbeitet man z. B. mit einer dicken B_2O_3 -Schicht, die den gesamten Kristall einschließt (fully encapsulation Czochralski) /ELL1//ELL2//KOH/ oder mit Nachheizern /HOL/. Dadurch kommt man zu niedrigeren Versetzungsdichten von ca. $5 \times 10^3\text{ cm}^{-2}$ für undotierte 2"-Kristalle, wobei man aber Schwierigkeiten mit der Durchmesserkontrolle in Kauf nehmen muß.

Zur Zeit ist die LEC-Technik das industrielle Standardverfahren zur Herstellung semiisolierenden Galliumarsenids.

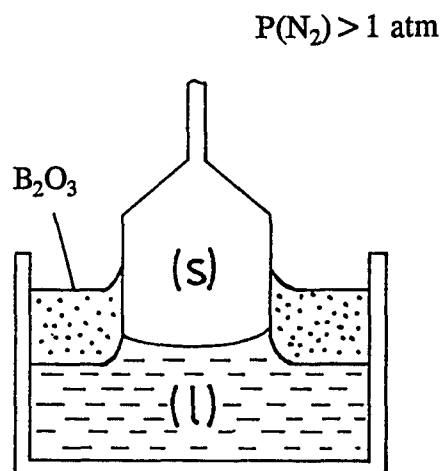


Abb. III.2.2.: Beim LEC-Verfahren wird die Schmelze durch B_2O_3 abgedeckt.

2.2. Das Bridgman-Verfahren

Unter dem Oberbegriff Bridgman-Verfahren **/BRI/** sind in diesem Abschnitt Zuchtmethoden zusammengefaßt, bei denen der Kristall in einem Behälter (Tiegel oder Boot) wächst. Alle Variationen dieser Technik (z. B. **/STÖ//STO/**) haben gemeinsam, daß im Gegensatz zum Czochralski-Verfahren keine Kontrolle des Kristalldurchmessers nötig ist, da der Tiegel oder das Boot die Form des Kristalls vorgibt. Aus diesem Grund kann die Zucht mit kleineren axialen Temperaturgradienten durchgeführt werden. Die Folge dieser prinzipiellen Vorteile im Vergleich zum LEC-Verfahren sind:

- ▶ eine kostengünstigere Prozeßführung,
- ▶ versetzungsärmere Kristalle und
- ▶ homogenere Kristalle (siehe Kap. V.5.).

Der bislang entscheidende Nachteil des Bridgman-Verfahrens ist der direkte Kontakt der Wachstumsfront zur Tiegel- bzw. Bootswand. Dies kann vor allem bei der vertikalen Variante zu Störungen des Wachstums und damit zu einem geringeren Einkristallertrag führen (siehe Kap. V.2.).

a) Das horizontale Bridgman-Verfahren (HB)

Beim HB-Verfahren findet die Zucht in einem horizontal liegenden Boot statt **/PLA/** (Abb. III.2.3.). Das Boot aus Quarzglas oder pBN befindet sich in der Regel in einer Quarzampulle, die von einem Heizer umgeben ist. Es handelt sich also um ein Heißwandverfahren, bei dem in der Ampulle ein Arsen-Partialdruck aufgebaut wird, der die Schmelzenstöchiometrie konstant hält. In solchen Anlagen kann in situ eine Niederdrucksynthese des GaAs durchgeführt werden. Dazu wird das Boot zunächst nur mit Gallium gefüllt, das dann mit der Arsenatmosphäre, die durch eine separat geheizte Arsenquelle aufgebaut wird, zu GaAs durchreagiert. Der Impfling befindet sich am kühleren

III. Kristallzucht

Ende des Bootes und hat Kontakt zur Schmelze. Die Zucht erfolgt je nach der Variante des Verfahrens durch:

- ▶ Bewegen des Ofens über die Ampulle hinweg /PLA/,
- ▶ Bewegung der Ampulle durch das Temperaturfeld des Ofens /WHE/ oder durch
- ▶ elektronisch gesteuerte Bewegung des Temperaturgradienten bei fixem Ofen und Tiegel (horizontal gradient freeze) /PAR//GRE//PLA//BOU2/.

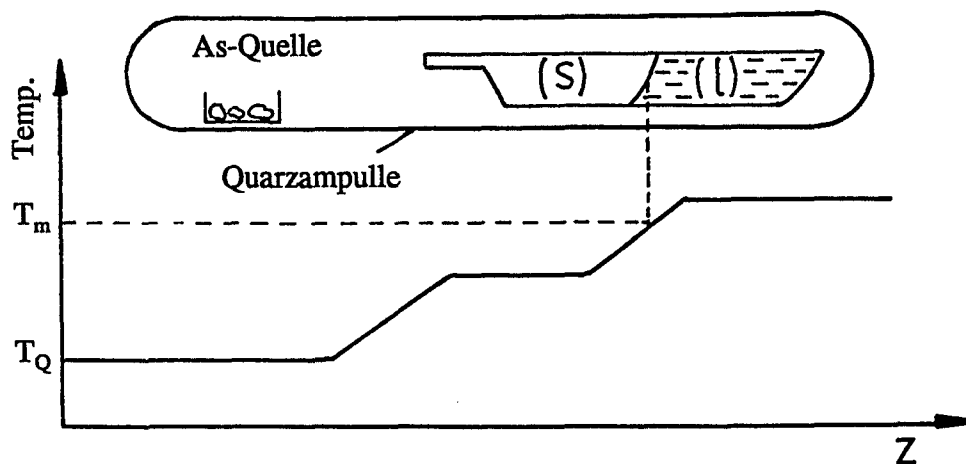


Abb. III.2.3.: Prinzipzeichnung zum horizontalen Bridgman-Verfahren für die GaAs-Zucht. Der Temperaturgradient wird durch einen Mehrzonenofen gewährleistet. T_m : Schmelztemp. von GaAs, T_Q : Temp. der Arsenquelle.

Das HB-Verfahren hat gegenüber dem vertikalen Bridgman-Verfahren (s. u.) folgende Vor- bzw. Nachteile: Die Form der Wachstumsgrenze ist so einstellbar, daß Störungen, von der Tiegelwand hervorgerufen, nicht weiter in den Kristall hineinwachsen können. Daraus resultiert ein hoher Einkristallertrag. Außerdem bildet sich eine starke Konvektionsrolle vor der Wachstumsfront aus, wodurch dort der Temperaturgradient kleiner wird /SON1/. Damit kommt es zu geringeren thermischen Spannungen, was sich günstig auf die Versetzungsdichte auswirkt. Allerdings führt die zeitlich nicht stabile Konvektion zu starken mikroskopischen Inhomogenitäten (Striations) im Kristall, die beim VB-Verfahren vermeidbar sind (siehe Kap. V.5.). Ein weiterer Nachteil des HB-Verfahrens ist die D-Form der fertigen Kristalle. Da die Industrie runde Wafer verlangt, kommt es zu Schnittverlusten.

Mit der HB-Technik werden zur Zeit 90% des halbleitenden GaAs produziert /SON1/.

b) Das vertikale Bridgman-Verfahren (VB)

Beim VB-Verfahren befindet sich die Schmelze in einem senkrecht stehenden Tiegel (Abb. III.2.4.). Der Impfling ist unterhalb der Schmelze platziert. Das heißt, das Temperaturfeld im VB-Apparat ist im Gegensatz zur LEC-Technik stabil geschichtet und der Kristall wächst von unten nach oben. Auch hier gibt es verschiedene Methoden:

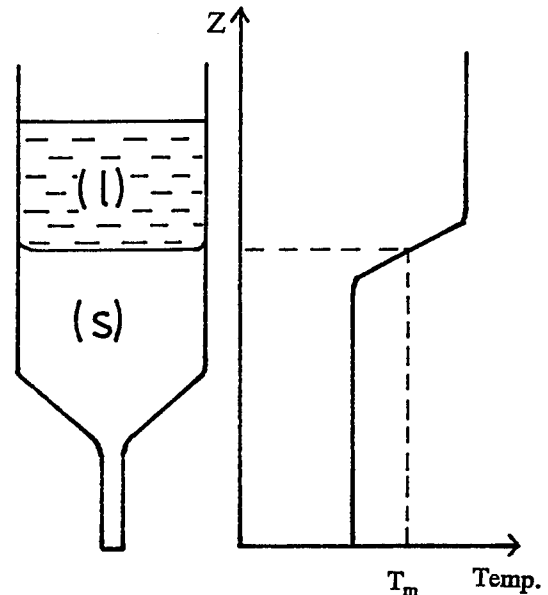


Abb. III.2.4.: Prinzipzeichnung zum vertikalen Bridgman-Verfahren. Die Maßnahmen gegen das As-Abdampfen sind nicht berücksichtigt.

- ▶ Der Temperaturgradient wird elektronisch über den Tiegel bewegt (vertical gradient freeze, VGF) /BOU1//MON//MES/.
- ▶ Der Ofen wird relativ zum Tiegel bewegt /MES/.
- ▶ Der Tiegel wird in die kalte Zone des Ofens bewegt /HOS/ (diese Arbeit).

Innerhalb dieser Varianten wurden zwei Techniken entwickelt, das Abdampfen des Arsens aus der Schmelze zu verhindern:

- ▶ Man arbeitet wie beim LEC-Verfahren mit einer Abdeckung der Schmelze mit flüssigem B_2O_3 und einem Inertgasdruck von 1-3 bar (LEVGF, LEVB) /HOS/ /BOU//MES/(diese Arbeit).
- ▶ Es wird wie beim HB der Tiegel mit einer heißen Ampulle (in der Regel aus Quarzglas) umgeben, wodurch sich ein Arsendruck aufbauen kann. Hier gibt es Varianten mit /GAU/ und ohne /CHA/ Arsenquelle in der Ampulle.

Der Vorteil des VB gegenüber dem HB ist die runde Form der fertigen Kristalle. Der Nachteil ist der noch unbefriedigende Einkristallertrag. Die VB-Technik bietet aber prinzipiell die Möglichkeit, preiswert versetzungsarme und homogene Kristalle konstanten Durchmessers zu produzieren. Deshalb wurden und werden von verschiedenen Gruppen Anstrengungen unternommen, den Einkristallertrag im vertikalen Tiegel zu steigern. In Kapitel V.1. werden Lösungsansätze für diese Problematik vorgestellt.

IV. Experimentelle Durchführung

1. Aufbau der Anlage

Zur Durchführung der GaAs-Kristallzucht wurde eine bestehende Anlage, die zur GeSi-Zucht diente /KAR/, umgebaut. Es handelt sich um eine Zuchtapparatur, die nach dem Bridgman/Stockbarger-Prinzip /BRI//STO/ arbeitet. Sie ist für Kristalle bis zu einem maximalen Durchmesser von 70 mm und einer Höchstlänge von ca. 250 mm ausgelegt.

Abb. IV.1.1. zeigt ein Schema der Anlage. Das Temperaturfeld wird durch zwei Heizzonen aufgebaut, die durch einen horizontalen Strahlungsschild aus Graphit thermisch voneinander separiert sind /STO/. Die Heizer (1) bestehen aus Graphitrippen, denen die Heizleistung von maximal 12 kW pro Zone mit einem Niederspannungs-Wechselstrom (max. 30 V, 400 A) über wassergekühlte Kupferelektroden (2) zugeführt wird. Die Stelltransformatoren werden von Universalreglern 818S der Firma Eurotherm gesteuert. Die mit Keramik ummantelten Regelthermoelemente (3) des Typs W5Re/W25Re (Fa. Rössel Messtechnik) sind in horizontaler Lage von der Seite den Heizelementen bis auf einen Abstand von 2 mm zugeführt. Die Regelschwankungen betragen ± 0.1 K. Die gesamte Wärmedämmung besteht aus einer Kombination von Strahlungsschildern aus Graphit (4) und einer Graphitfilzisolierung (5). Der Ofen ist von einem wassergekühlten Druckbehälter aus Edelstahl mit einem Maximaldruck von 3 bar (abs.) umgeben (6). Ein Pumpstand, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe und einer zweistufigen Drehschieberpumpe, erreicht in dem Rezipienten ein Vakuum von 10^{-5} mbar. Der Tiegel (7) (Quarzglas oder pyrolytisches Bornitrid (pBN)) für das GaAs wird durch eine Graphithalterung (8) gestützt. Diese kann mittels einer Hub- und Dreheinrichtung (CRT 4000 der Fa. Crystallox) über eine wassergekühlte Edelstahlwelle (9) rotiert und vertikal bewegt werden.

Alle Zuchtversuche in dieser Arbeit wurden nach dem LEVB-Verfahren (siehe Kap. III.2.) durchgeführt, d. h. der Tiegel mit der durch B_2O_3 abgedeckten Kristallschmelze wird bei konstanter Heizertemperatur in die kältere Zone abgesenkt. Prinzipiell ist auch ein Gradient-Freeze-Verfahren anwendbar.

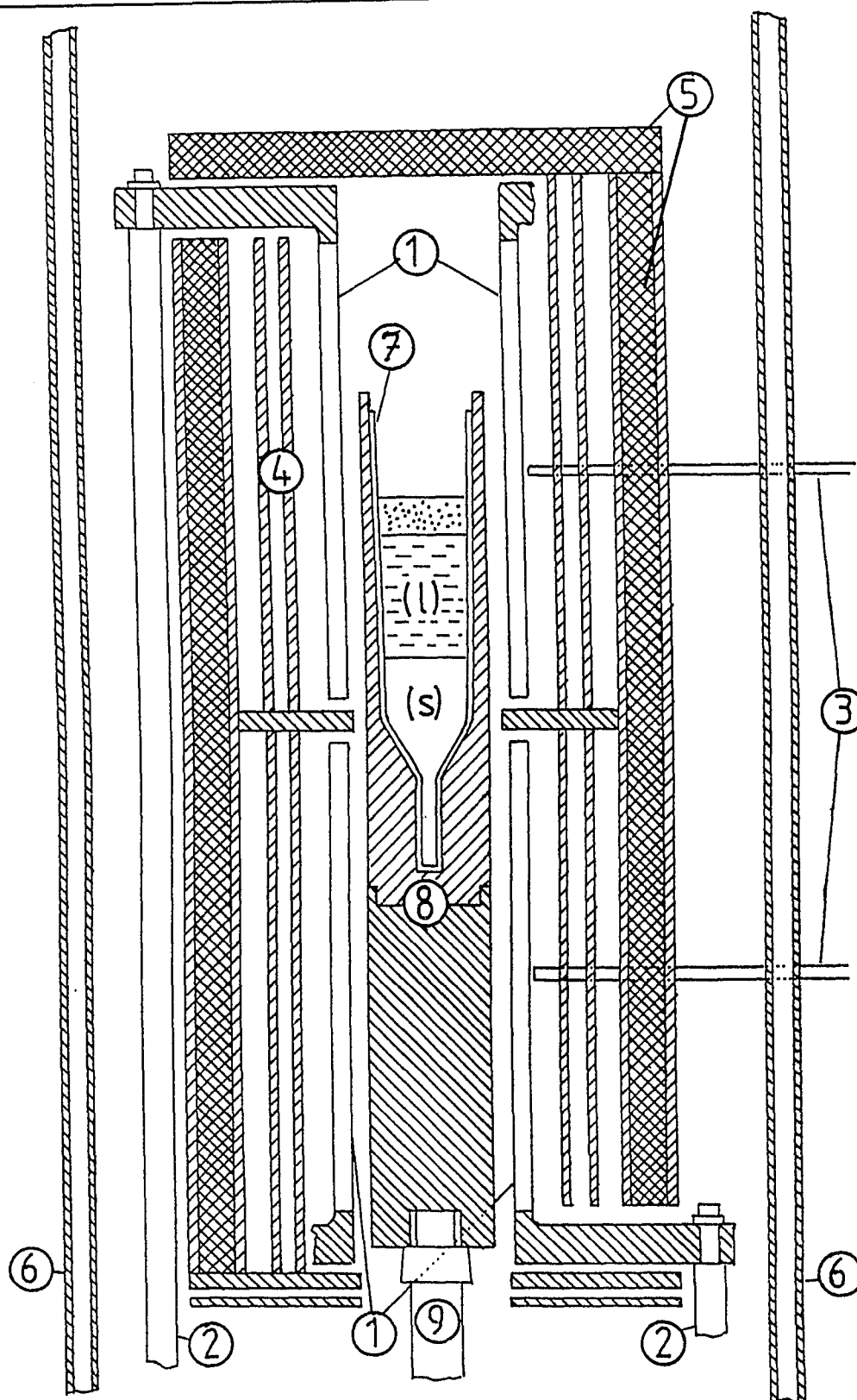


Abb. IV.1.1.: Schemazeichnung der vertikalen Bridgman/Stockbarger-Apparatur. Zu 1 - 9 siehe Text.

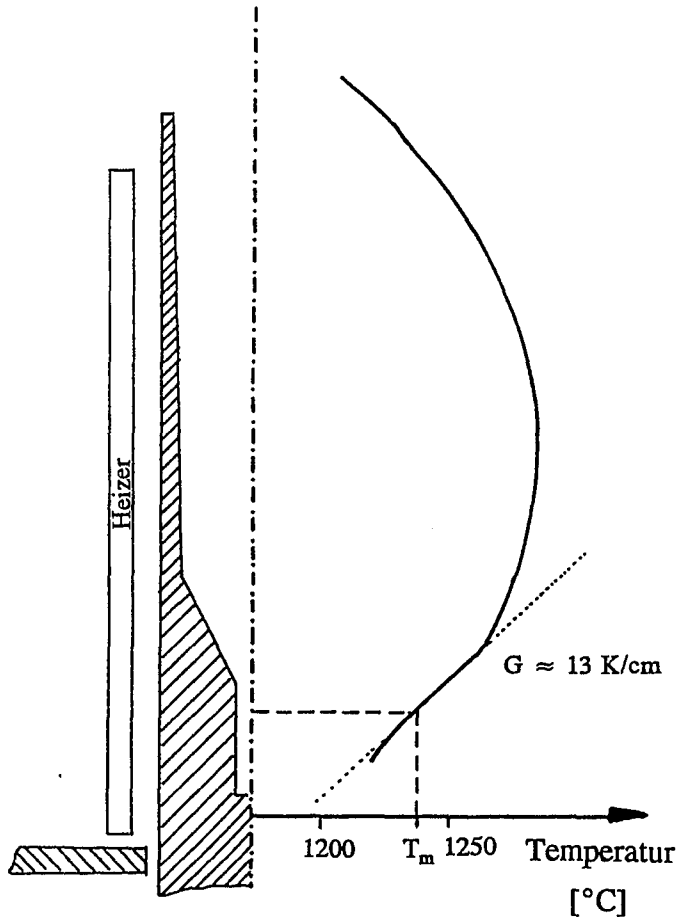


Abb. IV.1.2.: Das axiale Temperaturprofil der VB-Anlage bei leerem Tiegel in der Animpfposition. Im Bereich der Schmelztemperatur T_m beträgt der Temperaturgradient $G = 13 \text{ K/cm}$.

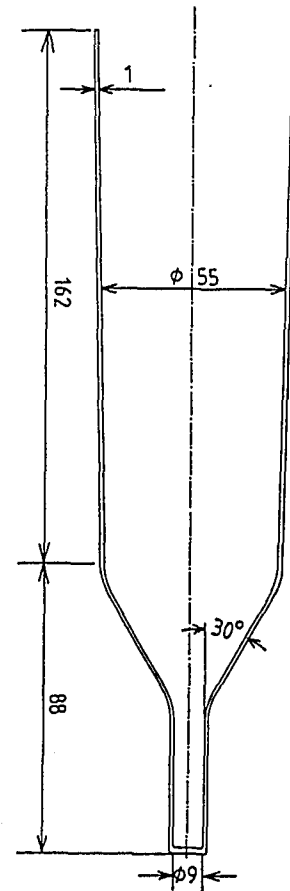


Abb. IV.1.3.: Form der Tiegel

Abb. IV.1.2. zeigt das Temperaturprofil des Ofens im leeren Tiegel in der Animpfposition. Gemessen wurde entlang der Tiegelachse. Dabei zeigten die Regelthermoelemente 1250°C für die obere und 850°C für die untere Heizzone an. Im Bereich der Schmelztemperatur des GaAs (1238°C) ergibt sich dabei ein Gradient von etwa 13 K/cm . Die Schmelztemperatur befindet sich nach diesem Temperaturprofil 52 mm oberhalb des horizontalen Strahlungsschildes im Bereich der oberen Heizzone. Untersuchungen der Animpfstelle in den gezüchteten Kristallen ergaben, daß sich die Phasengrenze fest/flüssig bei gefülltem Tiegel $10 - 20 \text{ mm}$ tiefer im Ofen eingestellt hat.

IV. Experimentelle Durchführung

Die Tiegel hatten in der Regel folgende Form (Abb. IV.1.3.): Der Impflingbereich mit einem Durchmesser von 9 mm war 40 mm lang. Der Konusteil hatte einen Öffnungswinkel von 30° . Der Hauptteil des Tiegels mit einem mittleren Durchmesser von 55 mm war 162 mm lang und im Falle von pBN als Tiegelmateriale mit einem Öffnungswinkel von 1° ebenfalls leicht konisch. Der 1° -Winkel diente zur Erleichterung des Auslösevorgangs der fertigen Kristalle (s. u.). Für Quarztiegel war das nicht notwendig, da diese während des Abkühlprozesses nach der Zucht durch das B_2O_3 zerstört wurden (siehe Kap. V.1.). Außerdem wurde ein pBN-Tiegel mit einem Konuswinkel von 45° eingesetzt sowie einige Quarztiegel mit einem Durchmesser von 68 mm. Die pBN-Tiegel stammten von den Firmen Union Carbide, Fullmer und Ringsdorff. Die Quarztiegel stellte die Glasbläserei der Zentralabteilung Technologie (ZAT) unseres Forschungszentrums her.

2. Versuchsdurchführung

a) Materialpräparation

Das Ausgangsmaterial für die Versuche war vorsynthetisiertes undotiertes und Te-dotiertes GaAs der Fa. Wacker-Chemitronic. Zur Reinigung wurden die polykristallinen Stücke in Königswasser ($HCl:HNO_3$ im Verhältnis 3:1) geätzt, bis die Oberfläche des Materials blank war. Danach spülte man eine halbe Stunde unter fließendem Wasser, bevor die trockengetupften Stücke dann in Reinstethanol getaucht und mit einem Fön getrocknet wurden. Der Impfling, für alle Versuche $\langle 100 \rangle$ -orientiert, wurde vorher mit einem Diamant-Hohlbohrer aus einkristallinem Material ausgebohrt und der Impflinghalterung des Tiegels durch Ätzen in Königswasser angepaßt.

Das B_2O_3 für die Schmelzenabdeckung stammte von drei verschiedenen Firmen (GFI Advanced Technologies, INC.; Johnson Matthey GmbH; Merck) und ist mit Wassergehalten von 180 ppm bis 1960 ppm (laut Firmenangaben) zum Einsatz gekommen.

Es wurden zwei Tiegelmaterialeien genutzt. Die pBN-Tiegel wurden vor den Versuchen eine halbe Stunde in Königswasser geätzt und eine halbe Stunde mit fließendem Wasser gespült. Danach erfolgte eine Temperung des Tiegels bei 800°C für 4 h an Luft. Der letzte Schritt wurde nach einigen Versuchen ersetzt durch eine Oxidation des Tiegelininneren mit reinem Sauerstoff bei 1100°C für ca. 14 h in einem speziellen Ofen. Dies diente zur Ausbildung einer dünnen B₂O₃-Schicht auf der Tiegelwand (siehe dazu Kap. V.1.). Die Quarzglasiegel wurden zur Säuberung in Königswasser eine halbe Stunde geätzt und genau so lange in Wasser gespült.

b) Der Versuchsablauf

Der Tiegel wird mit Impfling, polykristallinem GaAs und dem B₂O₃ gefüllt. Dabei werden Brocken beider Materialien so im Tiegel verteilt, daß beim Aufschmelzvorgang das B₂O₃ gleichmäßig die innere Tiegelwand benetzen kann. Nach dem Einbau des Tiegels in den Ofen wird dieser auf etwa 10⁻⁴ mbar evakuiert und im Vakuum auf 650°C aufgeheizt, wobei das B₂O₃ flüssig wird. Danach erst wird ein Inertgas (Ar oder N₂) langsam bis auf etwa 2.3 bar eingelassen. Dies soll verhindern, daß Blasen des Inertgases vom schmelzenden B₂O₃ eingeschlossen werden, die dann eventuell eine Benetzung der Tiegelwand durch B₂O₃ behindern. Anschließend wird der Ofen auf sein endgültiges Temperaturprofil hochgefahren, d. h. 1250°C am oberen und 850°C am unteren Regelthermoelement. Dabei steigt der Inertgasdruck auf 2.8 bar an. Nach einer Wartezeit von etwa 4 h zum Aufschmelzen des GaAs fährt der Tiegel in die kalte Zone des Ofens. Die Fahrgeschwindigkeit lag je nach Versuch zwischen 1 mm/h und 25 mm/h, betrug aber meistens 4 mm/h. Aufgrund der Erfahrungen in der Diplomarbeit von H. Meschede /MES/ (s. u.) wurde der Animpfprozeß für die letzten Versuche leicht verändert: In der Aufschmelzphase befindet sich der Tiegel etwa 20 mm unterhalb der Animpfposition. Danach wird er mit etwa 20 mm/h in die endgültige Startposition heraufgefahren. Dieses "sanfte" Animpfen soll verhindern, daß herabfließende Schmelze am Impfling entlangläuft und dort mit willkürlicher Orientierung erstarrt (s. Kap. V.1.).

IV. Experimentelle Durchführung

Eine Tiegelrotation wurde dann benutzt, wenn die auftretenden Rotationsstreifen Aufschluß über die Form der Wachstumsfront geben sollten (siehe dazu Kap. V.5. und Kap. VI.). Die Rotationsbewegung zeigte keinen positiven oder negativen Einfluß auf die Einkristallinität der Kristalle. Nach dem Absenkprozeß wurden zunächst die obere Heizzone mit 60 K/h auf 850°C und dann beide Zonen mit der gleichen Rampe auf Raumtemperatur abgekühlt. Schnellere Abkühlraten verursachen größere Temperaturgradienten, die zu höheren Spannungen im Kristall führen. Dies kann Versetzungsmultiplikation und im Extremfall Rißbildung zur Folge haben /HOS/.

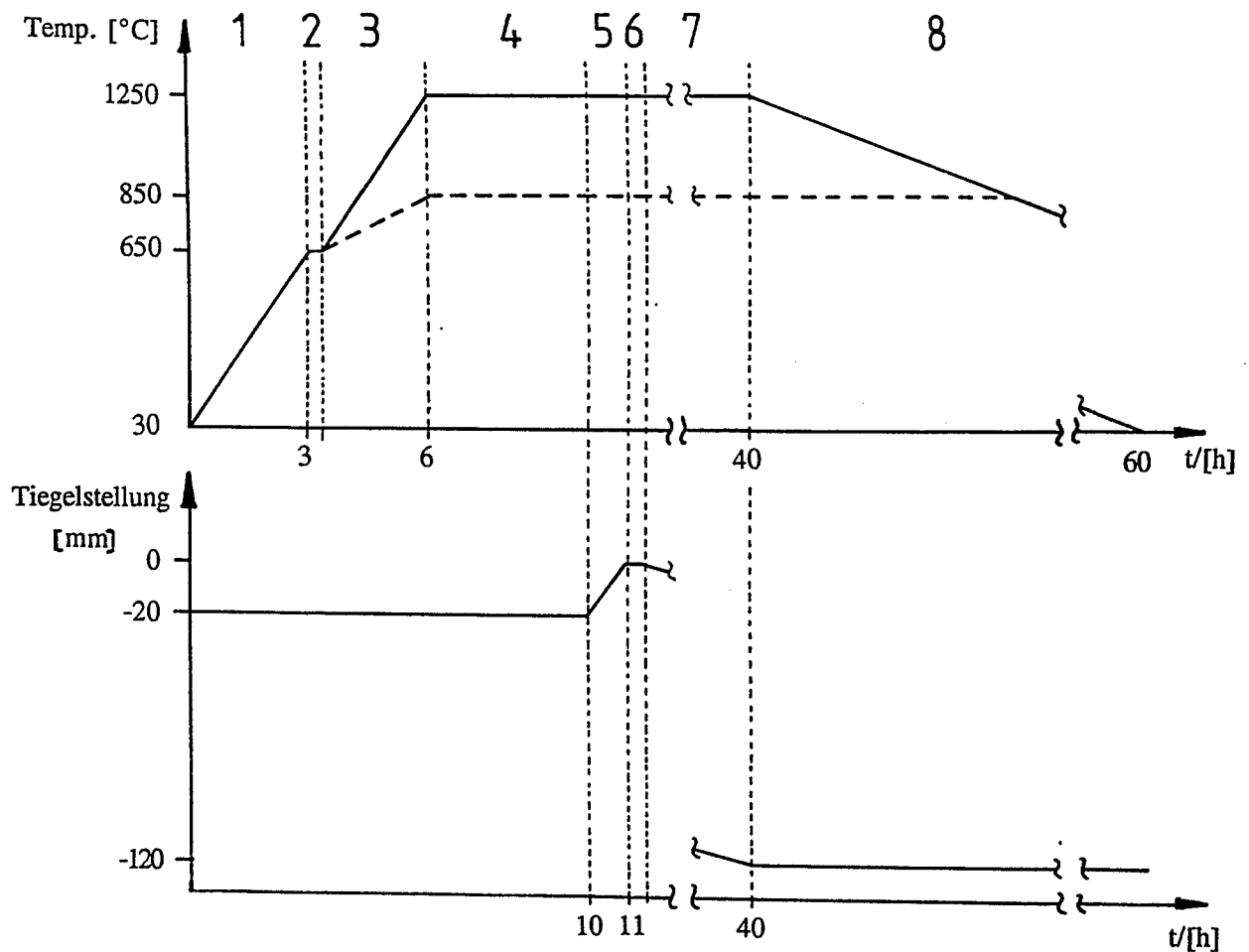


Abb. IV.2.1.: Zeitdiagramme für einen typischen Zuchtverlauf. Oben: Temperatur-Zeit-Diagramm für die Regelthermoelemente der beiden Heizzonen (untere Zone: ---). Unten: Ort-Zeit-Diagramm für die Tiegelstellung im Ofen. Die Zuchtphasen: 1) Aufheizen im Vakuum 2) Einlaß des Inertgases 3) Aufheizen in Atmosphäre 4) Aufschmelzen 5) "sanftes" Animpfen 6) Gleichgewicht abwarten 7) Zucht 8) Abkühlung

Abb. IV.2.1. zeigt zur Veranschaulichung den zeitlichen Ablauf eines Standardversuchs im Temperatur-Zeit- und im Ort-Zeit-Diagramm. Die Zeitachse ist in beiden Diagrammen gleich.

c) Auslösen des Kristalls

Zum Auslösen des fertigen Kristalls aus dem pBN-Tiegel wurde die B_2O_3 -Abdeckung in kochendem Methanol vollständig aufgelöst. Eine B_2O_3 -Schicht zwischen Kristall und Tiegelwand verursacht, daß der Kristall auch weiter fest im Tiegel sitzt. Erst nach erneutem stundenlangen Kochen in Methanol ließ sich der Kristall in der Regel durch Schlagen des umgestülpten Tiegels auf eine feste Platte lösen. Dabei wurde immer ein Teil der obersten pBN-Schichten von der Innenwand des Tiegels herausgerissen.

Bei der Verwendung von Quarz wurde der Tiegel beim Abkühlprozeß durch das B_2O_3 zerstört (s. Kap. V.1.). Die Tiegelteile lösten sich dann durch einfaches Wässern vom Kristall ab.

3. Versuche an einer VGF-Anlage

Parallel zu dieser Arbeit führte H. Meschede in unserem Institut im Rahmen seiner Diplomarbeit zahlreiche Zuchtversuche mit GaAs an einer VGF-Anlage durch /MES/. Die Experimente hatten einen bedeutenden Einfluß auf die Tätigkeiten an der VB-Apparatur. Mehrmals bezieht sich diese Arbeit auf die Ergebnisse von H. Meschede, weshalb die Anlage hier kurz vorgestellt werden soll (Abb. IV.3.1.): Der Tiegel (a) sitzt in einer Graphithalterung (b) auf einem wassergekühlten, unbeweglichen Edelstahlrohr (c). Der Rezipient (d) besteht aus einem Al_2O_3 -Rohr und ist über ein Flanschsystem (e) mit einem Pumpstand und der Inertgasversorgung verbunden. Im Rezipienten ist ein zweites Al_2O_3 -Rohr (f) aus Sicherheitsgründen angebracht. Die Keramikrohre sind von einer Heizkassette umgeben, deren vier Heizzonen (1 - 4) sich separat regeln lassen. Die Heizkassette ist auf einer Hebebühne vertikal verfahrbar. Die Zucht kann also sowohl durch

IV. Experimentelle Durchführung

die Bewegung der Heizkassette relativ zum Tiegel als auch durch VGF durchgeführt werden. Die hier relevanten Versuche wurden alle mit der VGF-Methode gefahren.

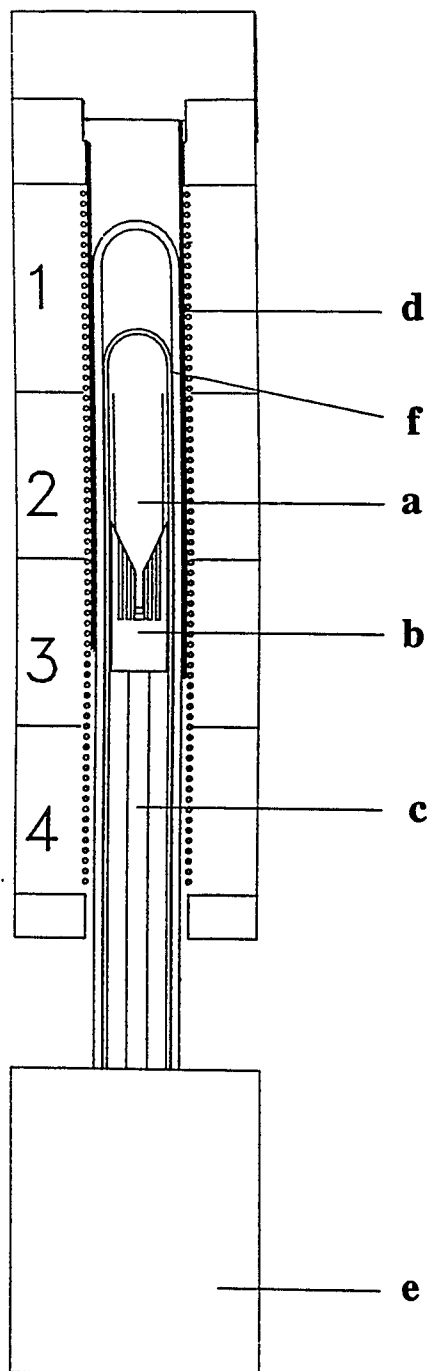


Abb. IV.3.1.: Schemazeichnung einer VGF-Zuchtapparatur aus unserem Institut. Sie wurde parallel zur VB-Anlage dieser Arbeit benutzt.

V. Zuchtergebnisse und Diskussion

Eine hohe Ausbeute an Einkristallen ist für jedes Kristallzuchtverfahren eines der vordringlichsten Ziele. Das Verständnis der Ursprünge des polykristallinen Wachstums ist ein Schlüssel, dieses Ziel zu erreichen. In dieser Arbeit ist es gelungen, unter Verwendung der Technik der totalen Einkapselung des wachsenden Kristalls mit flüssigem B_2O_3 , den Einkristallertrag drastisch zu steigern (Kap. V.1.). Die Methode erlaubte es auch, das polykristalline Wachstum gezielt zu provozieren und systematisch zu untersuchen (Kap. V.2.).

Ein anderer Effekt, der den Einkristallertrag stark beeinträchtigen kann, ist die Ausbildung von Zwillingen. Die Untersuchungsergebnisse über ihre Struktur finden sich in Kapitel V.3..

Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit gezüchteten Kristalle wurden die Versetzungsdichte und -verteilung (Kap. V.4.), die Homogenität (Kap. V.5.) sowie die elektrischen Eigenschaften (Kap. V.6.) untersucht. Kap. V.5. befaßt sich außerdem mit Radiusschwankungen am Kristall aufgrund einer variierenden effektiven Wachstumsgeschwindigkeit, was ein "quasifreies" Wachstum in der totalen Flüssigeinkapselung demonstriert.

Zuletzt sind zwei Nebeneffekte der GaAs-Zucht beschrieben: die Ausbildung von Strukturen am Kristallende als Folge von konstitutioneller Unterkühlung (V.7.) und das Erscheinen von bisher nicht veröffentlichten Oberflächenstrukturen an Te-dotierten Kristallen (V.8.).

1. Einkristallwachstum durch totale Flüssigeinkapselung

1.1. Zucht im pBN-Tiegel

Es ist allgemein bekannt, daß die Nähe der Tiegelwand zum wachsenden Kristall zu Störungen beim Wachstum führen kann. Der genaue Mechanismus dieser Störung ist allerdings noch nicht völlig geklärt. In Kapitel V.2. wird das Erscheinungsbild des polykristallinen Wachstums in dieser Arbeit detailliert beschrieben. Generell werden zur Zeit zwei Strategien verfolgt, die Probleme mit der Tiegelwand zu umgehen:

- a) Man versucht, die Form der Wachstumsfront im Bereich der Tiegelwand vom Impfling aus gesehen konvex zu krümmen. Da das Wachstum senkrecht zur Front verläuft, wachsen eventuelle Störungen (Körner) aus dem Kristall heraus. Diese Technik ist im Falle der GaAs-Zucht mit VB noch nicht realisiert worden. Es wurden bisher lediglich Ergebnisse von Simulationsrechnungen mit dem Ziel konvexer Phasengrenzen vorgestellt (näheres dazu in Kap. VI).
- b) Der Kontakt zwischen GaAs und der Tiegelwand wird minimiert. Dies kann man wiederum auf zwei Wegen realisieren:
 - Man nutzt die relativ schlechte Benetzung des pBN durch GaAs /SHE/ und manipuliert die Tiegellinnenseite so, daß die Kontaktfläche möglichst klein gehalten wird (z. B. durch Aufrauung).
 - Tiegelwand und GaAs werden durch ein drittes Material effektiv voneinander getrennt. Diese Strategie wurde in dieser Arbeit verfolgt und ist im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

Blum und Chicotka stellten 1973 die Methode erstmalig vor, in einem vertikalen Tiegel die Kristallschmelze (in diesem Fall GaP) wie beim LEC-Verfahren mit B_2O_3 abzudecken, um ein Abdampfen der flüchtigen Komponente zu verhindern /BLU/. Später erkannte man, daß

das B_2O_3 eine Flüssigkeitsschicht zwischen Tiegelwand und dem wachsenden Kristall bilden kann /HOS//BOU2/. Die Schemazeichnung in Abb. V.1.1. zeigt die idealisierte Wirkungsweise dieser Schicht, die eine totale Flüssigeinkapselung des Kristalls darstellt. Der gesamte Kristall wird durch das B_2O_3 effektiv von der Tiegelwand und der umgebenden Atmosphäre getrennt. Diese Zwischenschicht erwies sich allerdings bei unbehandeltem pBN-Tiegel als nicht vollständig und als schwer reproduzierbar.

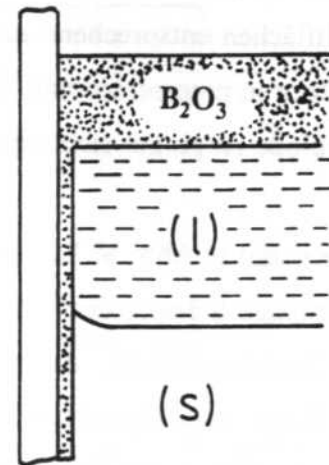


Abb. V.1.1.: Prinzip der totalen Flüssigeinkapselung des wachsenden Kristalls in B_2O_3 .

In den ersten 9 Zuchtversuchen dieser Arbeit kam pBN als Tiegelmaterial zum Einsatz. Die damit gezüchteten Kristalle wiesen Polywachstum und Zwillingsbildung auf. Abb. V.1.2. zeigt einen Kristall, der in einem jungfräulichen pBN-Tiegel gewachsen ist. Die Oberfläche des Kristalls wurde sandgestrahlt, um Kristallbereiche unterschiedlicher Orientierung deutlich sichtbar zu machen. Das Sandstrahlen schafft eine grobere Oberfläche, die im wesentlichen aus kleinen

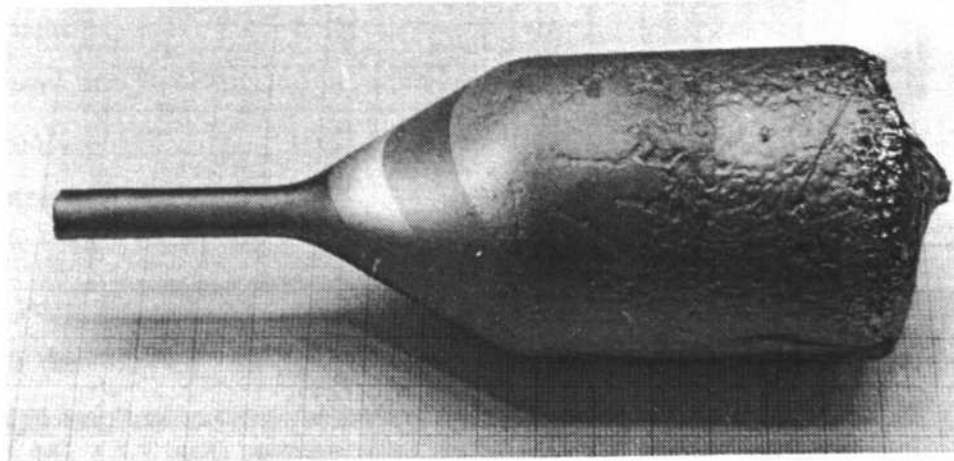


Abb. V.1.2.: GaAs-Kristall mit breiten Zwillingen als einzige Störung der Einkristallinität. Die Probe ist in einem jungfräulichen pBN-Tiegel gewachsen. Die Kristalloberfläche wurde gesandstrahlt.

$\langle 110 \rangle$ -Spaltflächen besteht. Wechselt die Orientierung im Kristall, nehmen auch die Spaltflächen entsprechend eine andere Lage ein. Auftreffendes Licht wird somit von Korn zu Korn in unterschiedliche Richtungen reflektiert, was deren verschiedene Orientierung für das bloße Auge gut sichtbar macht.

Im Kristall in Abb. V.1.2. erkennt man zentimeterdicke Zwillingslamellen im Konusbereich als einzige Störung der Einkristallinität. In den folgenden Versuchen verschlechterten sich die Zuchtergebnisse. Es trat polykristallines Wachstum (PW) auf, das meist schon im Impflings- oder Konusbereich begann. Abb. V.1.3. zeigt als Beispiel einen Kristall mit PW, das im Konus mit Subkorn Grenzen startet (siehe auch Kap. V.2.). Die verschlechterte Qualität des Kristalls gegenüber Abb. V.1.2. läßt sich möglicherweise auf eine zunehmende Rauigkeit der Tiegelwand zurückführen. Beim Herauslösen des fertigen Kristalls aus dem Tiegel lösten sich nämlich stets auch Teile der obersten BN-Schicht ab.

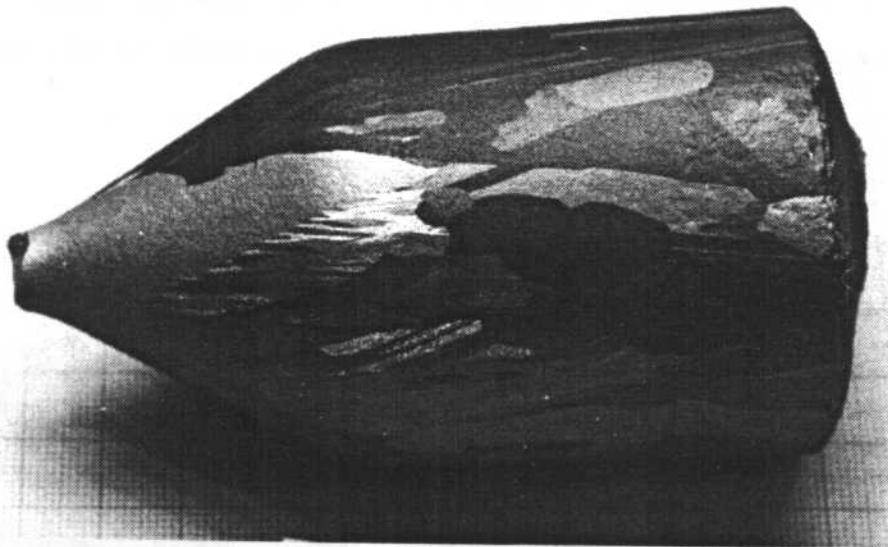


Abb. V.1.3.: GaAs-Kristall mit Polywachstum. Auf der dem Kameraobjektiv zugewandten Seite beginnt die Polykristallinität im Konusbereich des Kristalls mit Subkorn Grenzen (Kap. V.2.). Der Kristall entstammt aus einem mehrfach benutzten, nicht oxidierten pBN-Tiegel.

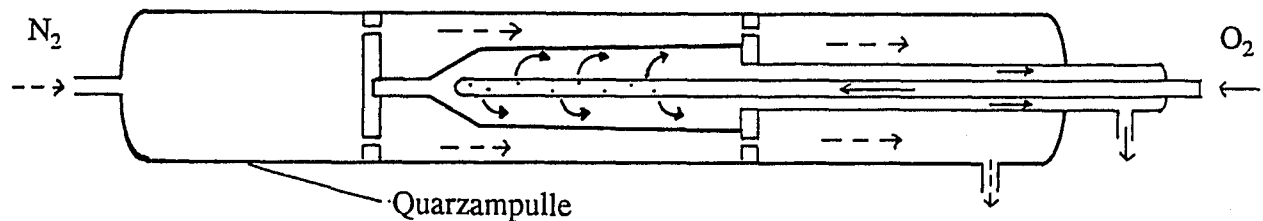


Abb. V.1.4.: Vorrichtung zur Oxidation der Innenwände von pBN-Tiegeln.

Die Zuchtergebnisse zeigten, daß die Flüssigeinkapselung noch nicht die gewünschte Wirkung hatte. Um in den weiteren Versuchen die Benetzung der inneren Tiegelwand durch B_2O_3 zu fördern, wurde ein Weg verfolgt, den E.D. Bourret et al. vorschlugen /BOU2/. Sie oxidierten das Tiegelinnere in einem speziellen Ofen für ca. 14 h bei 1100°C in einem Strom aus reinem Sauerstoff, während das Tiegeläußere durch einen N_2 -Strom vor der Oxidation geschützt wurde. Der Sauerstoff verbindet sich dabei mit dem Bor des pBN zu B_2O_3 , und es bildet sich eine Boroxidschicht von ungefähr 0.05 mm /BOU2/ aus. Da zunächst in unserem Institut ein solcher Ofen nicht zur Verfügung stand, wurden zwei Tiegel provisorisch für 4 h bei 1100°C in einem einfachen Temperofen an Luft oxidiert. Die glänzende Oberfläche der Tiegelinnenwand zeigte, daß eine Oxidation stattgefunden hat. Die Experimente zeigten aber keine Verbesserung bezüglich des Einkristallwachstums. Für die VGF-Züchtungen von H. Meschede (siehe Ende Kap. IV.3) wurden die Tiegel schließlich mit einem Oxidationsofen für 20 h bei 1050°C oxidiert. In Abb. V.1.4. ist die Oxidationsanlage unseres Institutes in einer Prinzipzeichnung dargestellt. Der Tubus besteht aus Quarzglas und wird in einem Rohrofen aufgeheizt.

Da das Polywachstum oft schon im Impfling begann, wurde parallel zur Tiegeloxidation die Methode des "sanften" Animpfens eingeführt. Dabei wird erst nach dem Aufschmelzprozeß der Tiegel langsam in seine eigentliche Animpfposition gefahren, um ein Entlanglaufen der Schmelze am Impfling zu vermeiden (siehe Kap. IV.2.) /MES/. Beide Techniken, Tiegeloxidation und "sanftes" Animpfen, zusammen angewandt, verbesserten die Zuchtergebnisse wesentlich.

V.1. Totale Flüssigeinkapselung

1.2. Zucht im Quarztiegel

Die Ergebnisse aus dem Gebrauch von oxidierten pBN-Tiegeln machen den positiven Einfluß der Flüssigeinkapselung auf die Einkristallausbeute deutlich. Trotzdem konnte die Bildung von Zwillingen und polykristallinen Bereichen nicht bei allen Züchtungen im pBN-Tiegel verhindert werden. Um die Wirksamkeit der Technik zu erhöhen, mußte eine Methode gefunden werden, die Einkapselung weiter zu verbessern. Eine Möglichkeit ist, ein Tiegelmateriale zu verwenden, das von B_2O_3 besser benetzt wird als pBN. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit Quarzglas als Tiegelmateriale eingesetzt (Tiegelinnendurchmesser: 50 mm und 68 mm; Wandstärke: 2 mm). Quarzglas wird komplett von B_2O_3 benetzt und bietet so die beste Voraussetzung für die Ausbildung einer wirkungsvollen Flüssigeinkapselung.

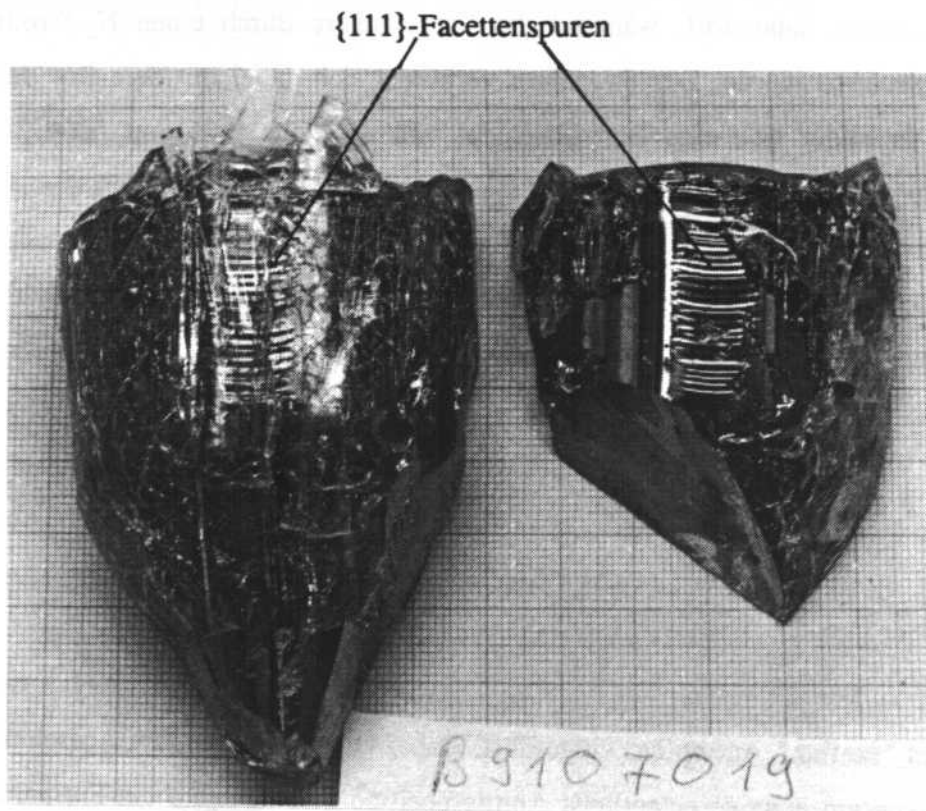


Abb. V.1.5.: Zwei Teile eines GaAs-Einkristalls, der im Quarztiegel gewachsen ist. Die Kristalloberfläche ist teilweise mit Resten des Tiegels bedeckt. Deutlich sind etwa 1 cm breite {111}-Facettenspuren zu erkennen.

Abb. V.1.5. zeigt einen Te-dotierten GaAs-Kristall (Nr. 19), der in einem Quarzglasiegel mit 50 mm Innendurchmesser hergestellt wurde. Man sieht hier Teile des Einkristalls mit Resten des Quarzglasiegels.

Die Beschaffenheit der Kristalloberfläche läßt darauf schließen, daß der Kristall fast "frei" wachsen konnte:

- Die Oberfläche ist glatt und glänzt metallisch,
- man findet in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen senkrecht zur Wachstumsachse kleine $\{100\}$ -Facetten (Abb. V.1.6.), und
- es bilden sich deutliche $\{111\}$ -Facettenspuren ab.



200 μm

Abb. V.1.6.: $\{100\}$ -Facette auf der Kristalloberfläche

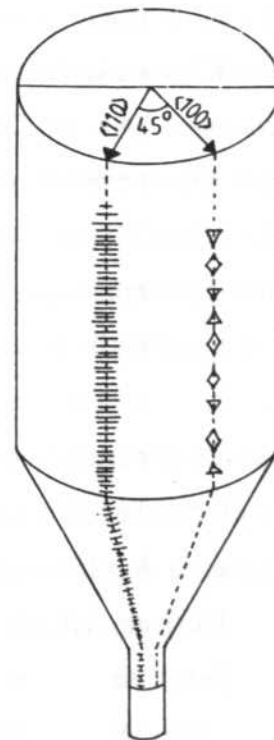


Abb. V.1.7.: Skizze zur Lage der $\{111\}$ -Facettenspuren und der $\{100\}$ -Facetten auf der Kristalloberfläche

Die Facettenspuren sind die Schnittlinien von $\{111\}$ -Facetten mit der Kristalloberfläche. Wegen der Wichtigkeit der $\{111\}$ -Facetten für einige Wachstumseffekte werden sie in Kap. V.1.3. gesondert betrachtet. Abb. V.1.7. zeigt eine Übersicht über die Verteilung der $\{100\}$ -Facetten und $\{111\}$ -Facettenspuren auf der Kristalloberfläche.

Das beschriebene Zuchtergebnis war reproduzierbar. Von 8 Kristallen (Nr. 10, 11, 13, 15, 16, 18, 19, 31), die in baugleichen 2"-Quarztiegeln wuchsen, waren 6 einkristallin. Ein Polykristall (Nr. 16) entstand, als während der Zucht die Ziehgeschwindigkeit von 4 mm/h auf 15 mm/h erhöht wurde. Die Geschwindigkeitsänderung fand statt, als die Wachstumsfront sich noch im Konusteil des Tiegels befand. Die direkte Ursache für das Polywachstum konnte nicht ermittelt werden. In einem anderen Versuch (Nr. 19) mit einer Ziehgeschwindigkeitserhöhung im zylindrischen Tiegelteil auf 20 mm/h ist allerdings die Einkristallinität erhalten geblieben. Beim zweiten Polykristall (Nr. 31) war schon der Impfling mit Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzt, die sich in den Kristall fortgesetzt haben. Zwei Züchtungen (Nr. 23, 25) erfolgten in Quarztiegeln mit einem Durchmesser von 68 mm. Hier gab es einen Mono- (Nr. 25) und einen Polykristall (Nr. 23). Insgesamt ist die Reproduzierbarkeit dieser Methode sehr hoch, was sich später bei der Verwendung beschichteter Quarzglasiegel bestätigte (Kap V.2.) und insbesondere auch durch weitere Versuche, die außerhalb dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden /SON2/.

Für die Dicke d der B_2O_3 -Schicht zwischen dem gewachsenen Kristall und der Tiegelwand wurde im zylindrischen Bereich nach dem Abkühlen $d \approx 0.2$ mm gefunden. Allerdings sind die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von GaAs und Quarzglas zu berücksichtigen. Beim Abkühlvorgang ist die Radiusänderung des Kristalls (Δr_K) größer als die des Quarztiegels (Δr_T), so daß der Spalt zwischen Kristall und Tiegelwand vergrößert wird. Zur Abschätzung der Dicke der Flüssigkeitsschicht (d_0) bei der Zuchttemperatur wird angenommen, daß die Spaltvergrößerung höchstens bis zur Verfestigungstemperatur des B_2O_3 (450°C /GME/) stattfindet. In der folgenden Formel wurden für die Ausdehnungskoeffizienten von Kristall ($\bar{\alpha}_K$) und Tiegel ($\bar{\alpha}_T$) Mittelwerte für den betrachteten Temperaturbereich eingesetzt:

$$d_0 = d - (\Delta r_{Kr} - \Delta r_T) = d - (\bar{\alpha}_{Kr} - \bar{\alpha}_T) r_0 \Delta T \approx 0.07 \text{ mm}$$

mit: $\bar{\alpha}_{Kr} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ /BRC3/, $\bar{\alpha}_T = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ /HER/
 $\Delta T = 1238^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C} = 788^\circ\text{C}$, $r_0 = 25 \text{ mm}$, $d = 0.2 \text{ mm}$

Daraus folgt für den zylindrischen Tiegelteil eine ursprüngliche Schichtdicke während der Züchtung in einer Größenordnung von etwa 100 μm . Dies wird in Kap. V.5. bestätigt durch die Messung von Durchmesserschwankungen des Kristalls, die durch die B_2O_3 -Schicht gestattet wurden.

1.3. {111}-Facetten

{111}-Facetten entstehen in den vier $\langle 110 \rangle$ -Richtungen senkrecht zur $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsachse und ihre Senkrechten bilden mit der Achse einen Winkel von 54.7° (Abb. V.1.8.). Abb. V.1.9. zeigt ein Beispiel ausgedehnter Facetten, die sich bis zu 4 mm in den Kristall hinein erstrecken. Man sieht hier die angeätzten Schnittlinien der Facetten mit einer {110}-Spaltfläche. Die Probe stammt aus dem Konusteil des Kristalls. Hier fand man stets die ausgeprägtesten {111}-Facetten, was mit den geometrischen Verhältnissen im Tiegelkonus begründet werden kann. Die Abb. V.1.10. zeigt den Verlauf der Phasengrenze mit einer {111}-Facette in der Nähe der Tiegelwand im Konus. Facetten können dann erscheinen, wenn damit eine Minimierung der Oberflächenenergie $W = \int \gamma \, dA$ erreicht wird, wobei γ die spezifische Oberflächenenergie ist und A die Fläche. γ ist in GaAs für {111}-Flächen minimal /BRC2/ (siehe auch Kap. V.7.) und begünstigt damit die {111}-Facettenbildung. Im Konusbereich der Kristalle wird durch die Facette zusätzlich noch eine Verkleinerung der Oberfläche gegenüber dem Verlauf der nichtfacettierten Wachstumsfront (gestrichelt in Abb. V.1.10.) erreicht.

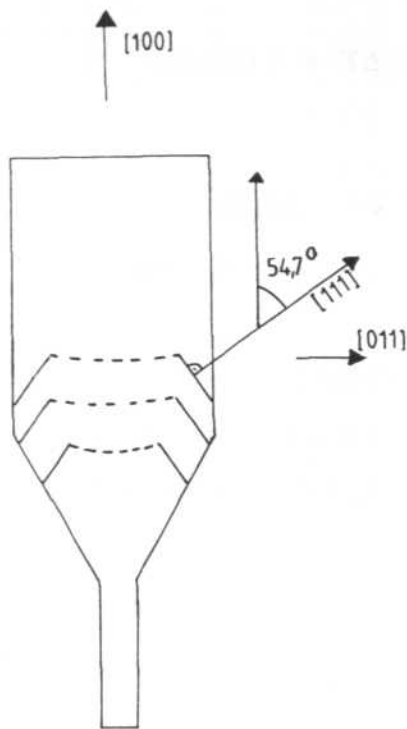


Abb. V.1.8.: Skizze zur Lage der $\{111\}$ -Facetten in einem Kristall mit $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtung. Die Facetten sind überdimensional groß gezeichnet. Die ehemaligen Lagen der Wachstumsfront sind gestrichelt dargestellt.

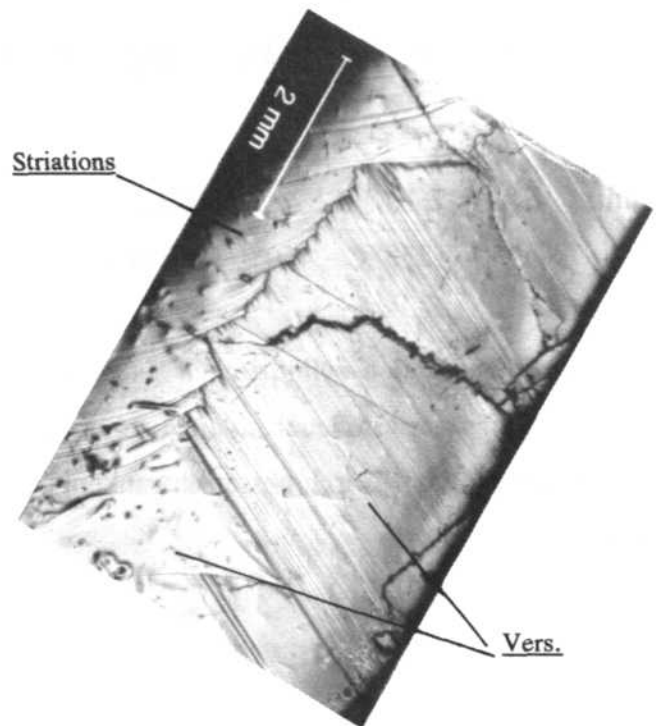


Abb. V.1.9.: Spuren von $\{111\}$ -Facetten auf einer geätzten Spaltfläche aus dem Konusbereich eines GaAs-Kristalls, gewachsen in einem Quarztiegel. Striations markieren auch außerhalb der Facetten den Verlauf der Wachstumsfront. Außerdem wurden Versetzungsdurchstoßpunkte angeätzt (mit "Vers." gekennzeichnet).

Die Lage der Facetten bewirkt eine Unterkühlung, die im Punkt P der Abb. V.1.10. maximal ist. Eine solche Unterkühlung ist möglich, da $\{111\}$ -Facetten singuläre, d. h. atomar glatte, Flächen sind, auf denen die Keimbildung zum weiteren Wachstum erschwert ist (Kap. III.1.).

Zur Abschätzung der Unterkühlung im Punkt P der Zeichnung in Abb. V.1.10. sei eine $\{111\}$ -Facette (entsprechend dem Beispiel in Abb. V.1.9.) mit einer Ausdehnung $l = 4 \text{ mm}$ betrachtet. Bei einem angenommenen konstanten axialen Temperaturgradienten von $G = 2 \text{ K/mm}$ ergibt sich am tiefsten Punkt P der Facette eine Unterkühlung U von

$$U = l \cos(35.3^\circ) G \approx 6.5 \text{ K}$$

gegenüber der nicht facettierten Wachstumsfront.

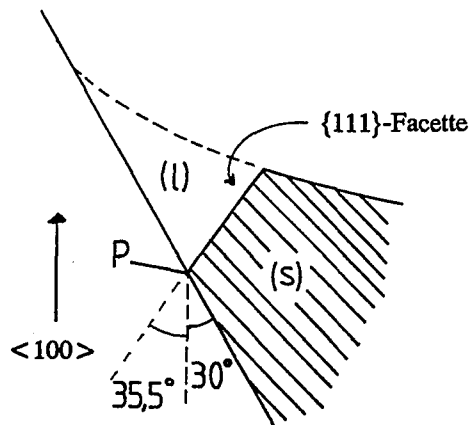


Abb. V.1.10.: Schemazeichnung zur Bildung einer $\{111\}$ -Facette im Konusbereich des Kristalls

Das Ätzbild in Abb. V.1.9. macht auch im Bereich der Facetten Versetzungsdurchstoßpunkte sichtbar. Wenn die Versetzungen schon während des Wachstums die Facetten durchstoßen haben, kann man nicht mehr von einer perfekt singulären Fläche ausgehen. Es stellt sich die Frage, ob in einem solchen Fall die oben abgeschätzte Größenordnung der Unterkühlung möglich ist, oder ob die Versetzungen erst nach dem Wachstum beim Abkühlprozeß in den facettierten Bereich gelangt sind. Die Untersuchung der Versetzungsverteilung auf dem Kristallquerschnitt ergab keinen erkennbaren Unterschied in den Versetzungsdichten zwischen dem facettierten und dem restlichen Kristallbereich. Dies deutet darauf hin, daß die Versetzungsgeneration in beiden Bereichen zur gleichen Zeit stattfand.

Bezüglich der Größe der Facetten zeigt sich bei gleicher Tiegelgeometrie ein Unterschied bei der Benutzung von Tiegeln aus Quarz und pBN. Zwar schwankt die Größe in beiden Tiegelarten stark; aber man findet in der Regel die ausgedehnteren $\{111\}$ -Facetten in Kristallen aus dem Quarztiegel. In pBN-Tiegeln erreichen sie im Konusbereich maximal 0.5 mm. Möglicherweise wird hier wegen einer unvollständigen Flüssigeinkapselung das Wachstum auf den Facetten stärker durch äußere Einflüsse (z. B. Kontakt zur Tiegelwand) beeinflusst und es kommt eher zur Nukleation.

1.4. Rißbildung im Einkristall

Bei der Verwendung von Quarzglastiegeln zusammen mit B_2O_3 taucht ein Problem auf: Während des Abkühlvorgangs nach der Zucht kommt es zu einer Rißbildung in Kristall und Tiegel. Abb. V.1.5. zeigt einen solchen Kristall gleich nach dem Ausbau aus dem Ofen. Die Temperatur, bei der das Zerreißen des Kristalls stattfindet, wurde mit Hilfe der vom Reißvorgang ausgehenden Schallwellen bestimmt (Abb. V.1.11.). Dazu wurde am Kristallende ein Graphitstab eingefroren, der den Schall über eine Stahlwelle aus dem Ofen herausleitete. Dort wurde das

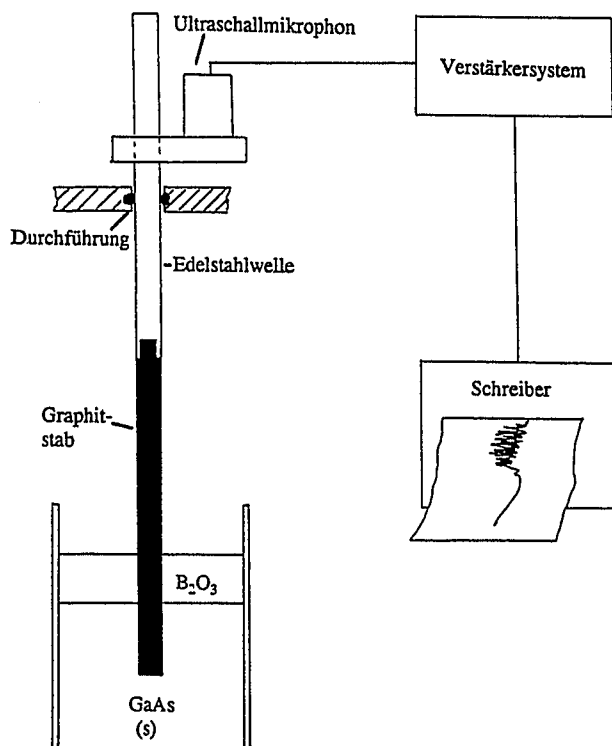


Abb. V.1.11.: Skizze zur Aufzeichnung der von der Rißbildung ausgehenden Schallwellen.

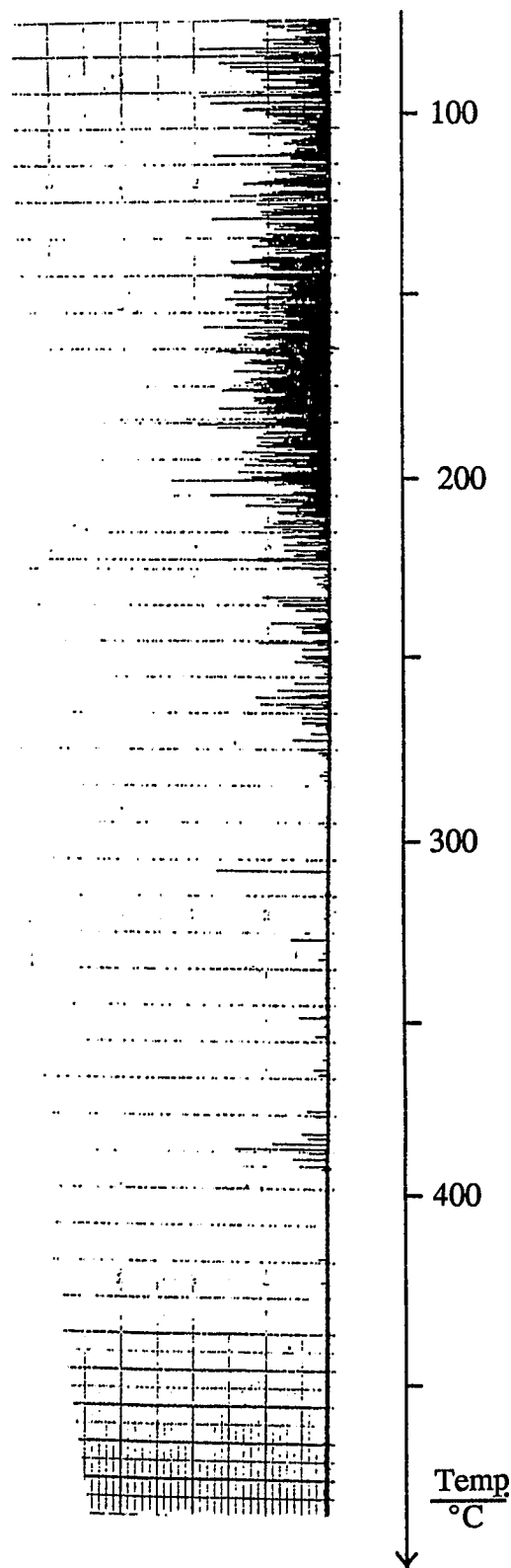


Abb. V.1.12.: Schreiberaufzeichnungen der Schallsignale

Signal von einem Mikrophon aufgefangen und über Verstärkerstufen an einen Schreiber weitergeleitet. Die Abb. V.1.12. zeigt die Schreiberaufzeichnungen der aufgefangenen Schallsignale. Rechts daneben sind die dazugehörigen Temperaturen der Regelthermoelemente (beim Abkühlvorgang für beide Zonen gleich) aufgetragen. Man erkennt, daß der Kristall erst bei Heizertemperaturen unterhalb 390°C erste Risse bildet. Unterhalb 225°C häufen sich die Signale bis zu einem Maximum bei etwa 175°C . Die Rißbildung hält beim weiteren Abkühlen bis zur Raumtemperatur herab an.

Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Verfestigung des B_2O_3 , das im festen Zustand an GaAs ebenso wie am Quarzglas haftet. Bei weiterer Abkühlung kommt es wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von GaAs und Quarzglas (s. S. 43) zu Spannungen, die den Kristall reißen lassen. Für die Herstellung kompakter Einkristalle ist es daher notwendig, Kristall und Tiegel bei Temperaturen oberhalb der Verfestigungstemperatur des B_2O_3 voneinander zu trennen oder den Tiegel in irgendeiner Weise zu schwächen, bevor es zum Bruch des Kristalls kommt.

Es wurden mehrere Trennversuche mit Hilfe in das Kristallende eingefrorener Stäbe aus Graphit oder TZM unternommen, die an der Ofendecke fixiert waren (Abb. V.1.13.). Bei Temperaturen von 950°C wurde die Graphithalterung für den Quarztiegel mit 10 cm/h abgesenkt. Ein Graphitring im Inneren des Tiegelhalters sollte dabei den Tiegel vom Kristall abstreifen. Das Gewicht des Tiegelhalters (ca. 900 g) reichte nicht aus, so daß das gesamte Gebilde am Stab hängen blieb. Später wurde der Graphithalter fest mit der Ziehwellen über eine Graphitschraube verbunden. Bei diesen Versuchen riß die Schraube, ohne daß sich der Kristall vom Quarztiegel löste. Der Grund konnte nicht bestimmt werden. Möglicherweise spielt die hohe Viskosität des B_2O_3 eine Rolle, oder es kommt im Konusbereich zu

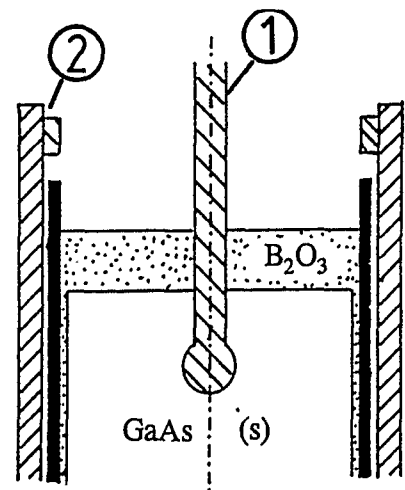


Abb. V.1.13.: Vorrichtung zur Trennung von Kristall und Tiegel bei hohen Temperaturen. ① Im GaAs eingefrorener und am Kessel fixierter Stab. ② Der Tiegelhalter wird zur Trennung abgesenkt.

Haftungspunkten zwischen Tiegel und Kristall. Es wurden beim Ausbau der Kristalle im Konusbereich oft Quarzstücke von einigen Millimetern Durchmesser gefunden, die sich auch durch dauerhaftes Wässern nicht von der Kristalloberfläche lösen ließen. Da Wasser B_2O_3 löst, scheint an diesen Stellen kein B_2O_3 zwischen Tiegelwand und Kristall vorhanden zu sein. Es ist unklar geblieben, wie es zu den B_2O_3 -losen Stellen kam und wann sie entstanden. Da von diesen Stellen aus die Einkristallinität nicht gestört wurde, entstanden sie möglicherweise erst nach der Verfestigung des Konusteils durch ein Absinken des Kristalls im Tiegel.

Erfolgversprechender sind Versuche, den Quarzglasiegel mechanisch oder chemisch (z. B. mit $CaCl_2$ oder LiF) zu zerstören /SON2/. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Erste Versuche von E. Küssel und K. Sonnenberg mit LiF haben GaAs-Einkristalle ohne Rißbildung hervorgebracht. Über die Reproduzierbarkeit der Methode, die Qualität der Einkristalle und deren elektrische Eigenschaften konnten zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit keine Aussagen gemacht werden.

1.5. Weitere Zuchtergebnisse

Im Rahmen der Trennversuche mit eingefrorenem Stab wurden in fünf Experimenten (Nr. 14, 17, 20, 22, 24) Quarzglasiegel eingesetzt, deren Impflingbereich unten offen war. Während der Zucht verschloß ein C- oder BN-Stopfen, der über ein Gewinde mit der Tiegelhalterung verbunden war, den Tiegel (siehe Abb. V.1.14.). Beim Start des Trennversuchs wurde der Kristall samt dem Tiegel durch den Graphitstab angehoben, wobei der am Tiegelträger befestigte Stopfen die Öffnung freigab. Diese Öffnung am Tiegel sollte zur Erleichterung der Trennung einen Atmosphäreneintritt erlauben. Bezüglich des Einkristallwachstums erwies sich dieser Schritt aber als Fehler, da vier der fünf Kristalle schon im Bereich des Impflingdurchmessers polykristallin wurden. Abb. V.1.15. zeigt den Impflingbereich eines solchen Kristalls nach der Zucht im Quarztiegel. Man fand in diesem

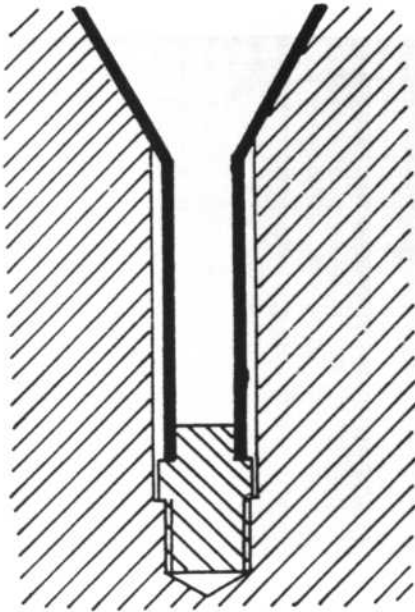


Abb. V.1.14.: Skizze: Der Impflinghalter wird durch einen Stopfen (BN oder C) verschlossen. Beim Anheben des Tiegels gibt der Stopfen die Öffnung frei und erlaubt Gaseintritt.



Abb. V.1.15.: Impfling mit Ga-Flecken im offenen Quarztiegel

Kristallbereich Ga-Tropfen, die auf eine hohe Arsenabdampftrate schließen lassen. Offensichtlich konnte der Stopfen den Tiegel nicht gut genug abdichten, so daß sich keine geschlossene B_2O_3 -Schicht ausgebildet hat.

Ein Kristall in dieser Versuchsreihe (Nr. 22) wurde einkristallin, allerdings mit einer Zufallsorientierung (Wachstumsrichtung etwa $\langle 210 \rangle$). Der Impflingbereich wurde bei dem Experiment an einer Stelle bis auf etwa 3 mm Innendurchmesser eingeeengt (eine Art Halsbildung ("necking") im Tiegel; Abb. V.1.16.a). Dadurch sollten seitlich eingewachsene Körner vom weiteren Wachstumsprozeß ausgeschlossen werden. In Abb. V.1.16.b kann man erkennen, daß es bei diesem Versuch durch die Enge der Einschnürung zu keiner Verbindung von der Schmelze zum Impfling kam. Der Bereich oberhalb des Impflings hatte sich mit B_2O_3 gefüllt, so daß ein GaAs-Tropfen in einem B_2O_3 - "Bett" in der Verengung mit einer Zufallsorientierung erstarrte. Von da an verlief das weitere Wachstum einkristallin.

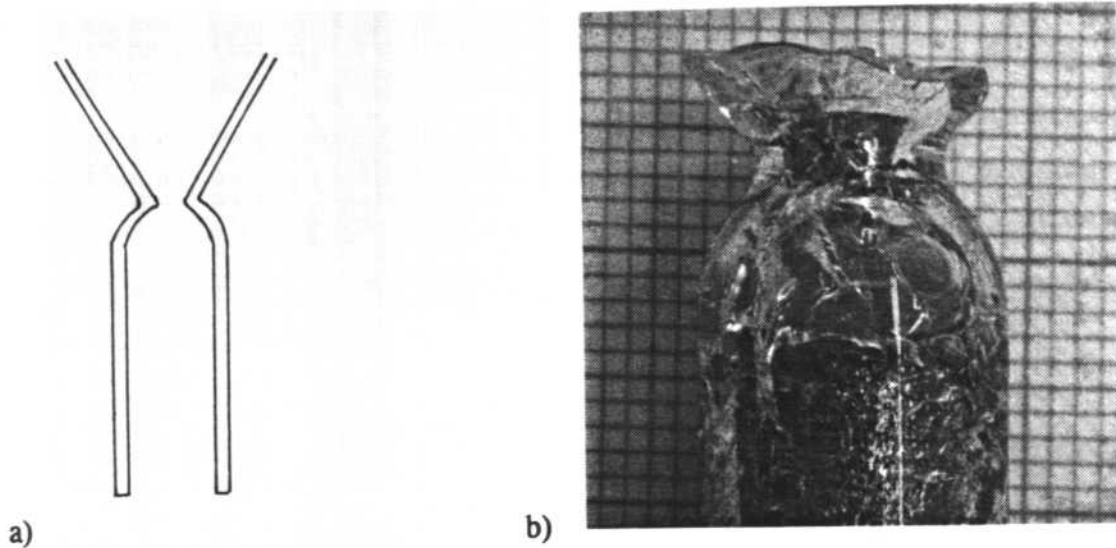


Abb. V.1.16.: Halsbildung ("necking") im Quarztiegel. a) Skizze: Einschnürung des Impflingbereichs im Tiegel b) Keimbildung ohne Kontakt zum Impfling im " B_2O_3 -Bett" in der Einschnürung. Der Kristall wuchs einkristallin.

Auch diese Ergebnisse verdeutlichen die überragende Bedeutung einer möglichst vollkommenen Einbettung des wachsenden GaAs-Kristalls in B_2O_3 für das Einkristallwachstum in vertikalen Tiegeln. Die hohe Reproduzierbarkeit des einkristallinen Wachstums, die in Quarztiegeln unter B_2O_3 -Abdeckung gegeben ist, bietet die Möglichkeit, sehr effektiv das Wachstum von GaAs zu studieren. Im folgenden Kapitel wurde dieses ausgenutzt, um die Ursachen des polykristallinen Wachstums bei GaAs systematisch zu untersuchen.

2. Start des Polywachstums

Der Mechanismus des Polywachstums (PW) in GaAs ist noch nicht vollständig geklärt. Vergleicht man Kristalle mit polykristallinen Bereichen miteinander, so fällt auf, daß der Beginn des PW in der Regel eine bestimmte Erscheinungsform hat. In Abb. V.1.3. in Kap. V.1. erkennt man im Konusbereich des Kristalls beginnendes PW in der dafür typischen Form einer "Speerspitze". Das gleiche Bild findet man auch bei Kristallen aus der LEC-Zucht. Damit kann man annehmen, daß das Auftreten des PW in GaAs einer Gesetzmäßigkeit folgt. Sie zu ergründen, ist möglicherweise ein Weg, neue Ansätze zur Sicherstellung des Einkristallwachstums zu finden.

Zu seiner systematischen Untersuchung wurde das Polywachstum in GaAs-Kristallen bewußt provoziert. In Kapitel V.1. ist die totale Flüssigeinkapselung des Kristalls in B_2O_3 als eine Voraussetzung für das Einkristallwachstum von GaAs in der vertikalen Bridgman-Technik beschrieben. Zur Provokation von PW wurde nun die Innenwand von Quarztiegeln lokal mit einer Graphitschicht überzogen. So erhielt man definierte Bereiche auf der Tiegelwand, die während der Zucht gut (reines Quarz) und schlecht (C-Beschichtung) von B_2O_3 benetzt wurden. Abb. V.2.1. zeigt schematisch einen solchen Tiegel mit guten Wachstumsbedingungen im unteren und der Beschichtung im oberen Teil. Zur lokalen Beschichtung wurde zunächst die gesamte Tiegelinnenwand durch Verbrennen von Aceton unter Sauerstoffausschluß mit einer Graphitschicht überzogen. Zonen, in denen die Beschichtung unerwünscht war, wurden an Luft über einer Flamme wieder freigebrannt.

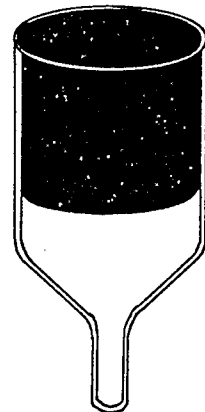


Abb. V.2.1.: Schemazeichnung der C-Beschichtung (schwarzer Bereich) eines Quarztiegels zur Untersuchung des Polywachstums

Ein angenehmer Nebeneffekt der Beschichtung war ihre Wirkung bezüglich der Rißbildung in den Kristallen nach der Zucht (siehe Kap. V.1.). Die Graphitschicht löste sich beim

V.2. Start des Polywachstums

Abkühlvorgang von der Quarzwand und verhinderte so in diesem Teil des Kristalls die Entwicklung hoher mechanischer Spannungen. Lediglich Risse, die im unbeschichteten Teil des Tiegels entstanden, zogen sich manchmal über die gesamte Kristalllänge hinweg. Insgesamt blieben die Kristalle aber wesentlich stabiler und konnten daher gut analysiert werden. Abb. V.2.2. zeigt einen Kristall aus dieser Versuchsreihe mit einem Durchmesser von 68 mm. Am Ende des Kristalls fand sich ein kleiner polykristalliner Bereich, der auf dem Foto nicht zu erkennen ist. Die Aufsicht auf den Kristall (Abb. V.2.2.a) macht die Symmetrieverhältnisse des Zinkblende-Gitters deutlich. Man erkennt gut eine Vierfachsymmetrie, die von den kfz-Untergittern herrührt (Kap. II.1.). Auf die Entstehung der Strukturen am Kristallende wird in Kap. V.7. näher eingegangen.

Anhand des Kristalls erkennt man die Auswirkungen der Graphitbeschichtung auf die Oberfläche. Etwa oberhalb der Markierung (Pfeil) ist der Kristall im Kontakt mit der Graphitschicht gewachsen, wobei die gut sichtbare Grenze nicht exakt horizontal verläuft. Es zeigen sich folgende Effekte:

- Die Oberfläche hat keinen metallischen Glanz und ist matt und rauh.
- Es verschwinden trotz der Einkristallinität die Facettenspuren.

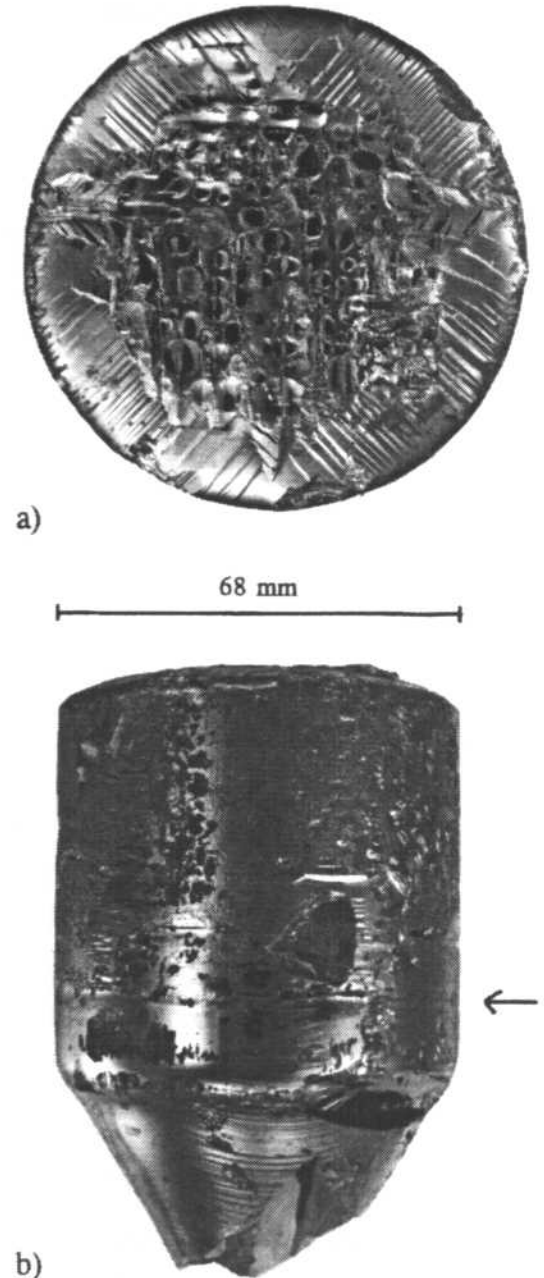


Abb. V.2.2.: GaAs-Kristall aus einem Quarztiegel mit C-Beschichtung im zylindrischen Teil (oberhalb des Pfeiles).

In allen Versuchen dieser Art setzte in diesem Kristallbereich polykristallines Wachstum mit seinem typischen Erscheinungsbild (s. o.) ein. Dabei zeigt sich ein stark bevorzugtes Auftreten des Polywachstums in den vier $\langle 110 \rangle$ -Richtungen senkrecht zur Wachstumsachse. Der Teil der Kristalle, der im unbeschichteten Bereich des Quarztiegels gewachsen ist, war dagegen stets einkristallin.

Ein Kristall aus dieser Versuchsreihe (Durchmesser 50 mm) wurde zur Untersuchung der Versetzungsdichte senkrecht zur Wachstumsrichtung $\langle 100 \rangle$ in Scheiben geschnitten. Die Oberflächen der Scheiben wurden poliert und die Versetzungsdurchstoßpunkte mit KOH-Ätze sichtbar gemacht (siehe Anhang).

In Abb. V.2.3.a, b sind zwei Scheibenkanten aus dem Bereich des Übergangs vom unbeschichteten (a) zum beschichteten Tiegelteil (b) abgebildet. Man sieht die um etwa eine Größenordnung höhere Versetzungsdichte an der Kristallperipherie bei der Scheibe, die im beschichteten Teil des Tiegels gewachsen ist. Ähnliches sieht man auch im vertikalen Schnitt nach einer DSL-Ätzung (Abb. V.2.4.).

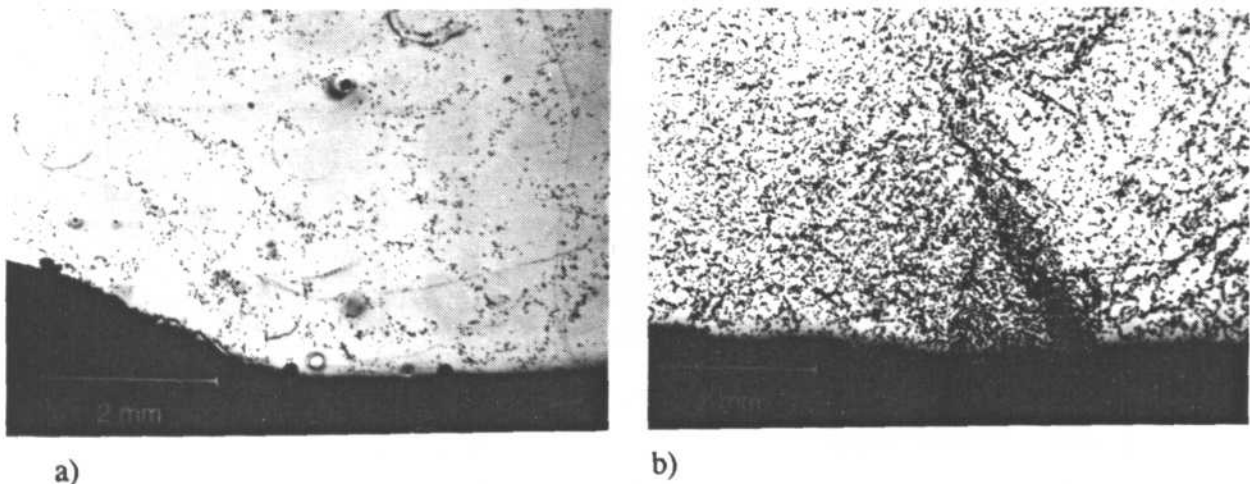


Abb. V.2.3.: KOH-geätzte Scheibenkanten eines GaAs-Kristalls aus einem teilbeschichteten Quarztiegel ohne (a) und mit (b) Kontakt zur C-Beschichtung.

Im Bereich der C-Beschichtung des Tiegels (oberhalb des Pfeils) findet sich eine weitaus höhere Versetzungsdichte als im unteren Teil. Die Erhöhung der Versetzungsdichte aufgrund der C-Beschichtung der Tiegelwand beschränkt sich auf die Kristallperipherie. Abb. V.2.5. zeigt den Vergleich KOH-geätzter Proben aus dem Randbereich und dem Zentrum zweier Scheiben. Scheibe b) befand sich im unbeschichteten, Scheibe a) im C-beschichteten Teil des Tiegels. Während am Kristallrand die EPD von b) nach a) um eine Größenordnung steigt, erhöht sie sich in der Kristallmitte nur um etwa den Faktor Zwei. Entsprechendes ist auch beim Vergleich der Abbildungen V.4.3. und 4. in Kap. V.4. zu sehen. Der Mechanismus der erhöhten Versetzungsbildung durch die Beschichtung konnte nicht eindeutig geklärt werden. Drei Mechanismen sind denkbar:

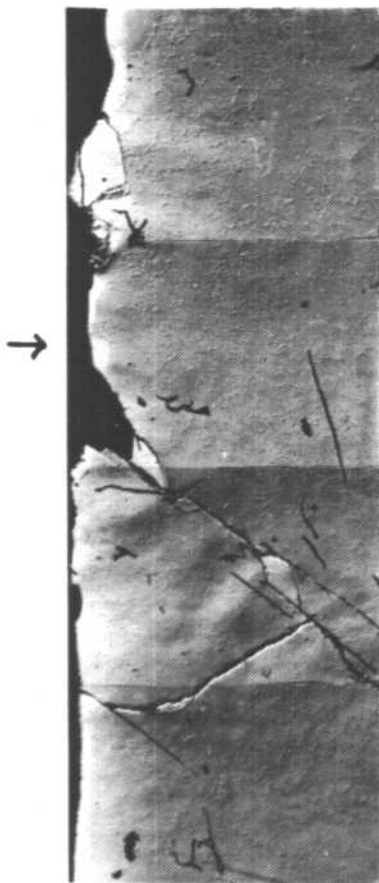
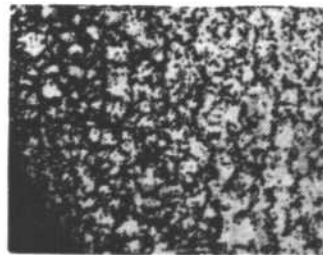
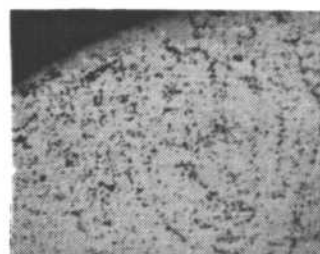
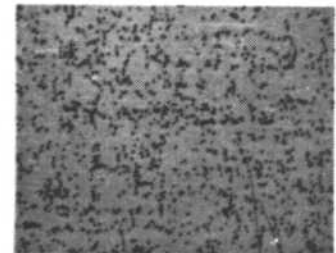


Abb. V.2.4.: 8:1:1-geätzter Längsschnitt des Kristallrandes im Übergang unbeschichtete/beschichtete Tiegelwand (oberhalb Pfeil)



a) Scheibe aus dem C-beschichteten Tiegelteil



b) Scheibe aus dem unbeschichteten Tiegelteil



Abb. V.2.5.: Vergleich der EPD-Entwicklung an der Kristallkante (linke Fotografie in a und b) und im Kristallzentrum (rechte Fotografie): Die Tiegelbeschichtung bewirkt nur an der Kristallperipherie eine deutliche Erhöhung der Versetzungsdichte.

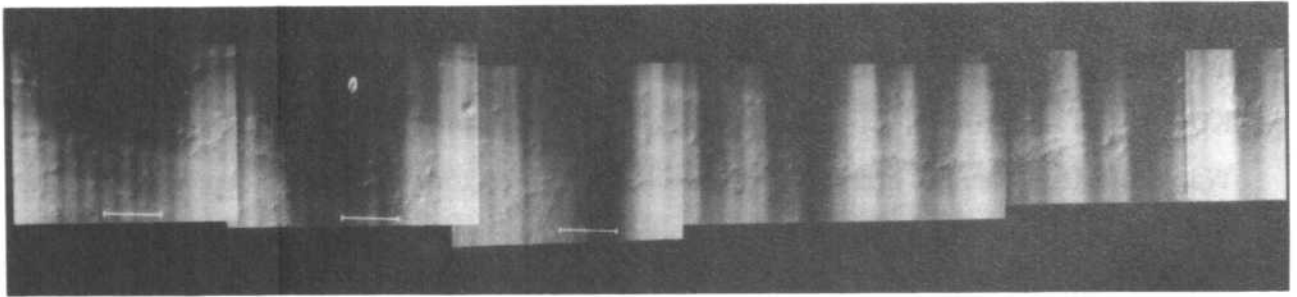
1. Wird die Tiegelwand schlecht von B_2O_3 benetzt, so ergibt sich möglicherweise nur eine unvollkommene Flüssigeinkapselung des Kristalls. Das heißt, es können Kanäle zwischen Kristall und Tiegelwand existieren, die das Entweichen von Arsen aus dem Bereich der Wachstumsfront heraus erlauben. Die dadurch im Festkörper entstehenden Punktdefekte (As-Leerstellen) können kondensieren und als Quelle für primäre Versetzungen dienen /ALE/.

2. Eine unvollkommene Flüssigeinkapselung kann auch einen engeren Kontakt zwischen Tiegelwand und GaAs bedeuten. Es ist möglich, daß dies eine erhöhte Konzentration von Verunreinigungen an der Wachstumsfront in Tiegelnähe zur Folge hat. Kommt es zu Rückschmelzungen (und die geschehen bevorzugt in der Kristallperipherie; siehe Kap. V.5.), so verteilen sich dort Verunreinigungen mit einem Segregationskoeffizienten $k_{eff} \neq 1$ schichtförmig inhomogen im Kristall. Daraus resultierende lokale Änderungen im Gitterparameter können Versetzungen durch Fehlanpassung (misfit) generieren /ALE/.

3. Es kommt möglicherweise an B_2O_3 -freien Stellen zu einem festen Kontakt zwischen Kristall und Tiegelwand. Da für die Ausdehnungskoeffizienten gilt: $\alpha_{GaAs} \gg \alpha_{Tiegel}$ (s. Kap. V.1.2., S. 43), kommt es bei der Abkühlung des gerade erstarrten GaAs im Bereich der Tiegelwand zu einer Zugspannung, die zur Versetzungsneubildung führen kann.

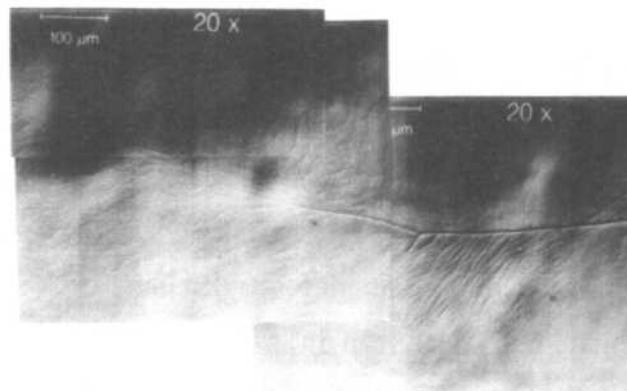
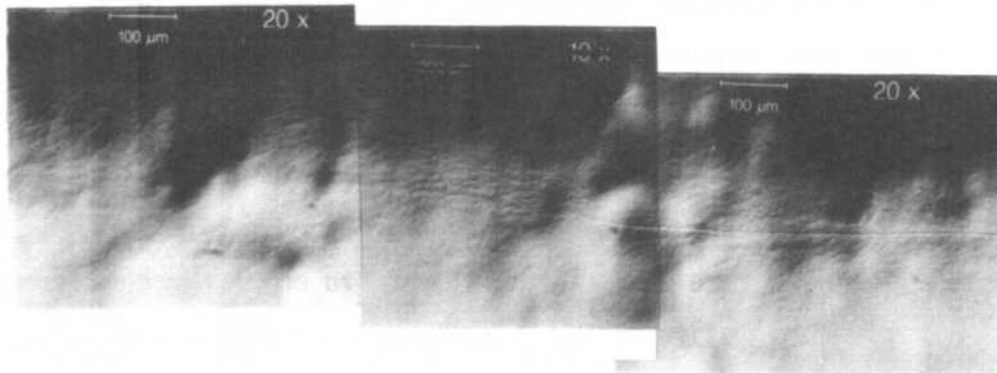
Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht gezeigt werden, welcher dieser Mechanismen die erhöhte Versetzungsbildung beim Hineinwachsen des Festkörpers in den beschichteten Teil des Tiegels bestimmt.

Die Zunahme der Versetzungsdichte ist, wie im folgenden beschrieben, der erste Schritt zur Störung der Einkristallinität. Betrachtet man in Abb. V.2.6. im Übergangsbereich vom unbeschichteten zum C-beschichteten Tiegel die Kristalloberfläche (8:1:1-geätzt), so findet man in Wachstumsrichtung zunächst ein kontinuierliches Ansteigen der Versetzungsdichte, bis sich bei etwa $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ die Versetzungen linienförmig aufreihen und damit eine Subkorngrenze bilden. Diese Linienstruktur, auch Lineage genannt, ist wahrscheinlich die Folge eines Zusammenlaufens von Versetzungen durch Gleit- und Kletterprozesse im



$\langle 001 \rangle \longrightarrow$

Abb. V.2.6.: Entwicklung einer Subkornngrenze in Wachstumsrichtung (Pfeil) auf der Kristalloberfläche (1. Stufe der Polygonisation). Die Oberfläche wurde 8:1:1-geätzt. Die senkrechte Streifung resultiert aus der Rotation des Kristalls während der Zucht (s. Kap. V.5.). Der Marker repräsentiert 200 μm .



$\langle 001 \rangle \longrightarrow$

Abb. V.2.7.: Start des polykristallinen Wachstums. Auf der 8:1:1-geätzten Kristalloberfläche erkennt man die Bündelung von SKG 1. Grades zu SKG 2. Grades (2. Stufe der Polygonisation). Der Pfeil zeigt die Wachstumsrichtung an.

erstarrten Kristall, wodurch die Energie, die in den Verzerrungsfeldern der Versetzungen steckt, reduziert wird /CHE2//REE/. Das heißt, die Bildung der Subkorngrenze (SKG) ist verknüpft mit einer Versetzungsumverteilung. Dieser Effekt, die Polygonisation, ist bekannt durch Temperungen von plastisch verformten Proben /REE/. Die Art der SKG, wie sie in Abb. V.2.6. gezeigt ist, wird im folgenden Subkorngrenze 1. Grades genannt. Die SKG 1. Grades bewirkt nur eine mikroskopische Verkipfung und muß nicht das Ende des einkristallinen Wachstums bedeuten (zur Definition der Einkristallinität siehe Kap. II.1.).

Bei einer weiteren lokalen Erhöhung der Versetzungsdichte auf etwa 10^6 cm^{-2} kann es aber dazu kommen, daß viele dieser SKG 1. Grades entstehen, die sich dann in einer zweiten Polygonisationsstufe bündeln und damit eine neue SKG stärkerer Verkipfung verursachen. Der Prozeß ist in Abb. V.2.7. auf einer 8:1:1-geätzten Kristalloberfläche zu sehen. Die neu entstandenen SKG laufen hier in Wachstumsrichtung über den Bereich der Fotografien hinaus.

Zur Unterscheidung von der ersten Polygonisationsstufe (Abb. V.2.6.) werden diese Korngrenzen im folgenden SKG 2. Grades genannt. Der Übergang zwischen den SKG-Arten ist allerdings fließend und nicht eindeutig zu definieren. Eine Möglichkeit der Unterscheidung bietet das Auge: SKG 1. Grades sind nur auf einer geätzten Probe zu sehen, während die SKG 2. Grades aufgrund der stärkeren Verkipfung auch auf der unbehandelten Kristalloberfläche sichtbar sind. Die Erfahrung hat außerdem gezeigt, daß nach Erscheinen der SKG 2. Grades der Kristall im weiteren Verlauf des Wachstums immer polykristallin wird.

Abb. V.2.8. zeigt die unbehandelte Kristalloberfläche im Bereich nach Bildung der ersten SKG 2. Grades. Am linken Bildrand ist diese SKG als horizontale Linie zu erkennen. Verfolgt man die SKG in Wachstumsrichtung, tauchen regelmäßig nach 1 - 2 mm fast spiegelsymmetrisch zwei neue SKG auf. Dies entspricht dem charakteristischen speerspitzenförmigen Erscheinungsbild des Übergangs zum polykristallinen Wachstum in GaAs-Kristallen, wie es schon zu Beginn des Kapitels angesprochen wurde.

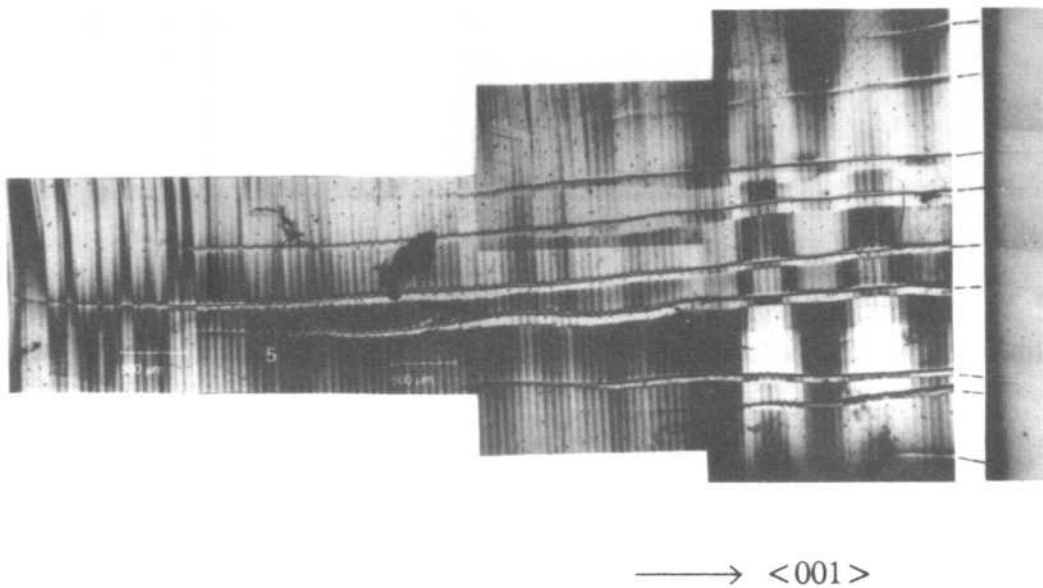
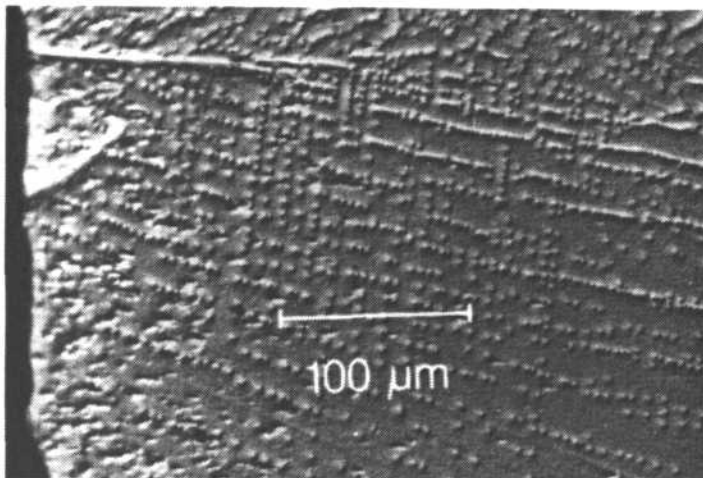


Abb. V.2.8.: Weiterentwicklung des PW: nach dem Erscheinen der ersten SKG 2. Grades tauchen nahezu symmetrisch auf beiden Seiten weitere SKG auf. Rechts im Bild ist der Rand eines Kristallquerschnitts senkrecht zur Oberfläche 8:1:1-geätzt. Man erkennt die Fortsetzung der SKG in das Kristallinnere. Die senkrechte Streifung ist eine Folge der Kristallrotation während der Zucht (Kap. V.5.). Außerdem sind links im Bereich der 1. SKG Ausläufer von $\{111\}$ -Facettenspuren zu sehen, die aber durch die SKG zum Verschwinden gebracht werden.

Am rechten Rand der Abbildung V.2.8. sieht man die Kante des Kristallquerschnitts aus diesem Bereich. Auf dem 8:1:1-geätzten Querschnitt erkennt man, wie sich die SKG in das Kristallinnere fortsetzen. Abb.V.2.9. zeigt ein solches Randbild im Kristallquerschnitt in stärkerer Vergrößerung. Genau wie auf der Kristalloberfläche zeigen sich in dieser Aufnahme Subkorngrenzen 1. Grades (1. Stufe der Polygonisation) und deren Bündelung in eine SKG 2. Grades (2. Stufe der Polygonisation; oben links im Bild). Die Abb. V.2.8. und 9. zeigen, daß die SKG 2. Grades nahezu parallel zur Wachstumsrichtung und senkrecht zur Kristalloberfläche in $\langle 110 \rangle$ -Richtung in den Kristall hinein verlaufen. Die Subkorngrenzen zeigen sich allerdings nicht nur in der oben beschriebenen Art und Weise. Insgesamt ist die SKG-Struktur komplizierter, d. h. nicht alle SKG laufen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung in den Kristall hinein. Betrachtet man aber die durch die Abb. V.2.8. und 9. dargestellten SKG, so kann man deren Erscheinungsbild durch ein einfaches Modell erklären.

Die Zeichnung in Abb. V.2.10. zeigt, wie Versetzungen in einer solchen SKG angeordnet sein könnten. So ist die Entstehung der Lage der SKG auf Kristalloberfläche und -querschnitt durch eine Polygonisation von parallelen Versetzungen mit $\langle 112 \rangle$ -Linienrichtung (-----)



← $\langle 110 \rangle$

Abb. V.2.9.: Bildung von Subkorngrenzen 1. und 2. Grades (1. und 2. Stufe der Polygonisation) auf einem Kristallquerschnitt (8:1:1-geätzt) an der Peripherie.

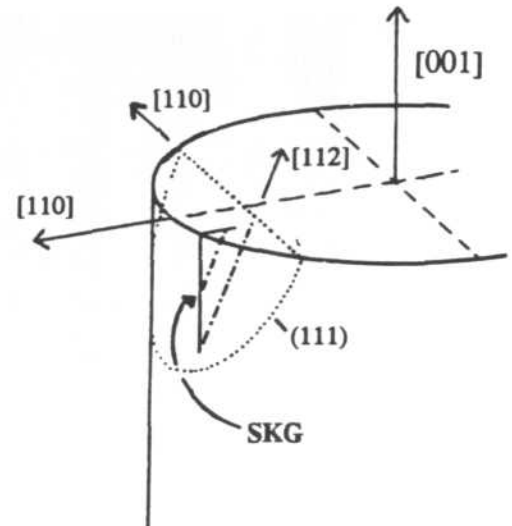


Abb. V.2.10.: Schemazeichnung zur Lage der SKG im Kristall mit einer möglichen Anordnung von Versetzungen mit $\langle 112 \rangle$ -Linienrichtung. Eine $\{111\}$ -Ebene ist gepunktet umrandet.

erklärbar. Danach kann man annehmen, daß sich diese Versetzungen auf den $\{111\}$ -Gleitebenen (gepunktet umrandet) entlang der $\langle 110 \rangle$ -Gleitrichtungen bewegen und sich durch weitere Gleit- und Kletterprozesse so übereinanderschieben, daß die SKG gebildet werden. Zur Bestätigung des Modells wäre es sinnvoll, den Versetzungstyp (Burgersvektor, Linienrichtung) in den SKG experimentell zu bestimmen.

Zur näheren Untersuchung der Verkipfung durch die SKG 2. Grades wurde der Kristall sandgestrahlt. Dadurch wird die Oberfläche stark aufgeraut und es bilden sich kleine $\{110\}$ -Spaltflächen. Bei Lichteinfall kommt es an diesen Spaltflächen zur Reflexion des Lichts, wodurch Körner verschiedener Orientierung leicht mit bloßem Auge voneinander unterschieden werden können. Die beiden Fotos in Abb. V.2.11.a zeigen denselben sandgestrahlten Kristallbereich von einer Lichtquelle beleuchtet. Auf dem linken Bild reflektiert die Matrix das Licht in das Mikroskopobjektiv hinein, und die verkippten Körner sind dunkel. Auf dem rechten Bild wurde die Kristalloberfläche um 2° um die Wachstumsachse gedreht (siehe Zeichnung in Abb. V.2.11.b). Man sieht, daß hier **alle** neu entstandenen Körner in das Objektiv hinein reflektieren. Das heißt, bezüglich der

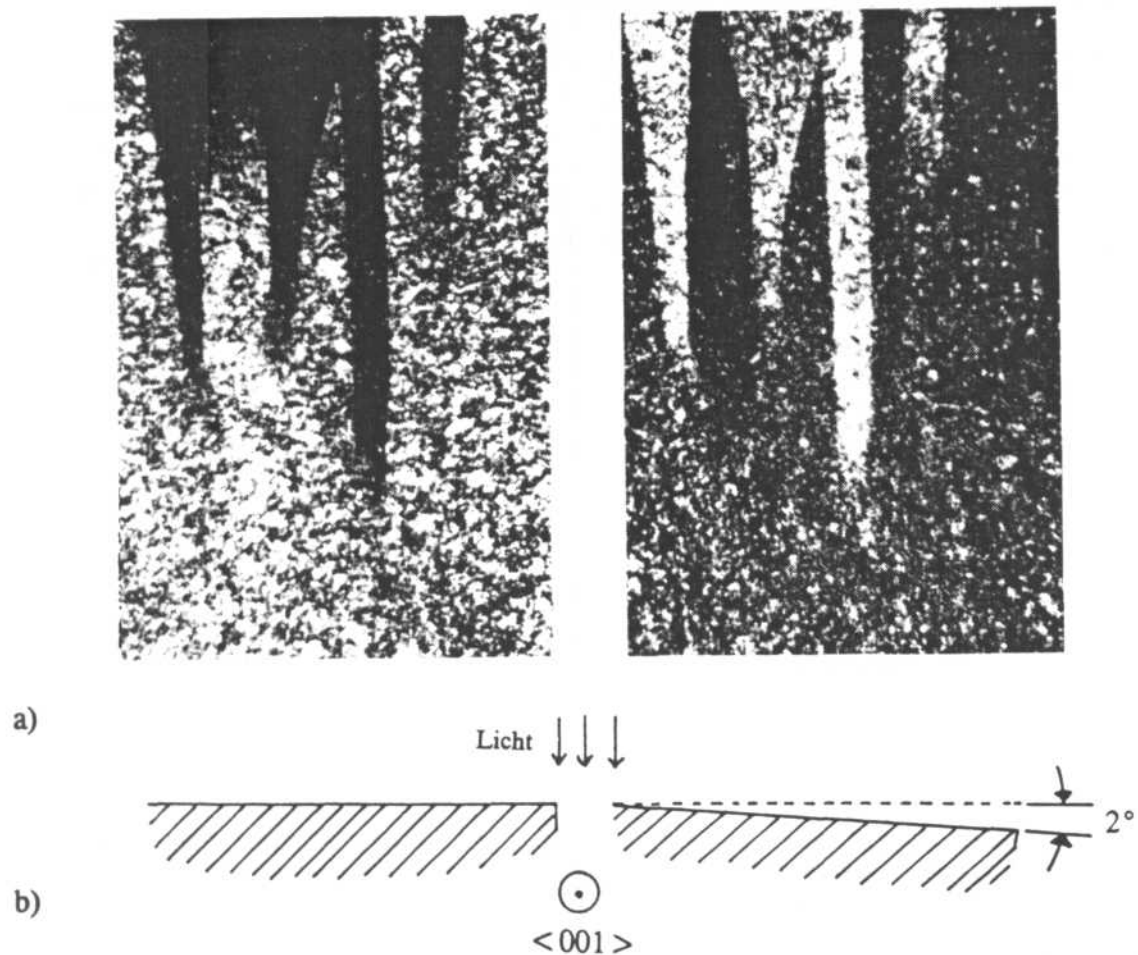


Abb. V.2.11.: a) Sandgestrahlte Kristalloberfläche im Bereich der SKG 2. Grades. Beide Fotos zeigen den gleichen Kristallbereich bei unterschiedlichem Lichteinfall. Die Lichtreflexion zeigt, daß übernächste Nachbarkörner die gleiche Orientierung haben. b) Schemazeichnung zur Entstehung der unterschiedlichen Lichtreflexion durch Rotation der Kristalloberfläche.

Wachstumsachse sind nebeneinanderliegende Körner in diesem Stadium des Polywachstums um etwa 2° gegeneinander verkippt. Nach dem oben beschriebenen Modell des Aufbaus der SKG aus Versetzungen mit $\langle 112 \rangle$ -Linienrichtung sollte allerdings die kristallografische Kippachse nicht parallel zur Wachstumsrichtung $\langle 100 \rangle$ liegen. Die tatsächliche Verkipfung wird durch die Linienrichtung der Versetzungen und durch deren Burgersvektor bestimmt, der hier nicht analysiert wurde.

Aus der obigen Abb. V.2.11.a geht weiterhin hervor, daß die Verkipfungen in nebeneinanderliegenden SKG abwechselnd sind, d. h. jedes zweite Korn hat wieder die gleiche Orientierung. Daraus folgt, daß die Versetzungen in benachbarten SKG abwechselndes

Vorzeichen haben müssen. Aus der Verkipfung von 2° läßt sich mit Gleichung II.1 (Kap. II.1.) der Abstand der Versetzungen entlang einer SKG abschätzen (als Burgersvektor wurde $\vec{b} = a/2 \langle 110 \rangle$ angenommen):

$$D = \frac{|\vec{b}|}{\Theta} = \frac{0.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{0.035 \text{ rad}} \approx 11,5 \text{ nm}$$

D: Abstand der Versetzungen

Θ : Verkipfung der Körner

Es ergibt sich ein Abstand der Versetzungen zueinander in einer Größenordnung von 10 nm. Aus der daraus folgenden durchschnittlichen eindimensionalen Versetzungsdichte von 10^6 cm^{-1} entlang einer SKG 2. Grades und dem Abstand der SKG zueinander (ca. 0.25mm) berechnet sich in diesem Gebiet eine mittlere Versetzungsdichte von $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Die Versetzungsdichte innerhalb der Körner ($\approx 10^6 \text{ cm}^{-2}$) ist dagegen zu vernachlässigen.

Abb. V.2.12. zeigt noch einmal schematisch eine Zusammenfassung der verschiedenen Phasen des Polygonisationsprozesses: Die Kohlenstoffbeschichtung der Tiegelinnenwand verursacht aufgrund ihrer schlechten Benetzung durch das B_2O_3 eine Erhöhung der Versetzungsdichte am Kristallrand. In der weiteren Entwicklung zur Polykristallinität entstehen in der ersten Stufe der Polygonisation Subkorngrenzen 1. Grades. Wenn diese sich in der zweiten Stufe der Polygonisation zu Subkorngrenzen 2. Grades bündeln, ist die Entwicklung des Polywachstums nicht mehr aufzuhalten.

Es wird deutlich, daß das polykristalline Wachstum im Bridgman-Tiegel nicht etwa durch eine einzelne punktuelle Störung, wie etwa dem Einschluß eines Partikels aus der Tiegelwand /WAC/ oder durch Ga-Tröpfchen /TOW/ verursacht wird. Es ist statt dessen eine kontinuierliche Entwicklung von der Erhöhung der Versetzungsdichte bis hin zur SKG 2. Grades festzustellen, die sich über einige mm oder gar cm hinziehen kann.

Die Ursachen für das fast spiegelsymmetrische Erscheinungsbild der SKG 2. Grades (Abb. V.2.8.) und für die abwechselnden Vorzeichen der Versetzungen benachbarter SKG ist nicht geklärt. Intuitiv ist aber gut vorstellbar, daß die erste SKG 2. Grades ein Auslöser für die folgenden ist. Eine quantitative Analyse des Prozesses im Rahmen eines Polygonisationsmodells der Versetzungen im weiteren Verlauf der Kristallisation wären für

	Bild	EPD [cm ⁻²]	Prozeß
C-beschichteter Quarztiegel		$4 \cdot 10^7$	nahezu symmetrisches Erscheinen neuer SKG mit jeweils abwechselnder Verkipfung
		10^6	Zusammenlaufen der SKG 1. Grades zu SKG 2. Grades (2. Stufe der Polygonisation)
		$\leq 5 \cdot 10^5$	Entstehung der SKG 1. Grades (1. Stufe der Polygonisation)
		$\leq 10^5$	erhöhte Versetzungsdichte
unbeschichteter Quarztiegel		$\approx 10^4$	

↑
PW

Abb. V.2.12.: Schema der Bildung von Subkorngrenzen während des Wachstums. Mit dem Erscheinen der SKG 2. Grades beginnt das Polywachstum (PW). Die angegebenen Versetzungsdichten beziehen sich auf die Kristalloberfläche.

eine weitergehende Studie angebracht.

Es gibt Untersuchungen an GaAs-Kristallen, nach dem LEC-Verfahren gezüchtet, die ebenfalls den Start des Polywachstums als kontinuierlichen Prozeß, ausgehend von einer erhöhten Versetzungsdichte, beschreiben /KÜR//SHI/. Als Entstehungsmechanismus schlagen M. Shibata et al. dabei eine Fokussierung der Versetzungslinien aufgrund der Form der Wachstumsfront vor (Abb. V.2.13.). Hierdurch soll es im "Fokus", falls dieser innerhalb des Kristalls liegt, zu einer drastischen Erhöhung der Versetzungsdichte und zur

Polygonisation kommen. Dieses Modell findet allerdings bei den Kristallen dieser Arbeit keine Bestätigung. Bisher wurde nicht beobachtet, daß sich Versetzungen senkrecht zu der Wachstumsfront fortpflanzen. Außerdem kann das Modell nicht erklären, warum das polykristalline Wachstum regelmäßig in unmittelbarer Nähe zu den {111}-Facetten startet.

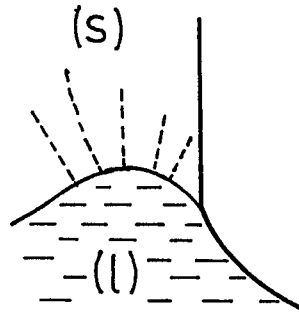


Abb. V.2.13.: Von Shibata et al. vorgeschlagener Mechanismus der Erhöhung der Versetzungsdichte durch eine Fokussierung der Versetzungen (-----) in der LEC-Zucht.

V.3. Zwillinge

Das Auftreten von Zwillingen (siehe Kap. II.1.) ist eines der Hauptprobleme bei der industriellen Herstellung von Halbleitern mit Diamant- oder Zinkblendestruktur. Selbst bei der Anwendung ausgereifter Zuchttechniken schränkt das Zwillingswachstum für einige III-V Halbleiter den Einkristallertrag stark ein, dies gilt vor allem für die In-haltigen Verbindungen /HUR/.

Die auslösenden Mechanismen für die Zwillingsbildung bei den Halbleitern sind bis heute nicht bekannt. In der Literatur wurde bisher über Stöchiometrieabweichungen in der Schmelze /CHE1//STE/, Schmutz im Bereich der Phasengrenze, fehlorientierte Impflinge, die Form des Kristalls an der Peripherie (Wachstumswinkel) /STE/, Wasserreichtum des B_2O_3 /KIR/ und die Größe der {111}-Facetten /CHN1/ als mögliche Ursachen für die Zwillingsbildung spekuliert. Diese Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf LEC-Kristalle und sind daher nur mit Vorsicht auf die VB-Zucht zu übertragen.

Im Fall der III-V-Halbleiter geht man davon aus, daß die Zwillinge auf {111}-Ebenen aufgrund eines Stapelfehlers entstehen. In Kap. V.1. zeigt Abb. V.1.2. zum Beispiel zentimeterdicke Zwillingslamellen in einem GaAs-Kristall (im pBN-Tiegel gezogen), die sich entlang von {111}-Ebenen durch den Kristall hindurchziehen. Für die Orientierungsbeziehung zwischen der Matrix und dem verzwilligten Gebiet gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten (Abb. V.3.1. /LEE1/):

- a) Es kann zu einer Spiegelung an der {111}-Ebene kommen, das heißt, es kommt zu einer Bindung zwischen gleichen Atomsorten (Reflektionszwilling). Dies könnte der favorisierte Mechanismus bei einer nichtstöchiometrischen Schmelze sein, um das überschüssige Element (z. B. Ga) abzubauen. Allerdings ist der Kontakt zwischen gleichen Atomsorten energetisch ungünstig.

- b) Das verzwilligte Korn ist gegenüber der Matrix um 60° um die $\langle 111 \rangle$ -Richtung verdreht (Rotationszwilling; wegen der dreifachen Symmetrie der Ebene bezüglich der Rotation sind 60° -, 120° - und 180° -Drehungen äquivalent). Hier bleibt es an der Grenzfläche bei den Bindungen zwischen Ga- und As-Atomen.

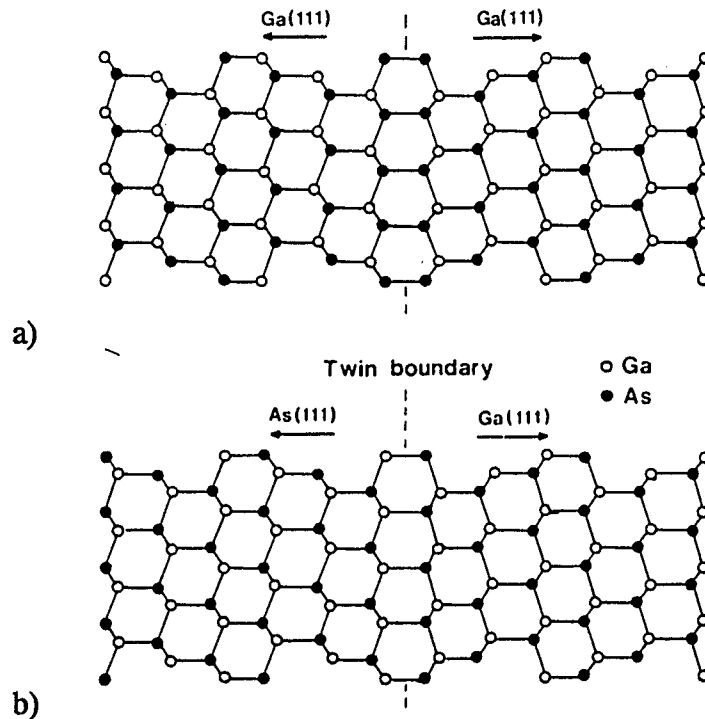
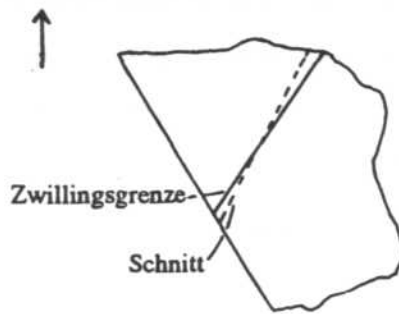


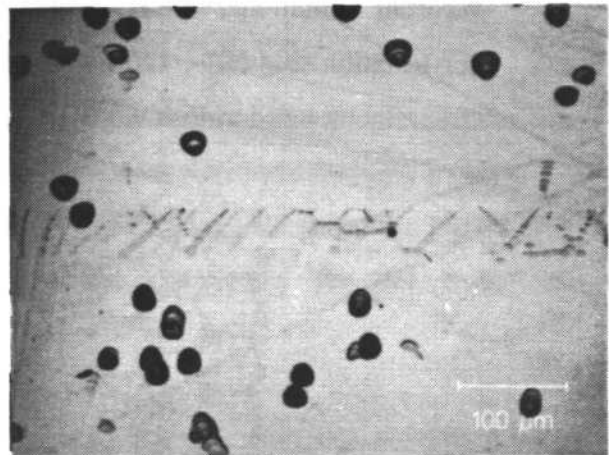
Abb. V.3.1.: Möglichkeiten zur Zwillingsstruktur in GaAs: a) Reflexionszwillinge; an der Zwillingsgrenze treffen zwei gleiche Atomsorten aufeinander (hier als Beispiel Ga) b) Rotationszwillinge; dabei dreht sich die $\{111\}$ -Ebene um 60° (bzw. $120^\circ, 180^\circ$) um ihre Senkrechte. Somit bleibt es hier bei den As-Ga Bindungen.

Zur Bestimmung des Zwillingstyps in unseren Proben wurde aus verzwilligten Kristallen eine Fläche herauspräpariert, die etwa 6° zur $\{111\}$ -Ebene um die $\langle 011 \rangle$ -Richtung verkippt ist und über eine Zwillingsgrenze hinwegläuft (Abb. V.3.2.a, die Probe stammt aus dem Konusbereich des Kristalls). Das heißt, die Schnittfläche liegt teilweise im Bereich der ursprünglichen Orientierung und teilweise im verzwilligten Gebiet. Die Probe wurde mit $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (im Verhältnis 1:(1.5):5) geätzt, einer selektiven Ätze, die nur auf den mit Gallium-Atomen besetzten $\{111\}$ -Seiten die Versetzungsdurchstoßpunkte in Form von dreieckigen Ätzgrübchen sichtbar macht /RIC/. Abb. V.3.2.b zeigt die geätzte Fläche mit

Wachstumsrichtung



a)



b)

Abb. V.3.2.: a) Skizze : Zur Untersuchung des Zwillingstyps wurde eine Fläche geschnitten, die um 6° gegen die Zwillingsgrenze verkippt ist. b) Diese Fläche wurde mit $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:(1,5):5) selektiv geätzt. Die Zwillingsgrenze verläuft horizontal. Die Orientierungen der dreieckigen Versetzungsdurchstoßpunkte zeigen einen Rotationszwilling auf einer $\{111\}$ -Ga-Fläche an.

der Zwillingsgrenze als Schnittlinie. Auf beiden Seiten der Zwillingsgrenze finden sich Ätzgrübchen. Da sich im Falle von Reflektionszwillingen (a) die Polarität der $\{111\}$ -Flächen umkehrt, hätte eine Seite grübchenfrei sein müssen. Außerdem erkennt man, daß die Ätzgrübchen diesseits und jenseits der Zwillingsgrenze gegeneinander verdreht sind. Der Drehwinkel beträgt 60° bzw. 120° oder 180° . Daraus folgt, daß es sich hierbei um Rotationszwillinge (b) handelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zwillinge waren alle vom Rotationstyp. Damit werden Arbeiten von Lee /LEE1/ et al. und Chen /CHN1/ et al. bestätigt, wonach an GaAs-Kristallen verschiedener Zuchtverfahren nur Rotationszwillinge gefunden wurden.

Makroskopischen Zwillinge bilden sich in der Regel auf $\{111\}$ -Facetten, die an der Kristallperipherie in den vier $\langle 110 \rangle$ -Richtungen senkrecht zur Wachstumsrichtung entstehen /HUR/. Abb. V.3.3.a zeigt eine angeätzte $\{110\}$ -Spaltfläche im Konusbereich eines Bridgman-Kristalls mit ausgeprägten $\{111\}$ -Facettenspuren (mit Fac1 gekennzeichnet). Von einer Facette geht die Schnittlinie einer Zwillingsgrenze aus. Betrachtet man das innere

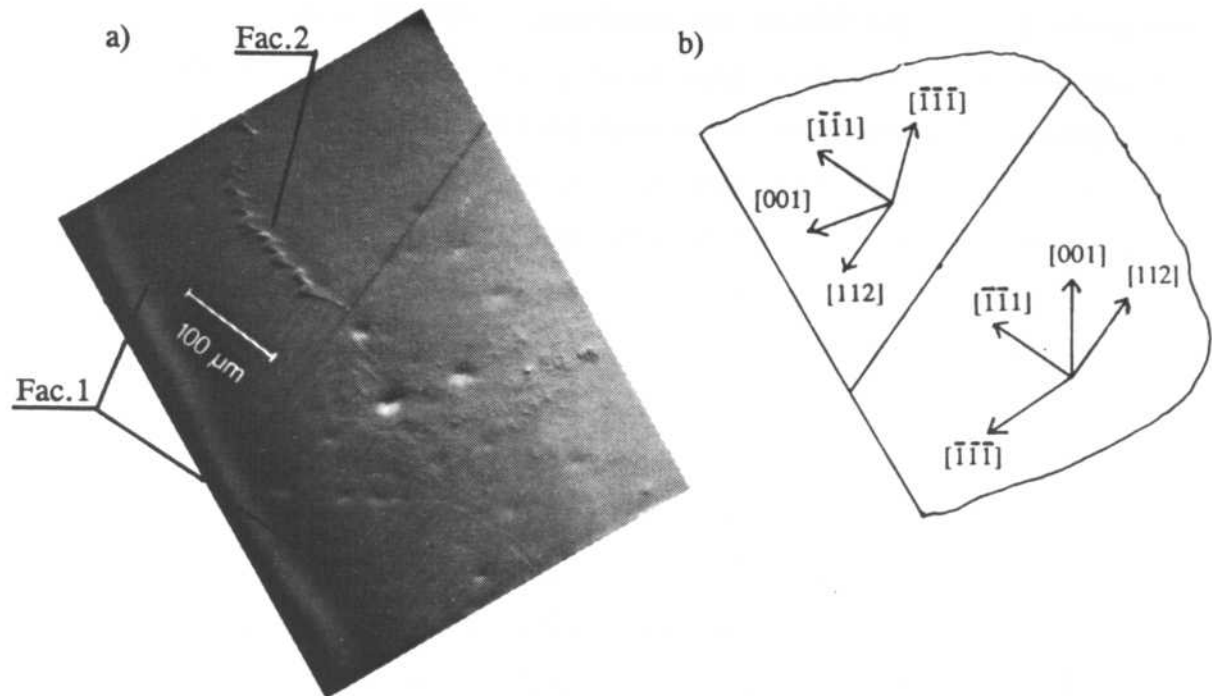


Abb. V.3.3.: a) Spuren von $\{111\}$ -Facetten (Fac.1) und einer Zwillingsgrenze im Konus eines GaAs-Kristalls (DSL-geätzt). Die neue Orientierung im verzwilligten Gebiet (oberhalb der Zwillingsgrenze) bewirkt, daß die Wachstumsfront am inneren Facettenende nahezu parallel zu einer $\{111\}$ -Ebene verläuft. Deshalb bilden sich dort ebenfalls Facetten aus (Fac.2). Die Skizze b) zeigt den Zusammenhang mit einer 180° -Drehung der Kristallstruktur um die $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Achse

Ende der Facettenspur, so erkennt man einen Unterschied zwischen den Ätzstrukturen oberhalb und unterhalb der Zwillingsgrenze. Hier entsteht im Zwillingskorn eine weitere kleine Facette (Fac.2), da die Wachstumsfront an dieser Stelle annähernd parallel zu einer $\{111\}$ -Fläche verläuft. Dies ist eine Folge der $60^\circ(120^\circ, 180^\circ)$ -Rotation des Zwillingskorns um die $\langle 111 \rangle$ -Achse bezüglich der Matrix, was man sich anhand der Zeichnung in Abb. V.3.3.b verdeutlichen kann. Hier ist entsprechend der nebenstehenden Fotografie eine Zwillingsgrenze skizziert. Die dargestellten konkreten kristallografischen Richtungen im Zwillingskorn resultieren aus denen der Matrix nach einer 180° -Rotation um die $\langle 111 \rangle$ -Achse. Die neue kleine Facette hat demnach die Indices $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

Die mikroskopischen Ursachen für die Ausbildung makroskopischer Zwillinge konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Kristalle, die im pBN-Tiegel wuchsen, zeigten eine große Tendenz zur Bildung von Zwillingen, wobei sie meistens im Konusbereich auftraten. Hier gab es auch die ausgeprägtesten {111}-Facetten. Wegen der Koinzidenz von relativ großen {111}-Facetten mit unregelmäßigem Auftreten und Zwillingswachstum wurde von T.P. Chen et al. ein Zusammenhang zwischen der Größe der Facetten und dem Auftreten von Zwillingen in LEC-GaAs vermutet /CHN1/. W.A. Tiller leitet allgemein eine Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Wachstumszwillingen her, die proportional zur Fläche der Facette ist /TIL/.

In dieser Arbeit wurden Wachstumszwillinge in GaAs bei der Benutzung von pBN-Tiegeln oder C-beschichteten Quarztiegeln gefunden. In Kristallen, die in unbeschichteten Quarztiegeln gezogen wurden, bildeten sich dagegen keine Wachstumszwillinge! Die Zuchtbedingungen waren, abgesehen vom Tiegelmateriale, bei allen Tiegelsorten gleich. Da die {111}-Facetten bei der Benutzung von Quarztiegeln mit einer Länge von fast 4 mm (Abb. V.1.8. in Kap. V.1.) in der Regel größer waren als im pBN-Tiegel (0.5 mm), kann die Facettengröße nicht der **allein** auslösende Faktor für die Verzwilligung sein. Andere Ursachen, wie z. B. Schmutz oder Verformung aufgrund des direkten Kontaktes zwischen Tiegelwand und GaAs sind im pBN-Tiegel also wichtiger. Die totale Flüssigeinkapselung der Kristalle durch B_2O_3 im Quarztiegel schafft offensichtlich Bedingungen, die den Einfluß dieser Größen auf die Zwillingsbildung verringert. Diese Tatsache stimmt mit den Ergebnissen einer Publikation von T.E. Ejim überein, nach der erstmalig zwillingsfreie InP-Einkristalle in $\langle 100 \rangle$ -Richtung mit der VGF-Technik unter Benutzung von Quarztiegeln und B_2O_3 als Flüssigabdeckung gezüchtet wurden /EJI/.

Offensichtlich spielen also die Verhältnisse im Bereich des Kontaktes der Wachstumsfront mit dem B_2O_3 und der Tiegelwand eine entscheidende Rolle. Die Tiegelwand eines pBN-Tiegels wird schlechter durch B_2O_3 benetzt als die eines Quarztiegels. Dadurch kann sie hier stärker als im Quarztiegel auf die Wachstumsfront einwirken und damit auch auf die Nukleation auf den {111}-Facetten. Dies ist wichtig, da die Keimbildung auf einer {111}-Facette wegen deren Lage im Kristall und der dazugehörigen Unterkühlung mit der

höchsten Wahrscheinlichkeit direkt am Kristallrand, also in der Nähe der Tiegelwand auftritt. Entsprechend der Abschätzung in Kap. V.1.3. beträgt die Unterkühlung am tiefsten Punkt einer typischen, gut ausgebildeten $\{111\}$ -Facette im pBN-Tiegel mit einer Länge von $l = 500 \mu\text{m}$ etwa 0.8 K gegenüber der nicht facettierten Wachstumsfront. Von diesem Punkt aus geht das laterale Wachstum wegen der Unterkühlung sehr schnell. Ein einmal induzierter Stapelfehler erreicht durch die hohe laterale Wachstumsgeschwindigkeit auf der $\{111\}$ -Fläche schnell makroskopische Dimensionen und zerstört damit die Einkristallinität. Wegen der Abhängigkeit der Unterkühlung von der Facettenlänge l ist es möglich, daß große $\{111\}$ -Facetten die Verzwillingung fördern, wenn sie durch andere Ursachen ausgelöst werden kann.

Wegen des zwillingsfreien Wachstums in den Quarztiegeln sind neben der Facettengröße wohl auch Ga-Reichtum der Schmelze und ein hoher Wassergehalt des B_2O_3 als **alleinige** Verursacher von Zwillingswachstum unwahrscheinlich. Die Schmelze war im pBN- und im Quarztiegel stets Ga-reich (s. Kap. V.7.) und es wurde bei beiden Tiegelarten B_2O_3 mit Wassergehalten von 215 ppm bis 1215 ppm (Herstellerangaben) eingesetzt.

4. Versetzungen

Versetzungen haben einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Kristalle. Sie wirken als Senken und Quellen von Punktdefekten und können dadurch Bandverbiegungen hervorrufen. Die Qualität der Kristalle für die Bauelementeproduktion hängt deshalb empfindlich von der Versetzungsdichte und -verteilung ab.

In diesem Kapitel sind zwei typische GaAs-Kristalle (je einer aus beschichtetem und unbeschichtetem Quarztiegel) bezüglich ihrer Versetzungsstruktur beschrieben. Abschnitt 4.1. behandelt Versetzungsdichte und -verteilung, während in Abschnitt 4.2. kurz auf die Zellstruktur der Versetzungen eingegangen wird.

4.1. Dichte und Verteilung der Versetzungen

Aus zwei GaAs-Einkristallen (Nr. 10, Nr. 27) mit einem Durchmesser von 50 mm wurden Scheiben senkrecht zur Wachstumsrichtung $\langle 100 \rangle$ geschnitten, die anschließend zur Sichtbarmachung der Versetzungsdurchstoßpunkte in KOH geätzt wurden (siehe Anhang). Die Kristalle sind in Quarzglasiegeln gewachsen, Nr. 10 ohne und Nr. 27 mit C-Beschichtung im zylindrischen Tiegelteil (siehe Kap. V.2.). Beide Male handelt es sich um Te-dotierte Kristalle (10^{17} - 10^{18} cm⁻³). Dotierte Kristalle zeigten beim Abkühlvorgang eine etwas geringere Neigung zur Rißbildung (s. Kap. V.1.) als undotierte und waren somit leichter zu untersuchen.

Als Maß für die Versetzungsdichte auf einer Scheibe (in der Regel nur das Segment einer Kreisfläche) wurde das arithmetische Mittel von sechs vorgegebenen Meßpunkten ermittelt. Je drei Punkte, 3.9, 11.4 und 21.1 mm von der Scheibenkante entfernt, lagen auf einem Radius in $\langle 100 \rangle$ - und in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Waren mehrere Radien einer äquivalenten Richtung vorhanden, wurden die Mittelwerte sich entsprechender Punkte gebildet. Hatte die Scheibe einen geringeren Radius, da aus dem Konusbereich des Kristall stammend, verschoben sich die Zählpunkte entsprechend dem Radius verhältnisgleich. Ausgezählt wurde auf einer Fläche von einem knappen Quadratmillimeter. Diese Zählmethode lehnt sich an ein

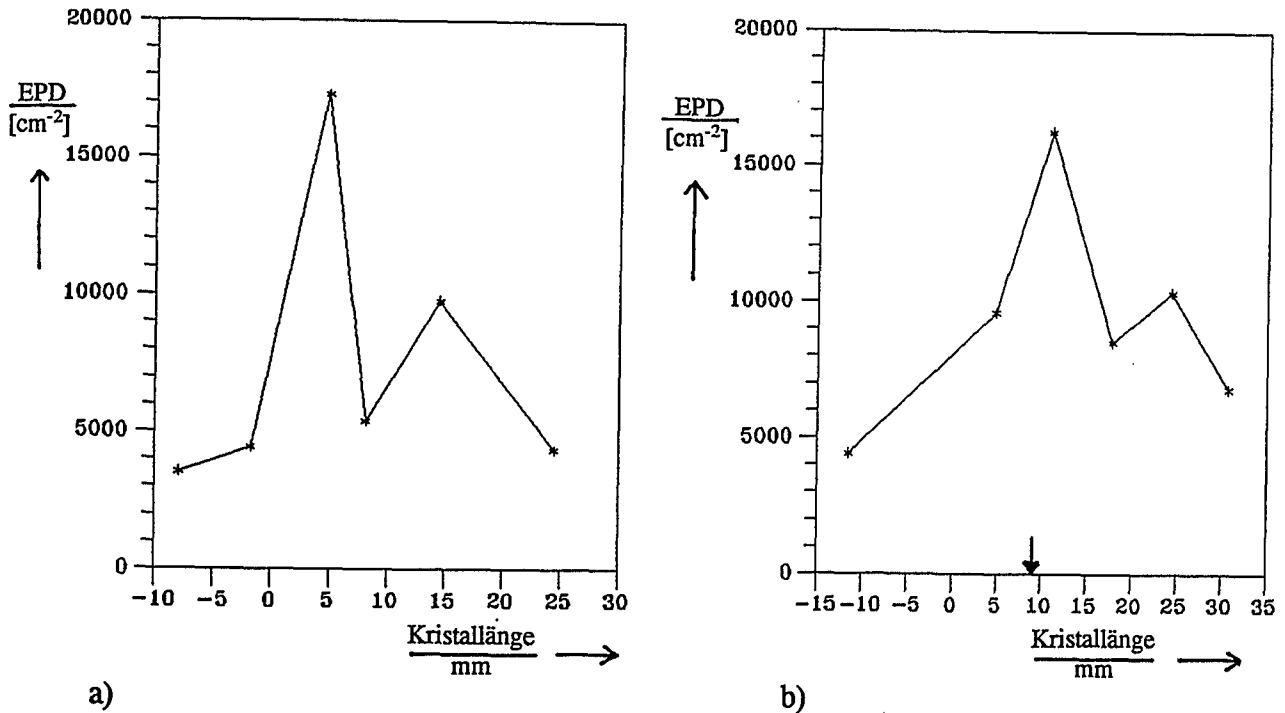


Abb. V.4.1.: Axiale Abhängigkeit der EPD zweier GaAs-Einkristalle aus Quarztiegeln.
a) unbeschichteter Quarztiegel b) C-beschichteter Quarztiegel (Beschichtung ab Pfeil ↓)

Standardverfahren der Firma Wacker-Chemitronic /WAC2/.

Abb. V.4.1. zeigt die Versetzungsdichten (etch pit density: EPD) der Kristalle 10 und 27 in axialer Abhängigkeit. Der Nullpunkt der Abszisse kennzeichnet den Beginn des zylindrischen Tiegelteils mit 50 mm Durchmesser. Die die Meßpunkte verbindenden Linien dienen nur zur Orientierung. Abb. V.4.1.a zeigt die Versetzungsdichten von Kristall Nr. 10 (reiner Quarztiegel). Die EPD erreicht ihr Maximum kurz hinter dem Übergang Konus/Zylinder mit gut 17000 cm^{-2} . Danach pendelt sich die Versetzungsdichte bei Werten von $4000 - 10000 \text{ cm}^{-2}$ ein. Im C-beschichteten Quarztiegel (Abb. V.4.1.b) entstand eine etwas höhere Versetzungsdichte im zylindrischen Teil ($7000 - 10.400 \text{ cm}^{-2}$). Dies ist im wesentlichen auf die Wirkung der C-Beschichtung der Tiegelwand auf den Kristallrand zurückzuführen (der Beginn der Beschichtung ist durch einen Pfeil an der Abszisse gekennzeichnet). Abb. V.4.2. verdeutlicht diesen Sachverhalt durch einen direkten Vergleich der Versetzungsdichten beider Kristalle an der Kristallperipherie (a) und im Kristallinneren (b). Für die Kristallperipherie wurde der Mittelwert der äußersten Meßpunkte in $\langle 100 \rangle$ -

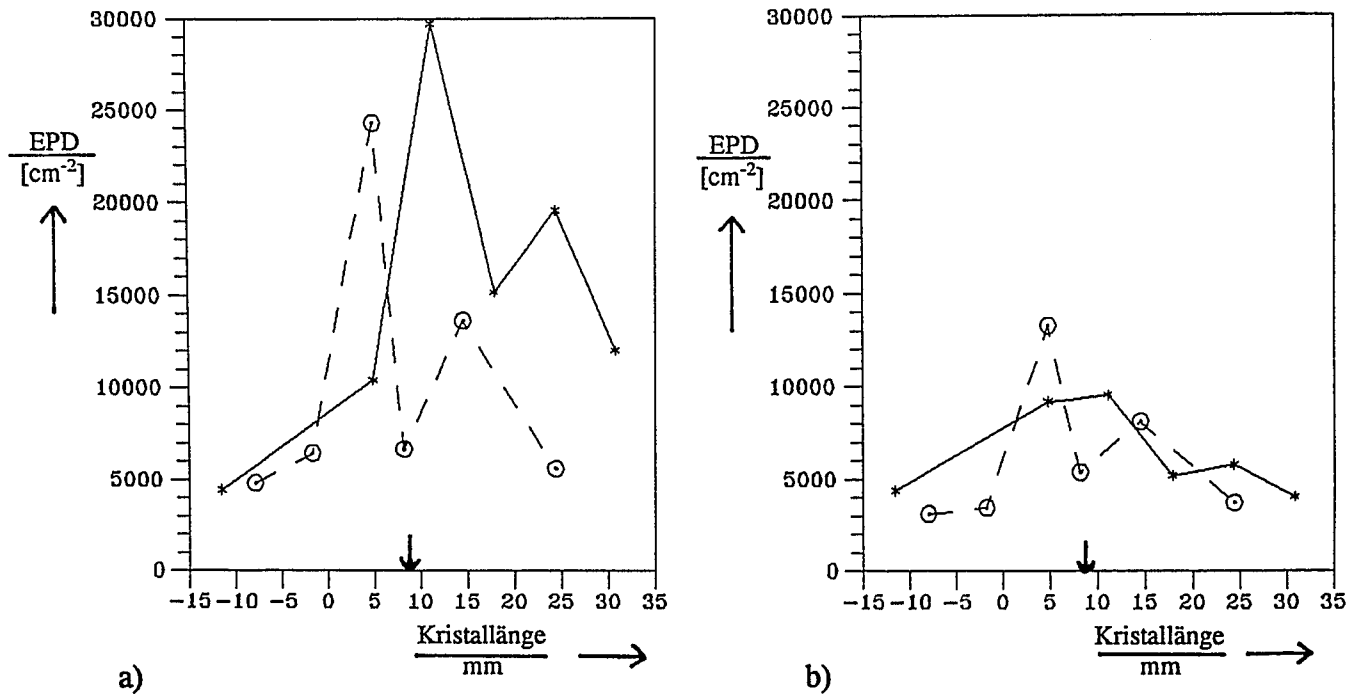


Abb. V.4.2.: Direkter Vergleich der axialen EPD-Verteilung von Kristall Nr.10 (---, unbesch. Tiegel) und Kristall Nr.27 (—, Tiegel mit C-Besch. ab Pfeil ↓) am Kristallrand (a) und im Kristallinneren (b).

und $\langle 110 \rangle$ -Richtung (3.9 mm von der Scheibenkante) gebildet. Bei ähnlichen Werten im Konus (in beiden Tiegeln unbeschichtet) liegen im zylindrischen Teil die Versetzungsdichten von Kristall Nr. 27 höher. Lediglich 5 mm oberhalb des Konus (in beiden Tiegeln noch unbeschichtet) zeigt sich ein wesentlich höherer Wert bei Kristall Nr. 10. Der Vergleich der arithmetischen Mittelwerte der anderen Meßpunkte (11.4 mm und 21.1 mm von der Scheibenkante entfernt) aus dem Kristallinneren zeigt hingegen keine signifikanten Unterschiede in den Versetzungsdichten der Kristalle (Abb. V.4.2.b).

Die gefundenen Versetzungsdichten liegen mehr als eine Größenordnung unter denen von Kristallen aus der herkömmlichen LEC-Zucht. Dies war aufgrund der niedrigeren Temperaturgradienten beim Bridgman-Verfahren zu erwarten. Außerdem mag noch eine Rolle spielen, daß die Kristalloberfläche bei der LEVB-Technik besser geschützt ist, da der Kristall nicht aus der B_2O_3 -Schicht herausgezogen wird. Eine Optimierung des Temperaturfeldes in Hinblick auf geringe Versetzungsdichten kann die Kristallqualität noch erhöhen. So berichteten J.E. Clemans et al. /CLE/ von Versetzungsdichten von 1500 cm^{-2}

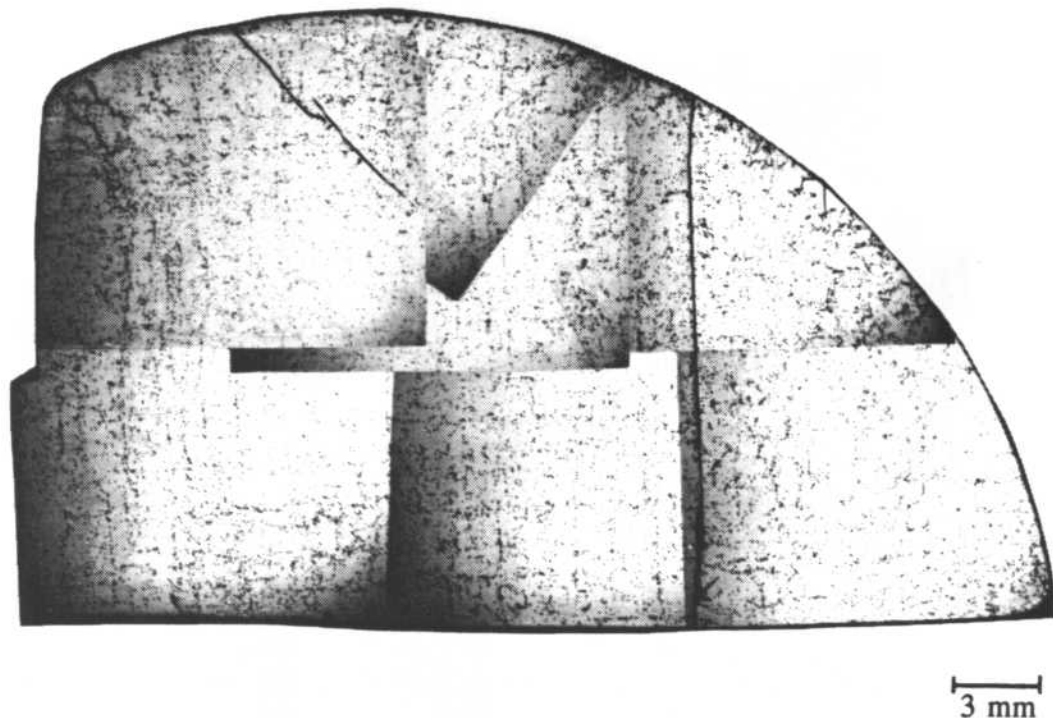


Abb. V.4.3.: KOH-geätzte GaAs-Scheibe aus einem unbeschichteten Quarztiegel (Kristall Nr. 10)

für undotierte GaAs-Einkristalle (Durchmesser: 50 mm) nach dem VGF-Verfahren.

Abb. V.4.3. und Abb. V.4.4 zeigen zwei KOH-geätzte, $\langle 100 \rangle$ -orientierte Scheiben aus den Kristallen Nr. 10 (Abb. V.4.3, unbeschichteter Quarztiegel) und Nr. 27 (Abb. V.4.4., C-beschichteter Quarztiegel).

Die Wirkung der Graphitbeschichtung der Tiegelwand ist deutlich zu erkennen: Am oberen Probenrand in Abb. V.4.4. findet sich eine wesentlich erhöhte EPD. Am rechten Rand ist eine deutliche Aufreihung von Versetzungen (Lineage, durch einen Pfeil gekennzeichnet) zu erkennen, was in Kap. V.2. als mögliche Vorstufe zum polykristallinen Wachstum beschrieben wurde. Die Scheibe aus Kristall Nr.10 zeigt wie alle Scheiben der Probe diese Effekte nicht.

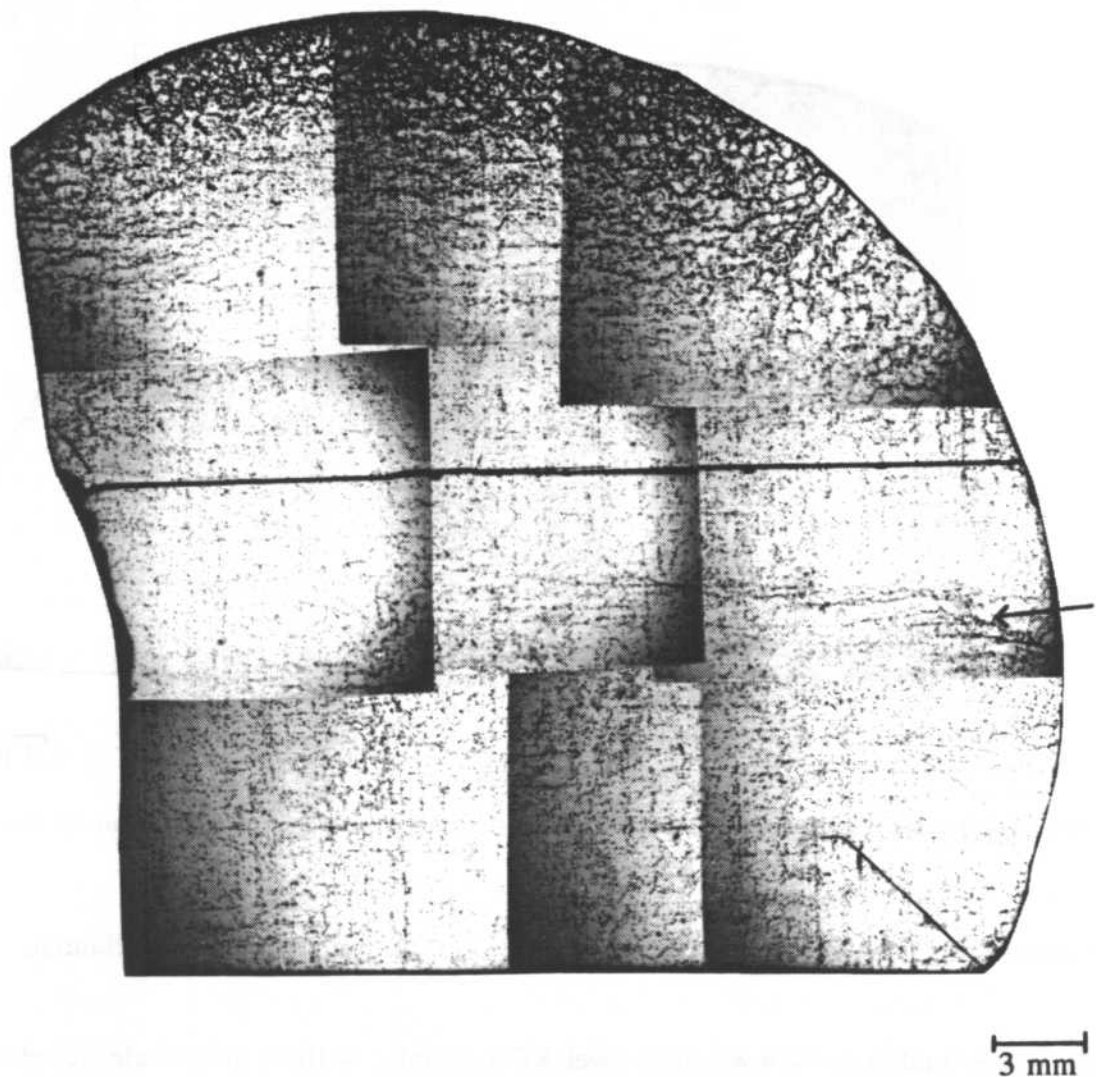


Abb. V.4.4.: KOH-geätzte GaAs-Scheibe aus einem C-beschichteten Quarztiegel (Kristall Nr. 27). Der Pfeil markiert eine Aufreihung von Versetzungen (Lineage).

Zur Untersuchung der Versetzungsverteilung auf einer Scheibe wurde die EPD entlang der $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Radien im Abstand von 2.5 mm ausgezählt. Das Ergebnis ist in Abb. V.4.5. aufgetragen (a: Nr. 10; b: Nr. 27). Die EPD auf den $\langle 100 \rangle$ -Radien (gestrichelt) und $\langle 110 \rangle$ -Radien (durchgezogen) werden getrennt betrachtet. Auf beiden Scheiben zeigen sich Minima der Versetzungsdichten etwa auf halbem Radius. Dies entspricht der in der Literatur wiederholt beschriebenen W-förmigen Verteilung der Versetzungsdichte entlang des Kristalldurchmessers /CHE2//HOL//HOS//KIR/. Die hohe EPD am Rand der Scheibe in Abb. V.4.5.b ist wieder auf den Kontakt zur C-beschichteten Tiegelwand zurückzuführen.

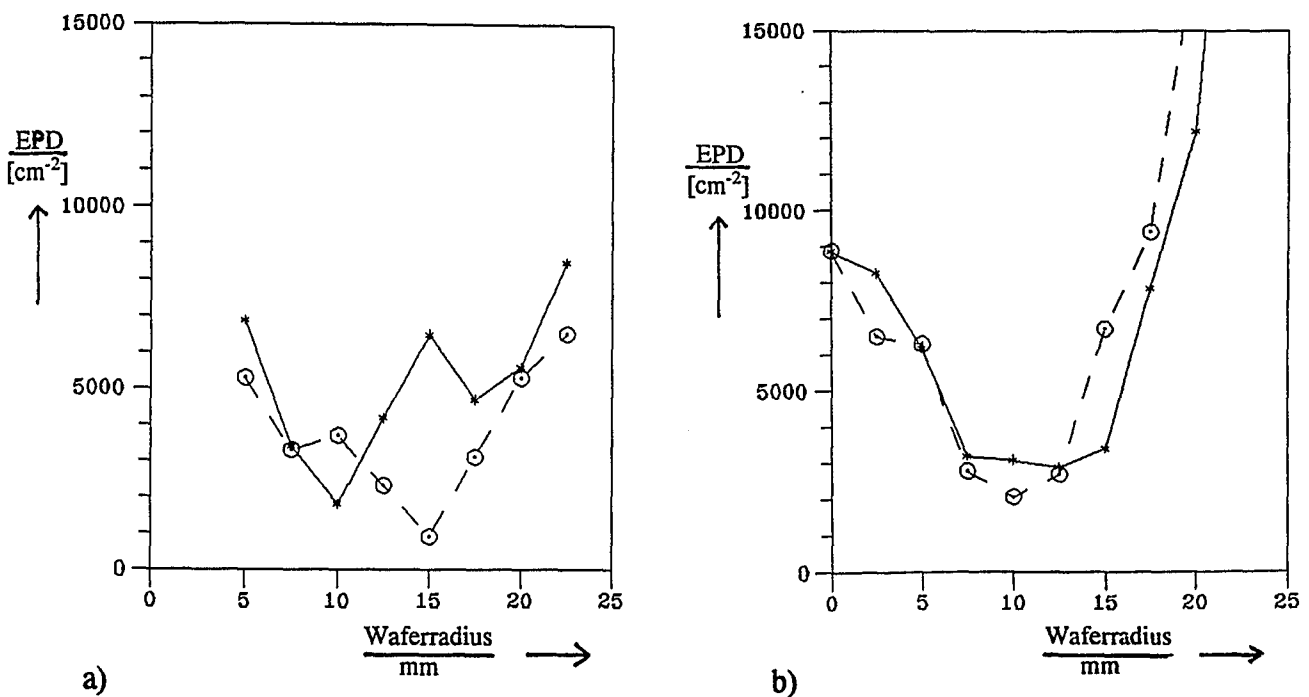


Abb. V.4.5.: Radialer Verlauf der EPD auf Scheiben aus einem unbeschichteten (a) und einem C-beschichteten (b) Quarztiegel. Die Werte sind für die Zählrichtungen $\langle 100 \rangle$ (---) und $\langle 110 \rangle$ (—) getrennt dargestellt.

4.2. Zellstruktur der Versetzungen

Die Versetzungsdurchstoßpunkte zeigen auf beiden Scheiben in den Abbildungen V.4.3. und V.4.4. keine willkürliche Verteilung, sondern eine Musterung. Besonders deutlich zeigt sich eine aus Ätzgrübchen aufgebaute Zellstruktur in Bereichen hoher EPD (Abb. V.4.4., oberer Scheibenrand). D.h. die Versetzungen ordnen sich zusammen und umschließen Regionen mit stark verminderter Versetzungsdichte. Bei einer EPD von 36000 cm^{-2} liegt in diesem Bereich die Maschenweite bei etwa $300 \mu\text{m}$. Betrachtet man auf beiden Scheiben die Bereiche niedrigerer EPD ($< 10^4 \text{ cm}^{-2}$), so zeigt sich ein anderes Anordnungsmuster (Abb. V.4.6.): Die Ätzgrübchen reihen sich in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auf. Diese Aufreihung wie auch die Zellstruktur sind in der Literatur bei LEC-gezüchteten GaAs-Kristallen /CHE2//SCH//WAK/ /KIR/ bekannt. In einer Publikation von Abernathy et al. zum VGF-Verfahren sind diese Effekte ebenfalls zu erkennen /ABE/.

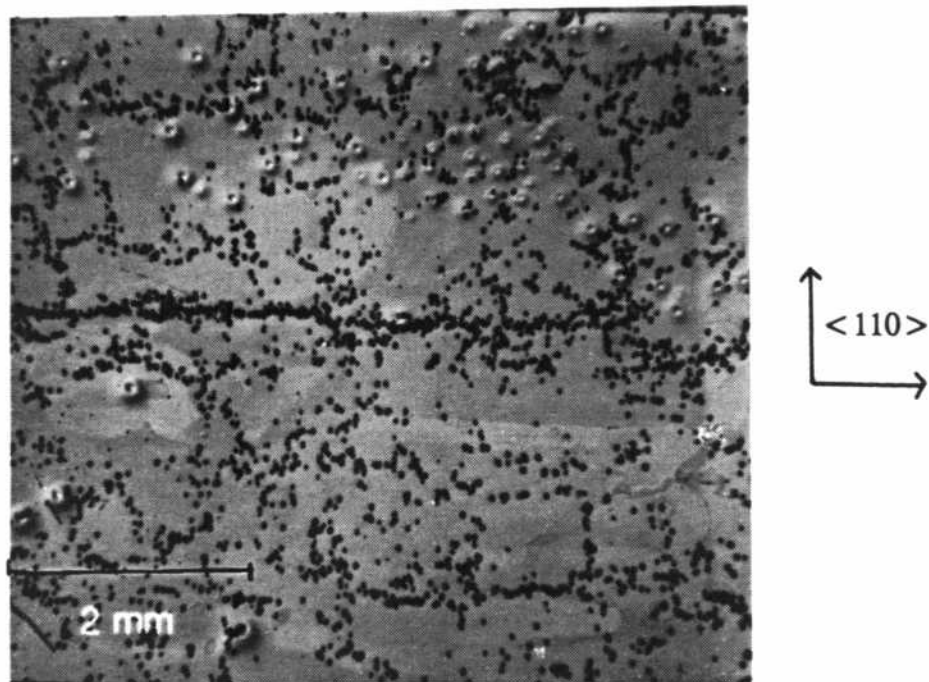


Abb. V.4.6.: Die KOH-geätzte Probe zeigt eine Aufreihungen der Versetzungsdurchstoßpunkte in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

Die Ursachen der Ausbildung der Zellen sind noch ungeklärt. Bei den Metallen werden Zellstrukturen der Versetzungen und Fremdstoffverteilung im Material auf die konstitutionelle Unterkühlung (k. U.) zurückgeführt /WIL/. Die k. U. sorgt während des Wachstums an der Phasengrenze fest/flüssig für eine Aufrauung der Wachstumsfront in Wabenform. An den Berührungspunkten benachbarter Waben kommt es zu einer Ansammlung der Fremdstoffe und aufgrund von Fehlanpassungen zur vermehrten Versetzungsbildung. Für diesen Mechanismus, der auch für die Zellstruktur in GaAs vorgeschlagen wurde /WEY3//WEY4//ZIEL/, wurden in dieser Arbeit allerdings keine Hinweise gefunden. Deutlich sichtbare Effekte (zelluläres Wachstum, Phasengrenze aus $\{111\}$ -Facetten aufgebaut) gibt es nur am Ende der VB-Kristalle dieser Arbeit (s. Kap. V.7.). Die k. U. wird hier durch den Ga-Überschuß in der Schmelze ausgelöst, der durch die Makrosegregation im Laufe der Zucht bei Ga-reichem Ausgangsmaterial anwächst. Wäre auch die Zellstruktur der Versetzungen in den oben beschriebenen Proben auf die k. U.

zurückzuführen, müßte sich in Wachstumsrichtung eine Verstärkung der Effekte aufgrund der zunehmenden k . U. einstellen. Dies wurde aber nicht beobachtet.

Alternativ kann man annehmen, daß die Zellstruktur durch eine Reaktion der Versetzungen miteinander entsteht. Das heißt, es kann sich hier um einen Polygonisationsprozeß handeln, der die Summe der Verspannungsenergie im Kristall verringert /REE/. Man betrachte, wie in Kap. V.2. (Polygonisation zu Subkorngrenzen), Versetzungen mit $\langle 112 \rangle$ -Linienrichtung. Durch Gleiten auf $\{111\}$ -Ebenen in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen können sie sich so aufreihen, daß sie eine Wand bilden, die einer $\{110\}$ -Fläche senkrecht zur $\{111\}$ -Gleitebene entspricht. Diese Wände durchstoßen $\langle 100 \rangle$ -orientierte Scheiben in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, was den Beobachtungen auf den KOH-geätzten Scheiben in Gebieten niedriger EPD entspricht (Abb. V.4.3., 4. und 6.). Diese Lineage-Struktur geht möglicherweise bei höheren Versetzungsdichten, wenn mehr Versetzungen miteinander wechselwirken können, in die Zellstruktur über.

Ähnliche Beobachtungen machten andere Gruppen an GaAs-Kristallen aus der LEC-Zucht /KIR//CHE2//ONO/. Wegen des höheren radialen Temperaturgradienten während der Zucht sind die Versetzungsdichten in LEC-Kristallen höher und die Versetzungsverteilung ist etwas anders als bei den hier vorgestellten Proben. Doch auch bei den LEC-Kristallen tritt bei niedrigerer EPD ($\leq 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) eine Aufreihung der Versetzungen in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und eine Zellstruktur bei höherer EPD auf.

5. Mikrosegregation und Oberflächenstreifung

Ein wichtiger Aspekt für die Qualität von Halbleiterkristallen ist ihre makroskopische und mikroskopische Homogenität. Vor allem im mikroskopischen Maßstab können Schwankungen in der Stöchiometrie oder der Dotierstoffkonzentrationen zu einem hohen Ausschuß an Wafern bei der Bauelementeherstellung führen. Solche Inhomogenitäten sind teilweise eine Folge des Zuchtverfahrens und bei geeigneter Prozeßführung für VB-Kristalle vermeidbar.

5.1. Ursachen der Mikrosegregation

Die Verteilung der Elemente zwischen Kristall und Flüssigkeit an der Wachstumsfront wird durch den effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} beschrieben:

$$k_{\text{eff}} = c^{\text{S0}}/c^{\text{L}\infty}$$

c^{S0} ist dabei die Konzentration des Elements im Festkörper und $c^{\text{L}\infty}$ die in der Schmelze außerhalb einer Grenzschicht δ vor der Wachstumsfront. Das heißt, für $k_{\text{eff}} < 1$ baut sich das Element ungern in den Festkörper ein und reichert sich in der Schmelze an. Der effektive Verteilungskoeffizient ist nach Burton, Prim und Slichter abhängig von der tatsächlichen Wachstumsgeschwindigkeit v_{eff} und vom Diffusionskoeffizienten D der betrachteten Komponente in der Schmelze /WIL/:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{\text{kin}}}{k_{\text{kin}} + (1 - k_{\text{kin}}) \exp\left[-\frac{v_{\text{eff}} \delta}{D}\right]}$$

k_{kin} ist der kinetische Verteilungskoeffizient mit

$$k_{\text{kin}} = c^{\text{S0}}/c^{\text{L0}},$$

wobei c^{L0} für die Konzentration der Komponente in der Schmelze direkt an der Phasengrenze steht.

Wichtig für den Kristallzüchter ist die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten k_{eff} von der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit v_{eff} . Sie ist während des Zuchtvorgangs Schwankungen unterworfen, die kristallografische und prozeßtechnische Ursachen haben. Dadurch kommt es zu einem inhomogenen Einbau der verschiedenen Komponenten der Schmelze in den Kristall. Die Inhomogenität ist bei den Elementen am stärksten, deren k_{eff} am weitesten von 1 entfernt ist (z. B. k_{eff} von Te: 0.07 /ELL4/).

Örtliche Schwankungen in der Kristallzusammensetzung können auch durch Rückschmelzungen gerade kristallisierter Bereiche entstehen. Eine Rückschmelzung bewirkt, daß die Schmelze in der Grenzschicht vor der Wachstumsfront nun annähernd die Zusammensetzung des Kristalls hat und so, je nach k_{eff} , diesbezüglich von der Restschmelze abweicht. Betrachtet man ein Element mit dem Segregationskoeffizienten k_{eff} und der Konzentration c^L in der Schmelze, so folgt (unter Vernachlässigung der Durchmischung in einer Grenzschicht) für die Elementkonzentration c^{S0} in einem Gebiet, das nach der Rückschmelzung sofort wieder kristallisiert ist:

$$c^{S0} = (k_{\text{eff}})^2 \times c^L.$$

Es zeigte sich aber im Lauf der Versuche, das selbst bei aktiv herbeigeführten Rückschmelzungen (Unterbrechung des Zuchtvorganges und kurzes Zurückfahren des Tiegels in die heißere Zone oder Leistungsstoß am Heizer) die Inhomogenitäten der Elementkonzentrationen an diesen Stellen recht schwach waren. Dies läßt den Schluß zu, daß die Durchmischung der Schmelze an der Wachstumsfront bei den Rückschmelzprozessen nicht vernachlässigt werden kann.

Eine Quelle für Rückschmelzprozesse und Unregelmäßigkeiten in der Wachstumsgeschwindigkeit sind langperiodische Schwankungen in der Heizertemperatur. Hierdurch kommt es zu Variationen im Temperaturfeld, die die Position der Schmelzpunktisothermen verändern können. Oszillationen kurzer Perioden (im Sekundenbereich) dagegen werden gedämpft und können nicht tief in die Schmelze bzw. in den Kristall eindringen. Sie bewirken damit lediglich am Kristallrand Rückschmelzungen. Eine Abschätzung der

Dämpfung von Temperaturschwankungen in unseren VB-Kristallen befindet sich in Kap. V.5.4..

Wie D.J. Carlson und A.F. Witt für LEC-GaAs mittels NIR-Spektroskopie gezeigt haben, kann v_{eff} außerdem durch instationäre Strömungen in der Schmelze nahe der Phasengrenze beeinflusst werden /CAR/. Mögliche Auslöser hierfür sind Konvektionsprozesse, die durch thermische oder solutal bedingte Dichteunterschiede im Gravitationsfeld oder durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung hervorgerufen werden. Die Konvektion verteilt sich in der Regel nicht gleichmäßig innerhalb der Kristallschmelze, da z. B. die thermischen Verhältnisse in verschiedenen Bereichen der Schmelze unterschiedlich sind. Man kann also erwarten, daß die Konvektion Inhomogenitäten erzeugt, die örtlich begrenzt sind und sich in lateraler Richtung nicht über den gesamten Kristall hinziehen.

Eine weitere Quelle für Inhomogenitäten entsteht, wenn der Tiegel während der Zucht rotiert und die Symmetrie des Tiegels nicht mit der des Temperaturfeldes übereinstimmt. So können z. B. die beiden Symmetrieachsen zwar parallel aber gegeneinander verschoben sein /WIL/,

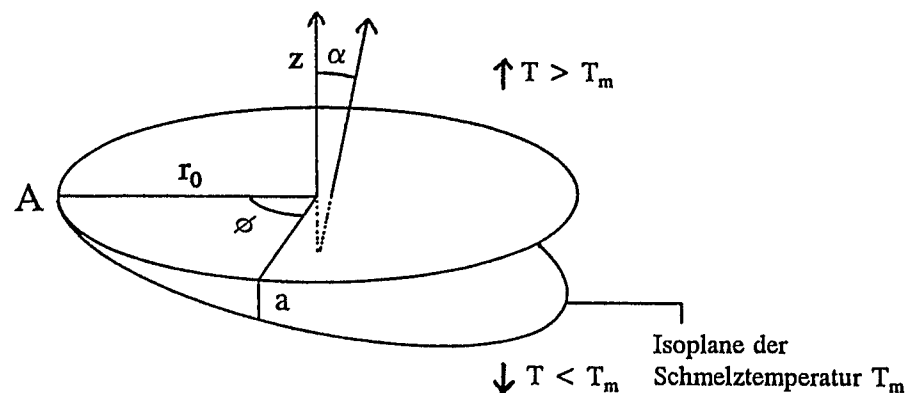


Abb. V.5.1.: Prinzipskizze zur Entstehung streifenförmiger Inhomogenitäten bei Tiegelrotation in einem zur Ziehachse um den Winkel α verkippten Temperaturfeld (siehe Text)

oder aber die Achsen sind nicht parallel. Anhand eines einfachen Modells soll nun für den letzteren Fall abgeschätzt werden, welche Auswirkungen eine kleine Verkipfung der Achsen zueinander für die Wachstumsgeschwindigkeit hat. In der Zeichnung Abb. V.5.1. ist z die Symmetrieachse des Tiegels, der den Durchmesser r_0 hat. Die obere Scheibe ist die Normalenebene zur z -Achse. Die Ebene der Schmelztemperatur T_m ist dazu um den Winkel α verkippt. Oberhalb dieser Ebene ist die Temperatur größer, unterhalb ist sie kleiner als T_m . Desweiteren wird angenommen, daß diese Verhältnisse während der Tiegelrotation unverändert bleiben und daß die Tiegelfüllung oberhalb T_m flüssig und unterhalb verfestigt ist. In Punkt A der Zeichnung befindet sich in z -Richtung gesehen der höchste verfestigte Punkt. Startet man die Tiegelrotation, so wird der Kristallbereich, der beim Start unter A lag um ein Stück aufgeschmolzen und zwar um $a_{(\phi,r)}$, abhängig vom Radius r und vom Drehwinkel ϕ . Es gilt:

$$a = r \cdot (1 - \cos\phi) \cdot \tan\alpha.$$

Für die Wachstumsgeschwindigkeit V_R bei reiner Rotationsbewegung gilt

$$V_R = - \partial a / \partial t.$$

Mit einer konstanten Drehgeschwindigkeit $\dot{\phi}_{(t)} = \omega$ folgt somit

$$V_{R(r,t)} = -r \cdot \omega \cdot \sin(\omega t) \cdot \tan\alpha.$$

Bei gleichzeitiger Absenkung des Tiegels mit V_z gilt für die Gesamtgeschwindigkeit

$$V_{G(r,t)} = V_z - r \cdot \omega \cdot \sin(\omega t) \cdot \tan\alpha,$$

mit $0 < r < r_0$.

$|V_R|$ schwankt also im Verlauf einer Umdrehung zwischen 0 und $|V_{Rmax}| = r \cdot \omega \cdot \tan\alpha$.

Bei den Zuchtversuchen betrugen in der Regel die Drehgeschwindigkeit $\omega = 60 \text{ h}^{-1}$ und die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit $V_w = 4 \text{ mm/h}$. $|V_{Rmax}|$ erreicht nach dem obigen einfachen Modell am Kristallrand ($r = r_0 = 25 \text{ mm}$) den Wert von V_w schon bei einer sehr

kleinen Verkipfung zwischen den Symmetrieachsen des Temperaturfeldes und des Tiegels von $\alpha \approx 0.15^\circ$. In der Realität beeinflussen die latente Wärme und die Tiegelrotation das Temperaturfeld, und Unterkühlungs- sowie Überhitzungseffekte in der Schmelze bzw. im Kristall verringern wahrscheinlich die Werte von V_R . Trotzdem zeigt die obige Abschätzung, daß schon minimale Abweichungen der Symmetrien im Falle der Tiegelrotation einen merklichen Einfluß auf die effektive Wachstumsgeschwindigkeit haben. Betrachtet man das obige Modell weiter, so erkennt man, daß für $V_z \approx |V_{Rmax}|$ die Wachstumsgeschwindigkeit um 100% schwankt, es aber im Verlauf einer Tiegelumdrehung noch nicht zu Rückschmelzungen kommt. Hier sollten die entstehenden Inhomogenitäten geringer sein als im Fall von zusätzlichen Rückschmelzvorgängen.

Schließlich kann auch die Kristallstruktur beim Wachstum eine lokale Variation der Kristallzusammensetzung bedingen. Dies basiert auf die Unterschiede in den Wachstumsmechanismen auf atomar rauher und glatter Wachstumsfront (s. Kap. III.1.). So bewirkt z. B. die starke Unterkühlung auf den {111}-Facetten (s. Kap. V.1.3.), daß sich ein zweidimensionaler Keim sehr schnell ausbreitet. Die hohe laterale Wachstumsgeschwindigkeit hat zur Folge, daß sich die Segregationskoeffizienten k_{eff} gegenüber dem gleichmäßigen Wachstum auf rauhen Flächen in Richtung des Wertes 1 verändern (siehe Gl. V.5.1). Das heißt, auf den Facetten werden für $k_{kin} < 1$ mehr Fremdstoffe eingebaut als in nichtfacettierten Bereichen.

5.2. Striations

Inhomogenitäten in der Stöchiometrie oder der Fremdstoffkonzentration lassen sich mit Hilfe von Ätzmethoden sichtbar machen (siehe Anhang "Ätztechniken"). Dabei wird ausgenutzt, daß die Abtragsrate bei geeignetem Ätzmittel empfindlich von der Kristallzusammensetzung abhängt. Hier ist die Technik der DSL-Ätzung hervorzuheben, die J.L. Weyher und J. van de Ven auf der Basis von CrO_3 -HF-Lösungen entwickelten /VEN//WEY1//WEY2/. Bei der DSL-Methode (diluted Sirtl-like etchant with light) wird die Probe während der Ätzung mit Licht angestrahlt, was Elektron-Loch-Paare generiert. Als entscheidend für die

Ätzrate gilt das Angebot an Defektelektronen /VEN/, deren Lebensdauer von der Konzentration elektrisch aktiver Punktdefekte abhängt. Variiert die Punktdefektkonzentration einer Probe lokal, so kommt es auch zu Variationen im Abtrag, die dann mit einem Lichtmikroskop sichtbar sind. Die Inhomogenitäten in der Punktdefektverteilung spiegeln sich dann in Form streifenförmiger Muster (Striations) wider. Diese Tatsache wird bei der Erforschung des Kristallwachstums oder bei der Entwicklung von Zuchtapparaturen ausgenutzt, da die Striations die Form der Phasengrenze fest/flüssig wiedergeben und damit Rückschlüsse auf den Wachstumsvorgang zulassen.

Sehr deutlich heben sich auf angeätzten Proben die Gebiete ab, die während des Wachstums {111}-Facetten ausbildeten (Abb. V.1.9. in Kap. V.1.3.). Die gegenüber der anderen Kristallbereiche veränderte Punktdefektkonzentration ist eine Folge der Wachstumsbedingungen auf diesen singulären Flächen (s. o.). Auch innerhalb der Gebiete mit Facettenwachstum ist der Elementeinbau nicht gleichmäßig, denn in Abb. V.1.9. sind deutlich Facettenspuren zu erkennen. Dies wäre nicht zu erwarten, wenn die Schmelzenzusammensetzung zeitlich konstant ist und die Segregationskoeffizienten aufgrund des schnellen lateralen Wachstums den Wert $k_{\text{eff}} = 1$ haben (einfrieren der Schmelzenzusammensetzung). Da kein ersichtlicher Grund dafür vorliegt, daß im Bereich der Facetten die Variationen in der Schmelzenzusammensetzung größer sind als in anderen Kristallbereichen, kann die Streifenbildung darauf zurückzuführen sein, daß die Segregationskoeffizienten nicht den Wert $k_{\text{eff}} = 1$ erreichen und zusätzlich Rückschmelzvorgänge stattfinden. Dafür ist möglicherweise die Lage der {111}-Facetten am Kristallrand verantwortlich, da hier die Fluktuationen in der Heizertemperatur am wirksamsten sind und Rückschmelzungen verursachen können.

Rotationsstreifen waren schwierig sichtbar zu machen. Selbst im Te-dotierten Material waren sie nur selten über einen größeren Kristallbereich hinweg zu finden. Abb. V.5.2. zeigt einen 8:1:1-geätzten Längsschnitt im Übergang vom konischen zum zylindrischen Kristallteil. Der Te-dotierte Kristall ist im pBN-Tiegel gewachsen. Man erkennt Rotationsstreifen am Rand, die aber zum Kristallinneren hin nach etwa 0.5 mm verschwinden. Dieser Effekt tritt in der gleichen Weise auch bei Kristallen auf, die im Quarztiegel gezüchtet wurden. Dafür könnte nach dem oben vorgestellten Modell die Radiusabhängigkeit der durch die Rotation

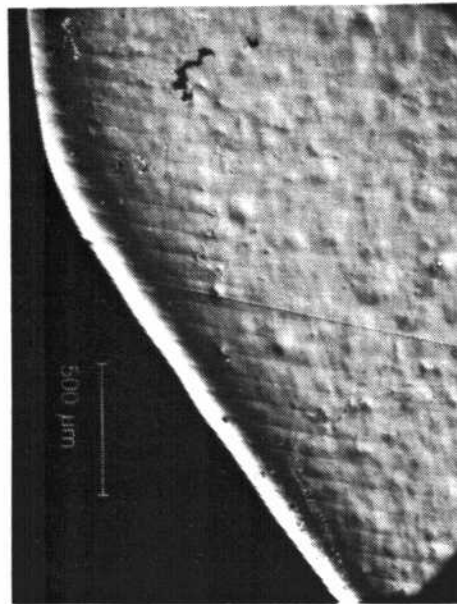


Abb. V.5.2.: Rotationsstriations am Rand eines GaAs-Kristalls im Übergangsbereich Konus/Zylinder. Die Streifung verschwindet zum Kristallinneren hin.

verursachten Schwankungen in der Wachstumsgeschwindigkeit verantwortlich sein. Das Verschwinden der Streifen läßt vermuten, daß die Asymmetrien im Temperaturfeld bei diesem Zuchtversuch sehr gering waren.

Mit Abb. V.5.2. kann man aus dem Streifenabstand von $d = 83 \mu\text{m}$ und der Rotationsfrequenz von $f = 20 \text{ h}^{-1}$ die tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeit

$$v_{\text{eff}} = d \times f = 1.66 \text{ mmh}^{-1} \quad (\text{Gl. V.5.1.})$$

ermitteln. Die Ziehgeschwindigkeit der Welle während der Zucht betrug 2 mm/h . Das heißt, in dieser Phase des Wachstums hat sich die Phasengrenze fest/flüssig mit 0.34 mm/h zur kälteren Zone hin verschoben.

5.3. Oberflächenstreifungen

Eine durch die Rotation verursachte Streifung findet man auch auf den unbehandelten Oberflächen von Kristallen, die in Quarztiegeln gewachsen sind (Abb. V.5.3.). Es handelt sich jedoch nicht um angeätzte Inhomogenitäten, sondern um minimale Schwankungen des Kristalldurchmessers, die sich wie ein Schraubengewinde um den Kristall herumziehen. An zwei Proben wurde mit Hilfe eines Profilmeßgerätes (DEKTAK der Fa. Sloan) die Amplitude der Streifung gemessen. Dazu registrierte die Apparatur die vertikalen Ausschläge

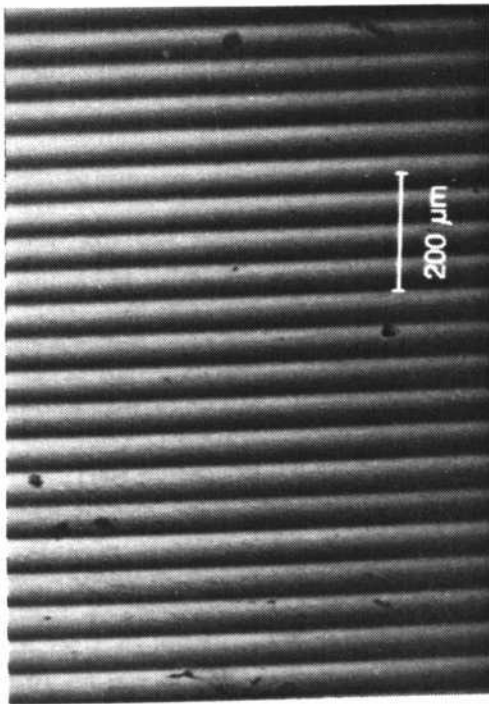


Abb. V.5.3.: Regelmäßige Radiuschwankungen im VB-Kristall aufgrund der Rotation des Quarztiegels.

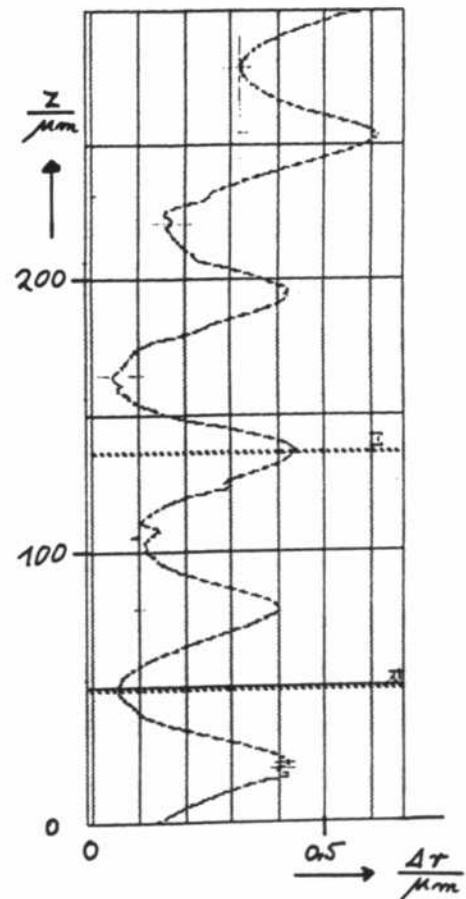


Abb. V.5.4.: Profilmessung der Radiuschwankungen Δr entlang der Wachstumsachse z .

einer Nadel (Durchmesser der Nadelspitze: $12\text{ }\mu\text{m}$), die über die Kristalloberfläche geführt wurde. Kristall 18, undotiert und semiisolierend (s. Kap. V.6.), wurde während der Zucht mit 4 mm/h im Ofen abgesenkt bei einer Rotation von 1 min^{-1} . Die DEKTAK-Messung (Abb. V.5.4.) ergibt einen Streifenabstand von $58.2\text{ }\mu\text{m}$, woraus mit Gleichung V.5.1 eine durchschnittliche effektive Wachstumsgeschwindigkeit von $v_{\text{eff}} = 3.5\text{ mm/h}$ folgt. Der Höhenunterschied zwischen "Berg" und "Tal" der Streifung beträgt im Durchschnitt $0.35\text{ }\mu\text{m}$ mit einer Schwankung von $0.03\text{ }\mu\text{m}$. Ein weiterer Kristall (Nr. 19, Abb. V.1.5. in Kap. V.1.) war Te-dotiert ($10^{17}\text{ cm}^{-3} - 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) und wurde während der Zucht bei 1 Umdrehung/min zunächst um 4 mm/h und später um 20 mm/h abgesenkt. Bei der langsameren Zucht entstand ein "Schraubengewinde" mit einer Tiefe von etwa $0.7 \pm 0.1\text{ }\mu\text{m}$ bei $v_{\text{eff}} = 4.3\text{ mm/h}$. In der schnellen Ziehphase wuchs der Kristall mit $v_{\text{eff}} = 14.2\text{ mm/h}$ mit einer "Gewinde"tiefe von $2.8 \pm 0.2\text{ }\mu\text{m}$. Das heißt, eine höhere durchschnittliche effektive Wachstumsgeschwindigkeit erzeugt ausgeprägtere Durchmesser-schwankungen.

Die Ähnlichkeit des Oberflächenprofils mit einer Sinuskurve erinnert an das oben beschriebene Modell der Auswirkungen der Rotation auf die Wachstumsgeschwindigkeit V_G in einem zur Ziehachse verkippten Temperaturfeld. Dies läßt darauf schließen, daß es einen Zusammenhang dieser Oberflächenstrukturen mit Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit gibt. Entscheidend sind vermutlich die Verhältnisse an der Tripelphasengrenze, an der festes und flüssiges GaAs und B_2O_3 aufeinandertreffen. Abb. V.5.5. zeigt eine schematische Skizze einer möglichen Konfiguration der Tripelphasengrenze. Man kann annehmen, daß Variationen der Wachstumsgeschwindigkeit V_G die

Benetzungswinkel zwischen den Phasen verändern und damit das "Schraubengewinde" erzeugen. Mit diesem Modell läßt sich allerdings nicht ohne weiteres die Abhängigkeit der

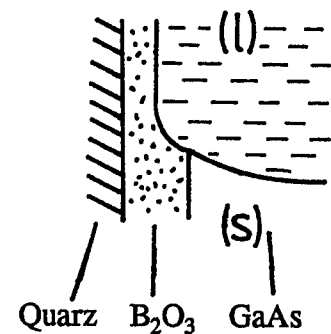


Abb. V.5.5.: Mögliche Form der Tripelphasengrenze zwischen flüssigem und festem GaAs und B_2O_3 . Variationen der Benetzungswinkel während des Wachstums führen wahrscheinlich zu Radiuschwankungen.

"Gewinde"tiefe von der durchschnittlichen effektiven Wachstumsgeschwindigkeit v_{eff} erklären, da die Fluktuationen von v_G nur von der thermischen Asymmetrie (also vom Verkipfungswinkel α) und von der Winkelgeschwindigkeit der Tiegelrotation abhängen. Eine mögliche Erklärung ist eine sich verändernde Temperatur-Asymmetrie aufgrund der hohen Ziehgeschwindigkeit. Die Abwärtsbewegung des Tiegels mit 20 mm/h bewirkt eine durchschnittliche effektive Wachstumsgeschwindigkeit von nur $v_{\text{eff}} = 14.2$ mm/h. Das heißt, die Phasengrenze fest/flüssig und damit der Ort der Schmelzpunktisothermen verschiebt sich in dieser Zuchtphase im Ofen mit 5.8 mm/h zur kälteren Zone hin, was Veränderungen in der Temperatur-Symmetrie bezüglich der Ziehachse bewirken kann.

Auf Oberflächen von Kristallen nach dem Czochralski-Verfahren entdeckten auch Turowski und Milwidski Gewindestrukturen /TUR/. Sie führen den Effekt ebenfalls auf Temperatur-Asymmetrien in der Zuchtanlage zurück.

Fluktuierende Wachstumsgeschwindigkeiten, die nicht in erster Linie durch die Kristallrotation verursacht werden, können ebenfalls Radiuschwankungen verursachen. Unterbrechungen des Zuchtvorganges durch einen Stop der Tiegelbewegung sind z. B. deutlich auf der Kristalloberfläche zu sehen. Ein weiteres Beispiel sind die ausgeprägten Strukturen im Bereich der $\{111\}$ -Facettenspuren (Abb. V.1.5., Kap. V.1.). DEKTAK-Messungen an Kristall 19 zeigten hier eine Amplitude für die Oberflächen-erhebungen von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$; das ist etwa eine Größenordnung höher als die rotationsbedingten Streifen (s. o.). Der Effekt tritt auch ohne Kristallrotation auf und ist wahrscheinlich auf die spezifischen Wachstumsbedingungen im facettierten Bereich zurückzuführen.

Alle oben beschriebenen Variationen des Kristalldurchmessers zeigen, daß die flüssige B_2O_3 -Schicht an der Tiegelwand dem wachsenden Kristall eine gewisse Freiheit gibt. Diese Tatsache verdeutlicht noch einmal die guten Bedingungen für ein fast freies Wachstum durch die totale B_2O_3 -Flüssigeinkapselung des GaAs im Quarztiegel. Die Schwankungshöhen von bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ passen zu den Abschätzungen der B_2O_3 -Schichtdicke von fast $100\text{ }\mu\text{m}$ (Kap. V.1.).

5.4. Homogenität der Kristalle

Im folgenden sollen Kristalle dieser Arbeit mit Proben aus einer anderen Zuchtanlage bezüglich ihrer Homogenität verglichen werden. Bei der anderen Apparatur handelt es sich um den 4-zonigen VGF-Ofen, der in Kap. IV.3. kurz beschrieben ist. Die in den folgenden Abbildungen gezeigten Proben wurden von J.L. Weyher mit Hilfe der DSL-Ätze untersucht (siehe Anhang).

In Abb. V.5.6. sind Proben eines Te-dotierten (10^{17} - 10^{18} cm⁻³) Kristalls aus dem VGF-Ofen abgebildet. Man erkennt deutliche Wachstumsstreifen im gesamten Kristall.

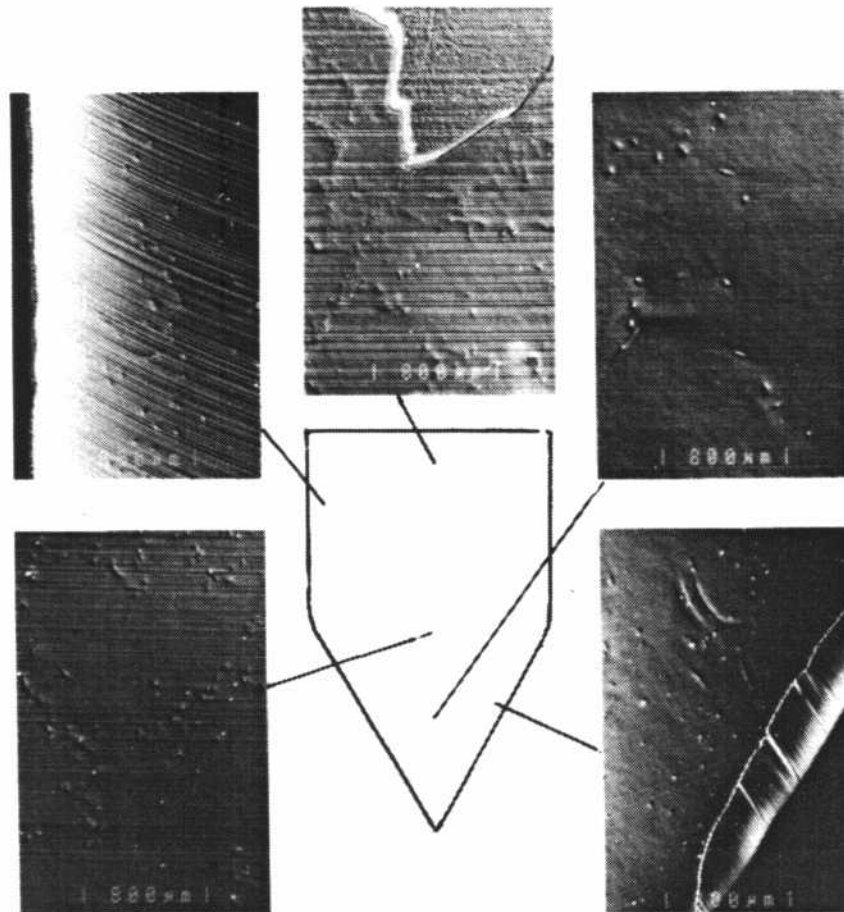


Abb. V.5.6.: Striations in einem Te-dotierten GaAs-Kristall aus der VGF-Apparatur (/MES/). Der Tiegel wurde während der Zucht nicht rotiert.

Der Kristall wurde während der Zucht nicht rotiert, das heißt, hier verursachten Temperaturschwankungen der Heizer oder instationäre Strömungen in der GaAs-Schmelze den unregelmäßigen Einbau des Tellurs. Die Abstände der Striations sind im Gegensatz zu denen aus rotierten Kristallen ungleichmäßig. Undotierte Proben (in Abb. V.5.7.) weisen nur stellenweise eine Streifenbildung auf. Es ist nicht klar, wodurch die Verteilung der Striations im Kristall verursacht wird. Deutlich wird durch den Vergleich von undotiertem mit dotiertem Material jedoch, daß die Te-Dotierung zu stärkeren Inhomogenitäten führt.

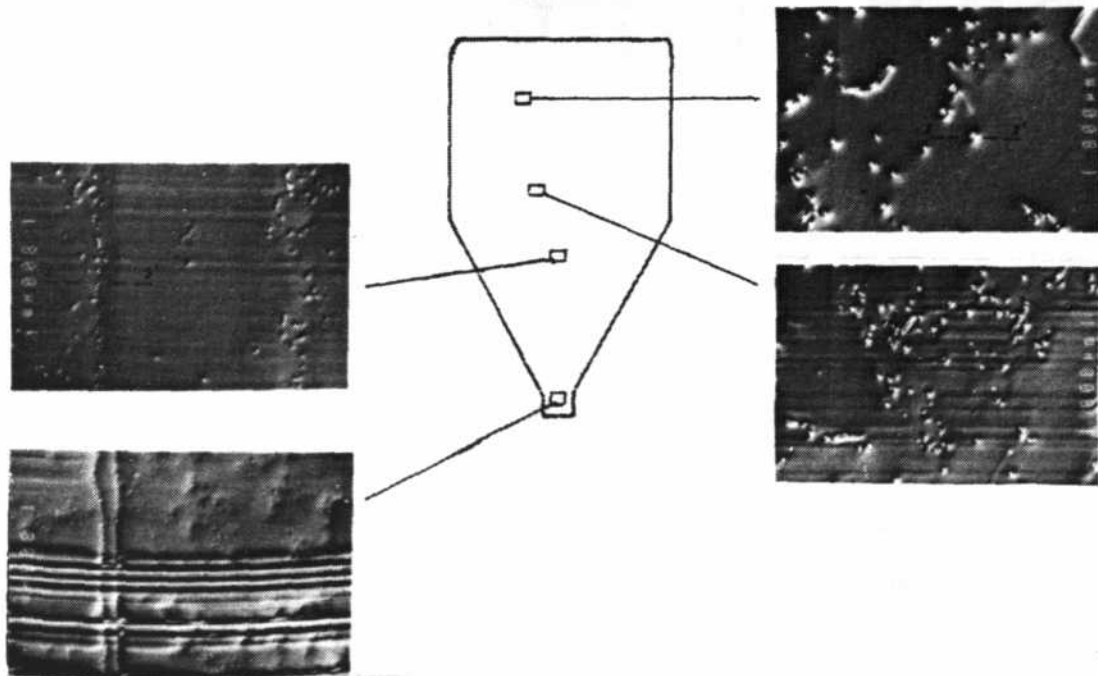


Abb. V.5.7.: Striations in einem DSL-geätzten undotierten Kristall aus der VGF-Apparatur (aus /MES/)

Abb. V.5.8.a und b zeigen Proben, die aus der Zuchtapparatur dieser Arbeit stammen und ebenfalls nicht rotiert wurden. Abb. V.5.8.a zeigt Te-dotiertes Material mit wenigen Striations. Hier erkennt man schon die hohe Homogenität des Kristalls im Vergleich zu Abb. V.5.6. In Abb. V.5.8.b weist eine undotierte Probe gar keine Streifungen mehr auf.

Die Ursachen dafür, daß im 2-Zonen-Ofen wesentlich homogenere Kristalle wuchsen als in der VGF-Apparatur, sind nicht völlig klar. Es gibt eine unterschiedliche Qualität in der Regelung der Heizertemperaturen. Der VGF-Ofen zeigte Temperaturfluktuationen von etwa $\pm 1^\circ\text{C}$, während der in dieser Arbeit benutzte 2-Zonen-Ofen bis auf $\pm 0.2^\circ\text{C}$ konstant

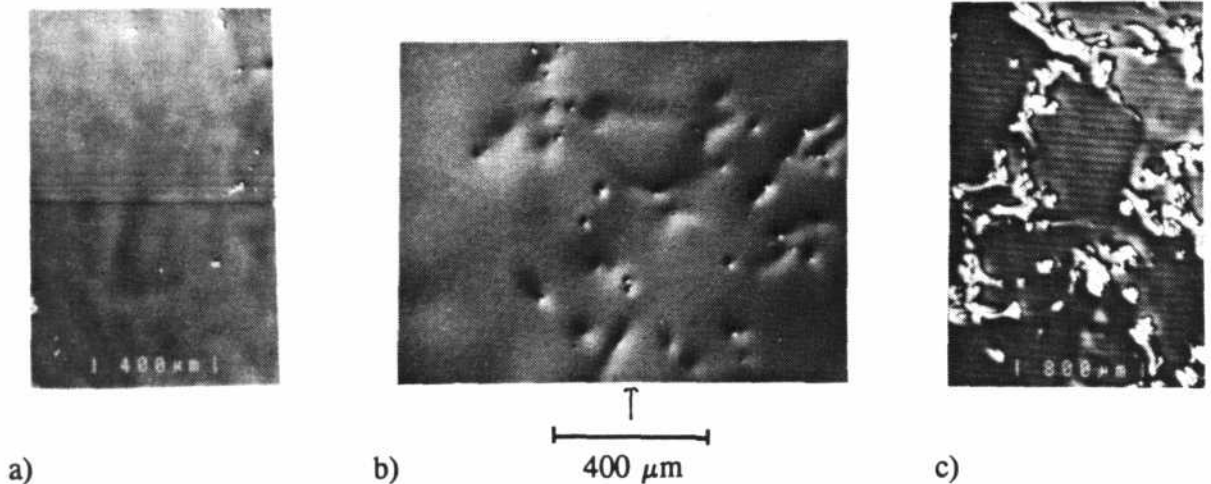


Abb. V.5.8.: DSL-geätzte Proben aus der VB-Apparatur dieser Arbeit. a) Te-dotiertes GaAs mit einzelner Streifung b) undotiertes streifenfreies GaAs c) undotierter Kristall mit Tiegelrotation gezogen

regelte. Die Periode der Regelschwankungen lag jeweils im Bereich von 10 Sekunden.

An dieser Stelle soll nun abgeschätzt werden, wie tief eine von außen auf die Kristalloberfläche aufgeprägte Temperaturschwankung in den Kristall eindringt, d.h. ob dies überhaupt lateral ausgedehnte Rückschmelzungen verursachen kann. Zunächst betrachte man eine Wellenfunktion der Temperatur $T_{(r,t)}$ mit der Kreisfrequenz ω , der Wellenzahl $\vec{k}$ und der Amplitude T^Δ :

$$T_{(\vec{r},t)} = T^\Delta \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$$

Setzt man $T_{(r,t)}$ in die Differentialgleichung der Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \nabla^2 T$$

ein, erhält man die Dispersionsrelation

$$a \cdot |\vec{k}|^2 = i\omega \quad (\text{Gl. V.5.2.})$$

Es gilt

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p}, \quad (\text{Gl. V.5.3.})$$

wobei λ die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärme des Körpers ist, der von der Temperaturwelle durchflossen wird.

Nun betrachte man in erster Näherung einen Kristall als halbumendlichen Körper ($0 < z < \infty$, z : Ortsvariable) mit der Temperatur T^0 . Der Ebene $z = 0$ werde zusätzlich eine periodische Temperaturschwankung

$$T_{(z=0,t)} = T^0 + T^A \cos(\omega t) = T^0 + T^A \operatorname{Re}\{\exp[-i\omega t]\}$$

aufgeprägt. Für den Körper ($z > 0$) gilt dann:

$$T_{(z,t)} = T^0 + T^A \operatorname{Re}\{\exp[i(kz - \omega t)]\} \quad ;$$

mit Gl. V.5.2. gilt dann:

$$T_{(z,t)} = T^0 + T^A \operatorname{Re}\{\exp[i^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\omega}{a}\right)^{\frac{1}{2}} z - i\omega t]\} \quad ;$$

mit $i^{3/2} = (i - 1)/\sqrt{2}$ und der Abkürzung $\delta = (2a/\omega)^{1/2}$ folgt:

$$T_{(z,t)} = T^0 + T^A \operatorname{Re}\{\exp(-\frac{z}{\delta}) \exp[i(\frac{z}{\delta}) - i\omega t]\}$$

$$\Leftrightarrow T_{(z,t)} = T^0 + T^A \exp(-\frac{z}{\delta}) \cos(\omega t - \frac{z}{\delta}) \quad .$$

Das heißt, die Amplitude der Schwingung nimmt mit

$$\exp(-\frac{z}{\delta}) = \exp[-(\frac{\omega}{2a})^{\frac{1}{2}} z]$$

ab. Setzt man für a entsprechend Gl. V.5.3. die Werte für festes GaAs bei hohen Temperaturen ein ($T \approx 1500$ K; $\lambda \approx 7.12$ W/(mK) /JOR/, $\rho \approx 5200$ kg/m³ /BRC3/, $c_p \approx 420$ J/(kgK) /BRC3/), so erkennt man, daß die Amplitude bei einer

Schwingungsperiode von 10 s (d. h. $\omega \approx 0.6 \text{ s}^{-1}$) schon nach etwa 7.5 mm auf 10% ihres ursprünglichen Wertes T^Δ fällt. Mit Werten für T^Δ von 1 K (VGF-Ofen) und 0.2 K (2-Zonen-Ofen) ist somit aufgrund der Temperaturdämpfung nicht anzunehmen, daß sich die Regelschwankungen der Heizer auf dem gesamten Kristallquerschnitt (Radius $r = 25 \text{ mm}$) bemerkbar machen. Damit dürften sie auch nicht für die beobachteten Homogenitätsunterschiede in den Kristallen verantwortlich sein.

Möglicherweise spielen stattdessen Konvektionsprozesse für die Streifenentstehung im VGF-Ofen eine Rolle, die durch Temperatur-Asymmetrien im Bereich des Tiegels ausgelöst werden können. Man erwartet in der VGF-Anlage aufgrund der Ofengeometrie (hier sind die Schienen für die Stromzufuhr radial geführt, siehe /MES/) auch eine höhere Asymmetrie als im 2-Zonen-Ofen.

Wie weiter oben schon erwähnt, waren in dieser Arbeit auch bei rotierten Kristallen mit Te-Dotierung nicht immer regelmäßige Striations zu finden. Meist tauchten sie nur am Kristallrand auf, manchmal gar nicht und hin und wieder über einen größeren Kristallbereich hinweg. In einem Fall traten allerdings auch in einem undotierten, semiisolierenden Kristall Rotationsstreifen über fast dem gesamten Kristallquerschnitt auf (Abb. V.5.8.c). Möglicherweise sind diese Unterschiede in der Stärke der Mikrosegregation innerhalb einer Zuchtapparatur auf minimale zufällige Veränderungen in der Ofengeometrie zurückzuführen (z. B. in der Zentrierung der Heizelemente oder des Tiegels), die Auswirkungen auf die Symmetrie des Temperaturfeldes haben.

Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchungen haben bestätigt, daß die vertikale Bridgman-Technik bei geeigneter Prozeßführung sehr homogene Kristalle hervorbringt. Die Proben zeigen eine wesentlich geringere Mikrosegregation als Kristalle aus dem LEC-Verfahren. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich das symmetrischere Temperaturfeld, die wesentlich geringere Konvektion in der GaAs-Schmelze aufgrund der stabilen Schichtung des Temperaturfeldes und insbesondere die Tatsache, daß der Kristall in der Bridgman-Technik nicht rotiert zu werden braucht.

6. Elektrische Eigenschaften und Spurenverunreinigungen

6.1. Die Analysemethoden

a) Elektrische Eigenschaften

Leitfähigkeit und Halleffekt der Kristalle wurden an einem Hallmeßplatz unseres Institutes untersucht /GAD/. Beim Halleffekt entsteht durch die Einwirkung eines Magnetfeldes B_z , das senkrecht auf einen Strom j_x steht, aufgrund der Lorentzkraft ein elektrisches Querfeld E_y . Der Hallkoeffizient R_H ist dann definiert durch:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x \cdot B_z}$$

In einem Halbleiter sind sowohl Elektronen als auch Defektelektronen mögliche Ladungsträger. Für den Fall, daß beide Arten gleichzeitig auftreten, gilt /IBA/:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}$$

n und p sind dabei die Ladungsträgerdichten der Elektronen bzw. der Defektelektronen und μ_n und μ_p die entsprechenden Beweglichkeiten. Überwiegt eine Ladungsträgerart, kann man die obige Formel für $n \gg p$ (z. B. bei Donatordotierung) mit

$$R_H = -\frac{1}{n \cdot e}$$

und für $p \gg n$ (z. B. bei Akzeptordotierung) mit

$$R_H = \frac{1}{p \cdot e}$$

annähern. Für diese Fälle erhält man somit aus dem Hallkoeffizienten direkt die Ladungsträgerdichten.

V.6. Elektrische Eigenschaften und Spurenverunreinigungen

Die Leitfähigkeit σ ($= 1/\rho$; ρ : spezifischer Widerstand) wurde über Vier-Punkt-Messungen nach Van der Pauw ermittelt. Mit

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

kann man, wiederum ausgehend von einer dominierenden Ladungsträgerart, deren Beweglichkeit μ_n bzw. μ_p bestimmen.

Die Probenstücke für die Hallmessungen (ca. $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) wurden aus einkristallinen {100}-Scheiben herauspräpariert. Die Oberflächen der Proben wurden mit SiC-Schleifpapier der Körnung 4000 geschliffen und anschließend für 2 Minuten in $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (im Verhältnis 3:1:1) chemisch poliert. Als Kontaktierungsmaterial wurde Leitsilber für hochohmige bzw. InSn für hoch- und niederohmige Proben verwendet. Im Falle von Leitsilber wurden dazu die Eckpunkte der Probe mit einem diamantbesetzten Fräskopf angeschliffen, wodurch man die Oxidhaut zerstört und eine raue Oberfläche schafft, um die Haftung des Kontaktierungsmaterials zu verbessern. Nach dem Aufbringen des Leitsilbers auf diese Flächen wurde die Probe etwa 10 Minuten auf 150°C erhitzt, um das Lösungsmittel zu verdampfen und eine Eindiffusion des Silbers in die Randschicht zu ermöglichen /GAD/. Zur Kontaktierung mit InSn wurden Stückchen dieses Materials (Größenordnung 1 mm^3) nacheinander in verdünnter Salzsäure, destilliertem Wasser und Reinstethanol gesäubert. Anschließend wurden die duktilen Stücke leicht auf die Eckpunkte der Probe gepreßt und für etwa 15 Minuten bei 300°C unter Argon getempert.

b) Spurenverunreinigungen

Da die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter entscheidend durch das Vorhandensein von Fremdstoffen beeinflusst werden, analysierte B. Wiedemann an der Goethe-Universität zu Frankfurt/M. mit Hilfe von RF-SSMS die Konzentration der Spurenverunreinigungen in den Kristallen. In der RF-SSMS (radio frequency spark source mass spectroscopy) wird das Probenmaterial durch elektrische Pulse verdampft und ionisiert, mit elektrischer Spannung beschleunigt und im Massenspektrometer durch ein elektrisches und ein magnetisches Feld

über eine Fotoplatte analysiert. Die Auftreffstelle auf der Fotoplatte ist durch das Verhältnis von Ladungszustand und Masse der Ionen bestimmt und identifiziert somit das Element. Die Konzentration der Fremdstoffe im Kristall relativ zum Matrixmaterial ergibt sich aus der Schwärzung der Platte. Die Empfindlichkeit der Photoplatte hängt vom Element ab, so daß die Meßergebnisse mit einem relative sensitivity coefficient (RSC) korrigiert werden müssen. Es gilt:

$$\text{RSC} = c_{(\text{RF-SSMS})}/c_{\text{true}}.$$

$c_{(\text{RF-SSMS})}$ ist der durch RF-SSMS bestimmte Wert und c_{true} die angenommene tatsächliche Konzentration der Spurenverunreinigungen. Der Vergleich der Messungen der RF-SSMS mit denen anderer Meßmethoden ergab nach B. Wiedemann für die in dieser Arbeit detektierten Elemente folgende RSC-Werte /WIE/:

$$\begin{array}{ll} 0.5 < \text{RSC} < 2 & \text{für Te, Si, O} \\ \text{RSC} = 1 & \text{für B} \\ \text{RSC} = 3 & \text{für C} \end{array}$$

Der statistische Fehler der Messungen für $c_{(\text{RF-SSMS})}$ wurde mit $\leq 15\%$ angegeben. Es ist mit der RF-SSMS möglich, Multielementanalysen von Wasserstoff bis Uran im günstigen Falle mit einer Nachweisgrenze von 10 ppb (bezogen auf ein Atom der Matrix) durchzuführen.

6.2. Analysenergebnisse

Vorausschickend muß an dieser Stelle betont werden, daß das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf das einkristalline Wachstum gerichtet war und nicht auf die elektrischen Eigenschaften der Kristalle. Aus diesem Grunde konnte man als Ausgangsmaterial polykristallines GaAs der Firma Wacker-Chemitronic verwenden, das oft als Kristall- oder Regulusrest vorlag. Dies war preisgünstiger, hatte aber zur Folge, daß das Ausgangsmaterial bezüglich der Konzentrationen der Spurenverunreinigungen nicht vollständig definiert war.

V.6. Elektrische Eigenschaften und Spurenverunreinigungen

Auch aufgrund der relativ geringen Anzahl von Messungen sollen und können die Analysenergebnisse nicht quantitativ mit gängigen Modellen verglichen werden. Sie sollen einige Anhaltspunkte für die Verunreinigung der Kristalle durch die Zucht sowie für die elektrischen Eigenschaften geben.

Kristall-Nr.	36	18	18A	13
Tiegelmaterial	pBN	Quarz	-	Quarz
H ₂ O in B ₂ O ₃	210	210	-	1215
Konzentration 10 ¹⁵ cm ⁻³	B	2	4	15
	C	3	3	12
	N	2	0.4	28
	O	4	13	84
	Si	< 0.4	< 0.4	< 0.6
	S	< 0.4	< 0.4	< 0.6
	Te	< 0.4	< 2.2	< 3.2
ρ / Ωcm	$1.7 \cdot 10^8$	$0.8 \cdot 10^8$	-	$(2-5) \cdot 10^8$
μ / $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	3800	3000	-	(3200-4100)
n / cm^{-3}	10^7	$2 \cdot 10^7$	-	$(4-8) \cdot 10^6$

Tab. V.6.1.: Elektrische Eigenschaften und Konzentrationen der Spurenverunreinigungen in drei verschiedenen Kristallen. 18A ist das Ausgangsmaterial für den Kristall 18. Das Zeichen < bedeutet: unterhalb der Nachweisgrenze. Zum Fehler der Messungen siehe Text (S. 95).

In der Tabelle V.6.1. sind die Analysenergebnisse von drei undotierten GaAs-VB-Kristallen (Nr. 13, 18, 36) und vom Ausgangsmaterial für Kristall Nr. 18 zusammengefaßt. Zusätzlich sind die Tiegelmaterialien und die Wassergehalte des B₂O₃ (Firmenangabe) eingetragen, da diese Größen Einfluß auf den Einbau von Verunreinigungen haben können (s. u.). Für die Kohlenstoffkonzentrationen sind die korrigierten Werte (RSC = 3) angegeben.

Die Zucht mit undotiertem GaAs im pBN-Tiegel ergab semiisolierendes Material mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 1.7 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ (Kristallnr. 36). Kohlenstoff, der für die

semiisolierende Eigenschaft wichtige flache Akzeptor, hat hier eine Konzentration von $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Der Kohlenstoffgehalt ist in dieser Größenordnung und auch höher schon im Ausgangsmaterial vorhanden (s. u.).

Der Gebrauch von Quarztiegeln läßt erwarten, daß die gezüchteten Kristalle einen erhöhten Anteil an Silizium aufweisen. Solche Erfahrungen sind aus der LEC-Zucht bekannt (siehe z. B. /THO//KIR/). Bei unseren Kristallen ist die Si-Konzentration nicht wesentlich erhöht. Dementsprechend zeigten die im Rahmen dieser Arbeit aus undotiertem Material im Quarztiegel gezüchteten GaAs-Kristalle semiisolierende Eigenschaften (Kristallnr. 13 und 18). Kristall 13 hat einen spezifischen Widerstand ρ von einigen $10^8 \Omega \text{ cm}$. Silizium wurde in diesem Kristall mit einer Konzentration von $14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ festgestellt. Man nimmt an, daß Si sich zu 2/3 auf Ga- und zu 1/3 auf As-Plätze verteilt und sich somit zum Teil selbst kompensiert /ELL3/. Danach kann man von einer Netto-Donatorkonzentration von etwa $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ausgehen. Dem steht ein hoher Kohlenstoffgehalt von $22 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gegenüber. Damit ist die nach dem 3-Niveau-Modell für Semiisolation notwendige Bedingung einer Überzahl an flachen Akzeptoren gegenüber flachen Donatoren erfüllt (siehe Kap. II.2.). Um $N_{\text{ID}} > (N_{\text{A}} - N_{\text{D}})$ zu genügen, muß bei diesen Werten von N_{A} und N_{D} die Konzentration eines tiefen Donators mehr als $17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ betragen. An dieser Stelle muß aber noch einmal darauf hingewiesen werden, daß der Korrekturfaktor RSC für Si zwischen 0.5 und 2 liegt (s. o.).

Kristall Nr. 18 ist besonders interessant in Hinblick auf die Verunreinigungen. 18A kennzeichnet in der Tabelle das entsprechende Ausgangsmaterial, das ebenfalls mit RF-SSMS untersucht wurde. Der Kristall ist bezüglich aller Verunreinigungen sauberer als das Ausgangsmaterial. Der Reinigungseffekt ist drastisch bei B, C, N und O. Er ist auf die Getterwirkung des B_2O_3 für einige Spurenverunreinigungen zurückzuführen /THO/. Die in diesem Versuch erreichte Sauberkeit ist durchaus vergleichbar der von undotierten LEC-Kristallen aus pBN-Tiegeln /THO/.

Beim Vergleich der Kristalle 13 und 18 stellt sich die Frage nach den Ursachen für die auftretenden Unterschiede in den Gehalten der Spurenelementverunreinigungen. Kristall 13 gehört zu den Experimenten, bei denen versucht wurde, mit Hilfe eines Graphitstabes den Kristall bei hohen Temperaturen aus dem Tiegel zu ziehen (siehe Kap. V.1.). Dazu wurde der Graphitstab in der letzten Zuchtphase in die Schmelze eingetaucht und anschließend eingefroren. Dadurch kann man die höhere Kohlenstoffkonzentration in diesem Kristall gegenüber Nr. 18 erklären. Erstaunlich ist die niedrige Si-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von $0.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in Kristall 18 gegenüber $14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in Nr. 13. Möglicherweise spielt hier der Wassergehalt des B_2O_3 eine Rolle, der laut Herstellerangabe bei 1215 ppm (Nr. 13) bzw. 210 ppm (Nr. 18) lag. Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Si-Konzentrationen in GaAs-Kristallen und dem Wassergehalt des Boroxids fanden E.D. Bourret et al.. In ihrer Arbeit über die VGF-Zucht von semiisolierendem GaAs unter Boroxidabdeckung waren die pBN-Tiegel von einer Quarzampulle umgeben /BOU1/. Sie erklärten den Effekt mit dem höheren Anteil von Sauerstoff in nassem Boroxid aufgrund der Dissoziation von H_2O bei hohen Temperaturen (1240°C). Der Sauerstoff reagiert mit dem Si zu SiO , das dann seinerseits im Kontakt mit der Schmelze mit Ga reagiert. Diese Erklärung entspricht allerdings nicht den Erfahrungen der LEC-Züchter bei der Verwendung von Quarztiegeln /KIR/. Sie finden eine Abnahme der Si- als auch der B-Konzentration bei steigendem Wassergehalt des Boroxids. Auch der Bor-Gehalt in den Kristallen 13 und 18 verläuft atypisch zu den Erfahrungen der LEC-Züchter. Allerdings sind die Konzentrationen der entsprechenden Elemente im Ausgangsmaterial von Kristall 13 nicht bekannt, womit hier noch ein Unsicherheitsfaktor besteht.

Zur Anwendung des in dieser Arbeit beschriebenen LEVB-Verfahrens für die kommerzielle Produktion von GaAs-Einkristallen müssen die Wachstumsparameter für das Erreichen reproduzierbarer Eigenschaften der Kristalle festgelegt werden. Die Analyse der Spurenverunreinigungen und der elektrischen Eigenschaften hat gezeigt, daß die Zuchtapparatur mit Hilfe der LEVB-Technik geeignet ist, auch bei der Verwendung von Quarztiegeln semiisolierende GaAs-Kristalle mit ausreichend niedriger Fremdstoffkonzentration herzustellen.

7. Strukturen am Kristallende

In diesem Kapitel werden zwei kristallografische Wachstumsformen beschrieben, die am oberen Ende von GaAs-Einkristallen auftraten. Beide Phänomene sind auf facettierte Wachstum aufgrund konstitutioneller Unterkühlung am Schluß des Zuchtvorgangs zurückzuführen.

7.1. "Dach"strukturen

Abb. V.7.1.b zeigt eine Aufnahme von Strukturen, die in ihrer Form an ein langgezogenes Walmdach erinnern. Die Aufnahme stammt von einem nach dem VGF-Verfahren von H. Meschede gezüchteten Kristall /MES/. Die Skizze in Abb. V.7.1.a verdeutlicht die Lage der "Dächer". Sie liegen parallel in $\langle 110 \rangle$ -Richtung mit je zwei gegenüberliegenden kurzen und langen Seiten. Aufgrund der Winkel der "Dach"seiten relativ zum Kristall

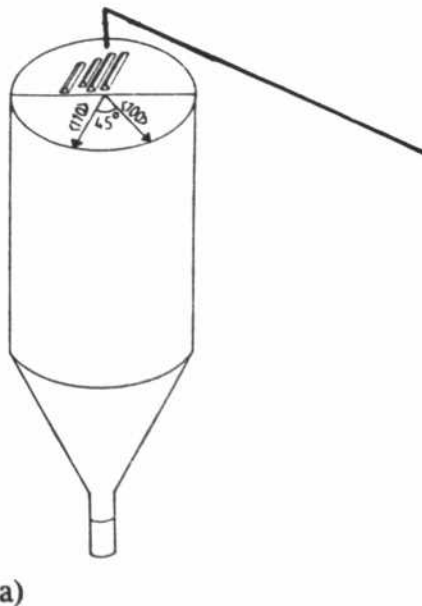


Abb. V.7.1.: Dachförmige Strukturen aus $\{111\}$ -Flächen am Ende von Einkristallen spiegeln die Polarität der Kristallstruktur wieder.

wurden sie als {111}-Flächen identifiziert. Aus der ZnS-Struktur des GaAs läßt sich ableiten, daß die jeweils gegenüberliegenden Seiten mit der gleichen Atomsorte besetzt sind (siehe Kap II.1). Zu ihrer Bestimmung wurden die den "Dach"seiten entsprechenden Flächen herauspräpariert und mit $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (im Verhältnis 1:(1.5):5) geätzt. Diese Mischung ätzt Versetzungsdurchstoßpunkte auf der {111}-Ga-Fläche an, nicht aber auf der arsenbesetzten Seite (siehe Anhang). Die langen "Dach"seiten erwiesen sich als {111}-As-Flächen, die kurzen Seiten sind dementsprechend mit Gallium besetzt. An der unterschiedlichen Größe der {111}-Flächen wird der polare Aufbau des GaAs direkt sichtbar. Steinemann und Zimmerli fanden ähnliche Strukturen an Regulusresten, die sie langsam im Tiegel erstarren ließen /STE/. Sie identifizierten ebenfalls die langen Seiten als {111}-As-Flächen, während die kurzen Seiten nicht auftraten.

Die Ausbildung der "Dach"strukturen ist eine Folgeerscheinung der Makrosegregation während der Zucht. Das Ausgangsmaterial, polykristallines GaAs der Firma Wacker-Chemtronics, kann man als stöchiometrisch betrachten. Im Verlauf der Zucht verliert die Schmelze durch Abdampfen 2g - 5g Arsen. Der größte Verlust tritt vermutlich während der Aufheizphase auf, wenn das B_2O_3 die noch festen GaAs-Stücke nicht vollständig bedeckt. Da in keinem Zuchtversuch elementares Arsen zur Kompensation des Verlustes hinzugefügt wurde, kann man bei allen Züchtungen von einer galliumreichen Schmelze ausgehen. Aus einem Arsenverlust von 4g bei einer typischen Einwaage von 870g GaAs errechnet sich ausgehend von stöchiometrischem Ausgangsmaterial eine Schmelzenzusammensetzung von ca. $\text{Ga}_{.502}\text{As}_{.498}$. Aus diesem Grund ist die Arsenkonzentration im wachsenden Kristall höher als in der Schmelze, die somit im Laufe der Zucht immer Ga-reicher wird. Der Kristall wächst daher auf den letzten Millimetern aus einer As-Lösung in Gallium heran (Lösungszüchtung). Diese Vermutung wird durch Abb. V.7.2 bestätigt. Auf einem Kristall (Nr. 29, C-beschichteter Quarztiegel) liegen die Dachstrukturen in einem Galliumsee. Die Wachstumsfront wird also in der Phase der Lösungszüchtung durch {111}-Flächen gebildet. Diese Form der Wachstumsfront hat sich im kleineren Maßstab schon in einer früheren Wachstumsphase durch konstitutionelle Unterkühlung herausgebildet. Kristalle aus der VGF-Zucht /MES/ als auch aus der LEC-Zucht /ELL3/ zeigen in Ga-reichen Schmelzen ein durch konstitutionelle Unterkühlung verursachtes zelluläres Wachstum dessen Zellen durch



Abb. V.7.2.: Kristallende mit "Dach"struktur unter einem Ga-See

{111}-Facetten begrenzt sind.

Die Phasengrenze fest/flüssig nähert sich beim Übergang in eine Züchtung aus übersättigter Lösung einem Wachstum unter Gleichgewichtsbedingungen. Dabei wird der Einfluß der freien Oberflächenenergie E_s auf die Form der Wachstumsfront immer größer. Da für die wichtigsten Flächen der Zinkblendestruktur $E_{\{100\}} > E_{\{110\}} > E_{\{111\}}$ /BRC2/ gilt, wird die Wachstumsfront in dieser Zuchtphase aus {111}-Flächen gebildet. Die größere Ausdehnung der As-besetzten gegenüber der Ga-besetzten "Dach"seiten könnte eine Folge unterschiedlicher Oberflächenenergien für die {111}-As- und die {111}-Ga-Fläche sein. Damit würde gelten:

$$E_{\{111\}\text{-Ga}} > E_{\{111\}\text{-As}}$$

Die Größenunterschiede von {111}-As- und {111}-Ga-Flächen wurden auch von Steinemann und Zimmerli an GaAs-Kristallen aus dem Gremmelmaier-Verfahren festgestellt /STE/. Sie fanden an $\langle 211 \rangle$ -orientierten Kristallen stark ausgebildete {111}-As-Facetten senkrecht zur Wachstumsrichtung, während die gegenüberliegende {111}-Ga-Seite keine Facetten

ausbildete. Die Autoren begründen dieses Ergebnis nicht mit unterschiedlichen Oberflächenenergien, sondern mit einer gegenüber der As-Seite höheren Wachstumsrate auf der {111}-Ga-Fläche. Intuitiv würde man allerdings eine höhere Wachstumsrate auf der As-besetzten {111}-Fläche erwarten, da Arsen mehr Bindungselektronen besitzt als Gallium.

7.2. Konstitutionelle Unterkühlung an der Kristalloberfläche

In diesem Unterkapitel wird eine Wachstumsform beschrieben, die wie die "Dach"strukturen (s. o.) am Kristallende auftrat. Wie Zeichnung und Fotografie in Abb. V.7.3. verdeutlichen, handelt es sich dabei um einen Übergang der bis dahin glatten Kristalloberfläche in eine gerippte Form auf den letzten Millimetern im zylindrischen Bereich. Die Struktur erscheint auf dem gesamten Umfang mit Ausnahme der Bereiche der {111}-Facettenspuren. Eine "Rippe" hat eine Breite von 200 μm bis 300 μm .

Wegen des Auftretens der Rippen am Kristallende kann man vermuten, daß diese Wachstumsform eine Folge der k. U. ist. Dies wird dadurch unterstützt, daß sich die Struktur mit der Ausbildung von {111}-Facetten erklären läßt, wie sie auch in der k. U. an der Wachstumsfront auftreten (s. Kap. V.7.1.).

Die Zeichnung in Abb. V.7.4. zeigt ein Segment eines Kristallquerschnitts (gepunktet). In den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen sind die Schnittlinien der großen {111}-Facetten gezeichnet (---), deren Spuren auf der gesamten Kristalllänge auf der Oberfläche zu sehen sind. Zwischen den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen facettiert sich am Kristallende nun auch der Kristallrand, ebenfalls mit (allerdings kleineren) {111}-Flächen, deren Schnittlinien mit dem Querschnitt in der Skizze durchgezogen gezeichnet sind. Damit dieses Phänomen als rippenförmiges Wachstum am verfestigten Kristall sichtbar wird, muß am Kristallrand die Form der Oberfläche zwischen der Schmelze und dem B_2O_3 von der Facettierung beeinflußt werden.

Abb. V.7.5. zeigt das Ergebnis einer Profilmessung (DEKTAK) über zwei Rippen hinweg. (Man muß die unterschiedliche Skaleneinteilung beachten). Die Breite der Rippen beträgt

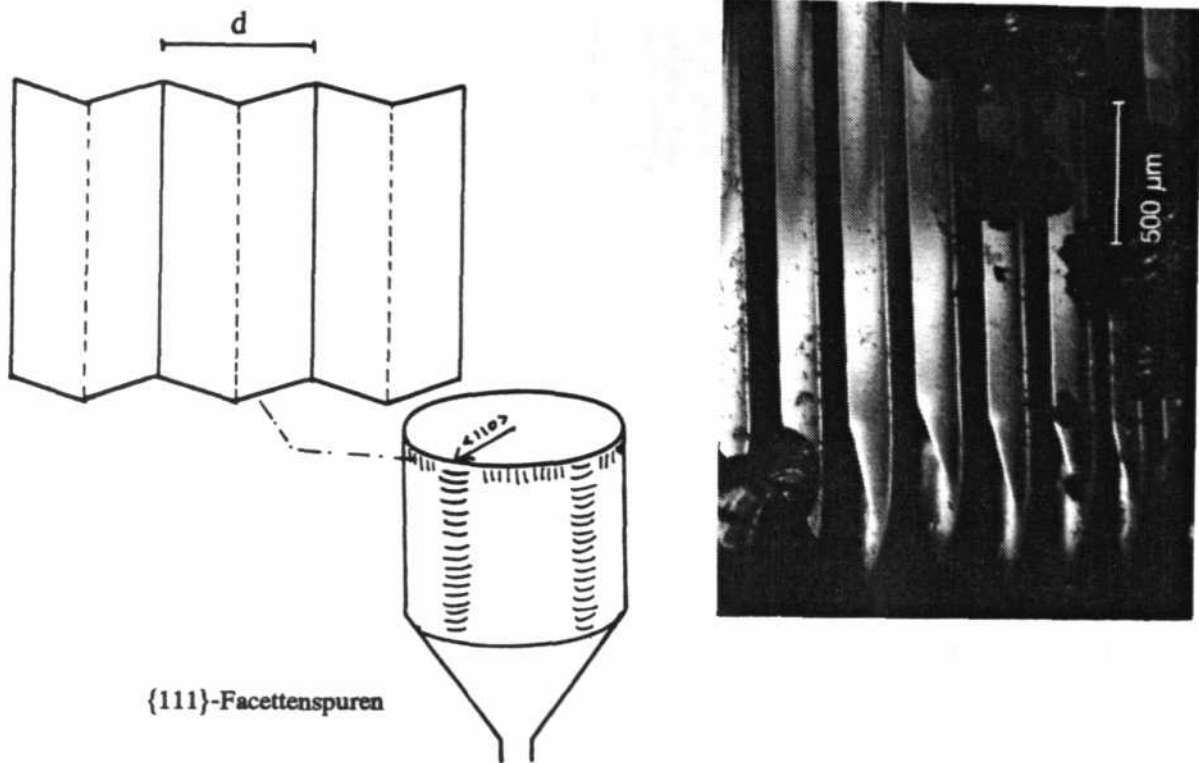


Abb. V.7.3.: Rippenförmiges Wachstum tritt auf der Oberfläche am Kristallende auf. Die Breite d der Rippen beträgt $200\text{ }\mu\text{m}$ - $300\text{ }\mu\text{m}$. Die Fotografie zeigt diese Wachstumsform an einem Te-dotierten Kristall aus einem Quarzriegel (Kristall Nr. 10).

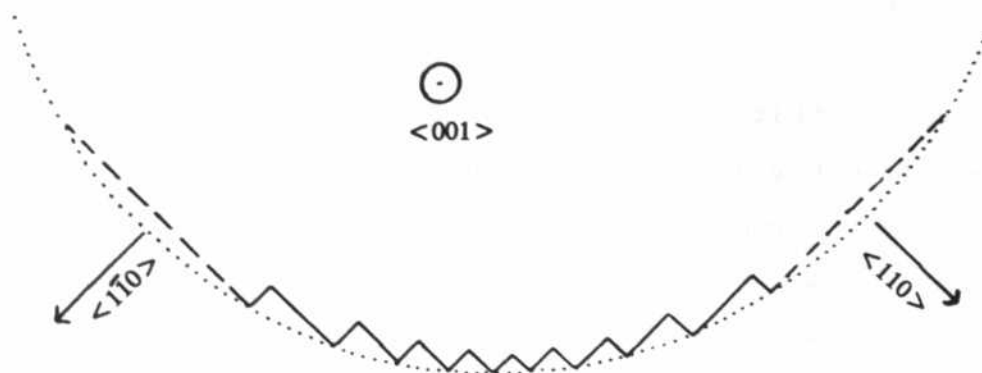


Abb. V.7.4.: Schemazeichnung zur Entstehung des rippenförmigen Wachstums aufgrund der Bildung von Oberflächenfacetten. Dargestellt sind die Schnittlinien der {111}-Facetten mit dem Kristallquerschnitt.

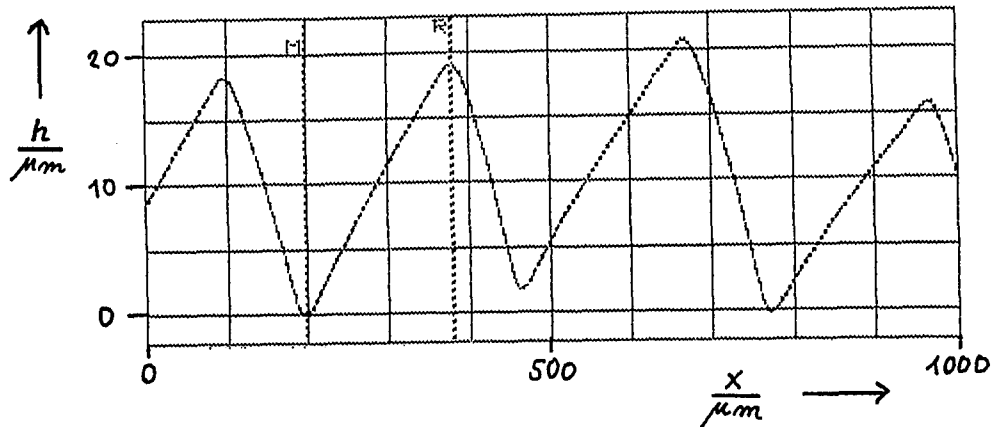


Abb. V.7.5.: Profilmessung der Rippen. Da der Meßpunkt außerhalb einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung liegt, sind die Profile asymmetrisch.

etwa 270 μm , die Höhe 19 μm . Die gemessenen Zellen befanden sich ungefähr in der Mitte zwischen der $\langle 110 \rangle$ - und der $\langle 100 \rangle$ -Richtung, weshalb sie etwas unsymmetrisch sind.

Eine entsprechende Struktur fand sich auch auf einem Kristall aus der VGF-Anlage, der, mit 20-fach erhöhter Abkühlrate während der Zucht, in einem pBN-Tiegel wuchs /MES/ (Abb. V.7.6.). Wegen der veränderten Bedingungen im pBN-Tiegel (eine weniger ausgeprägte B_2O_3 -Schicht) sind die Strukturen weniger rippenförmig. Es ist aber deutlich ein zellulärer Aufbau der zylindrischen Kristalloberfläche zu erkennen. Die Zellen sind mit etwa 130 μm Breite um den Faktor 2 schmäler als die oben beschriebenen Rippen, was mit unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten zusammenhängen kann. Zusätzlich bildet sich in dieser Probe innerhalb der Zellen die facettierte Form der Wachstumsfront ab. Hier kam es vermutlich zu Rückschmelzungen, die die Spuren der $\{111\}$ -Facetten auf der Kristalloberfläche markierten. Das Fehlen der Markierungen in der Rippenstruktur von Kristall Nr. 10 (s. o.) ist möglicherweise auf das gleichmäßigere Wachstum im 2-Zonen-Ofen zurückzuführen (siehe Kap. V.5.).

Die Oberflächenfacetten können sich im weiteren Wachstum auch auf das Erscheinungsbild des Kristall"kopfes" auswirken. In Kapitel V.2. sieht man in Abb. V.2.2.a die Aufsicht auf

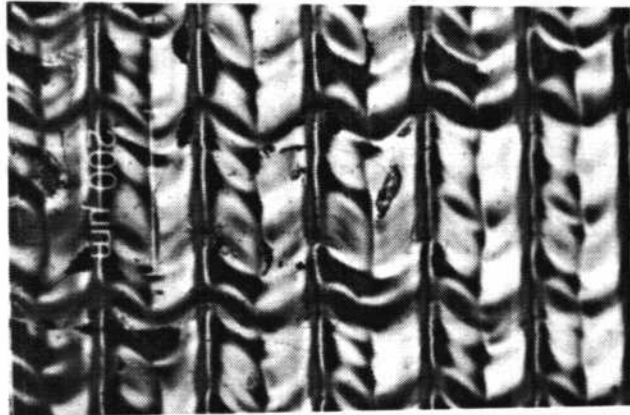


Abb. V.7.6.: Zellstruktur an einem GaAs-Kristall aus einem pBN-Tiegel /MES/. Es ist der facettierte Aufbau der Wachstumsfront zu erkennen.

einen GaAs-Kristall mit einem Muster vierzähliger Symmetrie. Die Streifen am Rand laufen parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen und entspringen vermutlich, wie die oben beschriebene Rippung, den Oberflächenfacetten am Ende des Wachstumsprozesses. Die Breite der Rippen beträgt hier allerdings im Durchschnitt 1 mm; die größten sind bis zu 3 mm breit. Die größere Ausdehnung hängt wahrscheinlich mit den veränderten Wachstumsbedingungen (z. B. andere Wachstumsgeschwindigkeit) zusammen, die auf dem "Kopf" dieses Kristalls ($\varnothing$: 68 mm) herrschten.

8. Oberflächenstrukturen

In diesem Kapitel wird ein Nebeneffekt der Zuchtversuche beschrieben, der nicht direkt mit der Aufgabenstellung dieser Arbeit zusammenhängt, trotzdem aber interessant scheint. Es handelt sich dabei um Oberflächenstrukturen, die an Te-dotierten und nicht an undotierten Kristallen entstehen und deren Erscheinungsbild mit der Kristallorientierung gekoppelt ist.

Abb. V.8.1. zeigt eine Reihe dieser Gebilde in einer Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme. Es handelt sich dabei um eine längliche Struktur mit einem Tropfen an ihrem Ende. Eine EDX-Analyse des Tropfen ergab, daß er aus Gallium besteht. Einige der Tropfen in Abb. V.8.1. sind allerdings leer. Hier ist vermutlich das Gallium beim Auslösen des Kristalls aus dem Tiegel oder bei der Probenhandhabung herausgeflossen. Die Tröpfchen haben eine Ausdehnung von etwa 3 - 10 μm im Durchmesser. Der Rest des Gebildes, der aussieht, als wäre es eine Spur des Tropfens, besteht aus GaAs. Diese "Spuren" variieren in ihrer Länge von 10 μm bis zu einigen Millimetern. DEKTAK-Messungen ergaben eine Höhe von 100 - 200 nm. Wie in der REM-Aufnahme schon sichtbar ist, ordnen sich die Tropfen oft in Reihen an, und die "Spuren" sind parallel ausgerichtet. Die dadurch

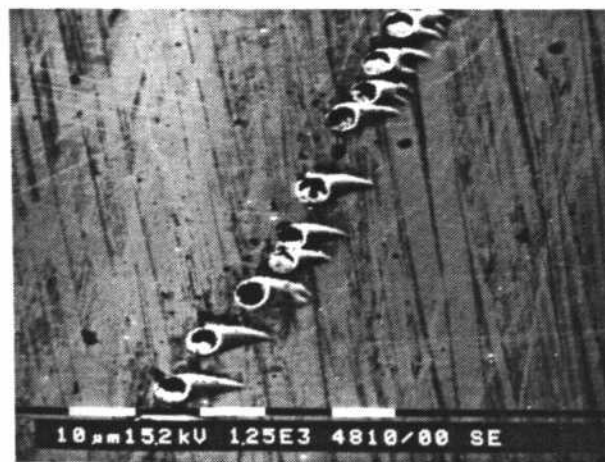


Abb. V.8.1: Tropfenartige Strukturen auf der Kristalloberfläche. Der Kopf besteht aus Gallium: In einigen der Strukturen fehlt das flüssige Ga infolge der Probenpräparation. Die Spur besteht aus GaAs.

ausgezeichneten Richtungen sind kristallografisch und stimmen mit Schnittlinien von $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen mit der Kristalloberfläche überein. Die Abb. V.8.2. - 4. zeigen Beispiele der Anordnungen der Gebilde. Die Fotografien in den Abb. V.8.3. und 4. stellen die Kristalloberfläche in einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Wachstumsachse und in der Nähe der $\langle 110 \rangle$ -Richtung neben $\{111\}$ -Facettenspuren dar. Die Richtungen der Tropfen und ihre Aufreihungsordnung haben eine Systematik, die in der Zeichnung Abb. V.8.5.

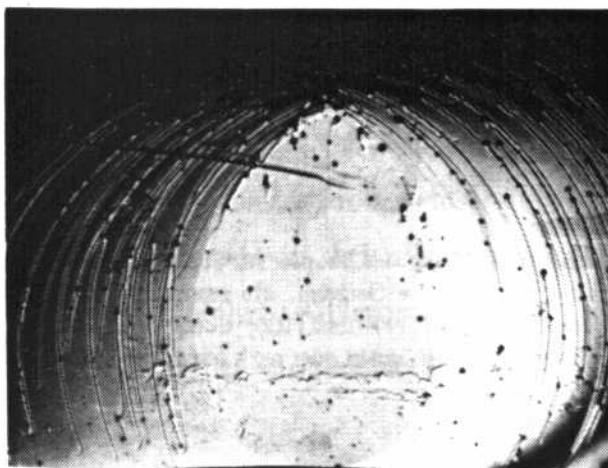


Abb. V.8.2.: Tropfenstrukturen umschließen eine $\{111\}$ -Facette am Kristallende.

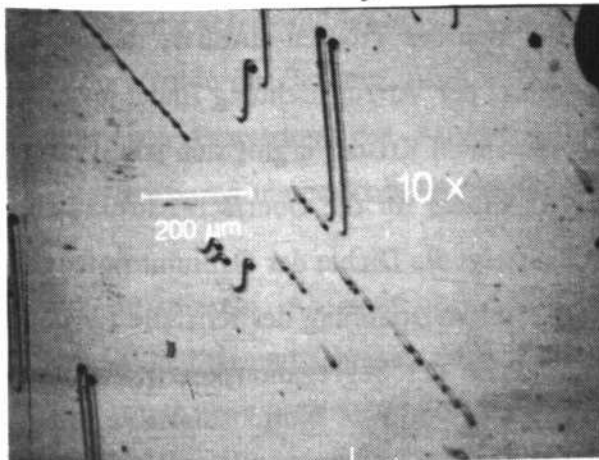
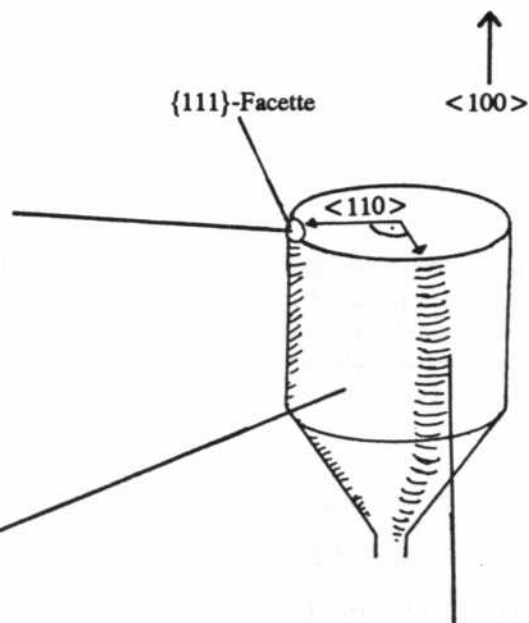


Abb. V.8.3.: Strukturen in $\langle 100 \rangle$ -Richtung auf der zylindrischen Kristalloberfläche

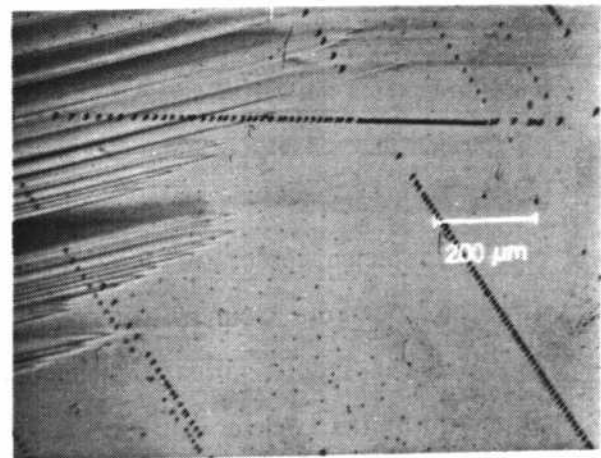


Abb. V.8.4.: Die Tropfen im Bereich der $\{111\}$ -Facettenspuren. Die parallele Ausrichtung zieht sich ungestört über Facettenspuren hinweg.

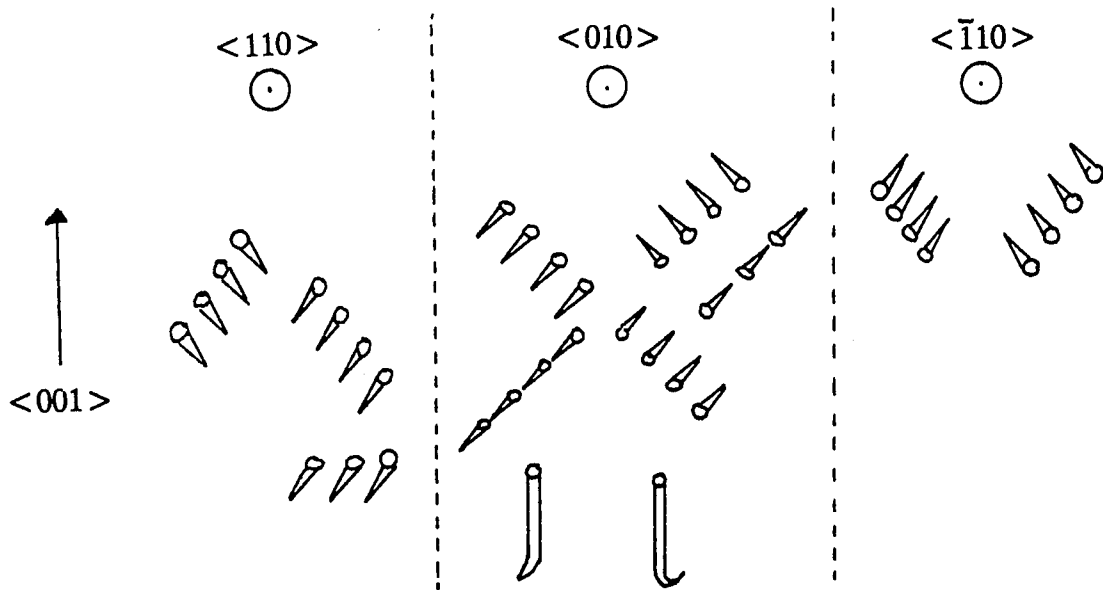


Abb. V.8.5.: Schematische Darstellung der systematischen Anordnung der Tropfenstrukturen auf der zylindrischen Kristalloberfläche. Die Richtung der Spuren wie auch die Geraden, die man durch die parallel liegenden Tropfen ziehen kann, stimmen mit Schnittlinien von $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen mit der Kristalloberfläche überein. Die Ausrichtung der Strukturen (Tropfen nach unten oder nach oben) wechselt jeweils im Bereich der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen.

schematisch über einem Viertel der zylindrischen Kristalloberfläche dargestellt ist. Man erkennt, daß sich die Gebilde mal hintereinander und mal nebeneinander aufreihen, oder auch vereinzelt auftreten. Für bestimmte Kristallbereiche zeigen die kurzen Strukturen aber immer eine Vorzugsrichtung. Das heißt, mal scheint sich der Tropfen abwärts, in einem anderen Bereich aufwärts bewegt zu haben. Der Wechsel der Vorzugsrichtung findet jeweils im Bereich der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen statt. Für den gesamten Kristall ergibt sich somit eine zweifache Symmetrie, als ob die Polarität des GaAs-Gitters für die Oberflächenstrukturen eine Rolle spielen würde. Zum Ende des Kristalls hin steigt die Dichte der Galliumtröpfchen drastisch an und die "Spuren" werden länger. Da die Tellur-Dotierung der Kristalle für das Auftreten der Tropfen offensichtlich wichtig ist, könnte der Segregationskoeffizient des Tellurs (0.07 /ELL4/) für den Dichteanstieg verantwortlich sein.

Eine denkbare Erklärung für die kristallografische Ausrichtung der Gebilde ist eine Bewegung der Galliumtropfen entlang von Oberflächenstufen. Ein Hinweis darauf gibt

Abb. V.8.2.. Eine {111}-Facette ist bei dieser Aufnahme dem Kameraobjektiv am nächsten; sie ist quasi das Plateau eines Hügels. Es ist zu erwarten, daß das Gefälle neben der Facette nicht stetig, sondern gestuft ist und die Stufenhöhe atomare Dimensionen hat. Die Tropfenspuren scheinen nun von solchen Stufen in ihren Bewegungen geleitet worden zu sein. Der gleiche Mechanismus ist auch im zylindrischen Bereich der Kristalloberfläche denkbar, wenn sich dort Stufen entlang der Schnittstelle kristallografischer Ebenen mit der Oberfläche bilden. Dabei könnten die Stufen zum einen als Sammelstellen für kleine Ga-Tropfen dienen, zum anderen als Führungsschiene oder auch als Hindernis für ihre Bewegung.

Es ist unklar, wodurch eine mögliche Bewegung der Tropfen angetrieben werden soll. Man kann lokale Temperaturfelder vermuten, in denen die heißere Seite des Tropfens die Kristallstruktur des GaAs in das Gallium löst, während am kühleren Ende wieder GaAs kristallisiert. Dieser Prozeß entspricht einer Schmelzlösungszonenzüchtung. Die Anordnung der Strukturen in kristallographischen Richtungen macht diesen Ansatz allerdings unwahrscheinlich. Außerdem spricht dagegen, daß dicht nebeneinander liegende Strukturen entgegengesetzt ausgerichtet sind (s. Abb. V.8.5.).

Desweiteren bleibt unklar, wie die Ga-Tropfen entstehen, wie es zu dem gegenüber der Matrix erhabenen Profil der Spur kommt und welche Rolle das Tellur spielt. Ätzversuche mit DSL- und KOH-Ätze an der Kristalloberfläche ergaben keinen Zusammenhang mit Versetzungsdurchstoßpunkten. Im Kristallinneren fanden sich keine Galliumausscheidungen in der Größe der Tropfen. Klar wird aus der Aufnahme in Abb. V.8.4., daß die Tropfen erst nach Erstarrung des Kristalls entstanden, da ihre parallele Ausrichtung über die Facettenspuren ungestört hinwegläuft.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Strukturen zeigen keinen Einfluß auf die Kristallqualität und scheinen daher für den Züchter zunächst uninteressant. Eine Erklärung dieses Effekts bringt aber möglicherweise Aufschlüsse über mikroskopische Prozesse im GaAs kurz nach dessen Erstarrung mit sich. Daher ist eine weitergehende Untersuchung wünschenswert.

VI. Veränderung der Form der Phasengrenze

1. Konvexe Wachstumsfront

Zur Verbesserung des Einkristallertrages kann man neben der totalen Flüssigeinkapselung (Kap. V.1.) eine zweite Strategie verfolgen: die Ausbildung einer vom Kristall aus gesehen konvex gekrümmten Wachstumsfront (siehe Abb. VI.1.1.). Das Kristallwachstum verläuft senkrecht zur Phasengrenze; das heißt, eine Störung (Korn), die in der Nähe der Tiegelwand entsteht, wird aus dem Kristall herauswachsen. Diese Methode wird beim HB-Verfahren durch eine schräg zur Wachstumsrichtung verlaufende Phasengrenze fest/flüssig erfolgreich praktiziert /CHN2/. In der VB-Technik ist dies schwieriger zu realisieren, da der wachsende Kristall auf seinem gesamten Umfang durch den Tiegel begrenzt wird.

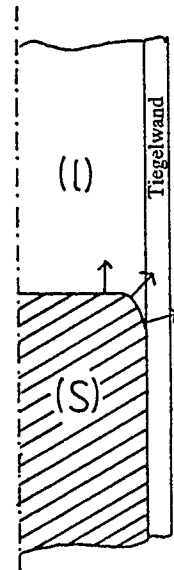


Abb. VI.1.1.: Eine konvex gekrümmte Wachstumsfront verhindert das Einwachsen fehlorientierter Keime, die an der Peripherie entstehen. Pfeile: Wachstumsrichtung

Für eine konvexe Phasengrenze muß man im Bereich der Tiegelwand einen in das Kristallinnere gerichteten Wärme fluß erreichen. Dies ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeitswerte von flüssigem zu festem GaAs größer als 1 ist:

$$\lambda_{(l)} = 17.81 \text{ W/(mK)}; \lambda_{(s)} = 7.12 \text{ W/(mK)} \text{ /JOR/}$$

Daraus ergibt sich im Bereich der Tiegelwand eine konkave Form der Wachstumsfront, was man sich anhand eines einfachen eindimensionalen Modells des Wärme flusses vor Augen führen kann /JAS/: Abb. VI.1.2. zeigt die Temperaturverläufe im System Kristall/Schmelze (—) und in der Tiegelwand (----), wenn man zwischen den beiden Materialien eine perfekte Isolation annimmt. Da die Schmelze die Wärme besser leitet als der Festkörper, hat der Temperaturverlauf im GaAs einen Knick an der Phasengrenze P. Denn an der

Phasengrenze (eine latente Wärme wird nicht berücksichtigt) muß der Wärmefluß aus Kontinuitätsgründen konstant bleiben. Damit folgt für die Temperaturgradienten:

$$\lambda_{(s)} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{(s)} = \lambda_{(l)} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{(l)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{(s)}}{\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{(l)}} = \frac{\lambda_{(l)}}{\lambda_{(s)}}$$

Die Tiegelwand, aus einem Material mit konstanter Wärmeleitfähigkeit angenommen, hat dagegen einen konstanten Temperaturgradienten. Sie bewirkt sozusagen einen "thermischen Kurzschluss". Somit ist also die Phasengrenze immer wärmer als die Tiegelwand, und es kommt bei wegfallender Isolation zu einem Wärmefluß zur Wand hin und damit zur Ausbildung einer konkaven Wachstumsfront. Die latente Wärme, die sich aufgrund der Kristallisation im Bereich der Phasengrenze bildet, verstärkt die Konkavität zusätzlich.

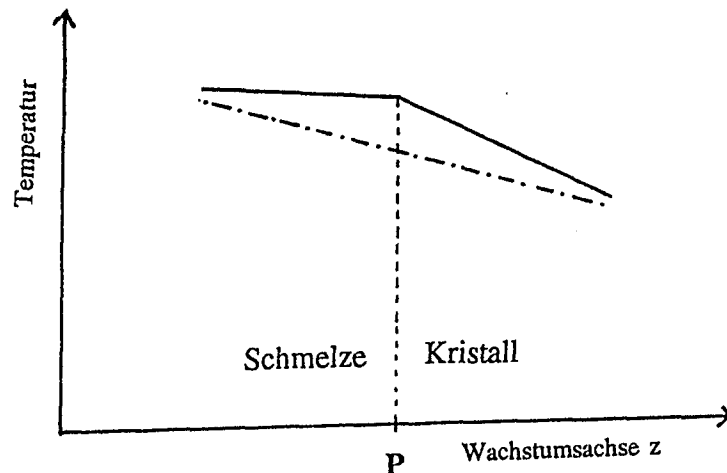


Abb. VI.1.2.: Hypothetischer eindimensionaler Temperaturverlauf im System Kristall/Schmelze (—) und in der Tiegelwand (---) im Bereich der Phasengrenze fest/flüssig (P). Das einfache Modell verdeutlicht den "Wärmekurzschluß" durch den Tiegel.

VI. Veränderung der Form der Phasengrenze

Zur Ausbildung einer konvex geformten Wachstumsfront müssen also aktive Maßnahmen zur Veränderung der Phasengrenzenform vorgenommen werden. In Frage kommen dazu der Einsatz zusätzlicher Heizzonen und/oder von Materialien mit anisotroper Wärmeleitfähigkeit im Bereich der Phasengrenze, um von außen einen Wärmestrom in den Kristall hinein zu erzwingen und um den thermischen Kurzschluß durch die Tiegelwand zu umgehen.

In dieser Arbeit sollte das relativ einfache Prinzip des Ofenaufbaus im wesentlichen erhalten bleiben, damit die Anlage auch einfach zu handhaben ist und für eine industrielle Anwendung interessant bleibt. Parallel zu den Zuchtversuchen wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, die zeigen sollten, ob man möglicherweise mit simplen Maßnahmen die Form der Wachstumsfront beeinflussen kann. Dazu wurde ein Rechenprogramm zur numerischen Kalkulation des Temperaturfeldes eingesetzt, wie im folgenden kurz beschrieben ist.

2. Numerische Kalkulation

Zur Simulation des Temperaturfeldes im Zuchtapparat wurden Methoden von Crochet, Dupret und Wouters /CRO1//CRO2//DUP//WOU/ genutzt. Die Firma Wacker-Chemitronic setzt diese Programme zur Unterstützung ihrer Silizium-Zucht nach Czochralski ein. Die Rechnungen zu dieser Arbeit wurden ebenfalls bei der Wacker-Chemitronic von E. Dornberger durchgeführt. Im folgenden wird kurz auf die wesentlichen Annahmen des Kalkulationsprogramms eingegangen. Tiefer gehende Informationen sind den oben angegebenen Veröffentlichungen zu entnehmen.

Für die numerische Kalkulation wird die gesamte Ofengeometrie axialsymmetrisch in finite Elemente diskretisiert, die über Wärmeleitung und -strahlung Wärme untereinander austauschen. Die Größen λ und ϵ für die Wärmeleitfähigkeit und die Emmissivität der Materialien sind als temperaturunabhängig angenommen. Im Falle der Wärmestrahlung geht man von diffus streuenden, grauen Oberflächen aus. Konvektion in der Schmelze und der Ofenatmosphäre wurden bei den Rechnungen vernachlässigt.

Für die Wasserkühlung im Edelstahlkessel und in der Ziehwellen wurde angenommen, daß ein Wärme flu ß $q = h (T - T_0)$ aus dem Ofen herausgeführt wird. T ist die Temperatur der Kesselwand (bzw. der Ziehwellen) im Ofeninnenraum, T_0 eine Bezugstemperatur (300 K) und h ein Proportionalitätsfaktor (hier: $h = 400 \text{ J(sKm}^2\text{)}^{-1}$).

Die optische Semitransparenz von B_2O_3 wurde bei den Rechnungen berücksichtigt. Ausgehend davon, daß B_2O_3 für Wellenlängen kleiner $2.3 \mu\text{m}$ transparent und oberhalb durchlässig ist, wurde angenommen /DUP/, daß die auf die B_2O_3 -Oberfläche auftreffende Strahlungsenergie zu 40% das Material ohne Verlust durchdringt und zu 60% von der Oberfläche absorbiert bzw. reflektiert wird.

Die Rechnungen sind quasi-stationär, das heißt, die Tiegelbewegung relativ zu den Heizelementen wird vernachlässigt. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird lediglich in der Berechnung der latenten Wärme berücksichtigt.

Als Randbedingungen wurden zur Rechnung der Ort der Phasengrenze fest/flüssig sowie das Verhältnis der Heizerleistungen von 2:1 (obere Heizzone:untere Heizzone) vorgegeben. Die eingesetzten Materialkonstanten (Wärmeleitfähigkeit λ und Emissivität ϵ , die Temperaturabhängigkeit ist vernachlässigt) sind in Tabelle VI.1. zusammengefaßt.

	GaAs _(l)	GaAs _(s)	Graphit	Gr.-Filz	Edelstahl	pBN	B ₂ O ₃
$\lambda \text{ [W/(mK)]}$	17.8	7.12	42	0.3	27.2	3.0	1.7
ϵ	0.36	-	0.64	-	0.45	0.525	0.5

Tab. VI.2.1.: Zusammenstellung der Materialkonstanten für das angewandte Simulationsprogramm

Das Ergebnis einer Simulation zeigt Abb. VI.2.1.. Hier sind die Umrisse des Ofenaufbaus und die Isothermen dargestellt. Der pBN-Tiegel steckt vollständig in einem Halter aus Graphit. Um den Tiegel herum sind Teile der beiden Heizelemente und der Zwischenplatte entsprechend dem Ofenaufbau (Kap. IV) zu sehen. Die Isothermen sind jeweils durch eine entsprechend dem Ofenaufbau (Kap. IV) zu sehen. Die Isothermen sind jeweils durch eine Temperaturdifferenz von 10 K voneinander getrennt. Die gestrichelte Linie steht für die

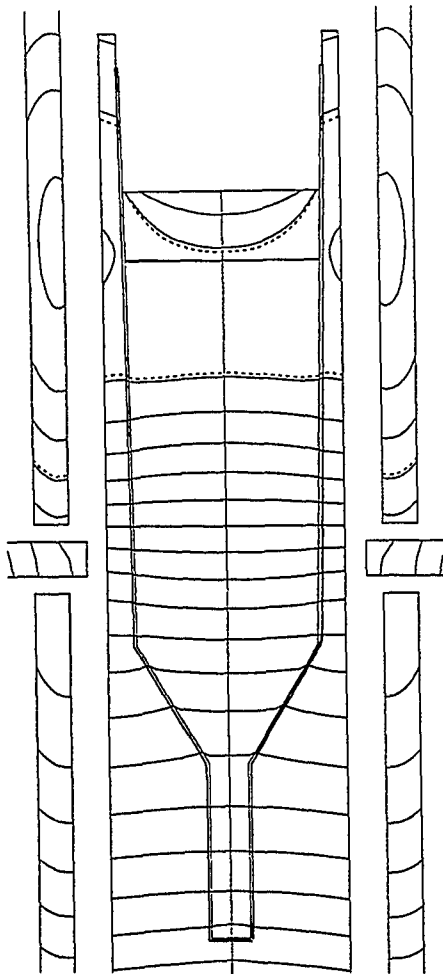


Abb. VI.2.1.: Ergebnis einer Simulationsrechnung mit typischem Versuchsaufbau. Die Isothermen haben eine Temperaturdifferenz von 10 K. Gestrichelt: $T_m = 1511$ K.

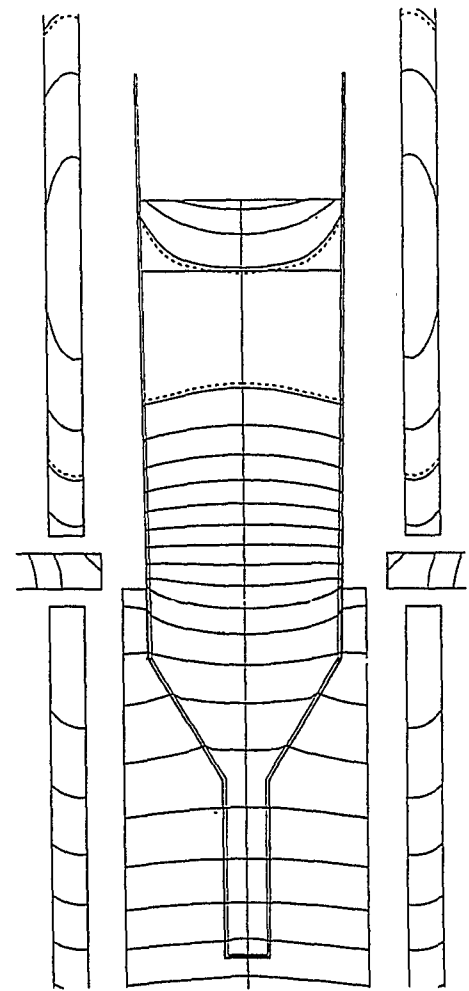


Abb. VI.2.2.: Die äußere Graphitunterstützung für den Tiegel wurde bei dieser Rechnung weggelassen. Die Schmelzpunktisotherme ist konvexer als in Abb. VI.2.1.

Schmelztemperatur von GaAs: 1511 K. Im Tiegel gibt sie somit den Verlauf der Phasengrenze fest/flüssig wieder. In der Tiegelmitte leicht konvex, wird sie in der Nähe der Tiegelwand konkav. Das Verhalten an der Wand wird durch das in Abschnitt VI.1. beschriebene Modell des Wärmeflusses verständlich. In einer anderen Simulation wurde der Graphithalter verändert, so daß nun der Tiegel nur noch im Konusbereich vom Graphit umgeben ist. Mit dieser Maßnahme sollte der Effekt des thermischen Kurzschlusses durch das Graphit verringert werden. In Abb. VI.2.2. ist die Wachstumsfront auch an der Tiegelwand konvex. Dies wird allerdings mit einer starken konvexen Krümmung in der

Tiegelmitte erkaufte, die einen unerwünschten durchschnittlichen radialen Temperaturgradienten von etwa 2 K/cm bewirkt.

Will man die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit der Realität vergleichen, muß man natürlich die Vereinfachungen, die die Modellierung mit sich bringt, berücksichtigen. So vernachlässigt dieses Programm z. B. völlig die kristallografischen Einflüsse auf das Wachstum. Die Phasengrenze wird in der Simulation dem Verlauf der Schmelzpunktisothermen gleichgesetzt. Man weiß aber, daß die Kristalleigenschaften zur Ausbildung von Facetten führen, die die Wachstumsfront aktiv gestalten. Die Facetten wiederum wirken auf den Wärmefluß. Die geringe Größe der Facetten kann allerdings ihre Vernachlässigung rechtfertigen.

Der Vergleich mit den tatsächlichen Formen der Wachstumsfront gestaltete sich schwierig, da Striations selten und dann nur in begrenzten Kristallbereichen auftauchten (siehe Kap. V.5.). Daher konnte auch der oben durch die Simulationsrechnungen aufgezeigte Effekt (Abb. VI.2.1. und 2.) nicht direkt im Experiment nachvollzogen werden. Waren Striations sichtbar, so waren sie im zylindrischen Tiegelteil immer deutlich konkav geformt. Lediglich im Kristallkonus gelang es, mit Hilfe einer speziellen Tiegelhalterung die Phasengrenzenform zu beeinflussen und dies auch sichtbar zu machen (siehe nächstes Kapitel). Auf welche Vernachlässigungen die Differenzen zwischen Realität und Simulationsergebnis zurückzuführen sind, wurde in dieser Arbeit nicht geklärt.

VI. Veränderung der Form der Phasengrenze

3. Konvexe Phasengrenze im Konus

In einem der Experimente der Arbeit wurde eine konvex gekrümmte Wachstumsfront im Bereich des Konus erreicht (Kristall 34). Abb. VI.3.1. zeigt den DSL-geätzten Kristall. Rotationsbedingte Striations markieren den Verlauf der Wachstumsfront und enden am Kristallrand in bis zu einem Millimeter großen $\{111\}$ -Facetten. Daher kann leider nichts über die Krümmung der Wachstumsfront direkt im Bereich der Tiegelwand ausgesagt werden. Die Konvexität bleibt nicht im weiteren Verlauf des Wachstums erhalten. Am Ende des Konus schlägt die Krümmung in eine konkave Form um. Dies ist in der Zeichnung in Abb. VI.3.2. dargestellt. Hier wird auch der Versuchsaufbau deutlich: Der Quarztiegel hatte im Konusbereich einen Öffnungswinkel von 65° zur Senkrechten. Die Tiegelhalterung bestand in ihrem oberen Teil aus einem Silicat (ceramic foam 310 der Fa. Cotronics) mit

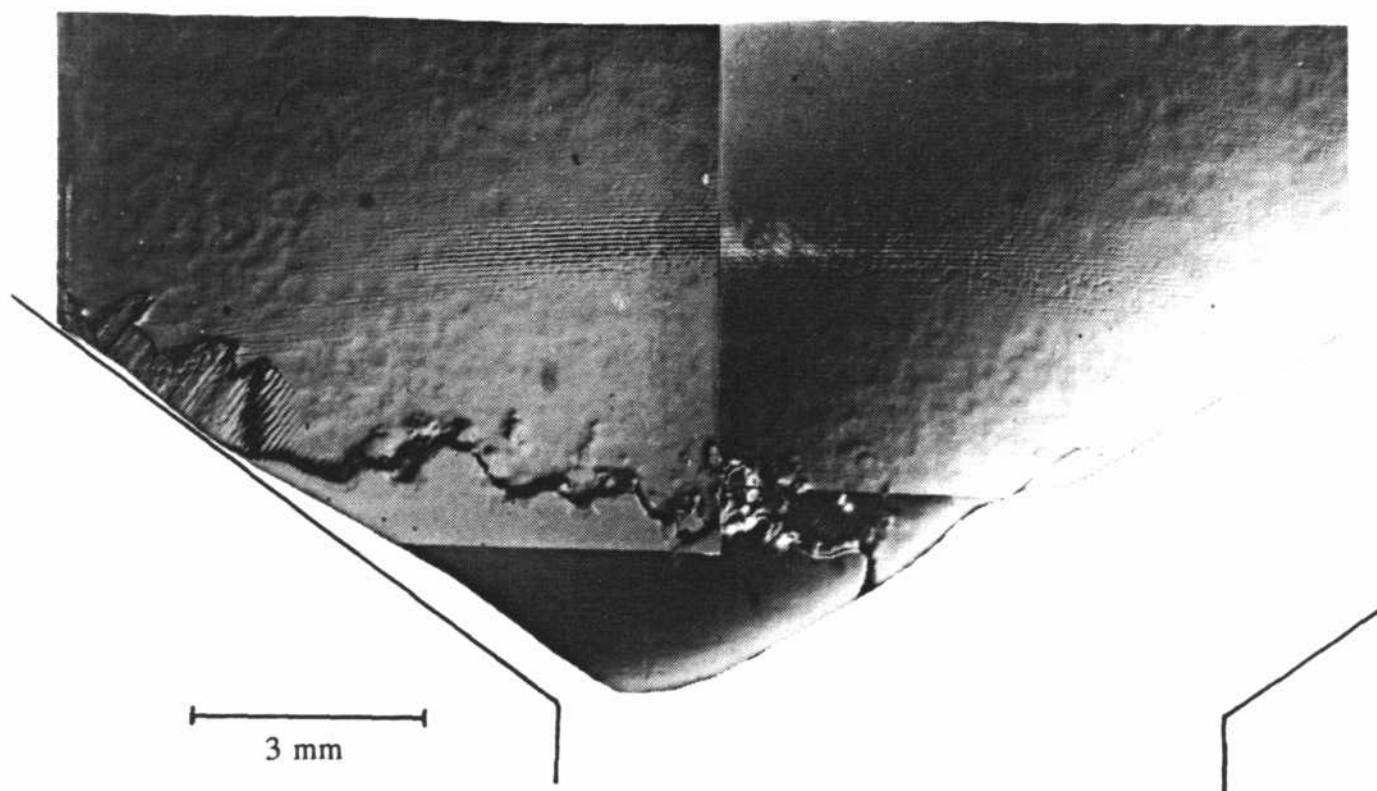


Abb. VI.3.1.: Durch DSL-Ätzung sichtbar gemachte Striations im Konusteil von Kristall Nr. 34. Die Form der Wachstumsfront ist in diesem Bereich vom Impfling her gesehen konvex. Am Konusrand sind angeätzte $\{111\}$ -Facettenspuren zu sehen. Die Ursache für die Ätzstruktur am unteren Bildrand ist unbekannt.

einer schlechten Wärmeleitfähigkeit von etwa 0.2 W/mK. Dieses Keramikteil steckte so in einem Graphitträger, daß der Impflingbereich des Tiegels in das Graphit hineinreichte.

Da der Wärmefluß senkrecht zu den Isothermen verläuft, kann man qualitativ aus dem Verlauf der Isothermen nachvollziehen, daß durch die schlechte Wärmeleitung im Tiegelhalter ($< 1/30 \lambda_{\text{GaAs(s)}}$) der Wärmefluß durch den Impfling in den Graphitträger gezwungen wird. Diese Methode reicht aber nicht aus, effektiv den Einkristallertrag zu steigern, da die Konvexität nur im unteren Konusbereich erreicht wird. Für den zylindrischen Kristallteil ist vermutlich noch eine Zusatzheizung notwendig, die für einen radialen Wärmefluß nach innen sorgt.

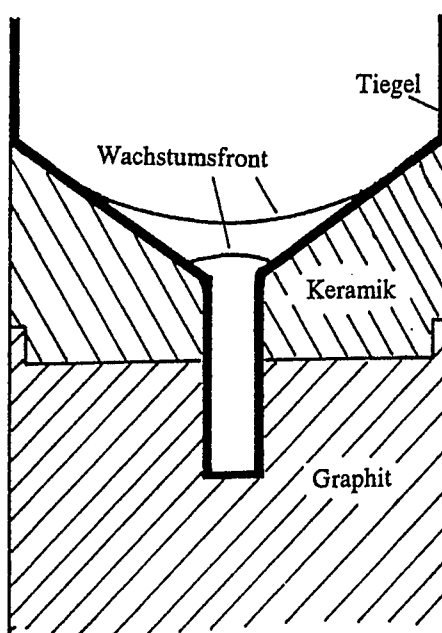


Abb. VI.3.3.: Schemazeichnung zur Krümmung der Wachstumsfront von Kristall Nr. 34. Die zunächst konvexe Phasengrenze wird im oberen Konusteil konkav. Die Halterung für den Quarztiegel (Konuswinkel: 65° zur Senkrechten) besteht im Konusbereich aus wärmeisolierender Keramik.

Zusammenfassung

Mit dem vertikalen Bridgman-Verfahren wurden GaAs-Kristalle mit den Durchmessern 55 mm und 68 mm gezüchtet. Neben der wissenschaftlichen Betrachtung des Kristallwachstums von GaAs sollte mit diesem Verfahren in Hinblick auf seinen potentiellen Einsatz in der industriellen Produktion ein möglichst hoher Einkristallertrag erzielt werden. Zu diesem Zweck wurde eine bestehende Anlage für die Ge-Si-Zucht in eine Bridgman/Stockbarger-Apparatur mit zwei separat regelbaren Heizzonen umgebaut.

Mit Hilfe des Prinzips der totalen Flüssigeinkapselung des wachsenden Kristalls in B_2O_3 gelang es, unter Verwendung von Quarztiegeln den Einkristallertrag bei 2"-Kristallen auf nahezu 100% zu bringen. Grundlage dafür ist die optimale Benetzbarkeit des Quarzglases durch B_2O_3 , die die Ausbildung einer schützenden Flüssigkeitsschicht zwischen Tiegelwand und wachsendem Kristall ermöglicht. Diese Schicht erlaubt dem Kristall ein quasifreies Wachstum: Auf der Kristalloberfläche zeigen sich aufgrund kristallografischer (Facetten) und zuchttechnischer Gegebenheiten (Rotation, Ziehstop) Durchmesserschwankungen von bis zu 20 μm .

Trotz des Quarzglases als Tiegelmateriel gelang es ohne Zugabe von Ga_2O_3 undotiertes, semiisolierendes GaAs mit einem spezifischen Widerstand von etwa $10^8 \Omega cm$ herzustellen. Die Versetzungsdichte in den Kristallen liegt zwischen $10^3 cm^{-2}$ bis $10^4 cm^{-2}$. Die Homogenität der Spurenelementverteilung im Material ist sehr hoch; in der Regel zeigen die Proben keine Striations.

Der Beginn des polykristallinen Wachstums (PW), verursacht durch eine gezielt herbeigeführte unvollkommene Flüssigeinkapselung des Kristalls, wurde eingehend untersucht und dokumentiert. Ausgehend von einer erhöhten Versetzungsdichte am Kristallrand entwickelt sich das PW in zwei Polygonisationsstufen auf makroskopischen Distanzen von mm bis cm in Wachstumsrichtung an der Kristallperipherie.

Wachstumswillinge in unseren LEVB-Kristallen wurden als Rotationszwillinge auf {111}-Ga-Flächen identifiziert. Sie traten nie bei vollkommener Flüssigeinkapselung im Quarztiegel auf.

Am oberen Ende von GaAs-Einkristallen wurden kristallografische Wachstumsformen festgestellt, die sich auf eine Facettierung der Wachstumsfront in {111}-Flächen zurückführen ließen. Die aufgerauhte Phasengrenze ist eine Folge konstitutioneller Unterkühlung in stark Ga-reicher Schmelze. Die größere Ausdehnung der {111}-As-Fläche gegenüber der {111}-Ga-Fläche macht die Polarität der GaAs-Kristallstruktur deutlich.

Bisher noch nicht veröffentlichte Strukturen zeigen sich auf der Oberfläche Te-dotierter Kristalle mit totaler Flüssigeinkapselung während der Zucht. Sie bestehen aus 3 - 10 μm großen Ga-Tropfen, die sich anscheinend über die Oberfläche bewegt haben. Die Richtungen dieser Bewegung und die der parallelen Aufreihung der Tropfen sind kristallografisch und entsprechen den Schnittlinien von {111}- und {100}-Ebenen mit der Kristalloberfläche.

Die Möglichkeit der Ausbildung einer vom Festkörper aus gesehen konvex gekrümmten Wachstumsfront am Kristallrand wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen zum Temperaturfeld in der Zuchtapparatur überprüft. Die Experimente zeigten im zylindrischen Teil des Tiegels stets eine konkave Form der Wachstumsfront. Im Konusbereich konnte mit Einsatz einer speziellen, schlecht wärmeleitenden Tiegelhalterung eine konvexe Phasengrenze erreicht werden.

-
- /ABE/ C.R. Abernathy, A.P. Kinsella, A.S. Jordan, R. Caruso, S.J. Pearton, H. Temkin, H. Wade; J. Cryst. Growth **85** (1987) 106
- /ALE/ H. Alexander; 21. IFF-Ferienkurs Forschungszentrum KFA Jülich (1990)
- /ANG/ J. Angilello, R.M. Potemski, G.R. Woolhouse; J. Appl. Phys. **46** Nr.5 (1975) 2315
- /ART/ J.R. Arthur; J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 2257
- /BLU/ S.E. Blum, R.J. Chicotka; J. Electrochem. Soc. **120** (1973) 588
- /BRC1/ J.C. Brice; Crystal Growth Processes; Blackie & Son Ltd. (1986)
- /BRC2/ J.C. Brice; The Growth of Crystals from Liquids; Selected Topics in Solid State Physics Vol. XII; Ed.: E.P. Wohlfahrt (1973)
- /BRC3/ J.C. Brice; EMIS Datareviews Ser. No 2; INSPEC (1990) 18
- /BRI/ P.W. Bridgman Proc. Am. Acad. Arts Sci. **60** (1925) 305
- /BOU1/ E.D. Bourret, E.C. Merk; J. Cryst. Growth **110** (1991) 395
- /BOU2/ E.D. Bourret, J.B. Guitron, E.E. Haller; J. Cryst. Growth **85** (1987) 124
- /BRO/ M.R. Brozel, I. Grant, R.M. Ware, D.J. Stirland, M.S. Skolnick; J. Appl. Phys. **56** (4) (1984) 1109
- /CAR/ J.J. Carlson, A.F. Witt; J. Cryst. Growth **108** (1991) 508
- /CHA/ C.E. Chang, V.F.S. Yip, W.R. Wilcox; J. Cryst. Growth **22** (1974) 247
- /CHE1/ R.T. Chen, D.E. Holmes; J. Electrochem. Soc. **129** (1982) Vol.10 2382
- /CHE2/ R.T. Chen, D.E. Holmes; J. Cryst. Growth **61** (1983) 111
- /CHN1/ T.P. Chen, F.R. Chen, Y.C. Chuang, Y.D. Guo, J.G. Peng, T.S. Huang, L.J. Chen; J. Cryst. Growth **118** (1992) 109
- /CHN2/ T.P. Chen, T.S. Huang, L.J. Chen, Y.D. Guo; J. Cryst. Growth **106** (1980) 367
- /CLE/ J.E. Clemans, J.H. Conway; Proceedings of the 5th Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö (1988)
- /CRO1/ M.J. Crochet, F.T. Geyling, J.J. van Schaftingen; J. Cryst. Growth **65** (1983) 166

- /CRO2/ M.J. Crochet, F. Dupret, Y. Ryckmans, F.T. Geyling, E.M. Monberg; J. Cryst. Growth **97** (1989) 173
- /CZO/ J. Czochralski; Zeitschrift für Phys. Chemie **92** (1918) 219
- /DAH/ A. Dahlen; Dissertation R.W.T.H. Aachen 1993
- /DUP/ F. Dupret, P. Nicodème, Y. Ryckmans, P. Wouters, M.J. Crochet; Int. J. Heat Mass Transfer. **33** No.9 (1990) 1849
- /EHR/ P. Ehrhardt; 21. IFF-Ferienkurs Forschungszentrum KFA Jülich (1990)
- /EJI/ T.I. Ejim; Conf. on InP and Related Materials, Cardiff IEEE Publ. (1991) 196
- /ELL1/ A.G. Elliot, C.-L. Wei, R. Farraro, G. Woolhouse, M. Scott, R. Hiskes; J. Cryst. Growth **70** (1984) 169
- /ELL2/ A.G. Elliot, C.-L. Wei, D.A. Vanderwater; J. Cryst. Growth **85** (1987) 59
- /ELL3/ A.G. Elliot, A. Flat, D.A. Vanderwater; J. Cryst. Growth **121** (1992) 349
- /ELL4/ A.G. Elliot, D.A. Vanderwater; Hewlett Packard, San José; USA
- /GAD/ D. Gade; Diplomarbeit R.W.T.H. Aachen 1992
- /GAU/ W.A. Gault, E.M. Monberg, J.E. Clemans; J. Cryst. Growth **74** (1986) 491
- /GLE/ G.A. Gledhill, R.C. Newman, J. Woodhead; J. of Physics **C17** (1984) L301
- /GME/ Gmelin; Handb. d. Anorg. Chemie **28** (Borverb.) (1975); Springer Verlag
- /GRA/ J.G. Grabmeier, C.B. Watson; Phys. Status Solidi **32** (1969) K13
- /GRE/ P.D. Greene; J. Cryst. Growth **50** (1980) 612
- /GRM1/ R. Gremmelmaier; Z. Naturforschg **11a** (1956) 511
- /GRM2/ R. Gremmelmaier; Compound Semiconductors Vol.1 Ed: Willardson, Goering, Reinhold Publishing Corporation NY 1962
- /HER/ Heraeus Quarzschmelze; Prospekt PHL-B90
- /HIL/ C. Hilsum, A.C. Rose-Innes; Semiconducting III-V Compounds (1961), International Series of Monographs on Semiconductors, Pergamon Press LTD.

-
- /HOL/** D.E. Holmes, H. Kuwamoto, C.J. Sandberg, S.L. Johnston; J. Cryst. Growth **19** (1988) 557
 - /HOS/** K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda, M. Sasaura; J. Cryst. Growth **94** (1989) 643
 - /HUL/** D. Hull, D.J. Bacon; Introduction to Dislocations, 3rd Ed.; Pergamon Press (1984)
 - /HUN/** A.T. Hunter, H. Kimura, J.P. Baukus, H.V. Winston, O.J. Marsh; Appl. Phys. Letters **44** (1984) 74
 - /HUR/** D.T.J. Hurle; Sir Charles Frank 80th Birthday Tribute; Adam Hilger (1991) 188
 - /IBA/** H. Ibach, H. Lüth; Festkörperphysik Eine Einführung in die Grundlagen; Springer Verlag (1981)
 - /IID/** S. Iida, K. Ito; J. Electrochem. Soc. **118** No.5 (1971) 768
 - /JAC/** K.A. Jackson; J. Cryst. Growth **24/25** (1974) 130
 - /JAS/** T. Jasinski, A.F. Witt; J. Cryst. Growth **71** (1985) 295
 - /JOR/** A.S. Jordan; J. Cryst. Growth **71** (1985) 551
 - /KAR/** E. Karthaus; Dissertation R.W.T.H. Aachen 1990; Berichte des Forschungszentrums KFA Jülich **2418**
 - /KEL/** J.J. Kelly, J. van de Ven, J.E.A.M. van den Meerakker; J. Electrochem. Soc. **132** (12) (1985) 3026
 - /KIR/** C.G. Kirpatrick, R.T. Chen, D.E. Holmes, K.R. Elliott; Gallium Arsenide Materials, Devices and Circuits (1985) 64; John Wiley & Sons Ltd.
 - /KOH/** H. Kohda, K. Yamada, H. Nakanishi, T. Kobayashi, J. Osaka K. Hoshikawa; J. Cryst. Growth **71** (1985) 813
 - /KÜR/** M. Kürten; Diplomarbeit (Physik) Universität Köln (April 1991)
 - /LEE1/** B.-T. Lee, J.Y. Lee, E.D. Bourret; Appl. Phys. Lett. **57** (4) (1990) 346
 - /LEE2/** B.-T. Lee; Ph.D.-Thesis; Lawrence Berkeley Lab.; Univers. of California (1988)
 - /LÜT/** H. Lüth; 21. Ferienkurs des Forschungszentrums KFA Jülich (1990)

- /May/** J.W. Mayer and S.S. Lau; Electronic Materials Science For Integrated Circuits in Si and GaAs; 1990, Macmillan Publishing Company, Ed: D. Johnstone
- /McG/** S. McGuigan, B.W. Swanson, R.N. Thomas, J. Cryst. Growth **94** (1989) 75
- /MES/** H. Meschede; Diplomarbeit (Physik) R.W.T.H. Aachen, 1992
- /MET/** E.P.A. Metz, R.C. Miller, R. Mazelsky; J. Appl. Phys. **33** (1962) 2016
- /MON/** E.M. Monberg, H. Brown, S.N.G. Chu, J.M. Parsey; Proc. of the 5th Conf. on Semi-insulating III-V Materials, Malmö (1988)
- /MUL/** J.B. Mullin, B.W. Straughan, W.S. Brickell; J. Phys. Chem. Solids **26** (1965) 782
- /ONO/** H. Ono; J. Cryst. Growth **89** (1988) 209
- /PAR/** J.M. Parsey Jr., F.A. Thiel; J. Cryst. Growth **73** (1985) 211
- /PLA/** T.S. Plaskett, J.M. Woodall, A. Segmüller; J. Electrochem. Soc. **118** Nr. 1 (1971) 115
- /REE/** R.E. Reed-Hill; Physical Metallurgy Principles; 2nd ed.; van Nostrand; Princeton, NJ (1973) 274
- /RIC/** J.L. Richards; J. Appl. Phys. **31** (1960) 611
- /RÜF/** H. Rüfer; 21. IFF-Ferienkurs Forschungszentr. KFA Jülich FRG 1990
- /SCH/** P. Schloßmacher; Dissertation R.W.T.H. Aachen (1991); Berichte des Forschungszentrums Jülich **2430**
- /SHE/** R. Shetty, R. Balasubramaniam, W.R. Wilcox; J. Cryst. Growth **100** (1990) 58
- /SHI/** M. Shibata, T. Suzuki, S. Kuma, T. Inada; Hitachi, Ibaraki 319-14; to be published
- /SON1/** K. Sonnenberg, H. Wenzl; private Mitteilungen, 1991
- /SON2/** K. Sonnenberg; private Mitteilungen, 1992
- /STE/** A. Steinemann, U. Zimmerli; Solid State Electronics, Pergamon Press (1963), Vol.6, 597
- /STI/** D.J. Stirland, B.W. Straughan; Thin Solid Films **31** (1976) 139

-
- /STO/ D.C. Stockbarger; Rev. Sci Instr. 7 (1936) 133
 - /STÖ/ F. Stöber, Zeitschrift für Kristallographie 61 (1925) 299
 - /SWI/ E.M. Swiggard; J. Cryst. Growth 94 (1989) 556
 - /TER/ K. Terashima, S. Washizuka, J. Nishio, A. Okada, S. Yasuami, M. Watanabe; Inst. Phys. Conf. Ser. No 79: chapter 1 (1985) 37
 - /THO/ R.N. Thomas, H.M. Hobgood, G.W. Eldridge, D.L. Barret, T.T. Braggins, L.B. Ta, S.K. Wang; Semiconductors and Semimetals Vol 20 (1984) 1; Academic Press Inc.
 - /TIL/ W.A. Tiller; The science of crystallization: macroscopic phenomena and defect generation; chapt. 7.3.; Cambridge University Press
 - /TOW/ J.P. Tower, R. Tobin, P.J. Pearah, R.M. Ware; J. Cryst. Growth 114 (1991) 665
 - /TUR/ B.M. Turowski, M.G. Milwidski; Phys. Abhandl. aus der Sowjetunion; Leipzig 6 (1962) 199
 - /UNG/ K. Unger, H.G. Schneider; Verbindungshalbleiter, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig (1986) Leipzig
 - /VEN/ J. van de Ven, J.E.A.M. van den Meerakker, J.J. Kelly; J. Electrochem. Soc. 136 (12) (1985) 3020
 - /VER/ A.W. Vere; Crystal Growth: Principles and progress; Updates in Applied Physics and elctrical Technology; Ed.: P.J. Dobson
 - /WAC1/ Wacker-Chemitronic GmbH; FE-Vorhaben NT 2766 B5 Final Report, 1991
 - /WAC2/ Wacker-Chemitronic GmbH; Technical Information LH-01 (1989)
 - /WAK/ B. Wakefield, P.A. Leigh, M.H. Lyons, C.R. Elliott; Appl. Phys. Letters 45 (1) (1984) 66
 - /WAN/ C.S. Wang, B.M. Klein; Phys. Rev. B24 (1981) 3393
 - /WEE/ J. and J.R. Weertmann; Elementary Dislocation Theory; Mc Millan 1969
 - /WEL/ H. Welker Z. Naturforsch. 11 (1952), 744
 - /WEN1/ H. Wenzl; 21. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum KFA Jülich (1990)

- /WEN2/ H. Wenzl, W.A. Oates, K. Mika; Defect Thermodynamics and Phase Diagramms in Compound Crystal Growth Processes; to be published in Handbook of Crystal Growth; Ed.: D.T.J Hurle
- /WEY1/ J.L. Weyher, J. van de Ven; J. Cryst. Growth **63** (1983) 285
- /WEY2/ J.L. Weyher, J. van de Ven; J. Cryst. Growth **78** (1986) 191
- /WEY3/ J.L. Weyher, Le Si Dang, E.P. Visser; Inst. Phys. Conf. Ser. **91** (1987) 109
- /WEY4/ J.L. Weyher; Proc. of the 5th Conf. on Semi-insulating III-V Materials, Malmö (1988) 499
- /WEY5/ J.L. Weyher, C. Frigeri, P.J. van der Wel; J. Cryst. Growth **103** (1990) 46
- /WHE/ J.M. Whelan, G.H. Wheathley; J. Phys. Chem. Solids **6** (1958) 169
- /WIE/ B. Wiedemann; Institut für Kernphysik, J.W. Goethe-Univ. Frankfurt/M. BRD, private Mitteilung (1993)
- /WIG/ D.R. Wight; Gallium Arsenide Materials, Devices and Circuits (1985) 1; John Wiley & Sons Ltd.
- /WIL/ K.-Th. Wilke, J. Bohm; Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1988)
- /WOU/ P.J. Wouters; Dissertation; Faculté des Sciences Appliquées, Université Catholique de Louvain, Belgien (1985)
- /ZIE/ E. Zielinska-Rohazinska; J. Cryst. Growth **87** (1988) 154

Ätztechniken für GaAs

Chemische Ätzverfahren sind sehr aussagekräftig und relativ leicht zu handhaben. Sie sind damit für den Kristallzüchter ein wichtiges Hilfsmittel zur Analyse und wurden in dieser Arbeit häufig angewandt. Einen Überblick über Ätzverfahren und Defektanalyse in GaAs veröffentlichten Stirland und Straughan /STI/. Zur DSL-Ätzung sei hier schon auf die Literatur von Weyher und van de Ven hingewiesen /WEY1-5//VEN/. Im folgenden werden die in dieser Arbeit angewandten Ätzmethoden rezeptartig beschrieben.

1. Vorbereitung der Proben

Um die zur Ätzung notwendige glatte Probenoberfläche herzustellen, wurden die Proben zunächst mit SiC-Papier, im letzten Schritt mit der Körnung 4000, geschliffen. Je nach der Art der späteren Ätzung wurden im weiteren Verlauf zwei verschiedene Wege beschritten:

a) Dieser schnelle Weg der Politur ist völlig ausreichend für die KOH-Ätzung (Abschn. 2.a) und in der Regel auch für die Verfahren in Abschnitt 2.b-c. Dazu wird die geschliffene Probe zunächst auf einem Samttuch mit Diamantpaste der Körnung 3μ geläppt, bis die Oberfläche blank ist. Danach wird sie für etwa 2 Minuten in einer Mischung von H_2SO_4 , H_2O_2 und H_2O im Verhältnis 3:1:1 /III/ bei etwa 60°C chemisch poliert. Danach entfernt man die Säurereste mit destilliertem Wasser.

b) Zur Ausnutzung der sehr aussagekräftigen DSL-Methode (2.d) ist es geraten, die Probenoberfläche sehr sorgsam und reproduzierbar vorzubereiten. Hierzu wird nach dem Schleifen die Probe mit einer verdünnten Natriumhypochlorid-Lösung (NaOCl , 0.0764 mol/l) auf einem Samttuch mechano-chemisch poliert, bis die Oberfläche spiegelt. Anschließend wird in einem weiteren Schritt mit H_2O_2 , versetzt mit etwas NH_4OH ($\text{pH-Wert} = 7$), poliert. Die Probe kann dann nach dem Wässern geätzt werden.

Sollten die Proben schon längere Zeit vor der Ätzung poliert worden sein, empfiehlt es sich, sie vorher noch einmal in verdünnter Salzsäure von einer möglicherweise vorhandenen Oxidschicht zu befreien.

2. Ätzverfahren

a) KOH-Ätze

Dieses Ätzverfahren dient zur Sichtbarmachung von Versetzungsdurchstoßpunkten auf {100}-Flächen /GRA//ANG/. Das KOH wird dazu in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff (Sigradur Tiegel der Fa. Sigri) auf 400°C vorgeheizt. Während dieser Phase (45 min.) hängt die Probe in einem Netz aus Pt₇₅Ir₂₅ bereits über dem Tiegel im beheizten Raum, um einen Temperaturschock beim späteren Eintauchen zu vermeiden. In der Ätze verbleibt das GaAs 20 Minuten. Anschließend kühlt die Probe für ca. 15 Minuten an Raumluft ab, bevor sie dann unter fließendem Wasser von den Ätzresten freigespült wird.

b) Ätze zur Unterscheidung der {111}-Ga- und {111}-As-Flächen

In Kapitel V.3. sollten die {111}-Flächen voneinander unterschieden werden, die mit Gallium- bzw. mit Arsen-Atomen besetzt sind. Dazu dient eine Mischung aus HF, H₂O₂ und H₂O im Verhältnis 1:(1-2):(4-6) /RIC/. Hiermit werden auf der mit Gallium besetzten Seite die Versetzungsdurchstoßpunkte in Form dreieckiger Vertiefungen sichtbar. Auf der Arsen-Seite bilden sich dagegen keine Ätzgrübchen. Zur Ätzung reicht ein 5-minütiges Eintauchen der Probe bei Raumtemperatur.

c) 8:1:1-Ätze

Diese Ätze aus H₂SO₄, H₂O₂ und H₂O im Verhältnis 8:1:1 /IID/ dient zur Sichtbarmachung von Striations und Versetzungsdurchstoßpunkten. Dazu wird die Probe bei 60°C in der Ätze

mit einer 150 W starken Halogenlampe aus etwa 10 cm Entfernung für 1-2 Min angestrahlt (sogenanntes Photoätzen).

d) DSL-Ätze

Die DSL-Ätze (Dilute Sirtl-like etch with Light) dient, ebenso wie die 8:1:1-Ätze, zur Untersuchung von Striations und Versetzungen. J. Weyher nutzt diese Technik zur Charakterisierung des GaAs anhand der Ätzstrukturen von Versetzungsdurchstoßpunkten. Damit ist die DSL-Ätzung die aussagekräftigste der hier beschriebenen Methoden. Zunächst wird eine Grundmischung aus wässrigen Lösungen von HF (48 wt%) und CrO_3 (33 wt%) im Verhältnis 1:5 hergestellt. Die Grundmischung wird dann noch mit Wasser verdünnt (1:1). Die Proben werden bei Raumtemperatur unter Einstrahlung von Halogenlicht geätzt. Die Ätzdauer liegt für n-dotiertes Material bei 1-2 Minuten und für undotiertes GaAs bei 2-5 Minuten.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die vielseitige Unterstützung, die ihr zuteil wurde, nicht möglich gewesen. Hiermit bedanke ich mich bei allen, die fachlich und auch nichtfachlich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Wenzl für die interessante Aufgabenstellung und für die Möglichkeit, die Arbeit am Institut für Festkörperforschung (IFF) durchführen zu können.

Mein herzlicher Dank gilt auch der intensiven und fruchtbaren Betreuung der Arbeit durch Herrn Dr. K. Sonnenberg.

Eine wichtige Hilfestellung erfuhr die Arbeit durch die Fa. Wacker-Chemitronic. Hier sind besonders zu erwähnen Herr Dr. E. Tomzig für die planerische und materielle Unterstützung, sowie Herr Dipl.-Ing. E. Dornberger für die angenehme Zusammenarbeit bei der Durchführung der Simulationsrechnungen.

Dr. E. Karthaus danke ich für die einleitenden Maßnahmen zum Umbau der Zuchtapparatur und für die Einarbeitung in den Betrieb der Anlage. Außerdem führte er zusammen mit Dr. S. Weiland am Zentralinstitut für wissenschaftlichen Gerätebau in Berlin SIMS-Analysen an GaAs-Proben durch. Herrn Dipl.-Ing. K.-H. Klatt danke ich für die Konstruktion des Druckkessels.

Zu besonderem Dank bin ich auch Herrn Dr. A. Dahlen und Herrn Dipl.-Ing. A. Fattah verpflichtet. Durch ihre umfangreichen Kenntnisse lernte ich den Umgang mit GaAs, und ich fand eine ständige Bereitschaft zur Diskussion und zur Hilfestellung.

Herrn Dipl.-Phys. H. Meschede und Herrn H. Gier danke ich für den ständigen Erfahrungsaustausch bezüglich der Ergebnisse in der vertikalen Bridgman-Zucht von GaAs.

Dank gilt auch den Mitarbeitern in der Werkstatt für Glastechnik der Zentralabteilung Technologie und in der mechanischen Werkstatt des IFF für die gute Zusammenarbeit.

Für die an den GaAs-Proben durchgeführten Analysen danke ich Herrn Dipl.-Ing. M. Otte (SIMS), Herrn Dipl.-Phys. D. Gade (Hallmessungen), Herrn Dipl.-Ing. B. Bischof (Stöchiometrieanalysen), Herrn Dipl.-Ing. K. Bickmann (γ -Diffraktometer), Fr. R. Fischer (Laue-Aufnahmen), Herrn H.-J. Bierfeld (DEKTAK-Profilmessungen) und Fr. E.-M. Würtz (Rasterelektronenmikroskop). An dieser Stelle ist besonders Herr Dr. B. Wiedemann am Institut für Kernphysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/M. zu erwähnen, der die RF-SSMS-Analysen durchführte und stets für eine Diskussion zur Verfügung stand.

Für die DSL-Ätzung von GaAs-Proben danke ich Prof. Dr. J.L. Weyher vom MASPEC-Institut in Parma (Italien) und Fr. Dipl.-Ing. A. Altmann.

Herrn W. Fisseler danke ich für die fotografischen Arbeiten.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. P. Meuffels für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion und allen anderen Mitarbeitern unseres Instituts, die auf fachlicher und nichtfachlicher Ebene zu einer menschlich sehr angenehmen Atmosphäre beitrugen.

Zum Schluß danke ich ganz besonders meinen Eltern und meiner Frau für den persönlichen Rückhalt im privaten Bereich, der mir diese Arbeit ermöglichte.

Jül-2800

Juli 1993

ISSN 0944-2952