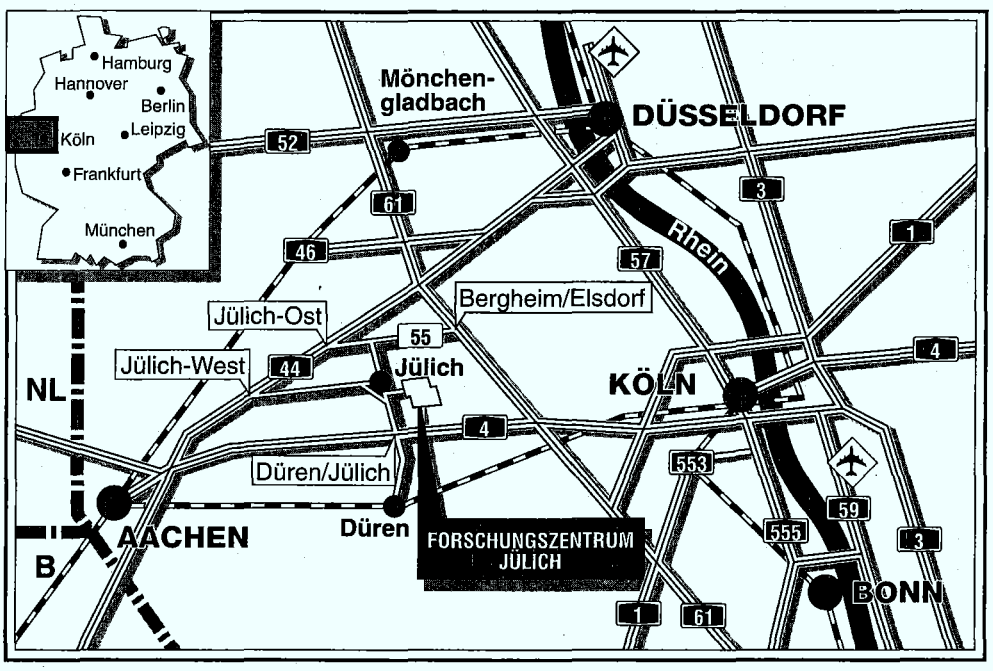
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

*Institut für Festkörperforschung*

# Hochdrucklösungszüchtung und Defektthermodynamik von Galliumarsenid

Stephan Petersen




**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3231**
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3231
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

# Hochdrucklösungszüchtung und Defektthermodynamik von Galliumarsenid

Stephan Petersen

# Inhaltsverzeichnis


**1. Zusammenfassung** **13**

**2. Kurzfassung** **14**

**3. Einleitung** **33**

**4. Thermochemie und Phasendiagramm von GaAs** **37**

4.1 Einführung . . . . . 37

4.2 Thermochemische Beschreibung der Phasen . . . . . 40

4.2.1 Grundlagen . . . . . 40

4.2.2 Gasphase . . . . . 42

4.2.3 Flüssige Phase . . . . . 46

4.2.4 Randphasen, eutektische Punkte und die stöchiometrische Verbindung GaAs . . . . . 49

4.3 Das berechnete Phasendiagramm Ga–As . . . . . 55

4.4 Vergleich der berechneten mit experimentellen Werten . . . . . 56

4.4.1 Liquiduslinie . . . . . 57

4.4.2 Druckmessungen . . . . . 66

4.5 Anpassung an höhere Arsendrücke am GaAs–Schmelzpunkt . . . . . 76

**5. Defektthermodynamik** **87**

5.1 Einführung . . . . . 87

5.2 Gleichungssystem . . . . . 89

5.2.1 Übersicht . . . . . 89

5.2.2 Das *Species Chemical Potential – Bond Energy* Modell . . . . 90

5.2.3 Untergittermodell für Galliumarsenid . . . . . 96

5.2.4 Flüssiges Ga–As . . . . . 105

5.2.5 Koexistenz Flüssigkeit–Kristall . . . . . 108

5.2.6 Gasphase . . . . . 108

5.2.7 Standard–Gibbsenergien der reinen Substanzen . . . . . 109

5.2.8 Gleichungssystem im Überblick . . . . . 110

5.3 Berechnungen und Ergebnisse . . . . . 114

5.4 Vergleich mit Literaturdaten . . . . . 136

**6. Experimente** **140**

6.1 Einführung . . . . . 140

6.2 Versuchsaufbau . . . . . 141

6.2.1 Auslegung der Anlage . . . . . 141

6.2.2 Verwendete Materialien . . . . . 142

6.2.3 Anlagengeometrie . . . . . 143

6.2.4 Versuche mit Impfkristallen . . . . . 148

6.2.5 Konstruktionelle Details . . . . . 149

6.2.6 Steuerung der Anlage . . . . . 152

6.2.7 Meßwertaufnahme . . . . . 154

6.3 Durchführung der Versuche . . . . . 156

6.3.1 Versuchsvorbereitung . . . . . 156

6.3.2 Versuchsablauf . . . . . 158

6.3.3 Probenauswertung . . . . . 160

6.4 Versuchsergebnisse . . . . . 161

6.4.1 Probenmorphologie . . . . . 163

6.4.2 Versuche mit Impfkristallen . . . . . 165

6.4.3 Ausscheidungen und Einschlüsse . . . . . 166

6.4.4 Ätztechniken und Lichtmikroskopie: Korngrenzen und eutektische Zusammensetzung . . . . . 168

6.4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM): Ausscheidungen . . . . . 170

6.4.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Arsenausscheidungen . . . . . 172

6.4.7 Sekundärionen–Massenspektroskopie (SIMS): Siliziumgehalt . . . . . 173

6.4.8 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA): Verunreinigungen und Spurenelemente . . . . . 175

6.4.9 Stöchiometrieanalyse: Arsengehalt . . . . . 176

6.4.10 Hall–Messungen: Widerstand und Ladungsträgerkonzentrationen . . . . . 179

6.4.11 Kuriosa . . . . . 184

**A. Herleitung der Liquidusgleichung** **187**

**B. Ga–As-Datensatz** **194**

**C. Temperaturverläufe Versuch 14** **198**

**D. Literaturverzeichnis** **204**

**E. Photographien** **209**

**F. Danksagung**

# Abbildungsverzeichnis


2.1 Die berechnete Soliduslinie . . . . . 19

2.2 Einfluß der Größe der Bildungsenergie von Leerstellen auf dem Gallium–Untergitter ($\mu^0_{V^0_{Ga}}$) auf Lage und Ausdehnung der Soliduslinie. . . . . 20

2.3 $\Delta\mu_{As} - T$ - Diagramm mit Linien $y_{As} = \text{const.}$ und $s = \text{const.}$ . . . . 21

2.4 Berechnete Konzentrationen der Antistrukturdefekte in einem aus einer stöchiometrischen Schmelze gezogenen GaAs–Kristall . . . . . 22

2.5 Schematische Darstellung der Kristallzuchtapparatur . . . . . 24

2.6 Probe 9-2 im Längsschnitt . . . . . 26

2.7 Probe 31-6, Arsenausscheidungen bei 20000-facher Vergrößerung (TEM) 30

4.1 Ga–As-Phasendiagramm, Ausdehnung des $As^c$–Phasengebietes . . . . 53

4.2 Ga–As-Phasendiagramm, Lage des eutektischen Punktes . . . . . 54

4.3 Das berechnete Ga–As-Phasendiagramm . . . . . 56

4.4 Ga–As-Phasendiagramm, Liquiduslinie im Bereich $0.75 \leq x_{As} \leq 1.0$ . 57

4.5 Berechnete Ga–As-Liquiduslinie mit ausgesuchten experimentellen Werten . . . . . 60

4.6 Berechnete Ga–As-Liquiduslinie mit ausgesuchten experimentellen Werten, logarithmische Darstellung der Gehaltsachse . . . . . 61

4.7 Gesamtdruck im Ga–As-System, Ga–reiche Seite . . . . . 71

4.8 Gesamtdruck im Ga–As-System, As–reiche Seite . . . . . 72

4.9 $As_2$– und $As_4$–Partialdrücke entlang der Ga–As-Liquiduslinie . . . . 73

4.10 Ga–Partialdruck und Gesamtdruck entlang der Ga–As-Liquiduslinie . 74

4.11 Drücke entlang der Ga–As-Liquiduslinie bei hohen Temperaturen . . 75

4.12 Berechnung der Partialdrücke am Schmelzpunkt von GaAs mit ChemSage . . . . . 77

4.13 Erhöhung des Druckes im System Ga–As . . . . . 80

4.14 Drücke entlang der Ga–As-Liquiduslinie für verschiedene $G^0_{As_2^g}$ und $G^0_{As_4^g}$ 82

4.15 Berechnung der thermodynamischen Funktionswerte der Gasphasenspezies am Schmelzpunkt von GaAs mit ChemSage . . . . . 85

4.16 Gibbsenergie der Gasphase in Abhängigkeit vom Gesamtdruck über flüssigem GaAs am Schmelzpunkt. . . . . 86

5.1 Modell der Einheitszelle im ZnS Gitter . . . . . 94

5.2 Gibbsenergien und chemische Potentiale bei 1473 K . . . . . 101

5.3 Integrale und partielle Gibbsenergien in flüssigem Ga–As . . . . . 106

5.4 Die berechnete Soliduslinie . . . . . 117

5.5 Vergleich der Liquiduslinien ChemSage – SEQS . . . . . 119

5.6 Einfluß von $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$ und $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}}$ auf die Soliduslinie . . . . . 120

5.7 Einfluß von $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_i^0}}$ und $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_i^0}}$ auf die Soliduslinie . . . . . 121

5.8 Einfluß von $\mu^0_{\mathrm{V^0_{Ga}}}$ und $\mu^0_{\mathrm{V^0_{As}}}$ auf die Soliduslinie . . . . . 122

5.9 $\Delta\mu_{\mathrm{As}} - T$ - Diagramm mit Linien $y_{\mathrm{As}} = \text{const.}$ und $s = \text{const.}$ . . . . 124

5.10 $\Delta\mu_{\mathrm{As}} - T$ - Diagramm mit Linien konstanter Schmelzen- und entsprechender Festkörperzusammensetzung . . . . . 125

5.11 Konzentrationen der Defekte in Abhängigkeit von $s$ bei $T = 1393$ K 127

5.12 Konzentrationen der Antistrukturdefekte und der Leerstellen für $y_{\mathrm{As}} = 0.45$ $(s = 4.06 \cdot 10^{-6})$ . . . . . 128

5.13 Konzentrationen der interstitiellen Defekte und der Ladungsträger für $y_{\mathrm{As}} = 0.45$ $(s = 4.06 \cdot 10^{-6})$ . . . . . 129

5.14 Konzentrationen der Antistrukturdefekte und der Leerstellen für $s = 0$ $(y_{\mathrm{As}} = 0.452)$ . . . . . 130

5.15 Konzentrationen der interstitiellen Defekte und der Ladungsträger für $s = 0$ $(y_{\mathrm{As}} = 0.452)$ . . . . . 131

5.16 Konzentrationen der Antistrukturdefekte und der Leerstellen für $y_{As} = 0.5$ ($s = -8.49 \cdot 10^{-5}$) . . . . . 132

5.17 Konzentrationen der interstitiellen Defekte und der Ladungsträger für $y_{As} = 0.5$ ($s = -8.49 \cdot 10^{-5}$) . . . . . 133

5.18 Konzentrationen der Antistrukturdefekte und der Leerstellen für $y_{As} = 0.55$ ($s = -1.68 \cdot 10^{-4}$) . . . . . 134

5.19 Konzentrationen der interstitiellen Defekte und der Ladungsträger für $y_{As} = 0.55$ ($s = -1.68 \cdot 10^{-4}$) . . . . . 135

5.20 Vergleich der berechneten Soliduslinie mit Kurven aus der Literatur (geringe Löslichkeit) . . . . . 136

5.21 Vergleich der berechneten Soliduslinie mit Kurven aus der Literatur (hohe Löslichkeit) . . . . . 137

5.22 Vergleich der berechneten Soliduslinie mit Kurven aus der Literatur (geringe Löslichkeit) . . . . . 139

6.1 Schematische Darstellung der Kristallzuchtapparatur . . . . . 144

6.2 Temperaturprofil des leeren Rohrofens . . . . . 146

6.3 Temperaturprofil im Innern des Incoloy-Rohres . . . . . 147

6.4 Tiegel zur Einkristallzucht . . . . . 148

6.5 Detaildarstellung Kristallzuchtapparatur, Oberteil . . . . . 150

6.6 Detaildarstellung Kristallzuchtapparatur, Unterteil . . . . . 151

6.7 Bewegung des Ofens . . . . . 154

6.8 Versuchsanordnung . . . . . 155

6.9 Temperaturverlauf (schematisch) . . . . . 159

6.10 SIMS–Tiefenprofilanalyse Probe 8 . . . . . 174

A.1 Ga–As-Phasendiagramm (schematisch) . . . . . 188

C.1 Temperaturverlauf Versuch 14, Aufheizphase . . . . . 199

C.2 Temperaturverlauf Versuch 14, Homogenisierungsphase . . . . . 200

C.3 Temperaturänderungen Versuch 14, Homogenisierungsphase . . . . . 201

C.4 Temperaturverlauf Versuch 14, Abkühlphase . . . . . 202
C.5 Temperaturänderungen Versuch 14, Abkühlphase . . . . . 203

E.1 Versuch 20, Impfkristalltiegel mit Abplatzungen . . . . . 210
E.2 Probe 9-2 im Längsschnitt . . . . . 210
E.3 Probe 1-1, Homogenisierungstemperatur zu hoch . . . . . 211
E.4 Probe 3-1, Homogenisierungstemperatur zu niedrig . . . . . 211
E.5 Probe 5-1, Phasengrenze flüssig–fest, linker Rand . . . . . 212
E.6 Probe 5-1, Phasengrenze flüssig–fest, rechter Rand . . . . . 212
E.7 Probe 4-1, Grenze eutektische Phase – Arsen . . . . . 213
E.8 Probe 7-2, zwei eutektische Einschlüsse . . . . . 213
E.9 Probe 4-2, eutektischer Einschluß . . . . . 214
E.10 Probe 4-2, eutektischer Einschluß . . . . . 214
E.11 Probe 7-2, Vergrößerung eines eutektischen Einschlusses . . . . . 215
E.12 Probe 8-1, eutektische Phase . . . . . 215
E.13 Probe 4-2, Galliumoxidausscheidung . . . . . 216
E.14 Probe 6-2, Galliumoxidausscheidungen . . . . . 216
E.15 Probe 19-1 mit Impfkristall und Tiegel im Längsschnitt . . . . . 217
E.16 Probe 18-1, Versuch mit Impfkristall . . . . . 217
E.17 Probe 19-1, GaAs–Kristall mit Tiegel . . . . . 218
E.18 Probe 19-1, Impfkristall mit Tiegel . . . . . 218
E.19 Probe 4-1, Mischbereich GaAs – eutektische Phase, poliert . . . . . 219
E.20 Probe 4-1, GaAs–Bereich, poliert . . . . . 219
E.21 Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, Ausschnitt 1 . . . . . 220
E.22 Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, Ausschnitt 2 . . . . . 220
E.23 Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, und geätzt, Ausschnitt 1 . . . . . 221

E.24 Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, und geätzt, Ausschnitt 2 . . . . . 221

E.25 Probe 6-2, Galliumoxidausscheidung . . . . . 222

E.26 Probe 6-2, schematische Darstellung der Meßstellen in Abb. E.25 . . . 222

E.27 Probe 31-6, TEM–Probe im Lichtmikroskop . . . . . 223

E.28 Probe 31-6, TEM–Probe im Lichtmikroskop, Ausschnitt aus Abb. E.27 . . . . . 223

E.29 Probe 31-6, Arsenausscheidungen bei 20000-facher Vergrößerung (TEM) . . . . . 224

E.30 Probe 31-6, Arsenausscheidungen bei 100000-facher Vergrößerung (TEM) . . . . . 225

E.31 Probe 31-3, dünne Arsenausscheidung (TEM) . . . . . 226

E.32 Probe 31-3, Spannungsfeld einer Arsenausscheidung (TEM) . . . . . 227

E.33 Probe 31-6, Arsenausscheidungen entlang von Versetzungen (TEM) . 228

E.34 Probe 31-6, Arsenausscheidungen entlang einer Versetzung (TEM) . . 229

E.35 Probe 31-3, Kleinwinkelkorngrenze im GaAs (TEM) . . . . . 230

E.36 Probe 6-2, Galliumoxidbildung in Rissen . . . . . 231

E.37 Probe 6-2, $Ga_2O_3$–Ausscheidungen in As– und GaAs–Bereichen . . . 231

E.38 Probe 6-2, mehrere Phasen nebeneinander in der GaAs–Matrix . . . . 232

E.39 Erstarrte Ga-As-Si Schmelze, Strukturen auf der Oberfläche (1) . . . 232

E.40 Erstarrte Ga-As-Si Schmelze, Strukturen auf der Oberfläche (2) . . . 233

E.41 Erstarrte Ga-As-Si Schmelze, Strukturen auf der Oberfläche (3) . . . 233

# Tabellenverzeichnis


2.1 Defektmodell . . . . . 18

2.2 Ergebnisse der GaAs–Stöchiometrieanalyse . . . . . 31

4.1 Wechselwirkungskoeffizienten für $GaAs^l$ aus der Literatur . . . . . 49

4.2 Umrechnung $c_p(T) \rightarrow G^0(T)$ . . . . . 51

4.3 Daten charakteristischer Punkte im berechneten Ga–As-Phasendiagramm . . . . . 55

4.4 Experimentelle Bestimmungen von Punkten der Ga–As-Liquiduslinie 58

4.5 Experimentelle und optimierte Werte der Ga–As-Liquiduslinie. . . . . 62

4.6 Veröffentlichungen über Druckmessungen im Ga–As-System . . . . . 67

4.7 Berechnete Drücke, $x_{\mathrm{As}} \leq 0.5$ . . . . . 69

4.8 Berechnete Drücke, $x_{\mathrm{As}} \geq 0.5$ . . . . . 70

4.9 Modifizierte Parameter $a$ und $b$ der Funktionen $G^0_{As_2^g}$ und $G^0_{As_4^g}$ . . . . 83

5.1 Defektmodell . . . . . 96

5.2 Ionisierungsenergien der Defekte . . . . . 115

5.3 Optimierte Bildungsenergien der Defekte . . . . . 116

6.1 Verschleißteile der Kristallzuchtapparatur . . . . . 152

6.2 Angewendete Untersuchungsverfahren . . . . . 169

6.3 NAA-Analysen der Proben 9-1-1 und 9-1-2 . . . . . 175

6.4 Ergebnisse der GaAs–Stöchiometrieanalyse . . . . . 178

6.5 Ergebnisse der Hallmessungen . . . . . 183

B.1 Ga–As-Datensatz . . . . . 195

# 1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen des Programms „Grundlagenforschung für die Informationstechnik“ am Forschungszentrum KFA Jülich durchgeführt wurde, beschreibt einen Versuchsaufbau zur Hochdrucklösungszüchtung von Galliumarsenidkristallen. Die mit diesem Verfahren hergestellten Kristalle sind extrem arsenreich, ihre Morphologie und die durch vielfältige analytische Verfahren gewonnenen Ergebnisse werden vorgestellt. Allen voran stellt die durch die Stöchiometrieanalyse ermittelte maximale Arsenlöslichkeit des GaAs–Mischkristalls ($x_{\mathrm{As}} = 0.500219$) ein wichtiges Ergebnis dar. Außerdem ist der Nachweis gelungen, daß sich das im GaAs–Gitter gelöste Arsen bei niedrigen Temperaturen in Form von hexagonalem Arsen ausscheidet. Die Größe dieser Ausscheidungen liegt bei zwischen 20 nm und wenigen $\mu$m.

Der ermittelte Wert für die maximale Arsenlöslichkeit im GaAs–Mischkristall findet Eingang in die Modellrechnungen zur Defektthermodynamik von GaAs. Er wird zur Bestimmung von geeigneten Defektbildungsenergien herangezogen, die die Parameter des hier zur Anwendungen kommenden *Species Chemical Potential – Bond Energy* Modells darstellen. Dieses Modell erlaubt eine einfache Art der Behandlung von mehrfachen Untergittern in der betrachteten Mischphase, schließt die Beschreibung von Ladungsträgern ein, und erlaubt über die chemischen Potentiale der Spezies eine zwanglose Koppelung an die restlichen Phasen und deren Spezies im betrachteten thermochemischen System. Neben den defektthermodynamischen Daten, die zur Beschreibung des GaAs–Mischkristalls nötig sind, werden in einem gesonderten Abschnitt die thermochemischen Daten der restlichen berücksichtigten Phasen im System Ga–As, die der Literatur entnommen sind, vorgestellt und auf ihre Konsistenz mit veröffentlichten experimentellen Daten überprüft.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind unter anderem als Phasendiagramm Ga–As dargestellt, wobei die berechnete Ausdehnung des Phasenraumes $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}_x$ mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen wird. Erläutert werden außerdem die Veränderungen der Defekt- und Ladungsträgerkonzentrationen als Funktion der Temperatur und die Ausdehnung des $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}_x$ –Phasenraumes in Abhängigkeit von der Größe der Defektbildungsenergien.

# 2. Kurzfassung

Trotz der Tatsache, daß Galliumarsenid bereits Anfang der fünfziger Jahre als halbleitender Werkstoff erkannt wurde, und man bald darauf dessen besondere Eigenschaften entdeckte, die es von den konventionellen Halbleitern unterschied, enthält das Wissen über diesen III-V–Verbindungshalbleiter noch Lücken, die verhindern, daß das Potential des Galliumarsenids besser ausgenützt wird.

Diese Arbeit konzentriert sich auf zwei dieser Lücken und trägt hoffentlich dazu bei, den Wissensstand in diesen Bereichen zu verbessern. Der erste dieser beiden Bereiche betrifft den Phasenraum des festen Mischkristalls $Ga_{1-x}As_x$ . Die Tatsache, daß die Löslichkeit des festen Galliumarsenids für Gallium und Arsen nicht verschwindend gering ist, hat eine erhebliche Abhängigkeit der halbleitenden Eigenschaften des Galliumarsenids vom Arsengehalt des Mischkristalls zur Folge. Sowohl für die Herstellung von GaAs als auch für die Weiterverarbeitung zu elektronischen Bauteilen und für deren Verwendung ist es von entscheidender Bedeutung, daß möglichst genaue Informationen über die Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x$ –Phasenraumes vorliegen. Hier ist insbesondere die maximale Löslichkeit auf der As–reichen Seite von Interesse, da sich bei Kristallzucht unter Arsenüberschuß bevorzugt semi–isolierendes Material bildet, das als Ausgangsstoff für die elektronische Industrie eine wichtige Bedeutung hat. Demgegenüber steht jedoch die Tatsache, daß experimentelle Untersuchungen, die der Ermittlung der maximalen Löslichkeit des Galliumarsenids dienen, gerade auf der As–reichen Seite Mangelware sind. Grund dafür sind die Schwierigkeiten, die einem bei der Durchführung von Experimenten mit hohem Arsenüberschuß begegnen. Diese resultieren vor allem aus dem hohen Gleichgewichtsdampfdruck, der Korrosivität und dem Gefahrenpotential von Arsen. Für die Herstellung von extrem arsenhaltigen Proben mußte daher eine Kristallzuchtapparatur konzipiert werden, die trotz dieser Nachteile die Herstellung von entsprechenden Kristallen erlaubt. An den hergestellten Proben ließ sich dann die Löslichkeit des Galliumarsenids für Arsen, und damit die Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x$ –Phasenbereiches auf der As–reichen Seite des Phasendiagrammes bestimmen. Gleichzeitig wurden noch eine Reihe anderer analytischer Verfahren auf diese Proben angewendet, was zu einigen sehr interessanten Ergebnissen führte.

Der zweite Bereich, in dem beim Galliumarsenid, wie auch bei anderen Halbleitern noch Nachholbedarf besteht, ist die Entwicklung von Werkzeugen und Modellen, sowie die Ermittlung von defektthermodynamischen Daten, die zusammengenommen eine Berechnung von Eigenschaften des Galliumarsenids erlauben. Für die einfache, computergestützte Berechnung von Defekt- und Ladungsträgerkonzentrationen, Abkühlkurven, Phasengrenzen und -gleichgewichten, um nur einige Stichworte zu nennen, fehlte es bislang an geeigneten Mischphasenmodellen für die Beschreibung des Galliumarsenids, an Berechnungsprogrammen sowie an Daten wie z.B. Defektbildungsenergien.

In allen drei Punkten sind jedoch Fortschritte erzielt worden, die hier exemplarisch zusammengeführt werden, mit dem Resultat, daß eine ganze Reihe von thermodynamischen Details im Galliumarsenid nun auf einfache Weise berechenbar sind. Das kürzlich am selben Institut entwickelte *Species Chemical Potential – Bond Energy* (SCPBE) Mischphasenmodell [46, 47] bildet hierfür die Grundlage. Als Werkzeug wird hier noch ein kommerzielles Programm verwendet, das nicht für thermochemische Berechnungen geschaffen worden ist, aber sich gut dafür eignet. Die Erweiterung eines Programms zur Berechnung von thermochemischen Gleichgewichten (ChemSage [14]) um dieses Mischphasenmodell ist allerdings fast abgeschlossen und bietet weitaus umfassendere Möglichkeiten. Und zuletzt erlauben die hier durchgeführten Experimente die Möglichkeit, einen Satz Defektbildungsenergien vorzuschlagen, der mit der hier ermittelten Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x$ –Phasenbereiches konform ist. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in verschiedener Form dargestellt, unter anderem als Phasendiagramm des Systems Ga–As und als Abhängigkeit der Defekt- und Ladungsträgerkonzentrationen von der Temperatur.

### Thermochemie und Phasendiagramm von GaAs

Grundlage für die Berechnungen zur Defektthermodynamik im GaAs ist die Zusammenstellung eines konsistenten „konventionellen" thermochemischen Datensatzes für das System Ga–As, der die Beschreibungen aller Phasen im System enthält. Das feste Galliumarsenid, das später mit Hilfe des SCPBE–Modells als Mischphase beschrieben wird, ist in diesem Datensatz noch als stöchiometrische Verbindung enthalten, ohne Löslichkeit für Gallium oder Arsen. Dieser Datensatz besteht im wesentlichen aus den Gibbsenergien der beteiligten Phasen und Spezies, die der Literatur und speziellen Datenbanken entnommen sind [13, 18, 56].

Dieser Datensatz diente außer als Grundlage für die Erweiterung durch das SCPBE–Modell auch als unentbehrliche Hilfe bei der Auslegung der Kristallzuchtapparatur. Eine möglichst genaue Wiedergabe der Liquiduslinie durch den Datensatz ist für eine zuverlässige Dimensionierung der Anlage unerlässlich. Dasselbe gilt für die aus

den Daten der Gasphasenspezies berechneten Drücke. Da alle Versuche mit hohem Arsenüberschuß durchgeführt worden sind, war man aus Sicherheitsgründen darauf angewiesen, daß die mit Hilfe des Datensatzes berechneten Drücke möglichst realistisch sind.

Um die Zuverlässigkeit der Berechnungsergebnisse in dieser Hinsicht zu überprüfen und damit zu untersuchen, inwieweit man sich bei der Auslegung der Anlage auf die Berechnungen mit diesem Datensatz verlassen kann, wurde die Qualität des thermochemischen Datensatzes durch Vergleich mit experimentellen Informationen überprüft. Besonderes Augenmerk wurde auf den Verlauf der Liquiduslinie gelegt, speziell auf der As–reichen Seite des Phasendiagramms. In diesem Zusammenhang hat sich bestätigt, daß die noch bis vor einigen Jahren gängige Beschreibung der Nichtidealität der flüssigen Phase durch konstante oder linear von der Temperatur abhängige Exzesskoeffizienten qualitativ nicht ausreicht, um verläßliche Hinweise auf den Verlauf der Liquiduslinie bei hohen Arsenkonzentrationen zu erhalten. Die Verwendung von Beschreibungen der Nichtidealität der flüssigen Phase mit Exzesskoeffizienten, die außer von $T$ auch von $x_{\mathrm{As}}$ abhängen, war der Hauptgrund für die sichere Vorhersage der Legierungskonstitution aufgrund der durch die Berechnungen gewählten Höhe der Kristallzuchttemperatur. Weiterhin wurden alle verfügbaren experimentellen Informationen zum Druckverlauf im System Ga–As zusammengetragen und mit den Berechnungsergebnissen verglichen. Sowohl für die Druckwerte als auch für die Informationen zum Verlauf der Liquiduslinie konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten festgestellt werden. Ohne diese zuverlässigen Ergebnisse der Berechnungen im Vorfeld der Experimente wäre eine solch kurze Anlaufzeit bei den Versuchen nicht möglich gewesen. Außerdem hat sich gezeigt, daß die Auslegung der Anlage in Bezug auf die hohen Drücke, die den Berechnungen nach bei der Zuchttemperatur herrschen würden, ausreichend war.

Alle diese thermochemischen Berechnungen, mit Ausnahme der im weiteren Verlauf durchgeführten Berechnungen zur Defektthermodynamik, wurden mit dem Programm ChemSage durchgeführt. Dieses Programm verwaltet die thermochemischen Daten, die zur Beschreibung eines Systems notwendig sind, in einer separaten Datei, die leicht geändert und ergänzt werden kann. Diese Tatsache wurde an zwei weiteren Stellen in diesem Teil der Arbeit ausgenützt. Die verfügbaren Daten des Systems Ga–As beschreiben beide Randphasen des Systems, Ga und As, als reine Stoffe ohne Löslichkeit für die jeweils andere Komponente. Während dies für das Gallium auch zweifelsohne gerechtfertigt ist, wurde Arsen testweise als Mischphase beschrieben, um zu untersuchen, ob dies einen nenneswerten Einfluß auf die Vorhersage der Phasengleichgewichte auf der As–reichen Seite des Systems hat. Nach einer versuchsweisen, groben Beschreibung des Arsens als Mischphase läßt sich sagen, daß dies innerhalb der Meßgenauigkeit bei Versuchen nicht der Fall ist. Man geht also

keinen schlechten Kompromiß in Hinsicht auf die Qualität der Ergebnisse ein, wenn man bei Berechnungen dieser Art weiterhin festes Arsen als reinen Stoff beschreibt.

Die Modularität des Aufbaus des Datensatzes wurde ebenfalls ausgenützt, um zu untersuchen, welche Veränderungen an ihm vorgenommen werden müßten, um höheren Druckwerten über flüssigem GaAs am Schmelzpunkt Rechnung zu tragen. In der letzten Zeit sind am selben Institut einige Versuche durchgeführt worden, bei denen der Gesamtdruck der Gasphase über flüssigem GaAs zu höheren Werten bestimmt worden ist als bisher in der Literatur bekannt ist. Da noch nicht untersucht worden ist, was diese erhöhten Druckwerte für Veränderungen in den thermochemischen Daten nach sich ziehen müßten, sollte deren Höhe bestätigt werden, ist dies hier testweise durchgeführt worden. Es zeigt sich, daß nur relativ geringe Änderungen in den Gibbsenergien der beteiligten Spezies notwendig sind, um zu diesen erhöhten Drücken zu führen. Berücksichtigt man gleichzeitig die Tatsache, daß die neuesten veröffentlichten thermochemischen Daten der $As_3$–Gasphasenspezies ebenfalls zu erheblich höheren berechneten Drücken führen, so wird klar, daß in diesem Zusammenhang noch einiger Aufklärungsbedarf besteht.

### Defektthermodynamik

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde immer wieder versucht, durch Berechnungen zur Defektthermodynamik Einblicke in die Gleichgewichtsverhältnisse im festen GaAs zu gewinnen. Während dies für einfache Berechnungen mit wenigen berücksichtigten Defekten noch mit relativ einfachen Mitteln möglich ist, stellt die Einbeziehung vieler Defekte, sowie die Ankopplung an die restlichen Phasen des Systems Ga–As bereits erheblich höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Software und Computer und an die Handhabbarkeit des verwendeten Modells zur Beschreibung der $Ga_{1-x}As_x$ –Phase. Außerdem ist man darauf angewiesen, daß experimentelle Informationen vorliegen, die es erlauben, die Modellparameter möglichst gut an die Wirklichkeit anzupassen. Tabelle 2.1 zeigt alle in dieser Arbeit berücksichtigten Defekte.

In der vorliegenden Arbeit wird das kürzlich entwickelte SCPBE–Modell hierzu verwendet, wobei als „experimenteller Input“ Ergebnisse der im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführten Versuche dienen. Bei diesen Ergebnissen handelt es sich um die ermittelte maximale Löslichkeit der $Ga_{1-x}As_x$ –Phase für Arsen. Obwohl dieser Wert nicht *direkt* in das Modell eingeht, ist mit seiner Hilfe die Modellierung der eigentlichen Parameter, der Bildungsenergien der berücksichtigten Defekte, in Anlehnung an die Wirklichkeit möglich.

Die Berechnungen zur Defektthermodynamik dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Programms SEQS [65] durchgeführt, das durch seine Fähigkeit, nichtlineare Glei-

| Defekttyp | Ga–Untergitter | | As–Untergitter | |
|---|---|---|---|---|
| | ungeladen | geladen | ungeladen | geladen |
| Antistrukturdefekte | $As^0_{Ga}$ | $As^+_{Ga}$ $As^{2+}_{Ga}$ | $Ga^0_{As}$ | $Ga^-_{As}$ $Ga^{2-}_{As}$ |
| Leerstellen | $V^0_{Ga}$ | $V^-_{Ga}$ $V^{2-}_{Ga}$ $V^{3-}_{Ga}$ | $V^0_{As}$ | $V^+_{As}$ |
| Zwischengitteratome | $Ga^0_i$ | $Ga^+_i$ | $As^0_i$ | $As^+_i$ $As^{2+}_i$ $As^{3+}_i$ |

**Tabelle 2.1:** Defektmodell

chungssysteme zu lösen, gut für diesen Zweck geeignet ist. In Zukunft werden auch diese Berechnungen mit dem Programm ChemSage durchgeführt werden können.

Das verwendete Gleichungssystem besteht aus den folgenden Teilen:

1. Untergittermodell für Galliumarsenid
   Auf der Basis des SCPBE-Modells sind hier alle Gleichungen beschrieben, die zur Beschreibung der Mischphase $Ga_{1-x}As^c_x$ benötigt werden. Hierzu zählen Beschränkungen und Definitionen (Normierung der Gitterplätze, Definition der As–Konzentration im nichtstöchiometrischen $Ga_{1-x}As^c_x$ ), Gleichungen zur Beschreibung der neutralen Defektspezies (Bildungsreaktionen der Defekte) sowie der geladenen Defekte (Ionisierungsreaktionen).

2. Flüssiges Ga–As
   Analog zum ersten Teil der Arbeit steht an dieser Stelle die Beschreibung der Schmelze als nichtideale Mischphase, modelliert nach dem Redlich–Kister–Ansatz.

3. Koexistenz Flüssigkeit–Kristall
   Die beiden Gleichungen in dieser Gruppe ermöglichen die Berechnung des Phasengleichgewichts zwischen der Ga–As-Schmelze und dem nichtstöchiometrischen Kristall $Ga_{1-x}As^c_x$ . Sie werden nur benötigt, wenn ausschließlich Punkte entlang der Liquiduslinie berechnet werden sollen.

4. Gasphase
   Diese Gruppe Gleichungen berechnet die Partialdrücke der einzelnen Gasphasenspezies aus den ermittelten Gleichgewichtspotentialen. Sie kann bei Berechnungen innerhalb der kondensierten Phasen weggelassen werden.

5. Reine Substanzen
   Die letzte Gruppe enthält schließlich die zur Berechnung notwendigen Gibbsenergien der reinen Substanzen.

Die einzigen Daten, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht festgelegt sind, sind die Parameter des SCPBE–Modells, die Defektbildungsenergien. Aus den im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (siehe nächster Abschnitt) ist bekannt, daß die maximale Löslichkeit der $Ga_{1-x}As_x^c$ –Phase auf der Höhe der Zuchttemperatur von 1393 K $x_{As} = 0.500219$ beträgt (siehe Abb. 2.1, Probe 7-2-2). Mit dieser Information läßt sich nun ein Satz Defektbildungsenergien ermitteln, der zu einer Phasengrenze des $Ga_{1-x}As_x^c$ –Phasenraumes führt, die der ermittelten maximalen Löslichkeit bei der Zuchttemperatur entspricht. Anzumerken ist hier, daß dieser ermittelte Satz aus Defektbildungsenergien natürlich nicht die einzige mögliche Kombination darstellt. Zur Eingrenzung der Möglichkeiten müßten entweder erheblich mehr Versuche durchgeführt werden, die Ergebnisse aus möglichst vielen Bereichen des $Ga_{1-x}As_x^c$ –Phasenraumes liefern, oder die Defektbildungsenergien müßten auf eine andere, direktere Weise bestimmt werden.

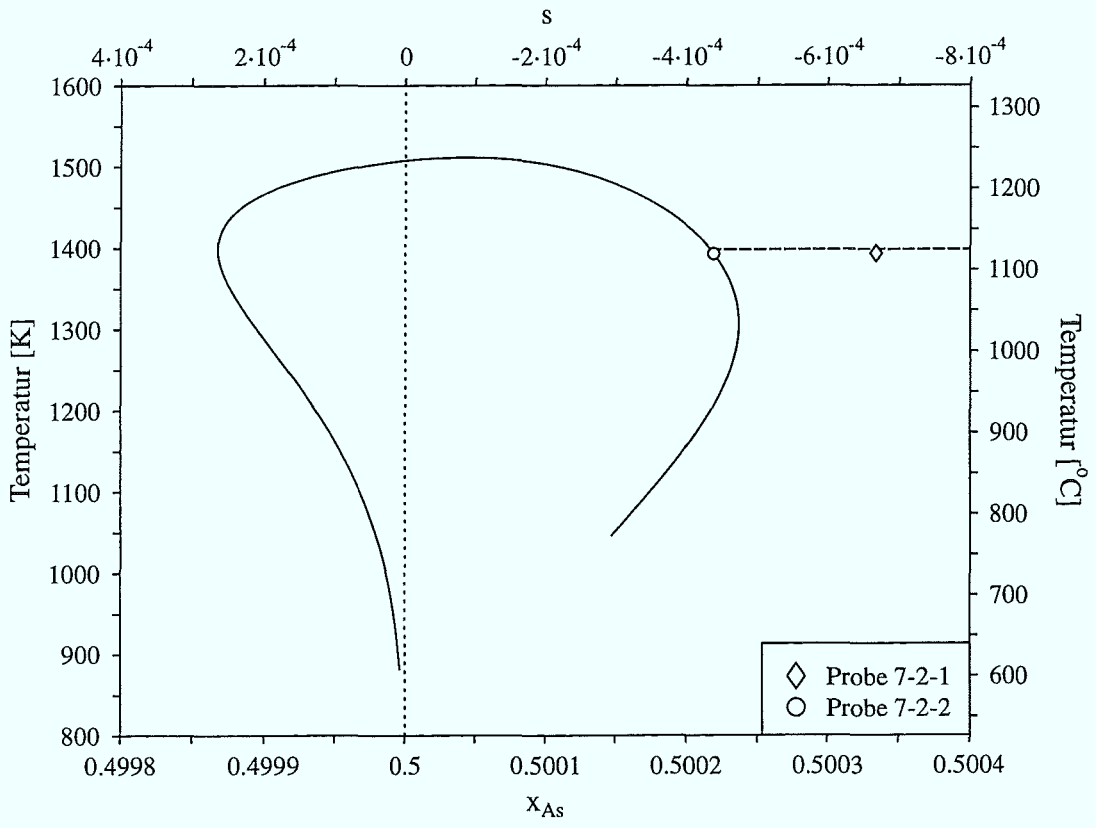



**Abbildung 2.1:** Die berechnete Soliduslinie

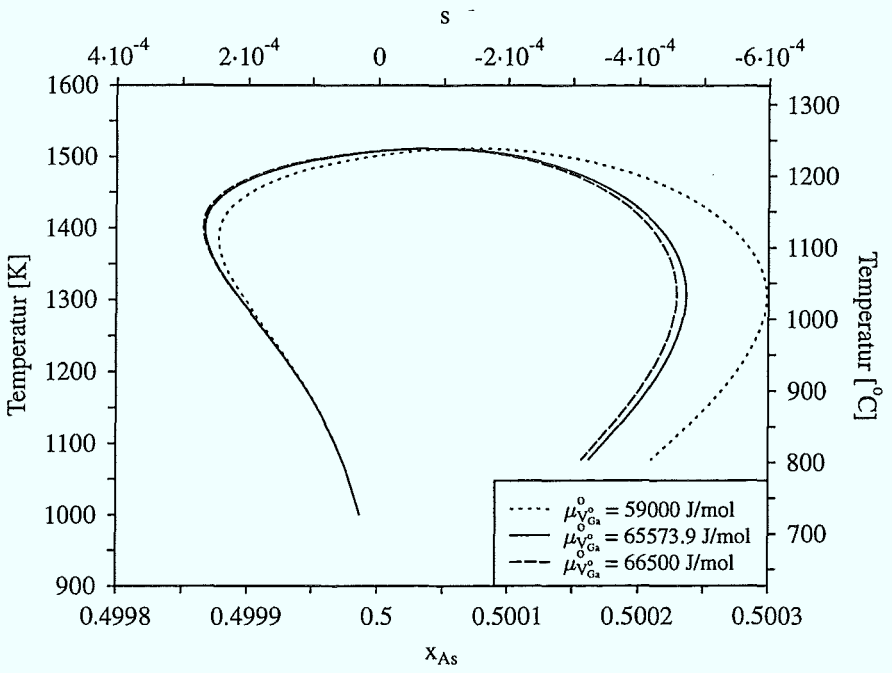



**Abbildung 2.2:** Einfluß der Größe der Bildungsenergie von Leerstellen auf dem Gallium–Untergitter ($\mu^0_{V^0_{Ga}}$) auf Lage und Ausdehnung der Soliduslinie.

Mit Hilfe dieses aus rund 40 Gleichungen bestehenden Systems, dem Programm und den ermittelten Defektbildungsenergien lassen sich nun eine Vielzahl von Berechnungen durchführen. Die naheliegenste Anwendung ist wahrscheinlich die Berechnung der Soliduslinie, also der Begrenzung des $Ga_{1-x}As^c_x$ –Phasenraumes (Abb. 2.1), um diese mit anderen veröffentlichten Darstellungen aus der Literatur zu vergleichen. Ergebnis dieses Vergleichs ist, daß die gefundene Form und Ausdehnung im Bereich der von anderen Autoren berechneten Soliduslinien liegt, und daß jüngere Veröffentlichungen eher eine geringere Löslichkeit vorhersagen. Weitere interessante Berechnungen stellen die Untersuchungen des Einflusses der Größe der Defektbildungsenergien auf die Form der Soliduslinie dar. Abbildung 2.2 zeigt als Beispiel sehr anschaulich, welchen Einfluß die Größe der Defektbildungsenthalpie der Leerstellen auf dem Ga–Untergitter auf die Soliduslinie hat. Eine Verringerung der Bildungsenergie begünstigt die Entstehung der Leerstellen. Auf der arsenreichen Seite führt dies dazu, daß mehr Arsen in den Kristall aufgenommen werden kann, da mehr Gallium–Leerstellen zur Aufnahme von Arsenatomen bereitstehen. Auf der galliumreichen Seite werden die Leerstellen bevorzugt mit Galliumatomen gefüllt, die dort

im Überschuß vorhanden sind, die Gesamtmenge an fehlgeordnetem und interstitiellem Gallium nimmt damit ab, die Solidusline ist in Richtung der stöchiometrischen Zusammensetzung verschoben. Insgesamt verschiebt sich somit die Grenze des $Ga_{1-x}As_x$ -Phasenraumes in Richtung der As–reichen Seite des Phasendiagramms, zudem wird der Phasenraum etwas vergrößert.

Als alternative Darstellung des Phasendiagramms in traditioneller $x - T$–Form ist eine $\Delta\mu_{As} - T$–Form in vieler Hinsicht aufschlußreicher. Abbildung 2.3 zeigt das Ga–As-Phasendiagramm in dieser Form, zusätzlich sind Linien konstanter Schmelzenzusammensetzung ($y_{As}$ = const.) und Stöchiometrieabweichung im Festkörper ($s = 1 - 2x_{As}$ = const.) eingetragen. Durch Punktierung hervorgehoben ist die Linie $s = -8.49 \cdot 10^{-5}$, ein Kristall dieser Zusammensetzung erstarrt aus einer stöchiometrischen Schmelze ($y_{As} = 0.5$). Um einen stöchiometrischen Kristall herzustellen ($s = 0$), ist eine Schmelze der Zusammensetzung $y_{As} = 0.452$ nötig.

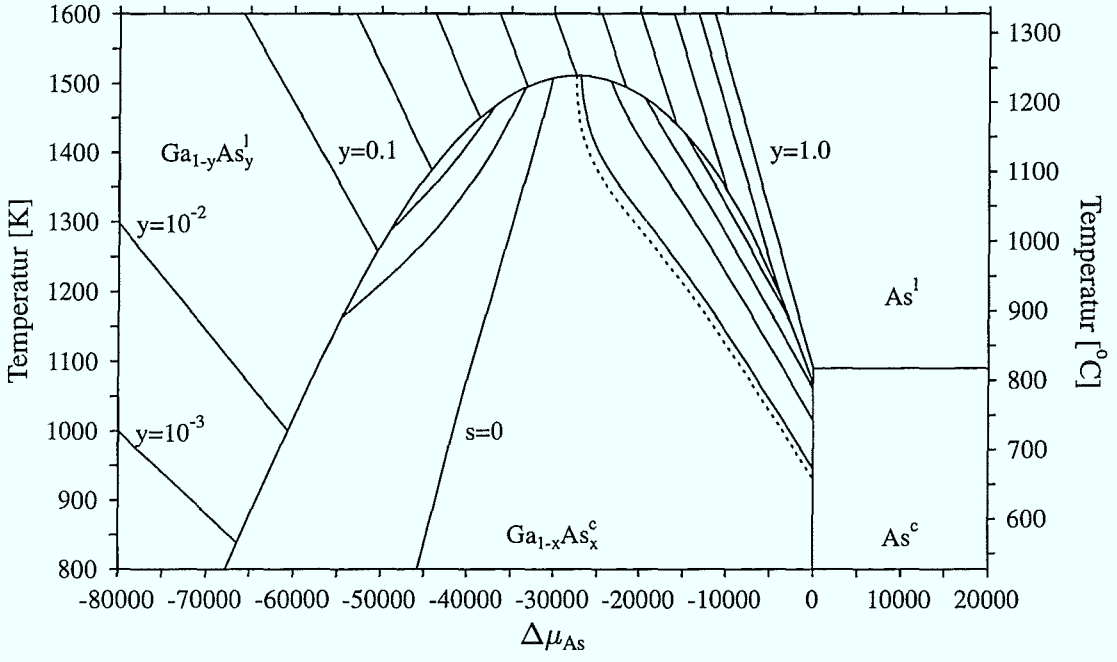



**Abbildung 2.3:** $\Delta\mu_{As} - T$ Diagramm mit Linien $y_{As}$ = const. (beginnend links unten: $y_{As} = 10^{-3}$, $10^{-2}$, 0.1, 0.2 ... 1.0) und $s$ = const. ($s = 2 \cdot 10^{-4}$, $10^{-4}$, 0, $-8.49 \cdot 10^{-5}$, $-10^{-4}$, $-2 \cdot 10^{-4}$, $-3 \cdot 10^{-4}$ und $-4 \cdot 10^{-4}$).

Weitere umfangreiche Berechnungen wurden durchgeführt, um die Veränderungen der Defektkonzentrationen im Festkörper mit der Temperatur zu ermitteln. Als Beispiel zeigt Abbildung 2.4 die Veränderung der Konzentrationen der Antistrukturdefekte in Abhängigkeit von der Temperatur in einem GaAs–Kristall, der aus einer stöchiometrischen Schmelze gezogen wird. Speziell bei tieferen Temperaturen überwiegen die Arsen–Antistrukturdefekte um viele Größenordnungen und deuten so an, daß der Kristall überstöchiometrisch ist. Dies wird durch den Wert der Stöchiometrieabweichung von $s = -8.49 \cdot 10^{-5}$ belegt. Der Zustandspunkt eines Kristalls, der aus einer stöchiometrischen Schmelze gezogen wird, trifft laut Abbildung 2.3 bei ca. 930 K auf die Grenze des $Ga_{1-x}As_x$ –Phasenraumes. Unterhalb dieser Temperatur bilden sich im Gleichgewicht also Arsenausscheidungen.

Festzuhalten bleibt, daß mit dem vorliegenden SCPBE–Modell und den benutzten Programmen nun Werkzeuge zur Verfügung stehen, die auf sehr komfortable Art die Berechnung von defektthermodynamischen Fragestellungen erlauben. Die eigentli-

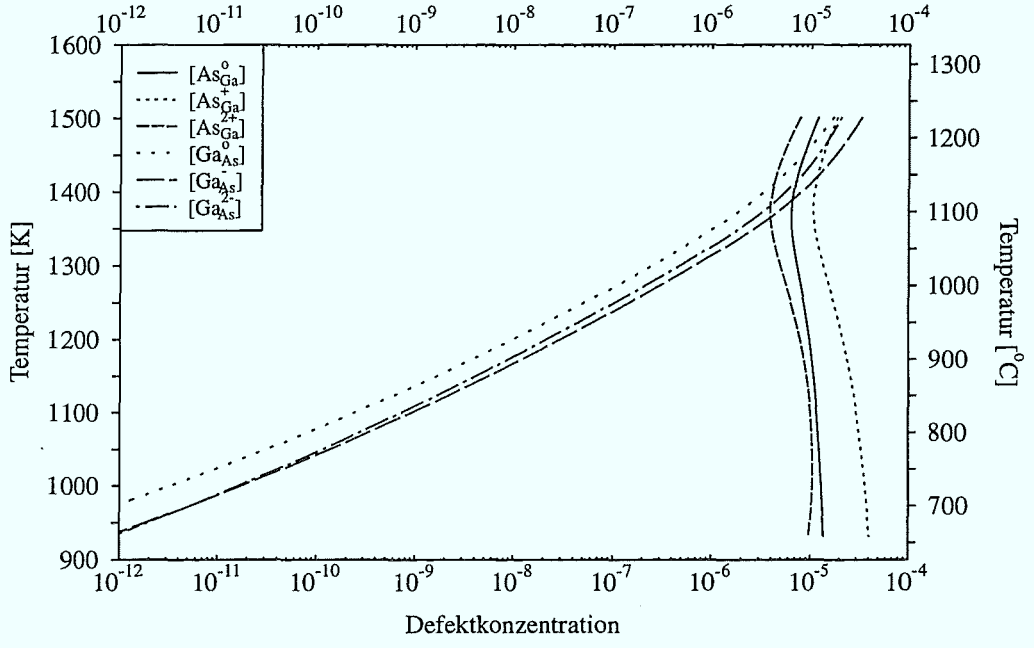



**Abbildung 2.4:** Berechnete Konzentrationen der Antistrukturdefekte in Abhängigkeit der Temperatur in einem GaAs–Kristall, der aus einer stöchiometrischen Schmelze gezogen wird ($y_{As} = 0.5$, $s = -8.49 \cdot 10^{-5}$).

chen thermodynamischen Daten des SCPBE–Modells sind die Bildungsenergien der betrachteten Defektspezies. Auch bei Erweiterung des Modells um zusätzliche Defekte oder Untergitter bleibt die Anzahl der zu wählenden Parameter im Vergleich zu den bislang benutzten Modellen überschaubar und einfach handzuhaben. Dies trägt erheblich zu der Einfachheit der Datenerstellung und der thermochemischen Berechnungen bei. Liegen experimentelle Ergebnisse vor, wie in dieser Arbeit ermittelt, so ist der Schritt bis zu einem Satz Parameter für das SCPBE–Modell nicht weit.

## Experimente

Ein Hauptziel dieser Arbeit ist die Ermittlung der maximalen Menge Arsen, die im $Ga_{1-x}As_x^c$ –Gitter im Gleichgewicht gelöst werden kann. Zu diesem Zweck wurden Experimente durchgeführt, bei denen aus einer stark arsenhaltigen GaAs–Schmelze ein Kristall abgeschieden wird. Es ist nicht verwunderlich, daß in der Literatur fast nichts über GaAs–Kristallzuchtexperimente bei solch hohem Arsenüberschuß bekannt ist. Der bisher veröffentlichten Literatur zufolge liegt die maximale Ausdehnung des Phasenraumes $Ga_{1-x}As_x^c$ auf der arsenreichen Seite bei ca. 1400 K. Betrachtet man den entsprechenden Ausschnitt im Phasendiagramm, so ergibt sich daraus eine Zusammensetzung der Schmelze von ca. 75%, wenn man von Standard–Kristallzuchtverfahren ausgeht, also dem Wachsen eines Kristalls aus einer Schmelze. Mit dem hier benutzten thermochemischen Datensatz läßt sich einfach errechnen, daß der Gesamtdruck über einer Schmelze mit dieser Zusammensetzung ca. 11 bar beträgt. Darüberhinaus steigt der Gleichgewichtsdruck noch weiter an, wenn die Schmelze sich bei gleichzeitigem Wachstum eines Kristalls weiter abkühlt und damit an Arsen anreichert. Verbunden mit der starken Korrosivität und Toxizität des Arsens, speziell bei hohen Temperaturen, macht dies verständlich, daß Experimente dieser Art Mangelware sind. Diesen Problemen zum Trotz wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Versuchsanordnung aufgebaut, die die Durchführung exakt dieser Art von Experimenten erlaubt.

Es kommt ein Versuchsaufbau zur Anwendung, wie er in einer schematischen Darstellung in Abbildung 2.5 gezeigt ist. Die Galliumarsenidcharge besteht aus einer mechanischen Mischung von ca. 4 g zerkleinertem GaAs und der entsprechenden berechneten Menge reinen Arsens (ebenfalls ca. 4 g), so daß eine Bruttozusammensetzung von 75% erreicht wird. Die Mischung wird in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen, deren verbleibender Hohlraum während des Zuschmelzens mit Argon gespült wird. Die verwendeten Ampullen bestehen aus Quarzglas optischer Qualität mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 7 mm. Diese Kombination von Wandstärke und Innendurchmesser sollte den Berechnungen zufolge, die während der Auslegung der Anlage durchgeführt worden sind, den zu erwartenden

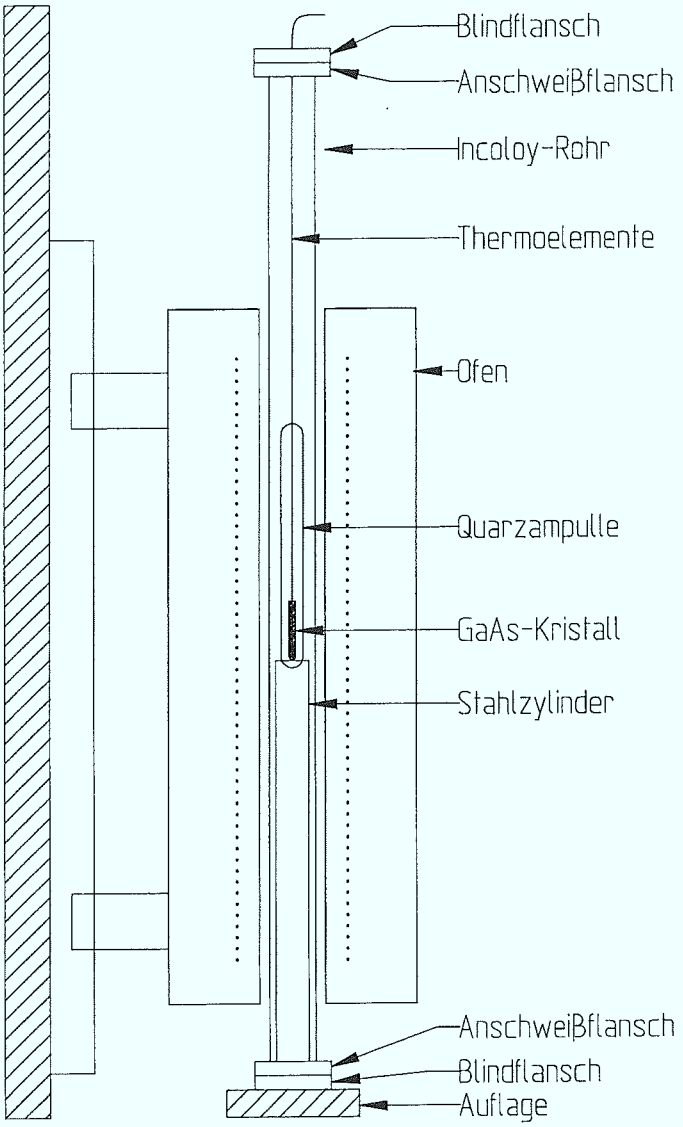



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Kristallzuchtapparatur

maximalen Drücken einschließlich eines Sicherheitsfaktors auch im Langzeitversuch standhalten. Die Ampulle wird in ein Metallrohr eingelassen, das im Falle eines Glasbruchs die Umgebung vor freiwerdenden giftigen Arsenverbindungen schützt. Im Hinblick auf die Betriebstemperaturen von 1000 – 1150° C und die erforderliche Zähigkeit des Materials im Falle eines explosiven Bruchs der Quarzampulle wurde eine Incoloy–Legierung als Material für das Rohr ausgewählt, das bei einer Wandstärke von knapp 5 mm auch eine ausreichende Standzeit bei der stattfindenden Hochtemperaturkorrosion in der Umgebungsluft bieten sollte. Das Rohr steht vertikal auf einer festen Unterlage, die Ampulle steht im Rohr auf einem Stahlstempel auf, der für einen gerichteten Temperaturgradienten in Kristall und Schmelze sorgt. Ein vertikal aufgehängter Rohrofen, der zudem noch senkrecht verfahrbar ist, umschließt das Incoloy Rohr mit der darin eingelassenen Ampulle. Der Ofen ist so positioniert, daß die Probe in Höhe der Ofenmitte zu liegen kommt. Durch Vorversuche, in denen das Temperaturprofil des Ofens aufgenommen wurde, wurde festgestellt, daß auch im senkrechten Betrieb des Ofen die heißeste Stelle annähernd in der Mitte liegt. Durch diese Vorversuche wurde außerdem die größtmögliche Ampullenlänge bestimmt, sie beträgt ca. 25 cm. Bei längeren Ampullen stellt der unterste Punkt nicht mehr zugleich den kältesten dar, und es kommt zur Resublimation von Arsen am oberen Ende.

Bei einer Reihe von Proben wurde versucht, die Bildung eines Einkristalls durch Verwendung eines zusätzlichen Quarztiegels im Innern der Ampulle zu begünstigen. Der entstehende Kristall ist jedoch sehr klein und nicht besser zu untersuchen als große Körner eines Polykristalls.

Die Temperaturregelung während der Versuche ist auf zwei Arten möglich: Der Ofen selbst kann gegenüber dem feststehenden Incoloy-Schutzrohr inklusive Quarzampulle vertikal verfahren werden, so daß die Probe aus der heißen Zone des Ofens heraus bewegt wird. Die zweite Variante, die am häufigsten verwendet wurde, ist die der geregelten Abkühlung des Ofens. Durch die direkte Regelung der Versorgungsspannung des Ofens ist im Gegensatz zur ersten Methode eine automatische Abkühlung der Probe bis auf Raumtemperatur möglich.

Der Versuchsablauf, bestehend aus Versuchsvorbereitung, Kristallzucht und Probenauswertung läßt sich so organisieren, daß eine Probe pro Woche hergestellt und ausgewertet werden kann. Die Kristallzucht selbst umfaßt die Phasen Aufheizen (von Raumtemperatur auf zwischen 1100 und 1150° C in ca. 3 Stunden), Homogenisierung (2 Tage), sowie Abkühlung (von der Homogenisierungstemperatur auf 800° C in ca. 3 Tagen, dies entspricht einer Abkühlrate von 0.1 K/min).

Nach vollständiger Abkühlung werden die Ampullen aufgesägt, der Kristall wird mit einer diamantbesetzten Innenlochsäge in mehrere Scheiben geschnitten oder längs geteilt.

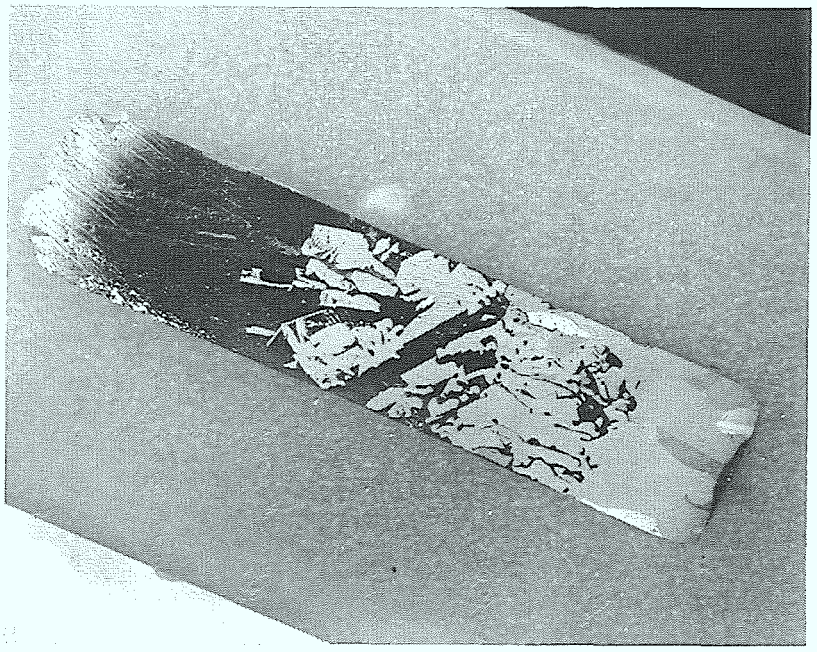


**Abbildung 2.6:** Probe 9-2 im Längsschnitt, eingebettet und geschliffen. Die hellen Gebiete stellen die GaAs–Phasenbereiche dar, die dunklen die eutektische Phase, und, am oberen Ende, das reine Arsen (3-fache Vergrößerung).

Die überwiegende Mehrzahl der Versuche führte zu einer Probe mit einem zusammenhängenden Stück GaAs am unteren Ende, das sich für weitere Untersuchungen eignet. Ausnahmen davon sind auf die folgenden Randbedingungen zurückzuführen: Zu hohe oder zu tiefe Homogenisierungstemperatur sowie Boroxidzugabe. Das versuchsweise zugegebene Boroxid verursachte während seiner Erstarrung Abplatzungen und Risse im GaAs–Kristall.

Die Proben lassen sich grundsätzlich in drei Bereiche aufteilen. Der unterste Bereich, der zuerst erstarrt (in Abbildung 2.6 unten rechts), besteht aus dem eigentlichen gewachsenen GaAs–Kristall. Aufgrund des hohen As–Gehaltes kann jedoch im Gegensatz zu Schmelzen, die zu 50% aus Arsen bestehen, nicht ausschließlich GaAs erstarren. Ab einer bestimmten Stelle des GaAs–Bereiches zeigen sich Bereiche einer zweiten (eutektischen) Phase. In diesem zweiten Bereich der Probe, der sich optisch deutlich vom ersten unterscheidet und den größten Bereich der gesamten Probe ausmacht, nimmt der Anteil der zweiten Phase immer weiter zu. Den letzten Teil der Probe bildet ein Bereich fast reinen Arsens.

In den GaAs–Gebieten der Probe lassen sich durch verschiedene Untersuchungsmethoden drei Ausscheidungstypen identifizieren.

- Eutektikum

  Vereinzelt zeigen sich Einschlüsse, die eine durchschnittliche Zusammensetzung von ca. 95–96% Arsen aufweisen. Diese Einschlüsse treten bevorzugt in der Nähe der Mittelachse der Probe im oberen Teil des GaAs–Bereiches auf. Bei höherer Vergrößerung zeigt sich, daß es sich um eutektisches Gefüge handelt, wie es auch im weiteren Verlauf der Schmelzenerstarrung entsteht. Es handelt sich hier also um Schmelzeneinschlüsse.

- Galliumoxid

  Bei einigen Proben lassen sich Ausscheidungen nachweisen, bei denen es sich EDAX–Analysen zufolge um Galliumoxid ($Ga_2O_3$) handelt. Obwohl die Bestimmung von Sauerstoffgehalten mit Hilfe des an das Rasterelektronenmikroskop gekoppelten EDAX–Analysensystems mit großen Ungenauigkeiten verbunden ist, läßt sich durch Benutzung einer systematischen Korrektur der Sauerstoffgehalt genau genug abschätzen, um bei den Ausscheidungen auf das Galliumoxid $Ga_2O_3$ zu schließen.

- Arsenausscheidungen

  Am interessantesten ist jedoch die Frage, ob und in welcher Form Ausscheidungen reinen Arsens im Galliumarsenid vorliegen. Man würde von der Art der Kristallherstellung auf ein Vorhandensein von Arsenausscheidungen in irgendeiner Form schließen, da, bei Betrachtung der Soliduslinie (siehe Abbildung 2.1), bei einer Schmelzenzusammensetzung von 75% ein Kristall mit nahezu größtmöglichem Arsengehalt erstarren müßte. Da die Soliduskurve mit sinkender Temperatur rückläufig bezüglich des As–Gehaltes des $Ga_{1-x}As_x^c$ ist, sollte sich ein Teil des bei hohen Temperaturen gelösten Arsens bei tieferen Temperaturen ausscheiden.

  Lassen sich diese Ausscheidungen finden, so sind sie gleichzeitig Beleg dafür, daß trotz der geringen Erstarrungsgeschwindigkeit von 0.1 K pro Minute, der hohen Liquidustemperaturen und des vermuteten mehrfachen Aufschmelzen und Erstarrens von Probenbereichen in der Umgebung der Phasengrenze flüssig–fest kein Diffusionsausgleich im Festkörper stattfindet. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß von den Ergebnissen der Stöchiometrieuntersuchungen, die an den Proben vorgenommen worden sind, tatsächlich angenommen werden kann, daß sie Aufschluß über die Zusammensetzung des Festkörpers zum Zeitpunkt der Erstarrung liefern. Ließen sich keine Ausscheidungen finden, von denen man plausibel annehmen kann, daß sie die Folge der mit sinkender

Temperatur rückläufigen Soliduslinie sind, so müßte an der Aussagekraft der Stöchiometrieuntersuchungen gezweifelt werden.

Derartige Ausscheidungen ließen sich weder im Licht- noch im Rasterelektronenmikroskop finden. Dies ist jedoch auch nicht weiter verwunderlich, da man aufgrund des geringen Unterschieds in der Löslichkeit des festen GaAs für Arsen zwischen hohen und tiefen Temperaturen, verbunden mit den zu vermutenden geringen Diffusionswegen kaum auf Ausscheidungen der Größe hoffen kann, die sich mit den oben genannten Geräten nachweisen lassen.

Erst die Untersuchung einiger Proben mit hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen brachte schließlich den Nachweis der lange gesuchten Ausscheidungen.

Im folgenden werden die angewendeten Untersuchungsverfahren und die mit ihnen erzielten Ergebnisse kurz dargestellt.

- Ätztechniken und Lichtmikroskopie

  Zur Untersuchung im Lichtmikroskop wurden die Proben geschliffen und poliert. Die unterschiedliche Härte der GaAs- und der eutektischen Phase führt während des Poliervorgangs mit Filztuch und Diamantpoliermittel zu jeweils unterschiedlichen Abtragsraten. Gerade im Interferenzkontrast lassen sich so die unterschiedlichen Phasen identifizieren (siehe Abbildung 2.6). Auf diese Weise läßt sich auch der Arsengehalt der eutektischen Phase bestimmen:

  $$x_{\mathrm{As}}^{eut} \approx 0.954$$

  Dies deckt sich hervorragend mit dem Wert von $x_{\mathrm{As}}^{eut} = 0.9534$, der sich aus den thermochemischen Berechnungen ergibt.

  Zur Sichtbarmachung von Versetzungen und verwandten Kristalldefekten wurden die Proben zusätzlich auf unterschiedliche Arten geätzt.

- Rasterelektronenmikroskopie (REM)

  Eine Reihe von Proben wurde nach dem Polieren und Ätzen auf entsprechenden Haltern befestigt und kontaktiert, um so im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht zu werden. Proben mit glatter Oberfläche über die verschiedenen Phasen hinweg sind im REM nur schwer zu untersuchen, da zwischen Bereichen der GaAs- und der Arsenphase nur ein geringer Kontrast besteht. Zusätzliche Schwierigkeiten bereiten größere Bereiche die vorwiegend aus Arsen bestehen, da sie nur auf unzureichende Weise leitend mit dem Probenhalter verbunden

werden können. Hier zeigen sich Aufladungseffekte, die verhindern, daß dieser Bereich bzw. die gesamte Probe photographiert werden kann.

In vielen Fällen zeigt sich erst im REM, daß es sich bei einigen Ausscheidungen in Wirklichkeit um Einschlüsse von flüssiger Phase handelt, die dieselbe eutektische Struktur aufweisen wie die restlichen Bereiche der eutektischen Phase.

Die ebenfalls erwähnten Galliumoxid–Ausscheidungen ließen sich trotz der generell schwierigen Gehaltsbestimmung von Sauerstoff mit dem EDAX–System ausreichend genau nachweisen. Hierzu wurden die mit dem EDAX–System gemessenen Sauerstoffkonzentrationen mit einer systematischen Korrektur belegt. Nach dieser Korrektur ergibt sich für die Analyse der entsprechenden Meßpunkte ein Ga–Gehalt von 41.08% und ein O–Gehalt von 58.66%. Eine Flächenmessung ergibt nach der Korrektur 41.51% Ga und 58.24% O. Die Galliumoxidausscheidungen dieses Typs lassen sich damit ausreichend genau als $Ga_2O_3$ identifizieren.

- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

  Im Verlauf der Suche nach dem Verbleib des bei hohen Temperaturen im GaAs–Gitter gelösten Arsens, welches sich bei niedrigen Temperaturen in irgendeiner Form ausscheiden muß, wurden einige Proben für die Untersuchung in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) vorbereitet. Dies geschah, nachdem weder mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopen noch durch Sekundärionen–Massenspektroskopie in Frage kommende Strukturen nachgewiesen werden konnten. Die mit einem $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$–Gemisch angeätzten Proben wurden mechanisch gedimpelt und anschließend durch Ionendünnung perforiert.

  Bei der anschließenden Untersuchung im TEM wurden dann tatsächlich entsprechende Ausscheidungen nachgewiesen (siehe Abbildung 2.7), ihre Größe liegt zwischen 20 nm und wenigen $\mu$m. Es handelt sich um facettierte Ausscheidungen, die typisch für hexagonales Arsen sind. Das Auftreten kleinerer As–Ausscheidungen ist nicht mit Versetzungen korreliert. Mittlere und große Ausscheidung zeigen sich dagegen häufig in Versetzungsnähe.

- Sekundärionen–Massenspektroskopie (SIMS)

  Mit Hilfe der SIMS wurden Tiefenprofilanalysen erstellt, um zu überprüfen, ob der Galliumarsenidkristall Silizium aus der Quarzampulle aufnimmt. Da durch die Natur des Kristallzuchtverfahrens bedingt die Phasengrenzfläche flüssig–fest dauernden Kontakt mit dem Quarzglas hat, wäre damit durchaus zu rechnen. Zudem ist das Verhältnis von Kristallvolumen zu berührender Quarzglasfläche durch die Kleinheit der Proben bedingt geringer als bei herkömmlichen Verfahren.

**Abbildung 2.7:** Probe 31-6, facettierte Arsenausscheidungen im TEM bei 20000-facher Vergrößerung.

Die SIMS–Messungen zeigen, daß eine nennenswerte Aufnahme von Silizium durch den GaAs–Kristall nicht stattfindet. Ein entsprechendes Signal läßt sich als Hintergrundsignal identifizieren, für das $N_2$–Moleküle verantwortlich sind ($M_{N_2} \approx M_{Si} \approx 28$ g/mol).

- Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

  Zur Kontrolle der Reinheit der hergestellten Proben wurden Analysen durch Neutronenaktivierung in Auftrag gegeben. Laut den Analysenergebnissen liegt lediglich Zink mit einigen Hundert ppb knapp oberhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens, alle anderen Elemente liegen darunter. Wegen des geringen

Abstandes von der Nachweisgrenze kann jedoch auch der ermittelte Zinkgehalt nicht als genau angesehen werden, der Meßfehler wird mit 20% angesetzt.

- Stöchiometrieanalyse

  Zur Bestimmung des Arsengehaltes, und damit der Stöchiometrie der GaAs–Probe kommt ein indirektes, zweistufiges Verfahren bestehend aus Präzisionsgravimetrie und Titration zur Anwendung. Titriert wird bei diesem Verfahren durch Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gebundenes Gallium mit einer $Bi(NO_3)_3$–Lösung [81]. Dieses Verfahren, angewendet im Forschungszentrum Jülich in einer Zusammenarbeit der Zentralabteilung für Chemische Analysen und des Instituts für Festkörperforschung, hat sich im Verlauf vieler Analysenreihen als Standardverfahren zur Bestimmung des As–Gehaltes in konventionellen GaAs–Kristallen etabliert und erlaubt zuverlässige Aussagen über As– und Ga–reiche Proben [15].

  Tabelle 2.2 zeigt die Ergebnisse, die durch die Titration gewonnen wurden. Während bei den Proben 7-2-1 und 7-2-2 während der Vorbereitung zur Titration keine Ausscheidungen an der Probe auffielen, zeigten sich an den Proben 14A und 14B Einschlüsse erstarrter Restschmelze. Diese Einschlüsse, bei denen es sich nicht um Gleichgewichtsausscheidungen handelt, die während der Abkühlung aufgrund der rückläufigen Soliduskurve entstanden sind, verfälschen das Ergebnis, in dem sie einen wesentlich größeren Arsengehalt im $Ga_{1-x}As_x$ –Kristall vortäuschen, als tatsächlich bei den hohen Zuchttemperaturen vorlag.

  Die Arsengehalte der Proben 7-2-1 ($x_{As} = 0.500334$) und 7-2-2 ($x_{As} = 0.500219$) können als Anhaltspunkte für die Lage der Soliduslinie dienen. Sie stellen zwei Punkte der Soliduslinie auf der As–reichen Seite des Phasendiagramms dar (siehe Abb. 2.1), die zugeordnete Temperatur ist die Zuchttemperatur, bei der dieser Teil des Kristalls entstanden ist.

- Hall–Messungen

  An den Proben wurden ebenfalls Widerstands- und Halleffektmessungen nach der Methode von van der Pauw [71] an einem bereits bestehenden Meßplatz durchgeführt [35].

| Probe | $x_{As}$ | $s = 1 - 2x_{As}$ |
|---|---|---|
| 4-1-1 | 0.50089 | $-1.78 \cdot 10^{-3}$ |
| 7-2-1 | 0.500334 | $-6.69166 \cdot 10^{-4}$ |
| 7-2-2 | 0.500219 | $-4.39170 \cdot 10^{-4}$ |
| 14A | 0.51612 | |
| 14B | 0.50714 | |

**Tabelle 2.2:** Ergebnisse der Stöchiometrieanalysen durch Titration. Die Proben 14A und 14B wiesen Einschlüsse auf, daher können diese beiden Ergebnisse nicht zur Bestimmung der Soliduslinie herangezogen werden.

Obwohl man erwarten würde, daß man bei einem derart hohen Arsenüberschuß durchweg $n$–leitendes Material erhalten würde, sind mehr als die Hälfte der gemessenen Proben $p$–leitend. Generell läßt sich über die Meßergebnisse sagen, daß sie keine zuverlässige Charakterisierung des Materials in Bezug auf Widerstand sowie Art und Beweglichkeit der Ladungsträger zulassen, die gemessenen Unterschiede in den Spannungen nach Umkehr des Magnetfeldes beispielsweise sind hierfür zu gering. Wahrscheinliche Gründe hierfür sind die Probenform, die stark von der Idealform abweicht, die daraus resultierende ungünstige Lage der Kontakte, mögliche Inhomogenitäten im Innern der Probe (Einfluß von Ausscheidungen), sowie die Tatsache, daß es sich bei den untersuchten Proben um Polykristalle handelt.

# 3. Einleitung

Die Bedeutung der Verbindungen von Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems als halbleitende Werkstoffe für die Elektrotechnik wurde bereits Anfang der Fünfziger Jahre entdeckt [74,75]. In den folgenden Jahren erkannte man neben der technischen Bedeutung von Verbindungen wie Indiumphosphid (InP) und Galliumantimonid (GaSb) speziell die des Galliumarsenids (GaAs).

Durch eine Reihe von Eigenschaften, die Galliumarsenid aufweist, ist es für Anwendungen prädestiniert, zu denen Silizium entweder gar nicht oder nur unzureichend eingesetzt werden kann [10,28,43]. Als „direkter" Halbleiter kann GaAs die Rekombination von Elektron–Loch Paaren effizient in Licht umsetzen, wodurch es als Basismaterial für die Optoelektronik sehr gut geeignet ist. Die Elektronenbeweglichkeit in undotiertem GaAs ist ca. um den Faktor sechs höher als die in Silizium, man versuchte schon früh diesen Unterschied in eine höhere Arbeitsfrequenz von Transistoren umzusetzen. Allen voran ist jedoch der Unterschied in den Energielücken der beiden Materialien zu nennen, dem Abstand zwischen der Valenz- und der Leitungsbandkante. Während dieser für Silizium bei Raumtemperatur bei 1.1 eV liegt, beträgt er für GaAs 1.43 eV. Eine entscheidende Konsequenz daraus ist, daß undotiertes GaAs einen um ca. drei Größenordnungen größeren Widerstand aufweist als Silizium. Dies ist auf die exponentielle Abhängigkeit der intrinsischen Ladungsträgerdichte von der Breite der Bandlücke zurückzuführen. Im Gegensatz zu elektronischen Bauelementen aus Silizium, die zur Isolation der die Schaltungselemente enthaltenden Schichten gegenüber dem Si–Basismaterial eine spezielle, meist oxidische, Schicht enthalten müssen, ist dies bei GaAs nicht nötig, da das Basismaterial bereits semi–isolierend ist. Des weiteren bietet Galliumarsenid die Möglichkeit zum „Bandgap Engineering", beispielsweise durch Verwendung von Aluminium zur Bildung der Mischkristallreihe $Al_{1-x}Ga_xAs$. Dadurch, daß zwar die Breite der Bandlücke von $x$ abhängt, nicht aber die Gitterkonstante, lassen sich Werkstoffe herstellen, deren Eigenschaften sich innerhalb von wenigen Netzebenen sprunghaft ändern.

Zu den Nachteilen des Galliumarsenids gegenüber Werkstoffen wie dem Silizium gehören das Gefahrenpotential, das mit der Verwendung von Arsen verknüpft ist,

der Bedarf an technologisch aufwendigeren Herstellungsprozessen, die in relativ hohen Kosten für das Endprodukt resultieren, die hohe Versetzungsdichte bei zugleich geringerem Kristalldurchmesser, sowie die noch zu wenig verstandene Physik und Thermodynamik des Mischkristalls $Ga_{1-x}As_x$ . Wenigstens zur Verbesserung der Situation des zuletzt aufgeführten Punktes versucht diese Arbeit einen Teil beizutragen.

Die überwiegende Menge des heute produzierten Galliumarsenids wird durch das LEC–Verfahren (Liquid–Encapsulated–Czochralski) hergestellt. Zieht man mit diesem Verfahren undotierte Kristalle aus einer galliumreichen Schmelze, so ist das resultierende Material bei Raumtemperatur halbleitend. Benutzt man eine arsenreiche Schmelze, so ist es semi–isolierend, falls es mit einer ausreichenden Menge an C dotiert wurde. Der Bedarf an semi–isolierendem GaAs ist wegen seiner Bedeutung als Basismaterial für vielfältige weiterverarbeitende Prozesse ähnlich groß wie der Bedarf an halbleitendem Material. Die Frage, wieviel Arsen aus einer arsenreichen Schmelze in den wachsenden Kristall aufgenommen wird, oder anders ausgedrückt, wie hoch die maximale Löslichkeit der Verbindung GaAs für Arsen ist, ist unbekannt.

Die Beantwortung dieser Frage ist einer der Gründe, warum im Verlauf dieser Arbeit, die Teil des Programms „Grundlagenforschung für die Informationstechnik“ des Forschungszentrums KFA Jülich ist, ein Verfahren zur Hochdrucklösungszüchtung von GaAs–Kristallen aus einer arsenreichen Schmelze entwickelt wurde. Die mit diesem Verfahren hergestellten Proben wurden auf ihren Arsenanteil hin analysiert, was Rückschlüsse auf die maximale Löslichkeit des Galliumarsenids für Arsen bei der Erstarrungstemperatur zuläßt.

Wie bei vielen chemisch–technischen Prozessen ist man auch in der Halbleiterkristallzucht daran interessiert, experimentelle Ergebnisse mit passenden Modellen zu vergleichen. Mit dem Werkzeug eines Modells kann man einen besseren, und oft einen anderen Blick auf die Verhältnisse im betrachteten System erhalten. Während bereits seit vielen Jahren zahlreiche Arten von thermochemischen Systemen modelliert werden konnten, ist dies für halbleitende Stoffe bisher noch kaum erfolgreich durchgeführt worden. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen wird die Einbeziehung der freien Elektronen und Löcher in den halbleitenden festen Phasen des Gleichgewichtssystems notwendig, während dies in der Regel bei anderen Systemen vernachlässigt werden kann. Dementsprechend sind viele gängige Mischphasenmodelle nicht auf die Berücksichtigung von Elektronen und Löchern vorbereitet. Ebenfalls ist die Berücksichtigung von Defekten in Festkörpern, die die uns bekannte Funktionsweise von Halbleitern erst ermöglichen, mit diesen Modellen nicht möglich.

Versucht man eine thermochemische Beschreibung des Galliumarsenids mit den bisher zur Verfügung stehenden Werkzeugen, Modellen, und auch Daten, so muß man

sich zwangsläufig mit Ergebnissen zufriedengeben, wie man sie auch für andere Systeme erzielt: Die Löslichkeit des festen Galliumarsenids für Gallium und Arsen, sowie die Berücksichtigung von Defekten, Elektronen und Löchern ist nicht möglich. Was die Darstellung der Ergebnisse in Phasendiagrammform angeht, so entspricht dies einer Darstellung wie z.B. in Bild 4.3.

Seit einiger Zeit werden Mischphasenmodelle entwickelt, die im Gegensatz zu den bisherigen Modellen die Beschreibung von Defekten sowie von Elektronen und Löchern auf natürliche Art zulassen. Gleichzeitig werden bereits existierende Programme zur Berechnung von Phasengleichgewichten für die Aufnahme dieser Modelle vorbereitet. Auf diese Weise ist es möglich, thermochemische Systeme zu behandeln, in denen nichtstöchiometrische Phasen im Gleichgewicht mit Phasen stehen, die mit einem beliebigen anderen Mischphasenmodell beschrieben sind, allen voran die flüssige Phase. Damit sind die wichtigsten Voraussetzungen geschaffen, um die auftretenden Gleichgewichte bei der Herstellung beispielsweise von Verbindungshalbleitern zu berechnen.

Bevor man auf Antworten der Modelle und Berechnungsprogramme hoffen kann, die die Wirklichkeit zuverlässig genug beschreiben, ist die Verifikation und Unterstützung durch praktische Experimente notwendig. Gerade nach der Einführung eines neuen Mischphasenmodells sind die zur Berechnung notwendigen Daten oft noch Mangelware, dies ist auch im vorliegenden Fall nicht anders. Schlüsseldaten wie die Bildungsenthalpien und -entropien von Defekten müssen erst in genügendem Umfang zur Verfügung gestellt werden. Gerade im Bereich der thermochemischen Eigenschaften von Defekten ist es in den meisten Fällen nicht möglich, diese durch direkte Messung zu ermitteln. Man ist hier auf die Modellierung dieser Daten angewiesen, und muß sie an die Ergebnisse von Experimenten anpassen, die nicht diese Daten selbst ergeben, sondern die Auswirkungen dieser Daten auf andere, einfacher zugängliche Größen sichtbar machen.

Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind ein Beispiel dafür. Gemessen werden nicht die Bildungsenthalpien der Defekte, sondern die Auswirkungen, die das Zusammenspiel der Defekte im festen Galliumarsenid im Gleichgewicht mit anderen Phasen hat. Im vorliegenden Fall bezieht sich dies im besonderen auf die Form und Ausdehnung des Phasenbereiches des festen Galliumarsenids. Im Vergleich der berechneten Soliduslinie mit gemessenen Ergebnissen läßt sich so ersehen, ob die thermochemischen Eigenschaften der Defekte plausibel gewählt worden sind.

Neben dieser Art von Ergebnissen, die sich aus den Experimenten zur Hochdrucklösungszüchtung von Galliumarsenid ergeben, fallen bei der Durchführung und Untersuchung noch eine Reihe weiterer interessanter Resultate an. Da für die Versuche zur Ermittlung der Phasengrenze des $Ga_{1-x}As_x^c$ -Phasenbereiches Proben mit sehr hohem Arsengehalt hergestellt wurden, die anders kaum erzeugt werden können, ist

deren Untersuchung durch verschiedene analytische Techniken äußerst lohnend. In einem weiteren Teil der Arbeit wird daher im einzelnen auf diese Untersuchungen eingegangen.

Kapitel 4 dieser Arbeit enthält eine Beschreibung des Ga–As-Phasendiagramms, wie es sich ohne Berücksichtigung der Defekte im GaAs ergibt. Die notwendigen Daten und Modelle für die Beschreibung der Phasen werden dargestellt. Des weiteren wird das so berechnete Phasendiagramm sowie die berechneten Partialdrücke mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

In Kapitel 5 wird das Modell zur thermochemischen Beschreibung des festen Galliumarsenids vorgestellt. Mit Hilfe der Daten aus Kapitel 4 wird dann das Phasendiagramm berechnet, so wie es sich unter Berücksichtigung der Nichtstöchiometrie des festen Galliumarsenids ergibt. Weiterhin wird unter anderem dargestellt, welche Aussagen den Berechnungen über die Veränderung der Defektkonzentrationen mit der Temperatur entnommen werden können.

Den Kristallzuchtexperimenten ist Kapitel 6 gewidmet. Der Aufbau der Versuchsanlage zur Hochdrucklösungszüchtung, die Durchführung der Zuchtversuche, sowie die mit den verschiedenen Analysenmethoden erhaltenen Ergebnisse werden im Detail beschrieben.

In den Anhängen sind schließlich alle zur Berechnung des Phasendiagramms notwendigen Daten des Galliumarsenid–Datensatzes, Beispiele für gemessene Temperaturverläufe während der Kristallzucht, sowie mikroskopische Photographien von ausgewählten Proben dargestellt.

# 4. Thermochemie und Phasendiagramm von GaAs

## 4.1 Einführung

Die im Zusammenhang mit dieser Dissertation durchgeführten Experimente zur Hochdrucklösungszüchtung von Galliumarsenid dienen in erster Linie dem Zweck, nähere Informationen über die Ausdehnung des Phasenbereiches von festem Galliumarsenid zu gewinnen, speziell in der arsenreichen Hälfte des Phasendiagramms. Trotzdem soll an dieser Stelle eine Beschreibung des Ga–As-Phasendiagramms stehen, wie es sich ohne Berücksichtigung von Defekten im GaAs ergibt. Dafür sprechen insbesondere die folgenden Gründe:

- Die zur Beschreibung des Ga–As-Phasendiagramms notwendigen thermochemischen Daten (siehe Anhang B) sind alle in der Literatur und über spezielle Datenbanken verfügbar, wobei Defekte und die Stöchiometrieabweichung im festen GaAs allerdings vernachlässigt werden. Diese Daten sind jedoch bisher nicht in ihrer Gesamtheit auf das Verhältnis der einzelnen Phasenbeschreibungen untereinander und auf die Konsistenz mit experimentellen Daten ausführlich untersucht worden. Dies gilt insbesondere für die Partialdrücke der Gasphasenspezies entlang der Liquiduslinie. Zu diesen experimentellen Daten zählen insbesondere die Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Gesamtdrucks am Schmelzpunkt von GaAs, die am selben Institut durchgeführt worden sind [64]. Beides ist jedoch notwendig, um die Qualität der Daten zu bestimmen, da sie ja in Folge dieser Arbeit auch als Grundlage für die Berechnungen zur Defektthermodynamik benötigt werden. Speziell der Arbeit von Chatillon et al. [13], in der neue Exzess–Gibbsenergien für die flüssige Phase und damit eine veränderte Lage der Liquiduslinie vorgeschlagen wurden, lassen sich diese Informationen kaum entnehmen. Gerade die Lageänderung der Liquiduslinie auf der arsenreichen Seite ist für diese Arbeit von besonderem Interesse. Auf der Lage der Liquiduslinie und den entlang ihr herrschenden Drücken

basiert die Auslegung der Kristallzuchtanlage, die zur Durchführung der hier vorgestellten Versuche benutzt wurde. Die Bestimmung der Temperatur, bei der das Probenmaterial homogenisiert wurde, also die Maximaltemperatur des Versuches, erfolgte ebenfalls anhand der Liquiduslinie.

- Klassische Beschreibungen der Phasendiagramme von III-V–Halbleitern benutzen zur Beschreibung der Phasengrenze flüssig–fest in der Regel eine vereinfachte und deshalb gut handhabbare explizite Darstellung in Form einer Liquidusgleichung. Mit der Darstellung der Liquiduslinie durch eine einzige geschlossene Gleichung lassen sich Ausschnitte der Phasengrenze, bei Zusammensetzungen um $x_{\mathrm{As}} = 0.5$, schnell und einfach berechnen. Diese Methode eignet sich jedoch weniger gut wenn es vom thermochemischen Gesichtspunkt her um eine qualitative Beschreibung des Phasendiagramms geht.

  Moderne Computerprogramme aus dem Bereich der Thermochemie und -physik (ChemSage, ThermoCalc, etc.) benutzen als Eingabedaten zur Behandlung von Fragestellungen auf diesen Gebieten keine explizite Beschreibung der einzelnen Phasengrenzen, sondern z.B. $c_p$–Funktionen, Gibbsenergien, Werte für die Standardentropie sowie Bildungs- und Umwandlungsenthalpien der beteiligten Spezies. Die jeweiligen Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen werden vom Programm durch Minimierung der beteiligten Gibbsenergien bestimmt.

  Die Rechenleistung der heutigen Computersysteme erlaubt diese Art der Behandlung von thermochemischen Fragestellungen, auch auf PCs, in kurzer Zeit. Dadurch sind eine Reihe von Kompromissen, im Zuge derer die jeweiligen zugrunde liegenden thermochemischen Modelle zugunsten besserer Handhabbarkeit teilweise stark vereinfacht wurden, hinfällig geworden.

  In der vorliegenden Arbeit wird daher ein System aus Standard–Gibbsenergien beschrieben und verwendet, das als Eingabedatensatz für das Programm ChemSage [14, 21] dient. Das Ga–As-Phasendiagramm in Abbildung 4.3 wurde mit Hilfe dieses Programms berechnet. Die Resultate werden mit den Ergebnissen aus der gängigen Literatur verglichen, sowohl was die explizite Darstellung der Phasengrenzen als auch die durch Experimente ermittelten Punkte der Liquiduslinie und die entlang ihr bestimmten Drücke angeht.

  Die Vorteile eines solchen konsistenten Datensatzes, ist er einmal erstellt, sind zahlreich. Er läßt sich im Prinzip mit allen führenden Programmen aus dem Gebiet der Thermochemie und -physik zur Behandlung entsprechender Fragestellungen verwenden. Diese sind nicht nur auf den Bereich der Phasendiagramme beschränkt, sondern umfassen ebenso Berechnungen aus dem Gebiet der chemischen Reaktionen bis hin zur Prozeßsimulation. Durch Hinzufügen der entsprechenden Daten anderer Komponenten lassen sich diese Datensätze auf mehrkomponentige Systeme erweitern.

- Wie schon angedeutet wurde, soll das hier vorgestellte Ga–As-Phasendiagramm nicht nur dazu dienen, in der Umgebung des Schmelzpunktes von GaAs, *oder* im Ga–reichen Gebiet, *oder* im Bereich des eutektischen Punktes auf der Arsenseite eine Beschreibung der Phasengrenzen zu liefern, die möglichst gut mit den vorhandenen experimentellen Werten übereinstimmt, wie das mit einfacheren Modellen auch möglich wäre. Das vorliegende Phasendiagramm stellt eine konsistente und qualitative Beschreibung *aller* Bereiche des klassischen Ga–As-Phasendiagramms dar und macht daher Teillösungen für spezielle Probleme überflüssig.

  Wie oben bereits erwähnt soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß das „klassische" Phasendiagramm und insbesondere die zugrunde liegenden Daten noch keine Beschreibung einer Löslichkeit im Bereich des festen GaAs enthalten. Die erwähnten Programme erlauben derzeit noch keine Defektberechnungen in der Form wie sie hier vonnöten sind. Die Integration des *Species Chemical Potential – Bond Energy* Modells (siehe Kapitel 5.2.2) in ChemSage befindet sich allerdings bereits in der Testphase. Bis dahin muß auf ein kommerzielles Programm zurückgegriffen werden, das durch seine Fähigkeit nichtlineare Gleichungssysteme zu lösen für diese Zwecke gut geeignet ist.

- Durch die den thermochemischen Datensätzen zugrunde liegende Struktur lassen sich die darin beschriebenen Systeme fast beliebig erweitern. Anfänglich nicht berücksichtigte Phasen können nachträglich eingefügt werden, die Komponentenzahl läßt sich erhöhen, oder bislang als stöchiometrische Verbindungen oder reine Stoffe angenäherte Phasen lassen sich als Mischphase beschreiben, soweit Daten für die entsprechenden Erweiterungen vorhanden sind. Letzteres soll bei der Berechnung des Phasendiagramms beispielhaft gezeigt werden.

  Beide Randphasen des Ga–As-Systems, Gallium und Arsen, werden stes als reine Stoffe ohne Löslichkeit für das jeweils andere Element beschrieben. Während dies für Gallium auch weiterhin durchaus gerechtfertigt ist (der eutektische Punkt auf der Ga–reichen Seite liegt bei so tiefen Temperaturen und so geringen As–Gehalten, daß er für die GaAs–Praxis keine Rolle spielt), ist man auf der As–reichen Seite durchaus daran interessiert, die Auswirkungen einer Erweiterung des zugrunde liegenden Datensatzes zu studieren. Die hierzu notwendigen Änderungen betreffen die Umstellung der Beschreibung des festen Arsens vom reinen Stoff zu einer Mischphase. Die zu untersuchenden Auswirkungen beziehen sich hauptsächlich auf die möglichen Veränderungen der Lage des eutektischen Punktes und der Liquiduslinie auf der As–reichen Seite.

- Ein weiteres Augenmerk soll auf den Gesamtdruck am Schmelzpunkt von GaAs gelegt werden. Am Institut für Festkörperforschung werden Druckmessungen

durchgeführt, die auf einen Gesamtdruck von mehr als einem bar hindeuten, während in der Literatur am häufigsten Werte zwischen 0.7 und 1.0 bar erwähnt werden. Auch der für die Berechnungen in dieser Arbeit verwendete Datensatz (siehe Anhang B) liefert mit 0.74 bar einen Wert in dieser Größe [1]. Mit speziellen Programmen, die mittlerweile in einer Testversion zur Verfügung stehen, können einzelne Werte dieses Datensatzes an experimentelle Daten angepaßt werden. Es soll daher untersucht werden, welche Auswirkungen die Vorgabe eines höheren Gesamtdruckes auf die thermochemischen Daten hat.

## 4.2 Thermochemische Beschreibung der Phasen

### 4.2.1 Grundlagen

Die einzelnen Phasen des Ga–As-Systems werden auf folgende Weise beschrieben:

- **Gasphase**

  Die Gasphase wird als ideale Mischphase angenommen. Die Drücke der einzelnen Spezies werden nach dem idealen Gasgesetz beschrieben.

  Je höher die Gleichgewichtsdrücke in der Gasphase werden, desto unzuverlässiger wird die Aussage über die genaue Höhe der Drücke, wie sie das ideale Gasgesetz liefert. Gerade in den III-V Halbleitersystemen stellt die leichtflüchtige V–er Komponente ein erhebliches Problem bei der Kristallzucht und der Weiterverarbeitung des Materials dar. Zudem erlaubt die Korrosivität speziell des Arsens keine zuverlässige Druckmessung nach den gängigen Verfahren. Am Institut für Festkörperforschung sind jedoch Versuche durchgeführt worden, um den Gesamtdruck am Schmelzpunkt des Galliumarsenids auf andere Art zu bestimmen [78].

  Im hier betrachteten Ga–As-System muß man auf der arsenreichen Seite des Diagramms mit Drücken der gasförmigen As–Spezies von mehreren Dutzend bar rechnen, speziell bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimenten. Da es jedoch technisch nicht möglich ist, die dort entstehenden Drücke über der arsenreichen Schmelze zu messen und auch keine zuverlässigen Daten

[1] Bei Verwendung der neuesten veröffentlichten thermochemischen Daten (SGTE Datenbank reiner Stoffe, Ausgabe 1994 [57]) ergibt sich ein höherer Gesamtdruck von 1.06 bar am Schmelzpunkt von Galliumarsenid. Dies ist praktisch ausschließlich auf geänderte $As_3^g$-Daten zurückzuführen, die aufgrund ihres großen Unterschiedes zu den früheren Daten vorläufig unter Vorbehalt verwendet werden sollten. Aus diesem Grunde sind die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit mit den älteren Daten durchgeführt worden (siehe auch Kap. 4.5).

aus der Literatur bekannt sind, wurde auf den Versuch verzichtet, das Verhalten der einzelnen Spezies der Gasphase als nichtideal zu beschreiben. Auch die Veränderung des Phasendiagramms bei hohen Drücken kann ohne zuverlässige experimentelle Werte nicht beurteilt werden.

- **Flüssige Phase**

  Die flüssige Phase wird als nichtideale Mischphase beschrieben. Die Nichtidealität wird durch das sogenannte Redlich–Kister Modell beschrieben. Einfachere Formen dieses Modells werden schon seit geraumer Zeit benutzt, um die Exzessparameter von Schmelzen in III-V Halbleitersystemen zu beschreiben. In der hier vorliegenden Form ist der Exzessanteil der Gibbsenergie außer von der Temperatur auch von der Zusammensetzung der Schmelze abhängig, wodurch sich der Nichtsymmetrie der Liquiduslinie bezüglich $x_{\mathrm{As}} = 0.5$ ausreichend gut Rechnung tragen läßt.

- **Reine Stoffe und die stöchiometrische Verbindung GaAs**

  In den gängigen Beschreibungen des Ga–As-Phasendiagramms wird die Randphase As stets als reiner Stoff ohne Löslichkeit für Ga beschrieben, was für die meisten Fälle ausreichend ist. Neben diesem Modell soll versuchsweise eine Variation des Datensatzes untersucht werden, die Arsen als ideale Mischphase beschreibt, mit nichtverschwindender Löslichkeit für Gallium.

  Die beiden Phasen Gallium und Galliumarsenid werden als reiner Stoff bzw. als stöchiometrische Verbindung beschrieben. Der Verlauf der Phasengrenze des $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}_x^c$ –Phasenraumes in Abhängigkeit von Temperatur und Defektkonzentrationen wird erst bei der Erweiterung des Modells um die Defekte berücksichtigt.

Die Gibbsenergien für reines Arsen und Gallium stammen aus der SGTE[2] Datenbank für reine Stoffe, wie sie auch in Artikeln von A.T. Dinsdale [18] veröffentlicht werden. Auch die Daten der Gasphasenspezies sind SGTE Datenbanken entnommen. Die Exzessparameter für die nichtideale flüssige Mischphase stammen aus [13], ebenso die Gibbsenergie für GaAs.

Referenzzustände für die Berechnung der chemischen Potentiale sind jeweils festes, reines Arsen und flüssiges, reines Gallium. Die Wahl des Referenzzustandes für Arsen fällt auf $\mathrm{As}^c$ anstatt auf $\mathrm{As}^l$ wegen der Gegebenheiten bei der Kristallzucht von Galliumarsenid. In mehreren Kristallzuchtverfahren, die zur Herstellung von GaAs eingesetzt werden, wird die Sublimation von festem Arsen zur Einstellung des As–Partialdruckes und damit des As–Potentiales eingesetzt. Zu diesem Zweck wird der Kristallzuchtbehälter mit einem getrennt heizbaren $\mathrm{As}^c$-Reservoir verbunden.

[2]SGTE = Scientific Group Thermodata Europe

### 4.2.2 Gasphase

Bezogen auf die Arsenquelle ergeben sich für die dominierenden Gasspezies die folgenden Reaktionsgleichungen:

$$\mathrm{As}^c = \tfrac{1}{2}\mathrm{As}_2^g \quad \text{und} \tag{4.1}$$
$$\mathrm{As}^c = \tfrac{1}{4}\mathrm{As}_4^g. \tag{4.2}$$

In der isothermen Umgebung der Arsenquelle der Kristallzuchtvorrichtung ergeben sich die Gleichgewichtsbedingungen für diese Reaktionen bei einer Temperatur $T^q$ der Quelle aus dem Massenwirkungsgesetz (wie bereits erwähnt wird das Verhalten der Gasspezies als ideal angenommen):

$$0 = \Delta\mu^0_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g} + \tfrac{1}{2}RT^q \ln p^q_{\mathrm{As}_2}, \tag{4.3}$$
$$0 = \Delta\mu^0_{\frac{1}{4}\mathrm{As}_4^g} + \tfrac{1}{4}RT^q \ln p^q_{\mathrm{As}_4}. \tag{4.4}$$

Daraus ergibt sich für den Gesamtdruck[3]:

$$p(T^q) = p^q_{\mathrm{As}_2} + p^q_{\mathrm{As}_4} \tag{4.5}$$

Der Gesamtdruck ist innerhalb einer Kristallzuchtvorrichtung mit untereinander verbundenen Teilräumen überall dergleiche, unabhängig von vorhandenen Temperaturunterschieden, solange die freie Weglänge an den Verbindungsstellen der Teilräume kleiner als der Durchmesser der Verbindung ist. Druckgradienten als Ergebnis von Temperaturgradienten, die entlang der Verbindungswege zwischen den einzelnen Teilräumen herrschen (thermomolekularer Druck), können aufgrund des hohen Gesamtdruckes vernachlässigt werden.

Während der Gesamtdruck innerhalb der gesamten Anlage überall den gleichen Wert hat, gilt dies nicht für die einzelnen Partialdrücke. Sie werden durch die im jeweiligen betrachteten Anlagenteil herrschende Temperatur und den Gesamtdruck bestimmt:

$$p^q_{\mathrm{As}_2} + p^q_{\mathrm{As}_4} = p(T^q) = p(T) = p_{\mathrm{As}_2} + p_{\mathrm{As}_4} \tag{4.6}$$

[3] Da der Galliumpartialdruck im Vergleich zu den Arsendrücken sehr gering ist, wird er in dieser Betrachtung vorübergehend der Einfachheit halber vernachlässigt.

wobei $T^q$ wiederum die Temperatur der Arsenquelle darstellt, während $T$ die Temperatur an einem beliebigen Ort innerhalb der Kristallzuchtanlage kennzeichnet.

Die hohen Temperaturen und die reaktiven Kristall- und Schmelzenoberflächen begünstigen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Gasspezies:

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{As}_2^g = \tfrac{1}{4}\mathrm{As}_4^g \tag{4.7}$$

Die dazugehörige Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$0 = \Delta\mu^0_{\frac{1}{4}\mathrm{As}_4^g} - \Delta\mu^0_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g} + \tfrac{1}{4}RT\ln\frac{p_{\mathrm{As}_4}}{p^2_{\mathrm{As}_2}} \tag{4.8}$$

Da in isothermen Bereichen der Kristallzuchtanlage thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, muß das Potential jeder Komponente des Systems in allen Phasen dieses betrachteten Bereiches gleich sein[4]. Hier bietet sich also an, das Potential einer der Komponenten als charakterisierende Größe für den Zustand des Systems zu benutzen. Da festes Arsen in Form der temperaturgeregelten Arsenquelle dem Experimentator zum Einstellen von Zuständen des Systems dient, liegt die Verwendung des Arsenpotentials für diese Zwecke nahe. Genauer gesagt wird die *Differenz* zwischen dem Arsenpotential in einer beliebigen Phase $\phi$ und dem Potential des reinen festen Arsens zur verbindenden Größe:

$$\Delta\mu^\phi_{\mathrm{As}} = \mu^\phi_{\mathrm{As}} - \mu^0_{\mathrm{As}^c} \tag{4.9}$$

Beispielsweise gilt für die As–Gasspezies mit den entsprechenden Reaktionen (4.1) und (4.2):

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{\mathrm{As}}(T, p_{\mathrm{As}_2}) &= \mu_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g} - \mu^0_{\mathrm{As}^c} \\ &= \mu^0_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g} - \mu^0_{\mathrm{As}^c} + \tfrac{1}{2}RT\ln p_{\mathrm{As}_2} \\ &= \Delta\mu^0_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g} + \tfrac{1}{2}RT\ln p_{\mathrm{As}_2},\end{aligned} \tag{4.10}$$

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

und entsprechend

$$\Delta\mu_{\mathrm{As}}(T, p_{\mathrm{As}_4}) = \Delta\mu^0_{\frac{1}{4}\mathrm{As}_4^g} + \tfrac{1}{4}RT\ln p_{\mathrm{As}_4}. \tag{4.11}$$

Über das Arsenpotential lassen sich nicht nur die Zustände der As-Gasspezies beschreiben, auch der Galliumpartialdruck läßt sich bei Betrachtung der geeigneten zugrunde liegenden Reaktion über das Arsenpotential darstellen. Betrachtet man die Reaktion

$$\mathrm{Ga}^g + \mathrm{As}^c = \mathrm{GaAs}^c, \tag{4.12}$$

so läßt sich über die Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta\mu_{\mathrm{As}} = \Delta G^0 - RT\ln p_{\mathrm{Ga}} \tag{4.13}$$

ebenfalls eine Beziehung zwischen dem Galliumpartialdruck und dem Arsenpotential herstellen. Werte für die Enthalpien der Reaktionen (4.1) ($\Delta\mu^0_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g}$), (4.2) ($\Delta\mu^0_{\frac{1}{4}\mathrm{As}_4^g}$) und (4.12) ($\Delta G^0$) lassen sich aus den entsprechenden Ausdrücken der Tabelle in Teil B des Anhangs ableiten.

Sind nun die Wertepaare $\Delta\tilde{\mu}_{\mathrm{As}} - \tilde{T}$ [†] entlang der Liquiduslinie aus den Rechnungen bekannt, entweder durch das Lösen des entsprechenden Systems von Gleichung oder aus einem einfacheren Modell der Liquidusgleichung, so lassen sich daraus und aus den Beziehungen (4.10), (4.11) und (4.13) die Partialdrücke aller beteiligten Gasspezies entlang der Liquiduslinie berechnen:

$$p_{\mathrm{As}_2} = \exp\frac{2(\Delta\tilde{\mu}_{\mathrm{As}} - \Delta\mu^0_{\frac{1}{2}\mathrm{As}_2^g})}{R\tilde{T}} \tag{4.14}$$

$$p_{\mathrm{As}_4} = \exp\frac{4(\Delta\tilde{\mu}_{\mathrm{As}} - \Delta\mu^0_{\frac{1}{4}\mathrm{As}_4^g})}{R\tilde{T}} \tag{4.15}$$

$$p_{\mathrm{Ga}} = \exp\frac{(\Delta G^0 - \Delta\tilde{\mu}_{\mathrm{As}})}{R\tilde{T}} \tag{4.16}$$

[†] Variablen, die mit einer Tilde versehen sind wie zum Beispiel $\tilde{T}$ beschreiben Punkte entlang der Liquiduslinie.

Da das Arsenpotential $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$ als charakteristische Größe für thermodynamische Berechnungen im Phasendiagramm Ga–As eingeführt ist, liegt es nahe, außer einer Darstellung des Phasendiagramms in $T$–$x$-Standardform auch eine Darstellung der Form $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$–$T$ wie in Bild 5.9 zu benutzen [45]. Diese Art von Diagramm unterscheidet sich von herkömmlichen $T$–$x$-Diagrammen hauptsächlich in den folgenden Punkten:

- Die Darstellung des Gleichgewichts flüssig–fest geschieht im $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$–$T$-Diagramm durch eine einzige Linie, da ja die chemischen Potentiale der beteiligten Komponenten in beiden Phasen gleich sind. Im traditionellen $T$–$x$-Diagramm sind Solidus- und Liquiduslinie zwei getrennte Kurven, die bei einer bestimmten Temperatur $\tilde{T}$ über eine Konode verbunden sind.

- Zur gleichzeitigen Darstellung sowohl des flüssigen als auch des festen Phasenraumes in ausreichender Größe sind bei einem $T$–$x$-Diagramm für die Liquidus- und die Soliduslinie verschiedene Maßstäbe notwendig. In einem $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$–$T$-Diagramm dagegen sind beide Phasenräume in ausreichender Größe dargestellt. Speziell der Phasenraum des festen $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}_x^c$ wird geräumig genug wiedergegeben, um später Details über Stöchiometrieabweichungen darin darzustellen. Geringe Stöchiometrieabweichungen im Festkörper können so zusammen mit großen Stöchiometrieabweichungen in der Schmelze in einem Diagramm untergebracht werden, ohne den Maßstab zu wechseln.

- Die Partialdrücke der Gasspezies entlang der Liquiduslinie, die sich durch die Gleichungen (4.14) - (4.16) direkt aus dem Arsenpotential $\Delta\tilde{\mu}_{\mathrm{As}}$ ergeben, lassen sich zwanglos in das Diagramm einbeziehen. Das Hinzufügen der entsprechenden nomographischen Skalen erlaubt zudem ein leichteres Ablesen der Drücke [76].

- Zu beachten ist, daß Gleichgewichts–Erstarrungsvorgänge nicht mehr wie im $T$–$x$–Diagramm durch einfaches senkrechtes Herunterführen eines Zustandspunktes durch Einphasenräume bzw. von Konoden in Zweiphasenräumen dargestellt werden können.

Die Bedingung $\Delta\mu_{\mathrm{As}}^{\phi}(T) = \text{const.}$ bei einer beliebigen Temperatur $T$ gilt für alle Phasen $\phi$ in einem Bereich, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Sonderfall $\Delta\mu_{\mathrm{As}}^{\phi}(T) = 0$ gilt nur dann, wenn festes, reines Arsen $\mathrm{As}^c$ eine der Phasen ist, die sich lokal im Gleichgewicht befinden und damit auch dieselbe Temperatur $T$ haben. Dies wird deutlich in Bild 5.9, dem $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$–$T$-Diagramm. Der Wert 0 auf der x-Achse entspricht dem Arsen–Rand eines konventionellen Ga–As-Phasendiagramms. Bei einer beliebigen Temperatur $T$ befinden sich alle im lokalen

Gleichwicht auftretenden Spezies im Gleichgewicht mit $As^c$ und haben damit ein Arsenpotential der Größe $\Delta\mu_{As} = 0$.

### 4.2.3 Flüssige Phase

Als Mischphase mit großer Phasenausdehnung wird die flüssige Phase als nichtideale Mischphase beschrieben. Bevor sich Programme zur computergestützten Berechnung von Phasendiagrammen durchgesetzt haben, versuchte man die Exzessanteile der Mischungsenthalpie und die Beschreibung der Phasengrenze flüssig–fest so einfach wie möglich zu halten. Damit ist es möglich, eine explizite Gleichung für die Liquiduslinie aufzustellen, die lediglich der Lösung durch ein einfaches Nullstellenverfahren bedarf.

Wie man schon früh bei der Erforschung der thermochemischen Eigenschaften von III-V–Halbleitern feststellte, ließen sich deren flüssige Phasen gut durch den sogenannten „regulären" Lösungstyp beschreiben. Der Begriff „reguläre Lösung" geht auf Vieland [73] zurück, ein ähnlicher Ansatz stammt von Guggenheim („einfache Lösung") [26].

Das Modell der regulären Lösung beschreibt einen Lösungstyp, dessen Aktivitätskoeffizienten als Maß für die Abweichung der Lösung von der idealen Mischung sich beschreiben lassen durch

$$RT \ln \gamma_{As^l} = \alpha x^2_{Ga^l} = \alpha(1 - x_{As^l})^2 \text{ bzw.} \tag{4.17}$$

$$RT \ln \gamma_{Ga^l} = \alpha x^2_{As^l}. \tag{4.18}$$

Für den Exzessanteil der Gibbsenergie der flüssigen Phase ergibt sich damit

$$G^{l,ex} = \alpha x_{As} x_{Ga} = \alpha x_{As}(1 - x_{As}). \tag{4.19}$$

Ursprünglich war für das reguläre Lösungsmodell nur ein konstanter Wert für den Wechselwirkungskoeffizienten $\alpha$ vorgesehen. Man stellte jedoch schnell fest, daß mindestens eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur nötig ist, um den Verlauf der Liquiduslinie im Ga–As-Phasendiagramm hinreichend genau zu beschreiben:

$$\alpha = a + bT \tag{4.20}$$

Die einfache Darstellung von $G^{l,ex}$, verbunden mit der Annahme, daß die Differenz der Wärmekapazitäten $\Delta c_p = c_{p,Ga} + c_{p,As} - c_{p,GaAs}$ vernachlässigt werden kann,

sowie der Ausschluß von Phasenänderungen bei Ga, As und GaAs im betrachteten Temperaturbereich erlauben eine explizite Beschreibung der Phasengrenze flüssig–fest durch eine Liquidusgleichung der Form

$$\alpha(\tilde{T}) = \frac{1}{2}\frac{R\tilde{T}\ln[4\tilde{x}_{\mathrm{As}}(1-\tilde{x}_{\mathrm{As}})] + \Delta S^F(T^M - \tilde{T})}{(0.5-\tilde{x}_{\mathrm{As}})^2}. \tag{4.21}$$

Hier bedeuten $T^M$ und $\Delta S^F$ die Schmelztemperatur bzw. die Bildungsentropie von GaAs. Die Herleitung der Liquidusgleichung in Form von Gleichung (4.21) ist im Anhang A beschrieben.

Werte für $\alpha$ bzw. $a$ und $b$ aus Gleichung (4.20) wurden durch Anpassung von experimentell ermittelten Daten an eine Gleichung der Form (4.21) gewonnen.

Wünschenswert für eine möglichst einfache und vollständige Beschreibung des Ga–As-Phasendiagramms ist die Verwendung *eines* Ausdruckes für den Wechselwirkungskoeffizienten für den gesamten Konzentrationsbereich der flüssigen Phase. Aus der Form der Gleichung für den Exzessanteil der Gibbsenergie (4.19) ist jedoch sofort ersichtlich, daß sich aus dieser Form, unabhängig davon ob $\alpha$ temperaturabhängig gewählt wird oder nicht, nur eine Liquiduslinie darstellen läßt, die spiegelsymmetrisch bezüglich der Gehaltslinie bei $x = 0.5$ ist. Dies ist im Ga–As-Phasendiagramm, so wie es sich nach der Auswertung von experimentellen Ergebnissen darstellt, nur in grober Näherung der Fall. Lediglich bei Vernachlässigung der Randeutektika, also bei Betrachtung ausschließlich höherer Temperaturen, läßt sich diese Vereinfachung noch rechtfertigen.

Um der tatsächlichen Form der Phasengrenze flüssig–fest im Ga–As-Phasendiagramm hinreichend gerecht zu werden, muß eine Darstellung für $G^{l,ex}$ gewählt werden, die durch die Verwendung von konzentrationsabhängigen Termen eine nichtsymmetrische Darstellung erlaubt.

Von O. Redlich und A.T. Kister [59] stammt der Vorschlag, für $G^{l,ex}$ eine Reihenentwicklung der Form

$$G^{l,ex} = x(1-x)\left[A + B(2x-1) + C(2x-1)^2 + \ldots\right] \tag{4.22}$$

zu verwenden. Mit dieser Form ist eine nichtsymmetrische Beschreibung von $G^{l,ex}$ problemlos möglich. Besetzt man $A, B, C, \ldots$ nicht mit Konstanten, wie im Originalartikel [59] vorgesehen, sondern mit Termen der Form $a + bT$, so läßt sich auch

die Temperaturabhängigkeit zwanglos implementieren. Die entstehende Potenzreihe läßt sich somit darstellen als

$$G^{l,ex} = x(1-x)\sum_{i=1}^{n}(a_i + b_i T)(2x-1)^i. \tag{4.23}$$

Ausdrücke der Form (4.23) sind als „Redlich-Kister-Polynom" auf dem Gebiet der Mischphasenthermodynamik weit verbreitet und werden von den gängigen Programmpaketen aus dem Bereich der Thermochemie als Modell zur Darstellung von Exzessgrößen unterstützt.

Wendet man das Redlich–Kister–Modell auf den Exzessanteil der Gibbsenergie der flüssigen Phase von III-V–Halbleitern an, so zeigt sich, daß die Entwicklung der Potenzreihe bis $n = 1$ in der Regel ausreicht, um sie an die ermittelten Punkte der Liquiduslinie im gesamten Konzentrationsbereich hinreichend gut anzupassen. Für den Fall $n = 1$ stehen damit maximal vier Konstanten zur Verfügung:

$$G^{l,ex} = x(1-x)\left[a_0 + b_0 T \; + \; (a_1 + b_1 T)(2x-1)\right] \tag{4.24}$$

Oft wird auf die Verwendung der vierten Konstante ($b_1$) verzichtet, wenn sich trotz ihrer Benutzung nur eine unwesentliche Qualitätsverbesserung zeigt. Bei gleicher Qualität sollte auf das einfachere Modell zurückgegriffen werden [13].

In der vorliegenden Arbeit findet für $G^{l,ex}$ die Darstellung nach Chatillon et al. [13] Verwendung, sowohl in den Phasendiagramm–Berechnungen mit ChemSage als auch bei den Berechnungen der Defektzustände:

$$G^{l,ex} = x(1-x)\left[-25503.6 - 4.3109\,T \; + \; 5174.7(1-2x_{\mathrm{As}})\right] \tag{4.25}$$

Die Auswertung, die der Optimierung der Konstanten $a_0, b_0$ und $a_1$ aus obiger Gleichung zugrunde liegt, basiert auf der umfassenden Analyse von Tmar et al. [70], die in [13] um die neu hinzugekommenen Daten ergänzt wurde. Unter den neu hinzugekommenen und in [13] berücksichtigten experimentellen Daten sind besonders die Ergebnisse von Ceolin et al. [12] zu nennen, da diese die einzigen mit modernen Mitteln gewonnenen experimentellen Informationen des As–reichen Endes der Liquiduslinie darstellen.

Zu bedenken ist allerdings, daß sich mit einer Darstellung von $\alpha$, die dem Summenterm aus Gleichung (4.23) entspricht, nicht mehr die vereinfachte Liquidusgleichung der Form (4.21) verwenden läßt. In dieser Form ist die Liquidusgleichung nur für konstante oder linear temperaturabhängige Darstellungen des Wechselwirkungskoeffizienten anwendbar.

Die im Verlauf der Zeit ermittelten Werte für den Wechselwirkungskoeffizienten $\alpha$ sind erstaunlich vielfältig. Eine Auswahl ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

| Wechselwirkungskoeffizient $\alpha$ [J/mol] | Quelle |
|---|---|
| $\alpha$ = const. | |
| 20920 | Vieland [73] |
| 84659 | Hall [27] |
| 15062 ($T < 948K$) | DeWinter & Pollack [17] |
| $\alpha = f(T)$ | |
| $41673 - 46.65\,T$ | Thurmond [68] |
| $-15.48\,T$ | Arthur [5] |
| $21589 - 38.33\,T$ | Panish [52] |
| $28058 - 32.84\,T$, | |
| $-10180 - 7.53\,T$ | Sol et al. [66] |
| $18954 - 37.36\,T$ | Perea & Fonstad [53] |
| $11770 - 29.71\,T$ | Geselle et al. [23] |
| $1574 - 25.033\,T$ | Tmar et al. [70] |
| $23416 - 39.66\,T$ | Wenzl et al. [76] |
| $-20730.8 - 5.36376\,T$ | Chatillon et al. [13] |
| $\alpha = f(x,T)$ (Redlich–Kister–Polynom) | |
| $-25565 - 4.156\,T + (2x_{\mathrm{As}} - 1)(-18318 + 11.86\,T)$ | Ansara & Dutartre [3] |
| $-25503.6 - 4.3109\,T + 5174.7(1 - 2x_{\mathrm{As}})$, | |
| $-28594.3 - 2.41345 + (13050.6 - 6.28083\,T)(1 - 2x_{\mathrm{As}})$ | Chatillon et al. [13] |

**Tabelle 4.1:** Wechselwirkungskoeffizienten für $GaAs^l$ aus der Literatur

### 4.2.4 Randphasen, eutektische Punkte und die stöchiometrische Verbindung GaAs

Für die Berechnung des Phasendiagramms wird festes GaAs als stöchiometrische Verbindung ohne Löslichkeitsbereich beschrieben. Wie später im Zusammenhang mit den Defektberechnungen gezeigt wird, hat dies keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage der Liquiduslinie. Die $G^0$–Funktion für $Ga_{0.5}As^c_{0.5}$ (siehe Anhang B) stammt im wesentlichen aus [13], sie ist jedoch leicht angepaßt worden. Die in [13], Tabelle 4 angegebenen optimierten Werte für die Wärmekapazität $c_p^{\mathrm{GaAs}}$, die Standardentropie $S^0(298.15\,\mathrm{K})$ und die Bildungsenthalpie $\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K})$[5]

[5] Werte für thermochemische Größen werden, soweit sie der Literatur bzw. speziellen Datenbanken entnommen sind, stets mit allen dort angegebenen Dezimalstellen verwendet, ohne zu überprüfen, ob die Anzahl der benutzten Dezimalstellen im Einzelfall auch wirklich plausibel und vertretbar ist. Dies dient vor allem zur Gewährleistung der Konsistenz der Daten untereinander.

$$c_p^{\mathrm{GaAs}} = 24.34062 + 1.1158 \cdot 10^{-3}T + 2.1413 \cdot 10^{-6}T^2 - 1.27671 \cdot 10^{5}T^{-2}\ \mathrm{J/mol \cdot K} \quad (4.26)$$

$$S^0(298.15\,\mathrm{K}) = 31.442\ \mathrm{J/mol \cdot K}$$

$$\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K}) = -44425.6\ \mathrm{J/mol}$$

führen nicht zu dem in derselben Tabelle angegebenen Schmelzpunkt von Galliumarsenid in Höhe von 1511 K, sondern lediglich auf 1509 K. Da ein Wert von 1511 K für den Schmelzpunkt in der Literatur allgemein akzeptiert ist, sollen die in den Berechnungen verwendeten Daten diesen Wert auch reproduzieren können.

Da alle im Zusammenhang mit der Berechnung des Ga–As-Phasendiagramms und der Defektgleichgewichte benutzten thermochemischen Funktionen einheitlich in der Form

$$G^0 = a + bT + cT\ln(T) + dT^2 + eT^3 + f\frac{1}{T} \quad (4.27)$$

vorliegen sollten, wird Gleichung (4.26) unter Berücksichtigung von

$$G(T) = H(T) - T \cdot S(T) = \int c_p(T)dT - T\int \frac{c_p(T)}{T}dT \quad (4.28)$$

umgeformt. Tabelle 4.2 stellt die Beziehungen der Konstanten der beiden Funktionen untereinander dar. Nach der Umwandlung wurden dann wie oben erwähnt leichte Korrekturen an den Konstanten der $G^0$–Gleichung vorgenommen, um den Schmelzpunkt auf 1511 K anzuheben.

Alle Werte für die reinen Stoffe in allen Phasenzuständen stammen aus der SGTE Datenbasis für reine Stoffe, zuletzt veröffentlicht in [18].

Wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 4.3 ersichtlich ist, sind die beiden Randeutektika unterschiedlich weit von der jeweiligen Randphase entfernt. Der eutektische Punkt auf der Ga–reichen Seite liegt bei 302.91 K und $x_{\mathrm{As}} \leq 10^{-10}$. Da sowohl die Temperatur sehr niedrig ist als auch die Zusammensetzung sehr klein, kann man das Eutektikum auf der Ga–reichen Seite vernachlässigen, ohne merkbare Qualitätseinbußen irgendeiner Art bei der Beschreibung des restlichen Ga–As-Phasendiagramms hinnehmen zu müssen. Aus demselben Grund kann die die Löslichkeit des festen

Galliums für Arsen ebenfalls unberücksichtigt bleiben, festes Gallium wird als reiner Stoff beschrieben.

Bevor Programme zur Berechnung von Phasendiagrammen und verwandten thermochemischen Fragestellungen verfügbar waren und man sich dadurch aus rechentechnischen Gründen auf relativ einfache Modelle für die Modellierung der nichtidealen Eigenschaften von Mischphasen zu beschränken hatte, wurde wie bereits oben erwähnt lange Zeit eine symmetrische Form der Liquiduslinie verwendet. Dies bedeutete automatisch eine Vernachlässigung des Eutektikums auf der As–reichen Seite des Phasendiagramms. Da seit jeher wesentlich mehr experimentelle Informationen zur Ga–reichen Seite der Phasengrenze flüssig–fest im System Ga–As verfügbar waren, bedeutete eine Optimierung von $G^{l,ex}$ über den gesamten Konzentrationsbereich immer eine gute Anpassung an die experimentellen Daten der Ga–reichen Seite, aber zwangsläufig eine Vernachlässigung des eutektischen Punktes auf der As–reichen Seite.

Seit leistungsfähigere Rechner und Software die Verwendung von Modellen für die Beschreibung der Nichtidealität von Mischphasen wie dem Redlich–Kister–Polynom

| |
|---|
| Form der $c_p$–Gleichung: |
| $c_p = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ |
| Form der $G^0$–Gleichung: |
| $G^0 = a + bT + cT\ln(T) + dT^2 + eT^3 + f\frac{1}{T}$ |
| Umrechnung der Faktoren: |
| $a = \Delta H^0(298.15\,\mathrm{K}) - \int \mathrm{c_p}\ \mathrm{dT}\,\Big\vert_{\mathrm{T=298.15\,K}}$ |
| $b = A - S^0(298.15\,\mathrm{K}) + \int \frac{\mathrm{c_p}}{\mathrm{T}}\ \mathrm{dT}\,\Big\vert_{\mathrm{T=298.15\,K}}$ |
| $c = -A$ |
| $d = -B/2$ |
| $e = -C/6$ |
| $f = -D/2$ |

**Tabelle 4.2:** Umrechnung der $c_p$– in die $G^0$–Funktion. Zusätzlich zu den vier Konstanten $A - D$ werden noch die Werte für die Standardentropie $S^0(298.15\,\mathrm{K})$ und die Bildungsenthalpie $\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K})$ benötigt.

zulassen, die nicht mehr nur symmetrische Formen für die Verläufe der Exzesswerte über den betrachteten Konzentrationsbereich erlauben, lassen sich beide Seiten von Phasendiagrammen wie dem von Ga–As gleich gut modellieren.

Die Forderung, daß der arsenreiche Teil des Phasendiagramms genauso gut beschrieben wird wie der galliumreiche ist für diese Arbeit besonders wichtig, da praktisch die gesamten Experimente zur Hochdrucklösungszüchtung dieser Arbeit mit Ga–As-Legierungen einer Bruttozusammensetzung von ca. 75% durchgeführt wurden. Erst bei Benutzung des Redlich–Kister–Polynoms zur Beschreibung der flüssigen Phase ist es möglich, Zustände von Legierungen genau genug vorherzusagen, die reich an Arsen sind und deren Zustandspunkte sich in der Nähe der entsprechenden Liquidustemperatur befinden. Speziell wegen der in diesem Bereich zu erwartenden Drücke und den damit verbundenen Fragestellungen zur Anlagenauslegung ist dieser Punkt nicht unterzubewerten.

Im Gegenzug gelang durch das in Kapitel 6 beschriebene Verfahren zur Hochdrucklösungszüchtung von Galliumarsenid die Herstellung von Proben, die aufgrund ihrer Konstitution die Bestimmung der Lage des eutektischen Punktes erlaubten (siehe Kapitel 6.4.4)

Aus dem bisher gesagten ergibt sich, daß eine Vernachlässigung des eutektischen Punktes auf der As–reichen Seite, wie dies bis vor wenigen Jahren noch üblich war, weder nötig noch sinnvoll ist. Der eutektische Punkt, der sich laut neueren Experimenten von Ceolin et al. [12] bei $T = 1074 \pm 6\,\mathrm{K}$ und $0.95 < x_{\mathrm{As}} < 0.96$ befindet, wird bei der Verwendung von Gleichung (4.25) recht gut getroffen.

Der Datensatz, der bis hierhin für thermochemische Berechnungen im System Galliumarsenid zusammengestellt wurde, berücksichtigt noch keine Löslichkeiten der Randphasen Ga und As für die jeweils andere Komponente. Auf der Ga–reichen Seite kann die Randlöslichkeit für Arsen wie bereits das entsprechende Eutektikum vernachlässigt werden. Auf der Arsenseite würde man eine größere Randlöslichkeit erwarten, sowohl wegen der höheren Temperatur des Eutektikums als auch wegen der größeren Entfernung des eutektischen Punktes vom Rand. Leider liegen auch auf der arsenreichen Seite keine auswertbaren Daten vor. Die Löslichkeit des Arsens in Bezug auf Gallium ist offensichtlich bisher nicht untersucht worden. Als Anhaltspunkt dient lediglich aus der betrieblichen Praxis, daß Arsen bei Raumtemperatur ca. 1 ppm Gallium löst. Nicht zuletzt wegen fehlender experimenteller Untersuchungen auf diesem Gebiet liegen keine thermochemischen Daten für Gallium in rhombohedrischer Modifikation vor [18], der stabilen Form des Arsens bei Raumtemperatur.

Es wäre dennoch wünschenswert, den Einfluß einer nichtverschwindenden Löslichkeit von Gallium in Arsen auf die umliegenden Bereiche des Phasendiagramms, speziell auf den eutektischen Punkt auf der arsenreichen Seite abzuschätzen. Bei der zu

erwartenden geringen Löslichkeit spielt es für eine grobe Abschätzung nur eine untergeordnete Rolle, welche andere Modifikation des festen Galliums man mangels der Verfügbarkeit von Daten für rhombohedrisches Gallium für diesen Test heranzieht. Im vorliegenden Fall wurde deshalb auf die Daten des orthorhombischen Galliums zurückgegriffen [18].

Dank des modularen Aufbaus von ChemSage–Datenfiles ist ein testweises Erweitern des reinen Arsens zu einer Mischphase problemlos möglich. Aufgrund der geringen Löslichkeit kann die Mischphase für diesen Test als ideal angenommen werden.

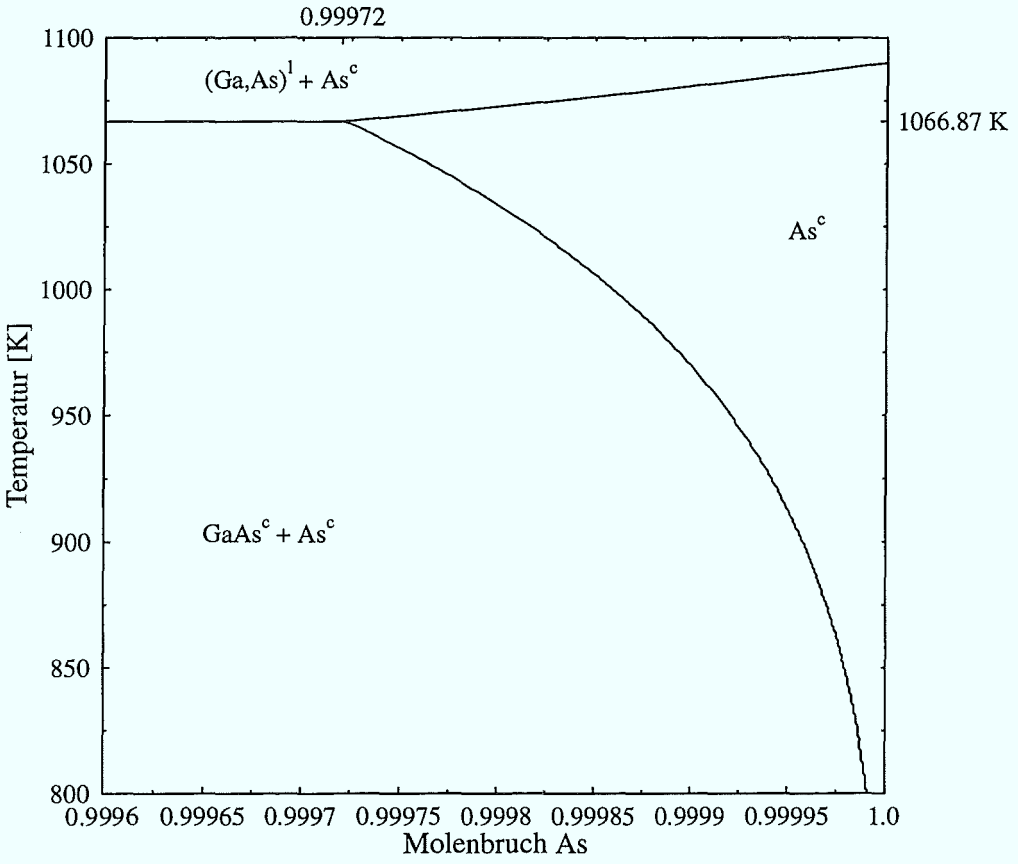



**Abbildung 4.1:** Ga–As-Phasendiagramm, As–reiche Seite. Die Abbildung zeigt die Ausdehnung des $As^c$–Phasengebietes für den Fall, daß festes Arsen als Mischphase beschrieben wird.

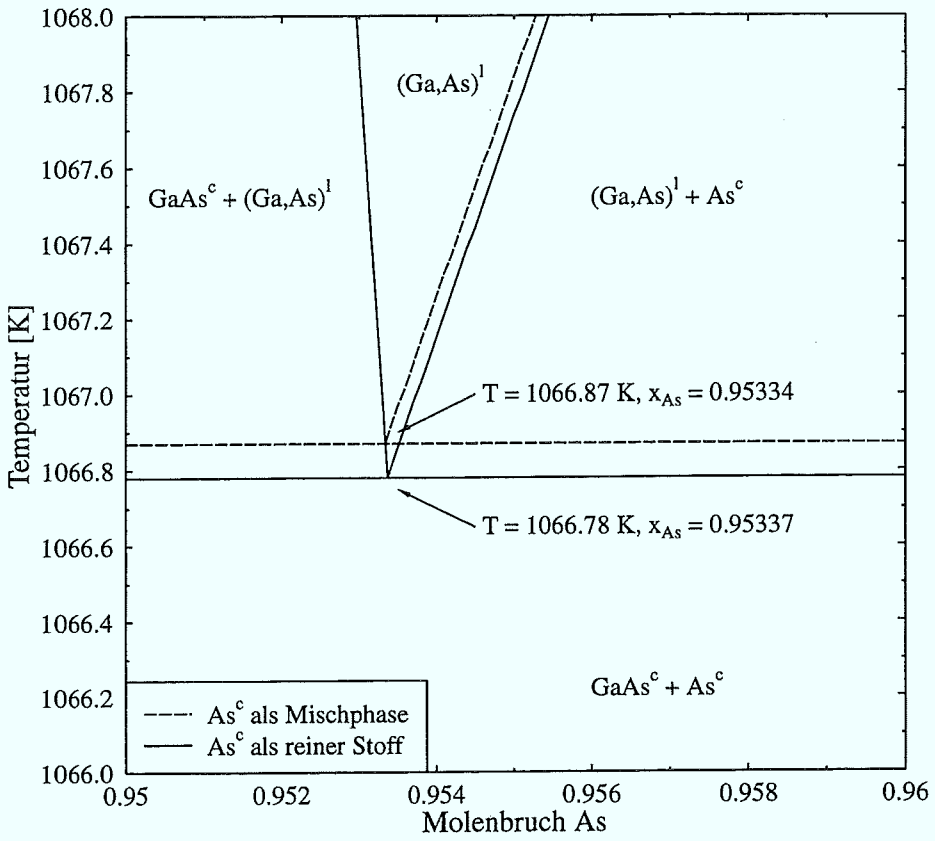



**Abbildung 4.2:** As–reiche Seite des Ga–As-Phasendiagramms mit dem eutektischen Punkt in der Bildmitte. Die gestrichelten Linien zeigen die Lage der Phasengrenzen für den Fall der Beschreibung von $As^c$ als Mischphase.

Das Ergebnis der Berechnungen ist in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zu sehen. Sie zeigen zwei Details des As–reichen Endes des Phasendiagramms. Aus Abbildung 4.1 wird die Ausdehnung des $As^c$–Phasenraumes deutlich, sie beträgt maximal $x_{As} = 0.99972$ bei einer eutektischen Temperatur von T = 1066.87 K. Abbildung 4.2 zeigt den eutektischen Punkt in der Bildmitte. Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Phasengrenzen für den Standardfall dar, daß Arsen als reiner Stoff beschrieben wird. Wird die Löslichkeit für Gallium durch Einführung einer idealen Mischphase berücksichtigt, so ergeben sich die gestrichelten Linien. Die Lage der Phasengrenze $GaAs^c + (Ga, As)^l/(Ga, As)^l$ ist von dieser Änderung nicht betroffen, da in ihre Berechnung lediglich die thermochemischen Eigenschaften für

flüssiges und stöchiometrisches, festes GaAs eingehen. Betroffen ist die Phasengrenze $(\mathrm{Ga,As})^l/(\mathrm{Ga,As})^l + \mathrm{As}^c$, sie ist im Bereich des eutektischen Punktes um $\Delta x_{\mathrm{As}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ zur Arsenseite hin verschoben. Die eutektische Temperatur liegt um $\Delta T = 0.09\,\mathrm{K}$ höher, die entsprechende Zusammensetzung verändert sich um $\Delta x_{\mathrm{As}} = 3 \cdot 10^{-5}$ in Richtung des Arsens. Aus diesen Differenzen, die alle weit innerhalb der Genauigkeit von Experimenten in diesem Bereich liegen, wird sofort deutlich, daß weder die Qualität des berechneten Phasendiagramms noch die der an späterer Stelle erläuterten Defektgleichgewichtsrechnungen nennenswert beeinträchtigt werden, wenn auf die Beschreibung der Arsen–Randphase als Mischphase verzichtet wird.

## 4.3 Das berechnete Phasendiagramm Ga–As

Mit den in den letzten Abschnitten beschriebenen Daten und Modellen ist es nun möglich, das Phasendiagramm zu berechnen. Wie bereits erwähnt wird aus den $G^0$–Funktionen aus Anhang B ein Datenfile für das Programm ChemSage erstellt. Die Phasengrenzen werden einzeln berechnet und zu einem kompletten Phasendiagramm überlagert. Das Ergebnis zeigt Bild 4.3, Tabelle 4.3 enthält die berechneten Werte einiger charakteristischer Punkte im Phasendiagramm.

Abbildung 4.4 zeigt einen Ausschnitt des As–reichen Teils des Phasendiagramms. Die durchgezogene Linie stellt die Liquiduslinie dar, so wie sie sich aus den hier durchgeführten Berechnungen ergibt. Zum Vergleich sind die Liquiduslinien zweier früherer Arbeiten eingezeichnet [70, 76], die beide nach dem Modell der „einfachen

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt | GaAs | $T^M_{\mathrm{GaAs}}$ | = | 1511.16 K |
| | Ga | $T^M_{\mathrm{Ga}}$ | = | 302.9146 K |
| | As | $T^M_{\mathrm{As}}$ | = | 1090 K |
| Siedepunkt | Ga | $T^B_{\mathrm{Ga}}$ | = | 2472.09 K |
| | As | $T^B_{\mathrm{As}}$ | = | 879.97 K |
| Eutektische Punkte | Ga | $T$ | = | 302.91 K |
| | | $x^l_{\mathrm{As}}$ | = | $1.2 \cdot 10^{-14}$ |
| | As | $T$ | = | 1066.78 K |
| | | $x^l_{\mathrm{As}}$ | = | 0.9534 |

**Tabelle 4.3:** Daten charakteristischer Punkte im berechneten Ga–As - Phasendiagramm

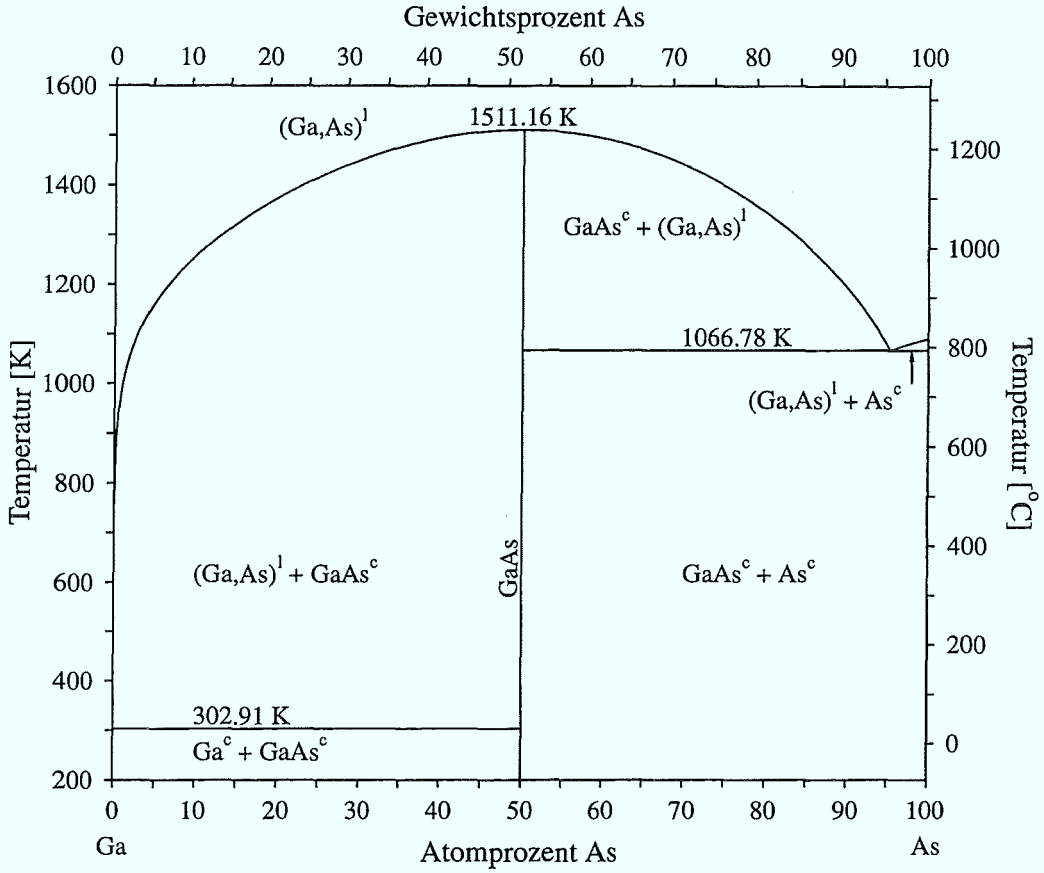



**Abbildung 4.3:** Das berechnete Ga–As-Phasendiagramm

Lösung“ modelliert worden sind und daher zwangsläufig symmetrisch zur $x_{\mathrm{As}} = 0.5$–Gehaltslinie verlaufen (siehe Kapitel 4.2.3). Wie leicht zu erkennen ist, lassen sich die experimentellen Ergebnisse von Ceolin et al. [12] nicht mit einer Liquiduslinie nach dem Modell der „einfachen Lösung“ in Einklang bringen, es sei denn man nimmt gleichzeitig Abstriche auf der galliumreichen Seite in Kauf.

## 4.4 Vergleich der berechneten mit experimentellen Werten

In diesem Abschnitt soll kontrolliert werden, wie gut das berechnete Phasendiagramm die in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnisse wiedergibt.

In dieser Betrachtung werden hauptsächlich Daten über die Lage der Liquiduslinie und die Höhe der entlang ihr herrschenden Partial- und Gesamtdrücke berücksichtigt. Eine qualitative Bewertung der auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten wurde vor allem in den Artikeln von Tmar et al. [70] und Chatillon et al. [13] vorgenommen.

### 4.4.1 Liquiduslinie

Tabelle 4.4 zeigt im Überblick die wichtigsten Veröffentlichungen, die verwertbare experimentelle Daten zur Liquiduslinie im System Ga–As enthalten. Mittlerwei-

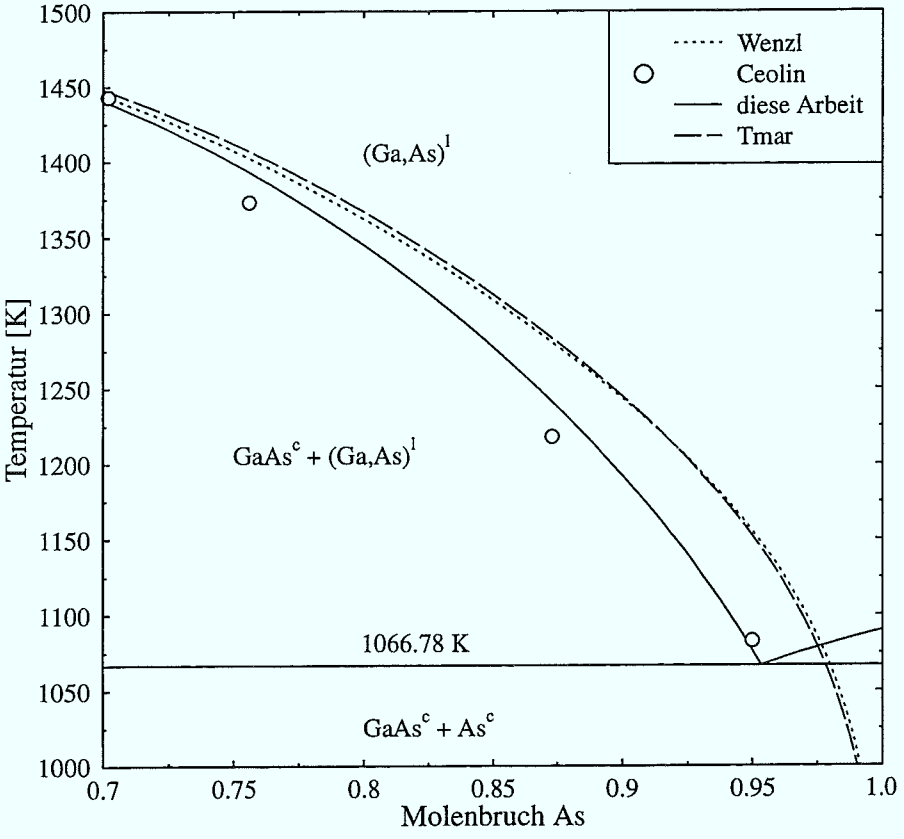



**Abbildung 4.4:** Ga–As-Liquiduslinie im arsenreichen Gebiet des Phasendiagramms. Dargestellt sind die Liquiduslinien dieser Arbeit und zweier früherer Arbeiten [70,76] sowie experimentelle Ergebnisse aus [12].

**Tabelle 4.4:** Experimentelle Bestimmungen von Punkten der Ga–As-Liquiduslinie

| Autor | Jahr | Meßmethode | Temperatur-bereich, $\Delta T$ in K [70] | Konzentra-tionsbereich, $\Delta x_{As}/x_{As}$ [70] |
|---|---|---|---|---|
| Köster und Thoma [37] | 1955 | Differentialthermoanalyse | $1293 - 1513$ $\pm 10$ | $0.19 - 0.85$ $\pm 0.01$ |
| Hall [27] | 1963 | Gewichtsverlust eines Einkristalls in einer Ga–Schmelze | $731 - 1277$ $\pm 10$ | $4.1 \cdot 10^{-5} - 0.122$ $\pm 0.02$ |
| Richman und Hockings [61] | 1965 | Differentialthermoanalyse | $1518 \pm 5$ $\pm 5$ | $0.5$ $\pm 0.01$ |
| Rubenstein [62] | 1966 | Filtern | $973 - 1473$ $\pm 10$ | $5.3 \cdot 10^{-3} - 0.377$ $\pm 0.05$ |
| Rakov et al. [58] | 1970 | Taupunktmethode und kontinuierliches Wiegen | $1448 - 1509$ $\pm 3$ | $0.31 - 0.57$ $\pm 0.01$ |
| Sol et al. [66] | 1974 | Heterogenes Gleichgewicht im LPE Reaktor und Gewichtsverlust eines Einkristalls | $1013 - 1121$ $\pm 5$ | $1.18 \cdot 10^{-2} - 3.48 \cdot 10^{-2}$ $\pm 0.01$ |
| Hsieh, zitiert in [9] | 1974 | Visuelle Beobachtung | $958 - 1178$ $\pm 10$ | $5.59 \cdot 10^{-3} - 0.0628$ $\pm 0.01$ |
| Hsieh [30] | 1980 | Visuelle Beobachtung | $960 - 1190$ $\pm 1$ [30] | $5.76 \cdot 10^{-3} - 0.0699$ k.A. |
| Perea und Fonstad [53] | 1980 | Heterogenes Gleichgewicht im LPE Reaktor und Gewichtsverlust eines Einkristalls | $879 - 915$ $\pm 5$ | $1.57 \cdot 10^{-3} - 2.96 \cdot 10^{-3}$ $\pm 0.01$ |
| Ankri [2], zitiert in [3] | 1980 | Auflösung eines Einkristallsubstrates in einem LPE-Ofen | $1026 - 1073$ $\pm 5$ [13] | $1.32 \cdot 10^{-2} - 2.3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 0.001$ [13] |
| Dutartre [20], zitiert in [3] | 1984 | Auflösung eines Einkristallsubstrates in einem LPE-Ofen | $965 - 1173$ $\pm 5$ [13] | $0.56 \cdot 10^{-2} - 5.8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 0.001$ [13] |
| De Winter und Pollack [17] | 1985 | Visuelle Beobachtung der Kristalle | $760.6 - 902.6$ $\pm 20$ [13] | $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ [13] |
| | | Auflösung eines Einkristallsubstrates in einem LPE-Ofen | $623.0 - 923.2$ $\pm 10$ [13] | $5.7 \cdot 10^{-6} - 3.3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ [13] |
| Ceolin et al. [12] | 1989 | Beobachtung der Liquidustemperatur durch Neutronenbeugung | $1083 - 1443$ $\pm 15$ [13] | $0.702 - 0.950$ $\pm 0.02$ [13] |

le existieren zahlreiche Untersuchungen, die sich speziell dem Ga–reichen Teil der Liquiduslinie widmen. Berücksichtigt man die hohen As–Partialdrücke, mit denen man bei entsprechenden Versuchen auf der As–reichen Seite rechnen muß, so ist die Spärlichkeit von experimentellen Informationen in diesem Teil des Phasendiagramms verständlich. Eine kritische Untersuchung der Experimente und der verwendeten Versuchsmethoden findet sich in [70]. Dieser Arbeit und der Folgearbeit von Chatillon et al. [13] wurden auch die vorgeschlagenen relativen Fehler für die Experimente entnommen, so wie sie in Tabelle 4.4 aufgeführt sind.

Die früheste Untersuchung des Ga–As-Phasendiagramms stammt von Köster und Thoma [37]. Durch Differentialthermoanalyse wurden unter anderem neun Punkte der Liquiduslinie zwischen $x_{\mathrm{As}} = 0.19$ und $x_{\mathrm{As}} = 0.85$ bestimmt. Diese Arbeit bildet trotz ihres Alters noch immer die Grundlage einiger der in den aktuellen Ausgaben der gängigen Nachschlagewerke veröffentlichten Ga–As-Phasendiagramme (siehe z.B. [40]). Gerade in Bezug auf die Lage der Liquiduslinie und des Eutektikums auf der As–reichen Seite sind diese Darstellungen daher mit Vorsicht zu genießen.

In der Arbeit von Ceolin et al. [12], die die jüngsten experimentellen Ergebnisse liefert, wurde ein neues Verfahren angewendet, mit dem erstmals nach Köster und Thoma auch in extrem As–haltigen Legierungen Punkte der Liquiduslinie bestimmt werden konnten. Durch die Kombination der Neutronenbeugung mit dem Hebelgesetz, wie es zur Bestimmung von Phasenanteilen in Zweiphasengebieten benutzt wird, konnten vier Werte zwischen $x_{\mathrm{As}} = 0.702$ und $x_{\mathrm{As}} = 0.950$ bestimmt werden. Der Einfluß der in dieser Arbeit ermittelten Punkte der Liquiduslinie ist besonders hoch, da im Bereich stark arsenhaltiger Legierungszusammensetzungen seit Köster & Thoma [37] praktisch keine Punkte der Liquiduslinie bestimmt worden sind. Speziell im Hinblick auf die in der vorliegenden Dissertation durchgeführten Versuche, die alle an As–reichen Legierungen durchgeführt wurden, wird die Bedeutung zuverlässiger Daten auf dieser Seite des Phasendiagramms wie von Ceolin et al. [12] gemessen deutlich.

Die Werte von Köster und Thoma [37] sind wohl für heutige Verhältnisse nicht mehr genau genug, insbesondere die ermittelten Punkte der Liquiduslinie auf der As–reichen Seite zeigen deutliche Abweichungen von den optimierten Werten [3,70]. Auch die experimentellen Ergebnisse von Rubenstein [62] weichen stark von den restlichen Werten ab.

Abgesehen von diesen Ausnahmen gibt es keine sich wirklich widersprechenden Aussagen über den Verlauf der Liquiduslinie. Die mittleren Fehlerquadrate sind gering, die Gesamtheit der Daten wird durch die errechnete Liquiduslinie sehr gut wiedergegeben, wie in den Abbildungen 4.5 und 4.6 zu sehen ist. Tabelle 4.5 zeigt die Informationen aus den beiden Abbildungen in tabellarischer Form. Hier sind für die $x_{\mathrm{As}}$–Werte der einzelnen Autoren die gemessenen sowie die von ChemSage berechne-

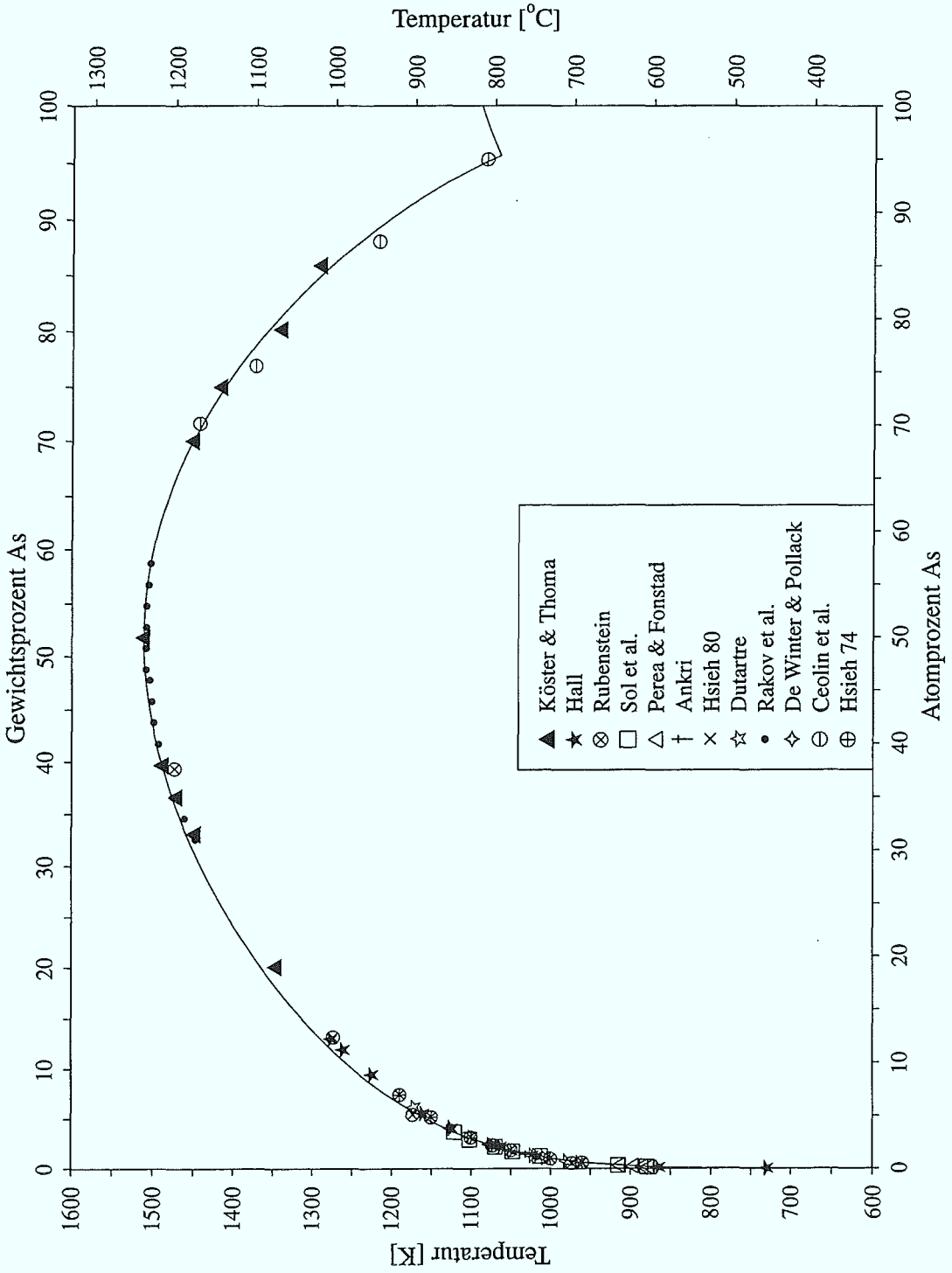



**Abbildung 4.5:** Berechnete Ga–As-Liquiduslinie mit ausgesuchten experimentellen Werten

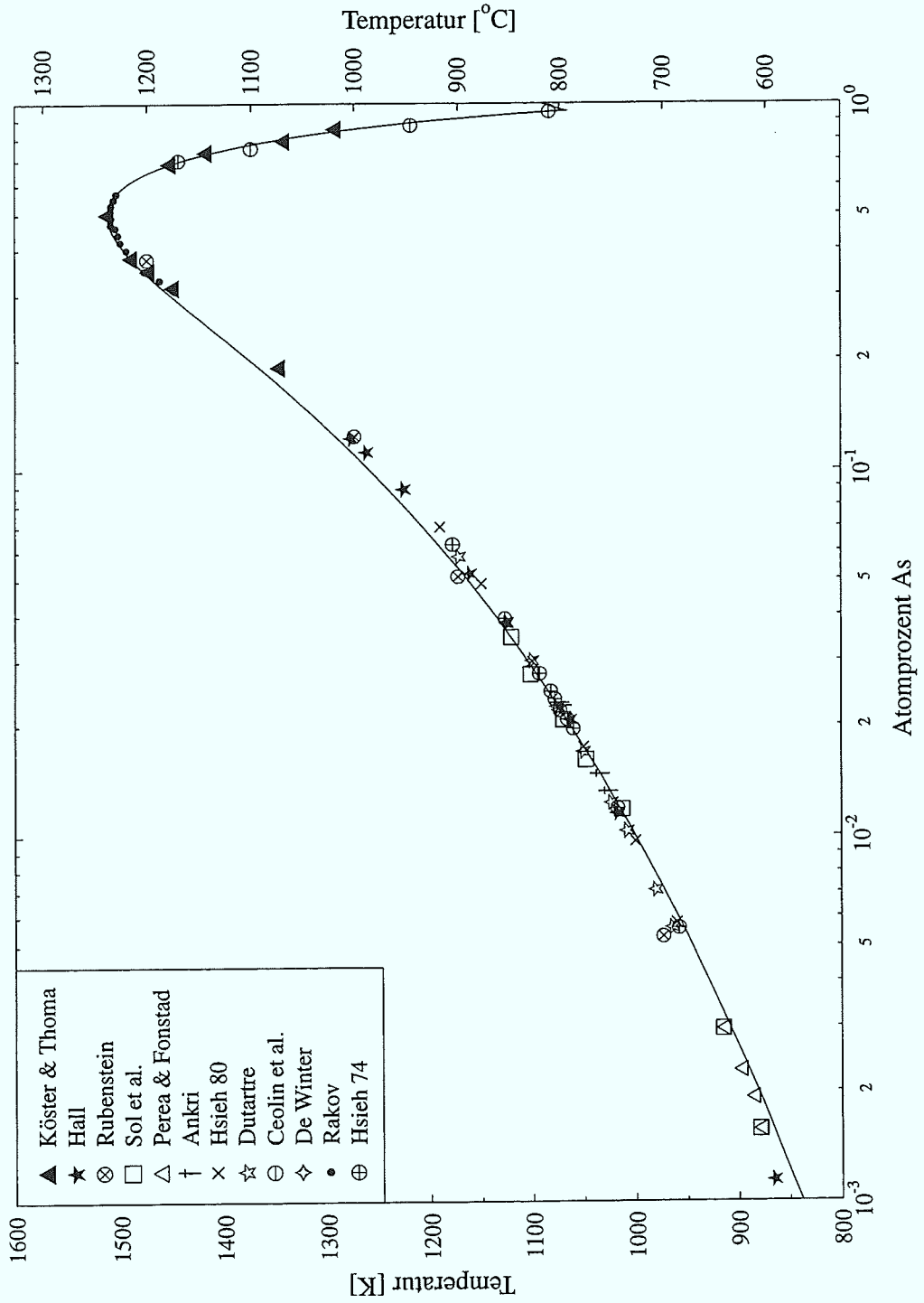



**Abbildung 4.6:** Berechnete Ga–As-Liquiduslinie mit ausgesuchten experimentellen Werten, logarithmische Darstellung der Gehaltsachse

ten Temperaturen dargestellt. Zur besseren Übersicht enthält die fünfte Spalte die Differenz beider Temperaturen. Zusätzlich zu den experimentellen Werten enthält die letzte Gruppe der Tabelle zum Vergleich die optimierten Werte von Tmar et al. [70].

Auf der As–reichen Seite können die wenigen vorliegenden Daten natürlich zu keiner derart gut fundierten Aussage führen. Hier kommt den wenigen ermittelten Punkten der Liquiduslinie im Fit eine relativ große Bedeutung zu. Gerade jedoch bei Erweiterung des normalerweise als linear angenommenen Wechselwirkungsparameter $\alpha$, der den Fit an eine nichtsymmetrische Liquiduslinie zuläßt, sind die Ergebnisse durchaus qualitativ gut. Ceolin et al. [12] bestimmen in ihrer Arbeit die Lage des eutektischen Punktes auf der arsenreichen Seite zu $T = 1074 \pm 6\,\mathrm{K}$ und $0.95 < x_{\mathrm{As}} < 0.96$. Dies deckt sich sehr gut mit den hier berechneten Werten (siehe Tabelle 4.3), besonders wenn man den in [13] angenommenen Fehler in der in [12] durchgeführten Temperaturbestimmung von $\pm 15\,\mathrm{K}$ berücksichtigt. Die von Ceolin et al. bestimmte Lage des eutektischen Punktes stimmt außerdem sehr gut mit der in dieser Arbeit gefundenen Zusammensetzung von $x_{\mathrm{As}}^{eut} \approx 0.954$ überein (siehe Kapitel 6.4.4).

**Tabelle 4.5:** Experimentelle und optimierte Werte der Ga–As-Liquiduslinie.

| Author | $x_{As}^{l}$ | T [K] gemessen | T [K] berechnet | $\Delta$T [K] |
|---|---|---|---|---|
| Köster und Thoma [37] | 0.19 | 1348 | 1365 | 17 |
| Siehe auch [68], Tab. 1 | 0.315 | 1450 | 1459 | 9 |
| und [3], Tab. 1 | 0.35 | 1473 | 1476 | 3 |
| | 0.38 | 1490 | 1489 | -1 |
| | 0.5 | 1513 | 1511 | -2 |
| | 0.685 | 1453 | 1451 | -2 |
| | 0.736 | 1418 | 1412 | -6 |
| | 0.79 | 1343 | 1357 | 14 |
| | 0.85 | 1293 | 1278 | -15 |
| Hall [27] | $0.41 \cdot 10^{-4}$ | 731 | 686 | -45 |
| Siehe auch [68], Tab. 1, | $0.225 \cdot 10^{-3}$ | 767 | 759 | -8 |
| [3], Tab. 1, [17], Tab. 2 | $0.531 \cdot 10^{-3}$ | 827 | 803 | -24 |
| | $0.114 \cdot 10^{-2}$ | 866 | 846 | -20 |
| | $0.34 \cdot 10^{-2}$ | 926 | 917 | -9 |
| | $0.56 \cdot 10^{-2}$ | 964 | 954 | -10 |
| | $0.7 \cdot 10^{-2}$ | 984 | 971 | -13 |
| | $0.115 \cdot 10^{-1}$ | 1018 | 1012 | -6 |
| | $0.207 \cdot 10^{-1}$ | 1064 | 1067 | 3 |
| | $0.383 \cdot 10^{-1}$ | 1126 | 1132 | 6 |

*Fortsetzung nächste Seite*

**Tabelle 4.5:** *Fortsetzung*

| Author | $x^l_{As}$ | T [K] gemessen | T [K] berechnet | $\Delta$T [K] |
|---|---|---|---|---|
| | $0.52 \cdot 10^{-1}$ | 1162 | 1168 | 6 |
| | $0.886 \cdot 10^{-1}$ | 1226 | 1240 | 14 |
| | 0.112 | 1262 | 1275 | 13 |
| | 0.122 | 1277 | 1289 | 12 |
| Rubenstein [62] | $0.53 \cdot 10^{-2}$ | 973 | 949 | -24 |
| | $0.22 \cdot 10^{-1}$ | 1073 | 1073 | 0 |
| | $0.53 \cdot 10^{-1}$ | 1173 | 1171 | -2 |
| | 0.124 | 1273 | 1292 | 19 |
| | 0.377 | 1473 | 1488 | 15 |
| Rakov et al. [58] | 0.31 | 1447.6 | 1455.8 | 8.2 |
| | 0.33 | 1461.3 | 1466.7 | 5.4 |
| | 0.35 | 1475.4 | 1476.3 | 0.9 |
| | 0.38 | 1486.5 | 1488.7 | 2.2 |
| | 0.40 | 1493.1 | 1495.5 | 2.4 |
| | 0.42 | 1499.1 | 1501.1 | 2.0 |
| | 0.44 | 1501.4 | 1505.4 | 4.0 |
| | 0.46 | 1504.0 | 1508.6 | 4.6 |
| | 0.47 | 1508.3 | 1509.7 | 1.4 |
| | 0.49 | 1508.5 | 1511.0 | 2.5 |
| | 0.49 | 1508.1 | 1511.0 | 2.9 |
| | 0.51 | 1508.6 | 1511.0 | 2.4 |
| | 0.53 | 1508.0 | 1509.7 | 1.7 |
| | 0.55 | 1505.5 | 1507.0 | 1.5 |
| | 0.57 | 1503.0 | 1503.0 | 0.0 |
| Sol et al. [66] | $0.1178 \cdot 10^{-1}$ | 1013 | 1014 | 1 |
| | $0.1606 \cdot 10^{-1}$ | 1047.8 | 1042.4 | -5.4 |
| | $0.207 \cdot 10^{-1}$ | 1070.3 | 1066.7 | -3.6 |
| | $0.279 \cdot 10^{-1}$ | 1102.2 | 1097.2 | -5.0 |
| | $0.348 \cdot 10^{-1}$ | 1121 | 1121 | 0 |
| Hsieh, | $0.559 \cdot 10^{-2}$ | 958 | 953 | -5 |
| zitiert in [9], Tab. 10 | $0.119 \cdot 10^{-1}$ | 1017 | 1015 | -2 |
| | $0.196 \cdot 10^{-1}$ | 1060 | 1061 | 1 |
| | $0.208 \cdot 10^{-1}$ | 1066 | 1067 | 1 |
| | $0.236 \cdot 10^{-1}$ | 1078 | 1080 | 2 |
| | $0.248 \cdot 10^{-1}$ | 1082 | 1085 | 3 |
| | $0.277 \cdot 10^{-1}$ | 1093 | 1096 | 3 |

*Fortsetzung nächste Seite*

**Tabelle 4.5:** *Fortsetzung*

| Author | $x^l_{As}$ | T [K] gemessen | T [K] berechnet | ΔT [K] |
|---|---|---|---|---|
| | $0.392 \cdot 10^{-1}$ | 1127 | 1135 | 8 |
| | $0.628 \cdot 10^{-1}$ | 1178 | 1192 | 14 |
| Perea und Fonstad [53] | $0.1574 \cdot 10^{-2}$ | 879.2 | 865.8 | -13.4 |
| | $0.1918 \cdot 10^{-2}$ | 886.4 | 878.4 | -8.0 |
| | $0.2285 \cdot 10^{-2}$ | 897.8 | 889.8 | -8.0 |
| | $0.2959 \cdot 10^{-2}$ | 915.1 | 907.2 | -7.9 |
| Ankri [2] | $0.132 \cdot 10^{-1}$ | 1026 | 1024 | -2 |
| Daten aus [3], Tab. 1 | $0.147 \cdot 10^{-1}$ | 1034 | 1034 | 0 |
| | $0.226 \cdot 10^{-1}$ | 1071 | 1075 | 4 |
| | $0.230 \cdot 10^{-1}$ | 1073 | 1077 | 4 |
| Hsieh [30] | $0.576 \cdot 10^{-2}$ | 960 | 956 | -4 |
| Daten aus [3], Tab. 1 | $0.965 \cdot 10^{-2}$ | 1000 | 997 | -3 |
| | $0.174 \cdot 10^{-1}$ | 1050 | 1050 | 0 |
| | $0.224 \cdot 10^{-1}$ | 1073 | 1075 | 2 |
| | $0.298 \cdot 10^{-1}$ | 1100 | 1104 | 4 |
| | $0.487 \cdot 10^{-1}$ | 1150 | 1160 | 10 |
| | $0.699 \cdot 10^{-1}$ | 1190 | 1207 | 17 |
| Dutartre [20] | $0.56 \cdot 10^{-2}$ | 965 | 954 | -11 |
| Daten aus [3], Tab. 1 | $0.71 \cdot 10^{-2}$ | 981 | 972 | -9 |
| | $0.103 \cdot 10^{-1}$ | 1009 | 1003 | -6 |
| | $0.123 \cdot 10^{-1}$ | 1024 | 1018 | -6 |
| | $0.169 \cdot 10^{-1}$ | 1051 | 1047 | -4 |
| | $0.220 \cdot 10^{-1}$ | 1075 | 1073 | -2 |
| | $0.225 \cdot 10^{-1}$ | 1077 | 1075 | -2 |
| | $0.300 \cdot 10^{-1}$ | 1101 | 1105 | 4 |
| | $0.380 \cdot 10^{-1}$ | 1126 | 1131 | 5 |
| | $0.580 \cdot 10^{-1}$ | 1173 | 1182 | 9 |
| De Winter und Pollack [17] | $0.8 \cdot 10^{-5}$ | 623.0 | 627.0 | 4.0 |
| | $0.57 \cdot 10^{-5}$ | 623.0 | 616.1 | -6.9 |
| | $0.12 \cdot 10^{-4}$ | 649.7 | 640.6 | -9.1 |
| | $0.22 \cdot 10^{-4}$ | 649.7 | 662.0 | 12.3 |
| | $0.20 \cdot 10^{-4}$ | 672.2 | 658.5 | -13.7 |
| | $0.237 \cdot 10^{-4}$ | 677.2 | 664.7 | -12.5 |

*Fortsetzung nächste Seite*

**Tabelle 4.5:** *Fortsetzung*

| Author | $x^l_{As}$ | T [K] gemessen | T [K] berechnet | $\Delta$T [K] |
|---|---|---|---|---|
| | $0.314 \cdot 10^{-4}$ | 677.2 | 675.2 | -2.0 |
| | $0.434 \cdot 10^{-4}$ | 704.7 | 687.8 | -16.9 |
| | $0.122 \cdot 10^{-3}$ | 738.2 | 731.0 | -7.2 |
| | $0.300 \cdot 10^{-3}$ | 760.6 | 773.4 | 12.8 |
| | $0.242 \cdot 10^{-3}$ | 773.2 | 762.8 | -10.4 |
| | $0.421 \cdot 10^{-3}$ | 798.2 | 790.6 | -7.6 |
| | $0.500 \cdot 10^{-3}$ | 802.4 | 799.7 | -2.7 |
| | $0.700 \cdot 10^{-3}$ | 817.0 | 818.0 | 1.0 |
| | $0.932 \cdot 10^{-3}$ | 839.2 | 834.3 | -4.9 |
| | $0.947 \cdot 10^{-3}$ | 839.2 | 835.2 | -4.0 |
| | $0.100 \cdot 10^{-2}$ | 851.8 | 838.4 | -13.4 |
| | $0.153 \cdot 10^{-2}$ | 873.2 | 864.1 | -9.1 |
| | $0.300 \cdot 10^{-2}$ | 902.6 | 908.2 | 5.6 |
| | $0.330 \cdot 10^{-2}$ | 923.2 | 914.8 | -8.4 |
| Ceolin et al. [12] | 0.702 | 1443 | 1439 | -4 |
| | 0.756 | 1373 | 1393 | 20 |
| | 0.873 | 1218 | 1241 | 23 |
| | 0.950 | 1083 | 1077 | -6 |
| Tmar et al. [70] | $0.308 \cdot 10^{-3}$ | 800.0 | 774.7 | -25.3 |
| (berechnete Werte) | $0.859 \cdot 10^{-3}$ | 850.0 | 829.6 | -20.4 |
| | $0.213 \cdot 10^{-2}$ | 900.0 | 885.2 | -14.8 |
| | $0.478 \cdot 10^{-2}$ | 950.0 | 941.6 | -8.4 |
| | $0.976 \cdot 10^{-2}$ | 1000.0 | 998.2 | -1.8 |
| | $0.183 \cdot 10^{-1}$ | 1050.0 | 1054.8 | 4.8 |
| | $0.315 \cdot 10^{-1}$ | 1100.0 | 1110.2 | 10.2 |
| | $0.503 \cdot 10^{-1}$ | 1150.0 | 1164.2 | 14.2 |
| | $0.752 \cdot 10^{-1}$ | 1200.0 | 1216.6 | 16.6 |
| | 0.1061 | 1250.0 | 1266.9 | 16.9 |
| | 0.1433 | 1300.0 | 1315.5 | 15.5 |
| | 0.1872 | 1350.0 | 1362.5 | 12.5 |
| | 0.2397 | 1400.0 | 1408.4 | 8.4 |
| | 0.3060 | 1450.0 | 1453.5 | 3.5 |
| | 0.4110 | 1500.0 | 1498.7 | -1.3 |
| | 0.5000 | 1513.5 | 1511.2 | -2.3 |
| | 0.5890 | 1500.0 | 1497.8 | -2.2 |
| | 0.6940 | 1450.0 | 1445.2 | -4.8 |
| | 0.7603 | 1400.0 | 1388.6 | -11.4 |

*Fortsetzung nächste Seite*

**Tabelle 4.5:** *Fortsetzung*

| Author | $x^l_{As}$ | T [K] gemessen | T [K] berechnet | ΔT [K] |
|---|---|---|---|---|
| | 0.8128 | 1350.0 | 1329.1 | -20.9 |
| | 0.8567 | 1300.0 | 1267.4 | -32.6 |
| | 0.8938 | 1250.0 | 1204.3 | -45.7 |
| | 0.9248 | 1200.0 | 1140.6 | -59.4 |
| | 0.9497 | 1150.0 | 1077.5 | -72.5 |
| | 0.9685 | 1100.0 | 1075.2 | -24.8 |
| | 0.9760 | 1079.0 | 1079.1 | 0.1 |
| | 1.0 | 1090.0 | 1090.0 | 0.0 |

### 4.4.2 Druckmessungen

Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit errechneten $As_2$–, $As_4$– und Ga–Partialdrücke entlang der Liquiduslinie werden mit experimentell ermittelten und veröffentlichten Werten verglichen, um sie auf deren Plausibilität und Praxisnähe hin zu untersuchen. Tabelle 4.6 zeigt eine Auswahl von Veröffentlichungen, die experimentelle Informationen zu Drücken im System Ga–As enthalten.

Die in der Literatur am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Druckmessung im Ga–As-System sind die Massenspektrometrie mit Knudsenzelle [5, 16, 22, 29, 55] im Bereich niedriger As–Drücke, bei hohen Drücken kommen beispielsweise die Taupunktmethode [8, 39, 58], das Bourdon–Manometer [60], der Gewichtsverlust im $H_2$–Strom [36] und das Gleichgewicht mit einem $H_2 + AsH_3$ Strom [52] zur Anwendung.

Kritische Untersuchungen der einzelnen Beiträge und der jeweils verwendeten Verfahren finden sich in [69, 70]. Tabelle 4.6 zeigt die berücksichtigten Arbeiten im Überblick. Sofern die Arbeiten auch als Datenquelle für die Arbeit von Tmar et al. [70] und Chatillon et al. [13] gedient haben, sind in den beiden letzten Spalten die geschätzten Fehler bei der Temperatur– und Druckbestimmung vermerkt. Sie sollen als Anhaltspunkt für die Qualität der jeweiligen Druckmessung dienen. Die experimentellen Schwierigkeiten beim vorherrschenden Standardverfahren, der Massenspektrometrie mit Knudsenzelle, sind vor allem die parasitische Wiederverdampfung des Arsens, speziell des $As_4$–Moleküls, die dissoziative Ionisierung von $As_4$ zu $As_2^+$, die Umkehrbarkeit des Verdampfungsprozesses und die Eichung des Massenspektrometers. Eine eingehende Diskussion dieser experimentellen Probleme findet sich in [69]. In diesem Zusammenhang wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken für die einzelnen Meßwerte in den Abbildungen 4.9 bis 4.11 zugunsten der besseren Lesbarkeit verzichtet.

**Tabelle 4.6:** Veröffentlichungen über Druckmessungen im Ga–As System. Die letzte Spalte enthält die geschätzten Fehler $\Delta p_{As_2}/p_{As_2}$ und $\Delta T$ nach [70].

| Autor | Jahr | Meßmethode | Gemessene Drücke | Temperatur-bereich in K | $\Delta p_{As_2}/p_{As_2}$ $\Delta T$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Lyons und Silvestri [39] | 1961 | Taupunktmethode | $p_{tot}$ | 1324 - 1469 | ± 20% ± 3 K |
| Richman [60] | 1963 | Bourdon–Manometer | $p_{tot}$ | 1316 - 1531 | ± 20% ± 3 K |
| Arthur [5] | 1967 | Massenspektrometrie mit Knudsenzelle | $p_{As_2}$, $p_{As_4}$, $p_{Ga}$ | 900 - 1200 | ± 20% ± 10 K |
| De Maria et al. [16] | 1970 | Massenspektrometrie mit Knudsenzelle | $p_{As_2}$, $p_{As_4}$ | 1106 - 1197 | k.A. k.A. |
| Rakov et al. [58] | 1970 | Kontinuierliches Wiegen | $p_{tot}$ | 1436 - 1511 | ± 20% ± 3 K |
| Foxon et al. [22] | 1973 | Massenspektrometrie mit Knudsenzelle | $p_{As_2}$, $p_{Ga}$ | 1037 - 1169 | ± 30% ± 10 K |
| Panish [52] | 1974 | Gleichgewicht mit $H_2$ + $AsH_3$–Strom | | 1255 - 1435 | ± 20% ± 10 K |
| Pupp et al. [55] | 1974 | Massenspektrometrie mit Knudsenzelle | $p_{As_2}$, $p_{Ga}$ | 1020 - 1238 | ± 20% ± 10 K |
| Khukhryanskii et al. [36] | 1974 | Gewichtsverlust eines Einkristalls im $H_2$–Strom | $p_{tot}$ | 973 - 1273 | k.A. k.A. |
| Hirayama et al. [29] | 1985 | Massenspektrometrie mit Knudsenzelle | $p_{As_2}$, $p_{As_4}$, $p_{Ga}$ | 1068 - 1255 | 30% [13] 10 K [13] |

Tmar et al. [70] kommt nach seiner kritischen Analyse aller ihm vorliegenden Messungen auf diesem Gebiet zu dem Schluß, daß die Bestimmung des $As_2$–Druckes dann am genauesten war, wenn bei den Versuchen mit Massenspektrometern Effusionszellen verwendet wurden, bei Eichung der Apparatur über Messung des $As_2$–Gewichtsverlustes. Relativ gute Übereinstimmung herrscht bei den Messungen im Hochdruckbereich.

Die Tabellen 4.7 und 4.8 enthalten die berechneten Druckwerte für fünf einzelne Temperaturen sowie entlang der Liquiduslinie in Abhängigkeit des Arsengehaltes der Legierung. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen vergleichbare Informationen in graphischer Form. In den Abbildungen 4.9, 4.10 und 4.11 sind die berechneten Drücke zusammen mit experimentellen Ergebnissen aufgetragen.

**Tabelle 4.7:** Berechnete Drücke, $x_{\mathrm{As}} \leq 0.5$

| | 1100 K | | 1200 K | | 1300 K | | 1400 K | | 1511.16 K | | Liquidus | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{\mathrm{As}}$ | $\frac{p_{\mathrm{As}_2}}{p_{\mathrm{As}_4}}$ | $p_{ges}$ | $\frac{p_{\mathrm{As}_2}}{p_{\mathrm{As}_4}}$ | $p_{ges}$ | $\frac{p_{\mathrm{As}_2}}{p_{\mathrm{As}_4}}$ | $p_{ges}$ | $\frac{p_{\mathrm{As}_2}}{p_{\mathrm{As}_4}}$ | $p_{ges}$ | $\frac{p_{\mathrm{As}_2}}{p_{\mathrm{As}_4}}$ | $p_{ges}$ | $T_{liq}$ | $\frac{p_{\mathrm{As}_2}}{p_{\mathrm{As}_4}}$ | $p_{ges}$ |
| 0.00 | $\frac{0.0}{0.0}$ | $1.15\cdot10^{-9}$ | $\frac{0.0}{0.0}$ | $1.29\cdot10^{-8}$ | $\frac{0.0}{0.0}$ | $9.95\cdot10^{-8}$ | $\frac{0.0}{0.0}$ | $5.71\cdot10^{-7}$ | $\frac{0.0}{0.0}$ | $3.03\cdot10^{-6}$ | 302.91 | $\frac{0.0}{0.0}$ | $6.40\cdot10^{-41}$ |
| 0.05 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{1.32\cdot10^{-5}}{2.09\cdot10^{-8}}$ | $1.44\cdot10^{-5}$ | $\frac{4.64\cdot10^{-5}}{4.74\cdot10^{-8}}$ | $5.60\cdot10^{-5}$ | $\frac{1.35\cdot10^{-4}}{9.33\cdot10^{-8}}$ | $1.89\cdot10^{-4}$ | $\frac{3.67\cdot10^{-4}}{1.74\cdot10^{-7}}$ | $6.59\cdot10^{-4}$ | 1163.47 | $\frac{7.84\cdot10^{-6}}{1.49\cdot10^{-8}}$ | $8.40\cdot10^{-6}$ |
| 0.10 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{2.52\cdot10^{-4}}{1.40\cdot10^{-6}}$ | $2.63\cdot10^{-4}$ | $\frac{7.20\cdot10^{-4}}{2.67\cdot10^{-6}}$ | $7.76\cdot10^{-4}$ | $\frac{1.94\cdot10^{-3}}{4.86\cdot10^{-6}}$ | $2.22\cdot10^{-3}$ | 1257.83 | $\frac{1.53\cdot10^{-4}}{1.03\cdot10^{-6}}$ | $1.58\cdot10^{-4}$ |
| 0.15 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{2.19\cdot10^{-3}}{2.46\cdot10^{-5}}$ | $2.26\cdot10^{-3}$ | $\frac{5.79\cdot10^{-3}}{4.34\cdot10^{-5}}$ | $6.11\cdot10^{-3}$ | 1223.29 | $\frac{1.00\cdot10^{-3}}{1.55\cdot10^{-5}}$ | $1.03\cdot10^{-3}$ |
| 0.20 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{5.27\cdot10^{-3}}{1.43\cdot10^{-4}}$ | $5.47\cdot10^{-3}$ | $\frac{1.37\cdot10^{-2}}{2.44\cdot10^{-4}}$ | $1.43\cdot10^{-2}$ | 1374.61 | $\frac{4.13\cdot10^{-3}}{1.25\cdot10^{-4}}$ | $4.29\cdot10^{-3}$ |
| 0.25 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{8.27\cdot10^{-3}}{3.53\cdot10^{-4}}$ | $8.69\cdot10^{-3}$ | $\frac{2.87\cdot10^{-2}}{1.06\cdot10^{-3}}$ | $3.01\cdot10^{-2}$ | 1416.28 | $\frac{1.30\cdot10^{-3}}{6.97\cdot10^{-4}}$ | $1.38\cdot10^{-2}$ |
| 0.30 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{8.27\cdot10^{-3}}{3.53\cdot10^{-4}}$ | $8.69\cdot10^{-3}$ | $\frac{5.51\cdot10^{-2}}{3.92\cdot10^{-3}}$ | $5.96\cdot10^{-2}$ | 1449.98 | $\frac{3.38\cdot10^{-2}}{3.07\cdot10^{-3}}$ | $3.71\cdot10^{-2}$ |
| 0.35 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{8.27\cdot10^{-3}}{3.53\cdot10^{-4}}$ | $8.69\cdot10^{-3}$ | $\frac{9.98\cdot10^{-2}}{1.29\cdot10^{-2}}$ | 0.114 | 1476.34 | $\frac{7.63\cdot10^{-2}}{1.13\cdot10^{-2}}$ | $8.84\cdot10^{-2}$ |
| 0.40 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{8.27\cdot10^{-3}}{3.53\cdot10^{-4}}$ | $8.69\cdot10^{-3}$ | $\frac{0.172}{3.84\cdot10^{-2}}$ | 0.213 | 1495.46 | $\frac{0.153}{3.65\cdot10^{-2}}$ | 0.192 |
| 0.45 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{8.27\cdot10^{-3}}{3.53\cdot10^{-4}}$ | $8.69\cdot10^{-3}$ | $\frac{0.286}{0.106}$ | 0.397 | 1507.17 | $\frac{0.278}{0.105}$ | 0.387 |
| 0.50 | $\frac{8.31\cdot10^{-7}}{6.26\cdot10^{-10}}$ | $9.44\cdot10^{-7}$ | $\frac{2.59\cdot10^{-5}}{8.12\cdot10^{-8}}$ | $2.72\cdot10^{-5}$ | $\frac{5.21\cdot10^{-4}}{5.98\cdot10^{-6}}$ | $5.36\cdot10^{-4}$ | $\frac{8.27\cdot10^{-3}}{3.53\cdot10^{-4}}$ | $8.69\cdot10^{-3}$ | $\frac{0.459}{0.272}$ | 0.740 | 1511.16 | $\frac{0.459}{0.272}$ | 0.740 |

**Tabelle 4.8:** Berechnete Drücke, $x_{\mathrm{As}} \geq 0.5$

| | 1100 K | | 1200 K | | 1300 K | | 1400 K | | 1511.16 K | | Liquidus | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{\mathrm{As}}$ | $p_{\mathrm{As}_2}$<br>$p_{\mathrm{As}_4}$ | $p_{ges}$ | $p_{\mathrm{As}_2}$<br>$p_{\mathrm{As}_4}$ | $p_{ges}$ | $p_{\mathrm{As}_2}$<br>$p_{\mathrm{As}_4}$ | $p_{ges}$ | $p_{\mathrm{As}_2}$<br>$p_{\mathrm{As}_4}$ | $p_{ges}$ | $p_{\mathrm{As}_2}$<br>$p_{\mathrm{As}_4}$ | $p_{ges}$ | $T_{liq}$ | $p_{\mathrm{As}_2}$<br>$p_{\mathrm{As}_4}$ | $p_{ges}$ |
| 0.50 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.341<br>9.265 | 10.66 | 0.459<br>0.272 | 0.740 | 1511.16 | 0.459<br>0.272 | 0.740 |
| 0.55 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.341<br>9.265 | 10.66 | 0.711<br>0.654 | 1.383 | 1507.03 | 0.691<br>0.647 | 1.355 |
| 0.60 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.341<br>9.265 | 10.66 | 1.068<br>1.474 | 2.573 | 1494.29 | 0.950<br>1.420 | 2.397 |
| 0.65 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.341<br>9.265 | 10.66 | 1.553<br>3.115 | 4.723 | 1472.43 | 1.188<br>2.882 | 4.109 |
| 0.70 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.341<br>9.265 | 10.66 | 2.185<br>6.171 | 8.450 | 1440.83 | 1.338<br>5.415 | 6.801 |
| 0.75 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.352<br>9.418 | 10.82 | 2.975<br>11.44 | 14.56 | 1398.71 | 1.338<br>9.393 | 10.78 |
| 0.80 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 0.938<br>19.38 | 20.35 | 1.795<br>16.62 | 18.49 | 3.914<br>19.80 | 23.94 | 1344.95 | 1.157<br>14.93 | 16.12 |
| 0.85 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.468<br>26.38 | 26.87 | 1.010<br>22.48 | 23.52 | 2.297<br>27.19 | 29.60 | 4.968<br>31.90 | 37.18 | 1277.60 | 0.824<br>21.38 | 22.23 |
| 0.90 | 0.173<br>27.12 | 27.30 | 0.475<br>27.22 | 27.71 | 1.250<br>34.42 | 35.72 | 2.825<br>41.14 | 44.11 | 6.075<br>47.69 | 54.19 | 1192.48 | 0.438<br>26.68 | 27.13 |
| 0.95 | 0.178<br>28.62 | 28.80 | 0.565<br>38.55 | 39.14 | 1.481<br>48.31 | 49.85 | 3.334<br>57.30 | 60.83 | 7.143<br>65.94 | 73.63 | 1076.64 | 0.131<br>26.36 | 26.49 |
| 1.00 | 0.202<br>36.90 | 37.11 | 0.641<br>49.52 | 50.19 | 1.676<br>61.86 | 63.62 | 3.768<br>73.18 | 77.19 | 8.063<br>84.01 | 92.73 | 1090.00 | 0.177<br>35.66 | 35.84 |

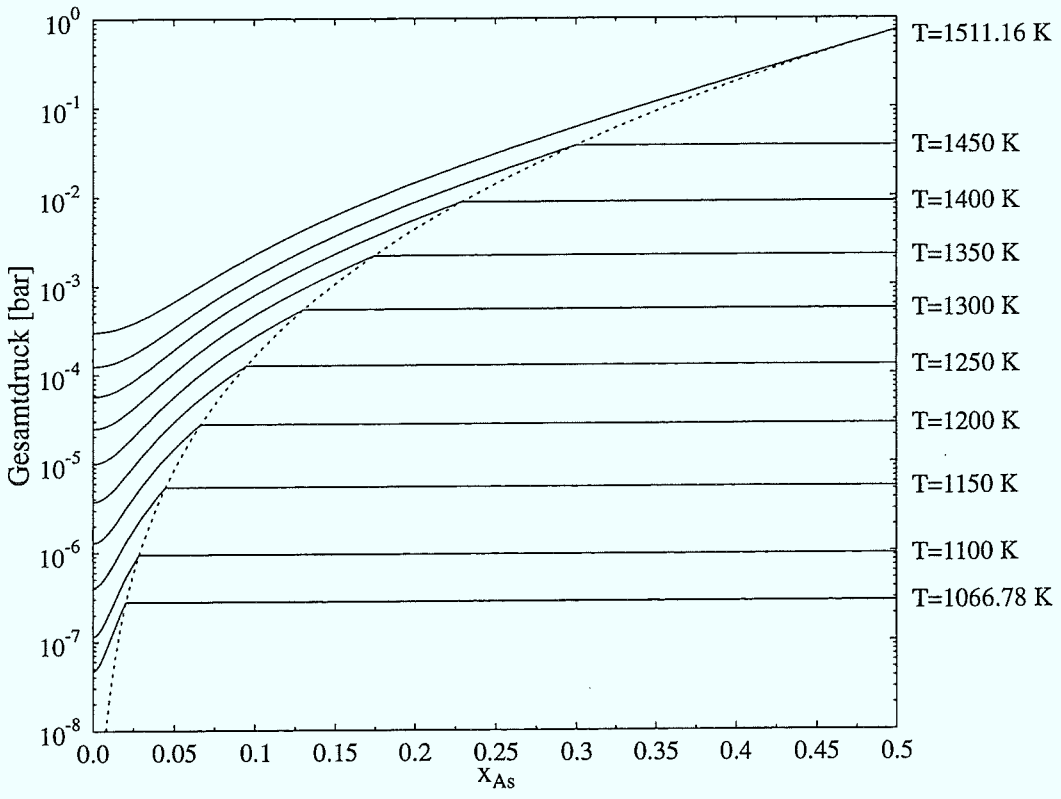



**Abbildung 4.7:** Gesamtdruck im Ga–As-System bei ausgewählten Temperaturen ($T$ = const.) als Funktion des As–Molenbruches, Ga–reiche Seite. Bei der niedrigsten Temperatur (1066.78 K) handelt es sich um die eutektische Temperatur auf der As–reichen Seite, bei der höchsten (1511.16 K) um die Schmelztemperatur von GaAs. Die gestrichelte Linie stellt den Gesamtdruck entlang der Liquiduslinie dar.

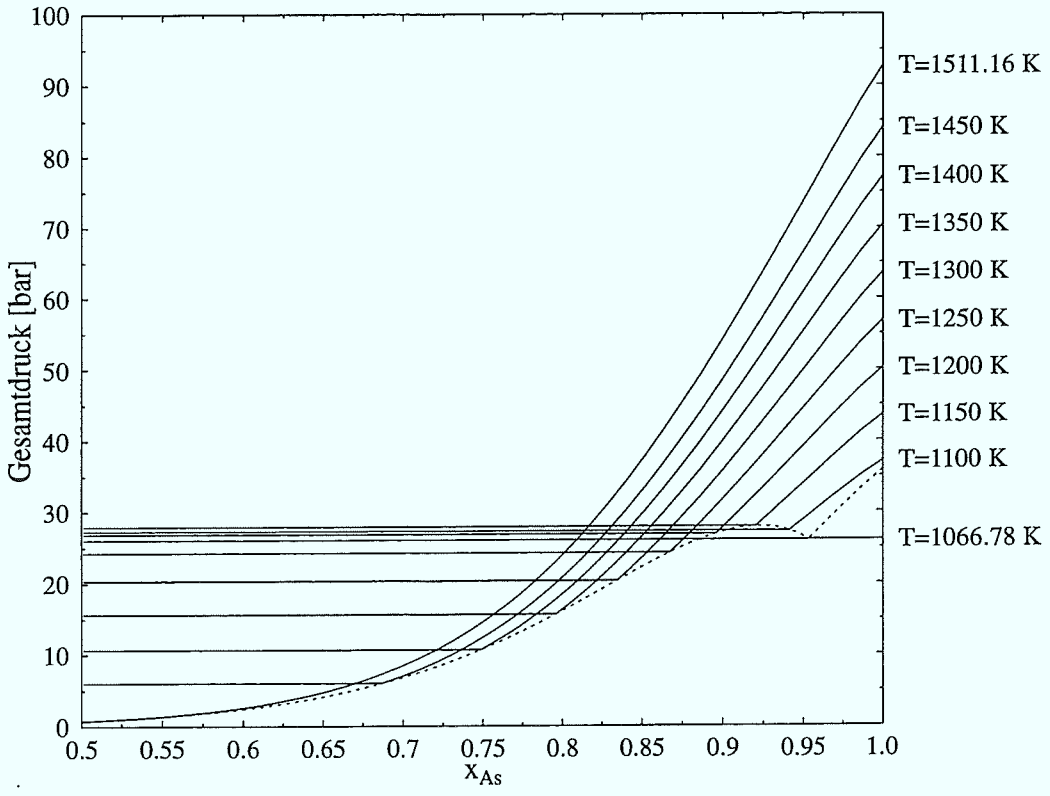



**Abbildung 4.8:** Wie Abbildung 4.7, jedoch für die As–reiche Seite.

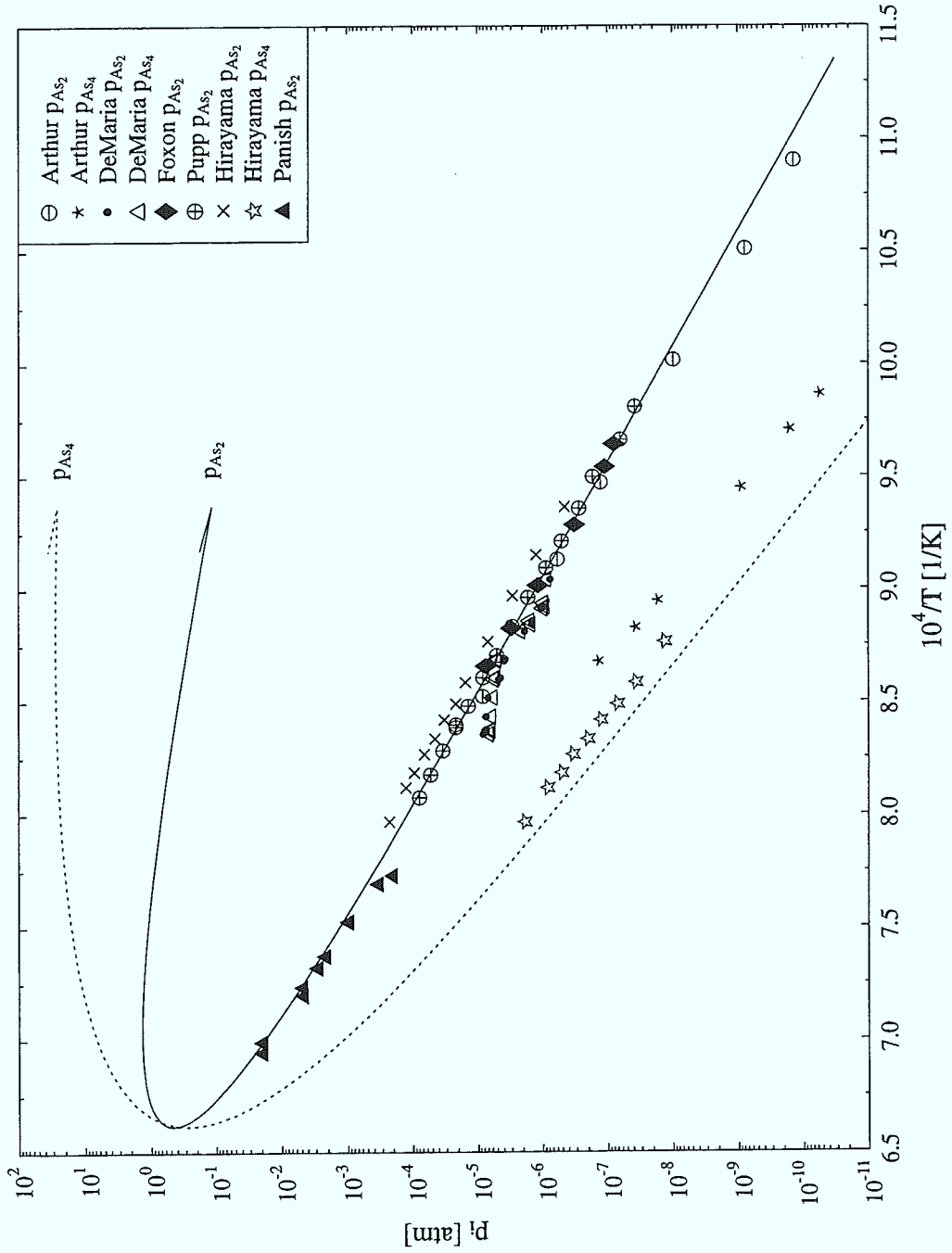



**Abbildung 4.9:** $As_2$– und $As_4$–Partialdrücke entlang der Ga–As-Liquiduslinie

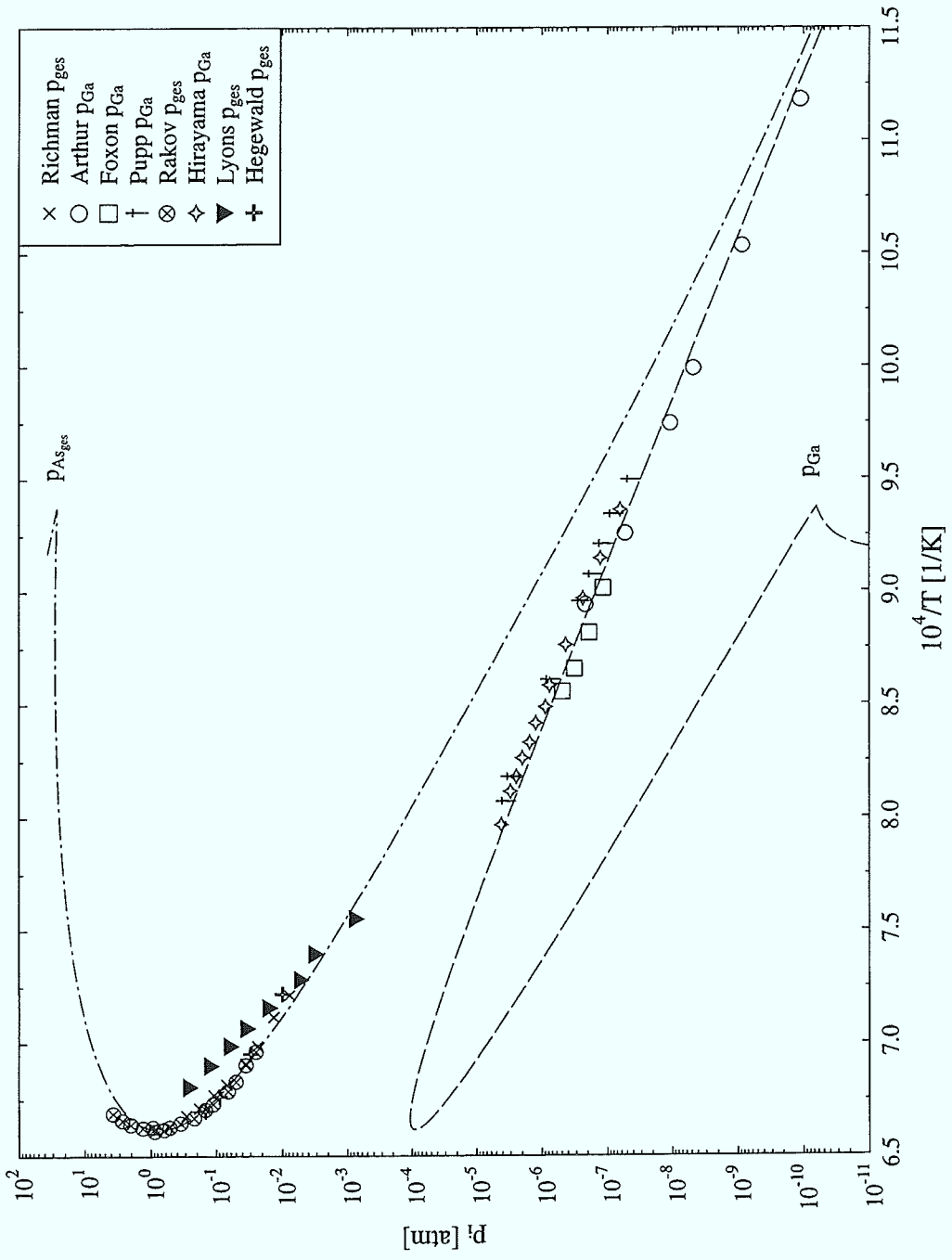



**Abbildung 4.10:** Ga–Partialdruck und Gesamtdruck entlang der Ga–As-Liquiduslinie

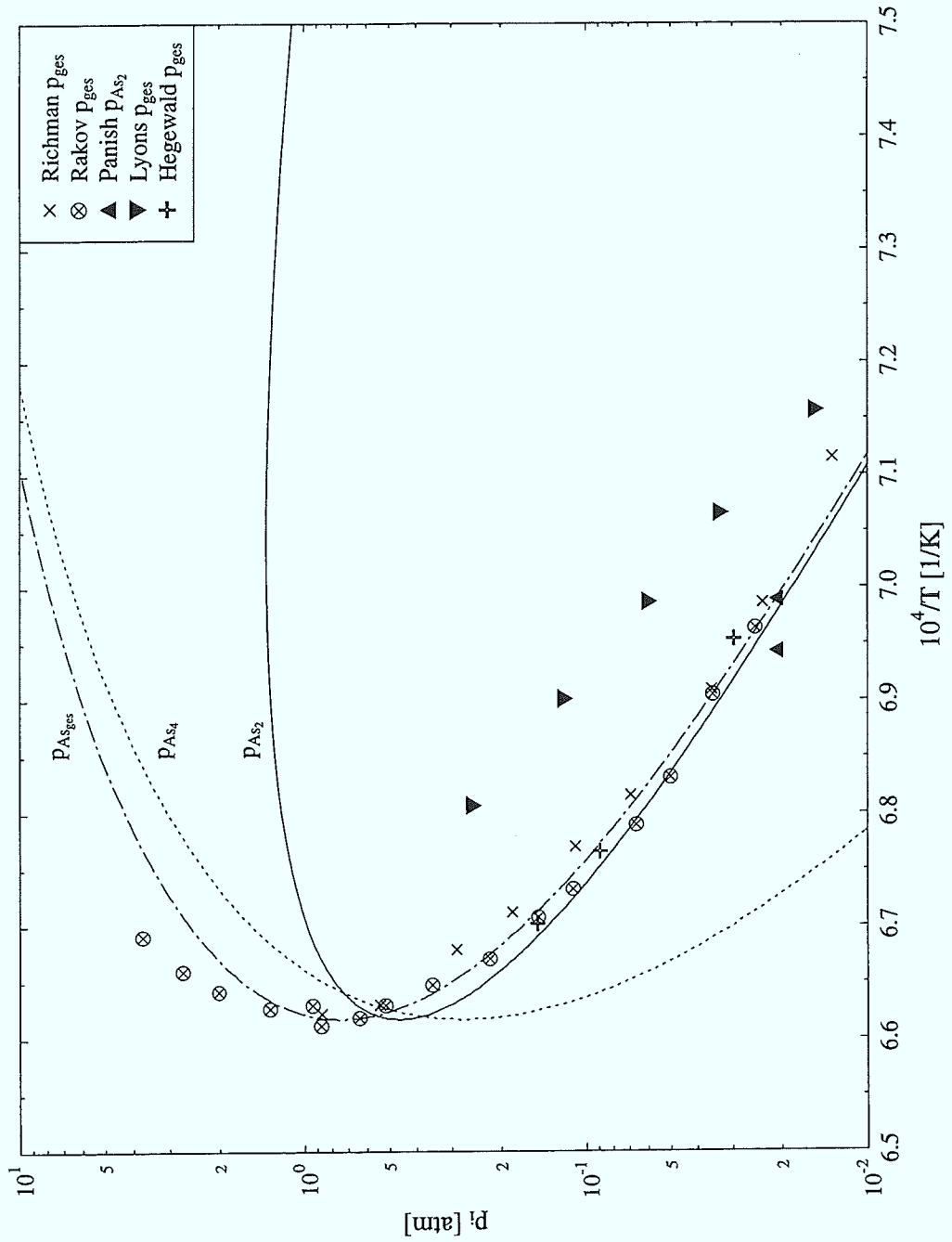



**Abbildung 4.11:** Drücke entlang der Ga–As-Liquiduslinie bei hohen Temperaturen

## 4.5 Anpassung an höhere Arsendrücke am GaAs–Schmelzpunkt

Wie aus der Tabelle 4.7 bzw. 4.8 hervorgeht, liegt der mit den Daten aus Anhang B berechnete Gesamtdruck über einer stöchiometrischen Ga–As-Schmelze bei ca. 0.74 bar. Wie im letzten Abschnitt (siehe insbesondere Abbildung 4.11) gezeigt wurde, deckt sich dies gut mit den aus der Literatur bekannten experimentellen Ergebnissen [6].

Am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich werden seit einiger Zeit Versuche durchgeführt, die die Bestimmung des Gesamtdruckes am Schmelzpunkt von GaAs zum Ziel haben [78]. Die bisher erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Druck wesentlich höher liegt, und zwar bei zwischen 1.5 und 2 bar.

Nimmt man an, daß bei diesen Messungen sowohl die Schmelztemperatur als auch die Schmelzenzusammensetzung hinreichend genau genug bestimmt worden sind, so daß nennenswerte Fehler bei der Bestimmung dieser Größen ausgeschlossen werden können, so bleibt nur die Schlußfolgerung, daß die thermochemischen Grunddaten nicht genau genug sind.

Mit ChemSage läßt sich leicht überprüfen, welche der Gasphasenspezies hier eine nennenswerte Rolle spielen. Mit dem Phase Equilibrium Module wird die Zusammensetzung und der Gesamtdruck der Gasphase am Schmelzpunkt von GaAs berechnet, das Ergebnis ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Es ist sofort ersichtlich, daß die Partialdrücke der Spezies $As_2$ und $As_4$ den weitaus größten Teil (98.8 %) des Gesamtdrucks ausmachen und daß damit im wesentlichen diese beiden Arsenspezies die thermochemischen Eigenschaften der Gasphase bestimmen.

Da die Gasphase erstens als ideal angenommen wird, was beispielsweise Gesamtdruckeinflüsse ausschließt, und zweitens als ideale Mischphase beschrieben wird,

[6] Hier soll noch einmal speziell darauf hingewiesen werden, daß sich bei Verwendung der neuesten veröffentlichten thermochemischen Daten (SGTE Datenbank reiner Stoffe, Ausgabe 1994 [57]) andere Verhältnisse am Schmelzpunkt von Galliumarsenid ergeben. Außer einer leichten Schmelzpunkterniedrigung auf 1509 K trifft dies insbesondere auf den Partialdruck von $As_3^g$ zu. Durch die Verringerung des $\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K})$-Wertes für $As_3^g$ von 261420 auf 215978 J/mol werden beispielsweise die Druckverhältnisse am Schmelzpunkt von GaAs stark verändert. Statt wie bisher 0.0089 bar beträgt der Partialdruck des $As_3^g$ nun 0.332 bar, womit $As_3^g$ am Schmelzpunkt von GaAs zur zweithäufigsten Spezies wird, noch vor $As_4^g$. Der Gesamtdruck am Schmelzpunkt steigt dadurch von 0.74 auf 1.06 bar. Wegen des großen Unterschieds zu den früheren Daten sollte insbesondere der neue $\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K})$-Wert für $As_3^g$ noch mit Vorsicht verwendet werden. Aus diesem Grunde sind die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit mit den älteren Daten durchgeführt worden. Bei Verwendung der neueren Daten würde sich außerdem das im folgenden benutzte Näherungsverfahren komplizieren, da man drei anstatt zwei Majoritäts-Gasphasenspezies berücksichtigen müßte.

```
*T = 1511.16 K
P = 1.00000E+00 bar
V = 0.0000E+00 dm3

REACTANTS:              AMOUNT/mol
As/LIQU-GaAs/           5.0000E-01
Ga/LIQU-GaAs/           5.0000E-01

                      EQUIL AMOUNT  MOLE FRACTION     FUGACITY
PHASE: Gas                  mol                         bar
As2               T    0.0000E+00     6.2002E-01     4.5879E-01
As4               T    0.0000E+00     3.6763E-01     2.7203E-01
As3               T    0.0000E+00     1.2043E-02     8.9112E-03
As                T    0.0000E+00     1.8645E-04     1.3797E-04
Ga                     0.0000E+00     1.1994E-04     8.8751E-05
GaAs                   0.0000E+00     5.2073E-06     3.8532E-06
TOTAL:                 0.0000E+00     1.0000E+00     7.3996E-01
PHASE: LIQU-GaAs            mol       MOLE FRACTION    ACTIVITY
As                T    5.0000E-01     5.0000E-01     2.3855E-01
Ga                     5.0000E-01     5.0000E-01     2.9310E-01
TOTAL:                 1.0000E+00     1.0000E+00     1.0000E+00
                            mol                       ACTIVITY
GaAs              T    0.0000E+00                    1.0000E+00
As                T    0.0000E+00                    1.1249E-01
Ga                     0.0000E+00                    4.8651E-02

Data on 7 species identified with "T" have been extrapolated
```

**Abbildung 4.12:** Berechnung der Partialdrücke am Schmelzpunkt von GaAs mit ChemSage, die Abbildung zeigt die Ausgabe des Phase Equilibrium Module. Im Abschnitt `PHASE: Gas` finden sich in der Spalte `FUGACITY` die Partialdrücke der einzelnen Gasspezies, in der letzten Zeile des Abschnitts der Gesamtdruck.

was Einflüsse der verschiedenen Gasphasenspezies untereinander ausschließt, bleiben nur die thermochemischen Basisdaten wie die Bildungsenthalpie $\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K})$, die Standardentropie $S^0(298.15\,\mathrm{K})$, die Wärmekapazität $c_p$ bzw. die Gibbsenergie $G^0$ als mögliche Fehlerquelle. Da diese Art der Beschreibung der Gasphase in der technischen Thermochemie durchweg gängig ist, würde dies nicht nur bedeuten, daß die thermochemischen Daten des reinen Arsens fehlerhaft sind, sondern auch alle berechneten Systeme, in denen Arsenspezies in der Gasphase berücksichtigt worden sind. Die hier zur Anwendung kommenden thermochemischen Daten für die gasförmigen Arsenspezies, egal welche Zusammensetzung der Gasphase betrachtet wird, sind in keiner Weise abhängig von den Daten der restlichen Gasspezies bzw. von den restlichen Komponenten des Systems.

Sollte sich tatsächlich herausstellen, daß die verwendeten Daten der Gasphasenspezies nicht genau genug sind, so würde langfristig eine Neuauswertung der thermochemischen Eigenschaften der beteiligten Gasphasenspezies unausweichlich sein. Da die Majoritätsspezies der Gasphase bei den hier in Betracht gezogenen Drücken und Temperaturen durchweg Arsenspezies sind, läuft dies auf eine Neubestimmung der thermochemischen Eigenschaften des reinen Arsens hinaus.

Trotzdem wäre es im Vorfeld interessant zu wissen, in welche Richtung und in welchem Maße die thermochemischen Parameter verändert werden müßten, um diesen erhöhten Drücken Rechnung zu tragen.

Mit einem speziellen Werkzeug (ChemOpt[7] [34]), das sich zur Zeit in der Testphase befindet, sind gezielte Veränderungen einzelner oder mehrerer thermochemischer Parameter in ChemSage–Datendateien einfach möglich. Jeder Parameter eines Datensatzes, der die thermochemischen Eigenschaften eines reinen Stoffes oder einer Mischphase beschreibt, kann der Anpassung an experimentelle Werte zugänglich gemacht werden.

Bei den experimentellen Werten handelt es sich im vorliegenden Fall nicht um tatsächliche Meßwerte, sondern um vorgegebene Partialdruck/Temperatur–Wertepaare, die der angepaßte Datensatz nach dem „Fit“ reproduzieren können soll. Diese Werte ergeben sich aus den folgenden Randbedingungen:

1. Der Gesamtdruck am Schmelzpunkt von GaAs soll auf einen bestimmten Wert festgelegt werden.

2. Lediglich die Majoritätsspezies $As_2$ und $As_4$ sollen bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt werden.

[7] Bei ChemOpt handelt es sich im wesentlichen um das Programm ChemSage, in das zusätzlich Optimierungsroutinen integriert sind.

3. Das Verhältnis des $As_2$–Partialdrucks zum $As_4$– Partialdruck einerseits und zur Summe der Partialdrücke der restlichen Gasphasenspezies andererseits ($As_3$, As, Ga) soll am Schmelzpunkt von GaAs unabhängig vom anzustrebenden Gesamtdruck unverändert bleiben.

4. Der Gesamtdruck sowie die $As_2$– und $As_4$–Partialdrücke sollen am Schmelzpunkt von reinem Arsen unverändert bleiben.

Der letzte Punkt bedeutet bei der Art der hier durchgeführten vorläufigen Anpassung nicht, daß sich die Partial– und Gesamtdruckwerte der Arsenspezies über reinem Arsen in Abhängigkeit von der Temperatur gegenüber den „Standardwerten", wie sie sich aus den unveränderten Daten ergeben, nicht ändern. Beispielsweise ändern sich die Verhältnisse am Sublimationspunkt von reinem Arsen, wenn der Gesamtdruck und die Partialdrücke am Schmelzpunkt, wie hier durchgeführt, vorgegeben werden. Umgekehrt würden sich die Verhältnisse am Schmelzpunkt ändern, gäbe man Gesamtdruck und Partialdrücke am Sublimationspunkt vor.

Abbildung 4.13 zeigt dies für zwei Fälle, bei denen beide Male versucht wurde, den Gesamtdruck am Schmelzpunkt von GaAs auf 1.5 bar zu erhöhen. Im ersten Fall wurden die Druckverhältnisse am Schmelzpunkt von reinem Arsen ($T = 1090\,\mathrm{K}$) als Stützpunkte benutzt, im zweiten Fall die Druckverhältnisse am Sublimationspunkt ($p_{\mathrm{As}}^{tot} = 1\,\mathrm{atm}$) von reinem Arsen ($T = 880.58\,\mathrm{K}$). Die Druckbedingungen am Schmelzpunkt von GaAs waren in beiden Fällen gleich.

Deutlich sind die Unterschiede der berechneten Drücke bei hohen As–Gehalten und insbesondere bei reinem Arsen zu sehen. Da die hier durchgeführte grobe Anpassung jedoch nur interessant in Bezug auf die Auswirkungen im Konzentrationsbereich rund um den Schmelzpunkt von GaAs ist, können die Einflüsse auf die thermochemischen Eigenschaften der Gasphase über reinem Arsen vernachlässigt werden. Wie an dem Verlauf der durchgezogenen und der punktierten Kurve in Abbildung 4.13 zu sehen ist, hat die Vorgabe der Druckverhältnisse der Gasphase über reinem Arsen am Schmelzpunkt einerseits sowie am Sublimationspunkt andererseits kaum Einfluß auf die Druckverhältnisse entlang der Liquiduslinie in einem Bereich bis $x_{\mathrm{As}} \approx 0.6$. Für die hier dargestellten Anpassungen werden auf der Seite des reinen Arsens die Verhältnisse am Schmelzpunkt vorgegeben.

Aus den Randbedingungen für den Druck am Schmelzpunkt ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$p_{tot}^{*} = p_{\mathrm{As}_2}^{*} + p_{\mathrm{As}_4}^{*} + p_{rest}^{*} \tag{4.29}$$

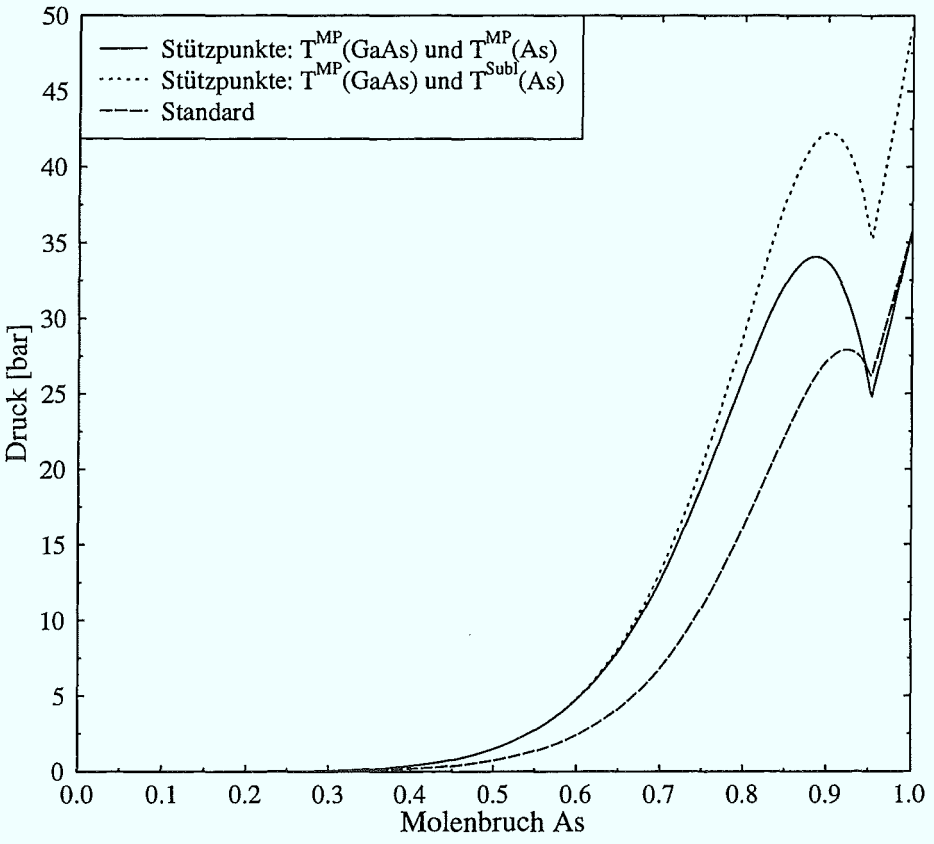



**Abbildung 4.13:** Erhöhung des Gesamtdrucks im System Ga–As durch Anpassung von $G^0_{As_2}$ und $G^0_{As_4}$. Dargestellt ist der Verlauf des Gesamtdrucks entlang der Liquiduslinie. Die durch die Kurven dargestellten Berechnungen unterscheiden sich in der Wahl des Stützpunktes auf der Seite des reinen Arsens. Im ersten Fall (durchgezogene Linie) wurden die Druckverhältnisse am Schmelzpunkt von Arsen vorgegeben, im zweiten Fall (punktierte Linie) am Sublimationspunkt. Zum Vergleich zeigt die gestrichelte Linie den Druckverlauf für die Standardwerte von $G^0_{As_2}$ und $G^0_{As_4}$.

$$\frac{p^*_{\mathrm{As}_2}}{p^*_{\mathrm{As}_4}} = \frac{p^{norm}_{\mathrm{As}_2}}{p^{norm}_{\mathrm{As}_4}} \tag{4.30}$$

$$\frac{p^*_{\mathrm{As}_2}}{p^*_{rest}} = \frac{p^{norm}_{\mathrm{As}_2}}{p^{norm}_{rest}} \tag{4.31}$$

Drücke markiert mit „*“ bezeichnen die für den erhöhten Gesamtdruck zu berechnenden Werte, *norm* steht für die Werte berechnet mit den Standarddaten. Die als $p^*_{rest}$ und $p^{norm}_{rest}$ bezeichneten Drücke stellen die Summe der Partialdrücke der Minoritätsspezies der Gasphase dar, also $p_{rest} = p_{\mathrm{As}_3} + p_{\mathrm{As}} + p_{\mathrm{Ga}} + p_{\mathrm{GaAs}}$ (vgl. Abbildung 4.12). Bei Vorgabe von $p^*_{tot}$ und vorheriger Berechnung von $p^{norm}_{\mathrm{As}_2}$, $p^{norm}_{\mathrm{As}_4}$ und $p^{norm}_{rest}$ lassen sich $p^*_{\mathrm{As}_2}$ und $p^*_{\mathrm{As}_4}$ bestimmen.

Im ganzen ergeben sich damit vier Bedingungen ($p_{\mathrm{As}_2}$ und $p_{\mathrm{As}_4}$ jeweils am Schmelzpunkt von GaAs und am Schmelzpunkt von reinem Arsen) für die Anpassung. Bei der Auswahl der anzupassenden thermochemischen Parameter fällt die Wahl auf die ersten beiden Polynomkoeffizienten $a$ und $b$ der jeweiligen $G^0$–Ausdrücke[8] für $\mathrm{As}_2^g$ und $\mathrm{As}_4^g$, da sich auf diese Weise die Änderung der Parameter auf die Bildungsenthalpie $\Delta H^0(298.15\,\mathrm{K})$ und die Standardentropie $S^0(298.15\,\mathrm{K})$ beschränken läßt (siehe auch Tabelle 4.2). Die Anpassung der Koeffizienten $c$ bis $f$ würde weniger Sinn machen, da diese praktisch identisch mit den Koeffizienten der Wärmekapazitäten der Spezies sind, die in der Regel in ihrer Gesamtheit experimentell bestimmt werden. Des weiteren ließen sich alle vier $c_p$–Koeffizienten beider Spezies wegen der Anzahl der Randbedingungen nicht sinnvoll anpassen.

Es handelt sich bei der durchgeführten Anpassung der Parameter also genaugenommen nicht um einen *Fit* an experimentelle Ergebnisse, die so genau wie möglich reproduziert werden sollen, sondern implizit um die Lösung eines Gleichungssystems mit vier Unbekannten und vier Randbedingungen.

Tabelle 4.9 zeigt die mit ChemOpt in Abhängigkeit des Gesamtdrucks ermittelten Werte für $a$ und $b$. Die erste Spalte der Tabelle enthält die jeweiligen Werte für den Druck $p^*_{tot}$, der als Vorgabe dient und über den mit Hilfe der Gleichungen 4.29 bis 4.31 die jeweiligen einzustellenden Partialdrücke berechnet werden. Die zweite Spalte enthält die mit ChemOpt tatsächlich berechneten Gesamtdrücke. Die beiden Werte sind leicht verschieden, da mit den Gleichungen 4.29 bis 4.31 natürlich nur eine erste Näherung für die einzelnen Partialdrücke bestimmt wird. Der genaue Wert der Partialdrücke kann nur mit ChemOpt selbst berechnet werden, da ja das vollständige chemische Gleichgewicht aller beteiligten Spezies betrachtet werden muß. Die relativ geringen Unterschiede der Werte der beiden Spalten zeigen jedoch, daß die ersten Näherungen der Gleichungen 4.29 bis 4.31 gut genug sind.

[8] $G^0 = a + bT + cT\ln(T) + dT^2 + eT^3 + f\frac{1}{T}$ und $c_p = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$, siehe auch Tabelle 4.2

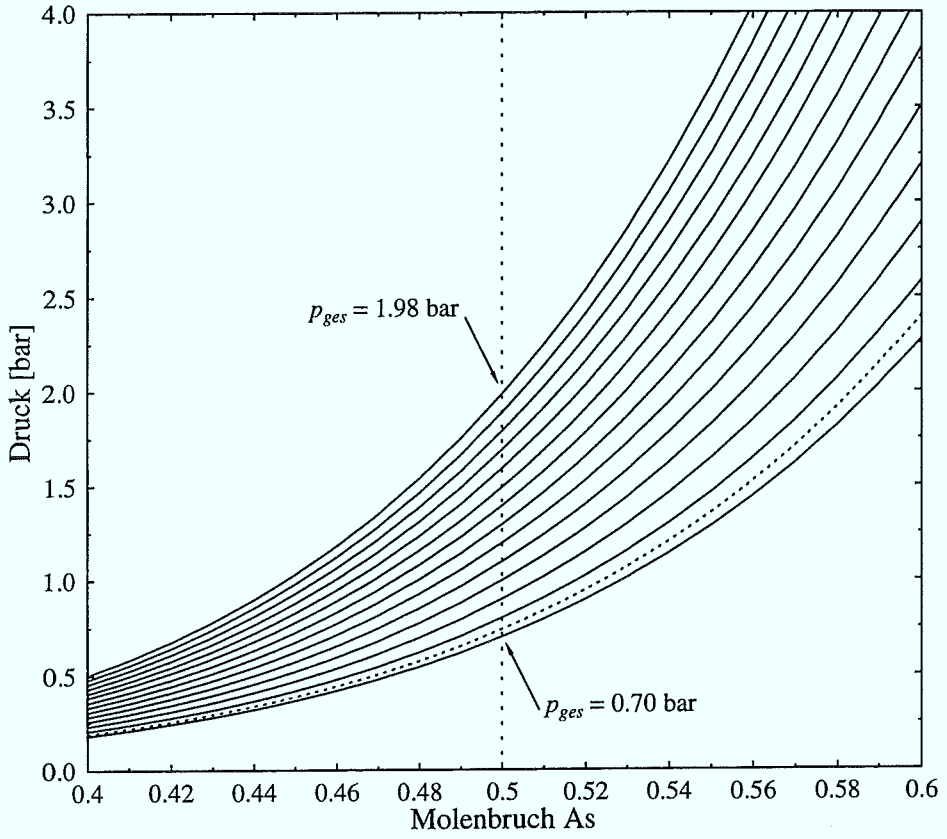



**Abbildung 4.14:** Drücke entlang der Ga–As-Liquiduslinie für verschiedene $G^0_{As_2^g}$ und $G^0_{As_4^g}$. Die unterste Kurve entspricht einem berechneten Gesamtdruck von 0.7 bar am Schmelzpunkt von GaAs, die oberste einem Gesamtdruck von 1.98 bar. Die gestrichelte Linie stellt den Druckverlauf für den Standardfall dar. In Tabelle 4.9 sind die Gesamtdrücke und die jeweiligen optimierten Parameter aufgeführt.

**Tabelle 4.9:** Modifizierte Parameter $a$ und $b$ der Funktionen $G^0_{As_2^g}$ und $G^0_{As_4^g}$. Die Werte in der zweiten Zeile stellen die Standardwerte dar (vgl. Anhang B).

| $p^*_{tot}$ | $p^{calc}_{tot}$ | $a_{\mathrm{As}_2}$ | $b_{\mathrm{As}_2}$ | $a_{\mathrm{As}_4}$ | $b_{\mathrm{As}_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.7 | 0.700 | 177315.95 | 7.9095598 | 124875.21 | 230.44501 |
| | 0.739 | 179122.10 | 6.2523382 | 126681.70 | 228.78766 |
| 0.8 | 0.799 | 181658.08 | 3.9259492 | 129217.36 | 226.46138 |
| 0.9 | 0.898 | 185488.12 | 0.4121567 | 133047.32 | 222.94766 |
| 1.0 | 0.997 | 188914.15 | -2.7309892 | 136473.42 | 219.80445 |
| 1.1 | 1.096 | 192013.42 | -5.5743579 | 139572.71 | 216.96107 |
| 1.2 | 1.194 | 194842.83 | -8.1701496 | 142402.13 | 214.36527 |
| 1.3 | 1.293 | 197445.64 | -10.558046 | 145004.88 | 211.97743 |
| 1.4 | 1.392 | 199855.46 | -12.768892 | 147414.72 | 209.76657 |
| 1.5 | 1.491 | 202098.95 | -14.827140 | 149658.22 | 207.70831 |
| 1.6 | 1.589 | 204197.59 | -16.752502 | 151756.82 | 205.78299 |
| 1.7 | 1.688 | 206168.91 | -18.561045 | 153728.21 | 203.97438 |
| 1.8 | 1.787 | 208027.51 | -20.266188 | 155586.88 | 202.26918 |
| 1.9 | 1.886 | 209785.88 | -21.879370 | 157344.98 | 200.65624 |
| 2.0 | 1.984 | 211453.76 | -23.409537 | 159012.93 | 199.12601 |

Abbildung 4.14 zeigt die Gesamtdruck–Kurven entlang der Liquiduslinie für Zusammensetzungen der Schmelze von $x_{\mathrm{As}} = 0.4$ bis $x_{\mathrm{As}} = 0.6$. Die verschiedenen Kurven sind dabei mit den verschiedenen $G^0_{\mathrm{As}_2^g}$ und $G^0_{\mathrm{As}_4^g}$ Funktionen berechnet worden, deren angepaßte Parameter $a$ und $b$ in Tabelle 4.9 dargestellt sind. Dem ersten Satz Parameter $a$ und $b$ aus Tabelle 4.9 entspricht die Kurve mit dem geringsten Gesamtdruck in Abbildung 4.14.

Mit Hilfe von ChemOpt läßt sich außerdem überprüfen, ob und wie sich die Gibbsenergien der einzelnen Gasphasenspezies am Schmelzpunkt von GaAs für die jeweiligen angepaßten Parameter $a$ und $b$ verändern. Nach dem Optimierungsprozeß mit ChemOpt werden zuerst bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Schmelze am Schmelzpunkt (1511.16 K) die Zusammensetzung und der Gesamtdruck der sich im Gleichgewicht bildenden Gasphase berechnet (siehe Abbildung 4.12). Anschließend werden in einem zweiten Schritt die thermodynamischen Funktionswerte einer Gasphase berechnet, die die im ersten Schritt berechnete Zusammensetzung und Temperatur hat und unter dem entsprechenden Gesamtdruck steht. Abbildung

4.15 zeigt als Beispiel die Ergebnistabelle, die das Thermodynamic Functions Module von ChemSage für einen Gesamtdruck von 1.49 bar liefert.

Vergleicht man die für die verschiedenen Parameter $a$ und $b$ berechneten Gibbsenergien der einzelnen Gasphasenspezies miteinander, so stellt man fest, daß sich diese in Abhängigkeit der verschiedenen Werte für $G^0_{As_2^g}$ und $G^0_{As_4^g}$ bis auf wenige J/mol nicht ändern. Lediglich die Gibbsenergie der Gasphase ändert sich um wenige Hundert J/mol. In Abbildung 4.16 ist für den jeweiligen Gesamtdruck nach Tabelle 4.9 die berechnete Gibbsenergie der Gasphase dargestellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auf den ersten Blick die zu einer signifikanten Druckerhöhung notwendigen Änderungen in den thermochemischen Parametern (Tabelle 4.9) nicht unbeträchtlich sind. Änderungen in dieser Höhe in den Daten der reinen Arsenspezies müßten sich bei entsprechenden experimentellen Untersuchungen eigentlich deutlich zeigen. Zudem wären die Auswirkungen dieser Änderungen nicht auf das System Ga–As beschränkt, jedes As–haltige System wäre von den Änderungen mehr oder weniger betroffen. Ob die veränderten thermochemischen Parameter auch mit den Daten anderer Systeme konsistent wären, sei dahingestellt.

Wie man auf der anderen Seite an den Unterschieden in den $As_3^g$–Daten sieht, auf die am Anfang dieses Kapitels hingewiesen wurde, scheinen Änderungen in dieser Größenordnung in den gemessenen Daten jedoch zumindest möglich zu sein. Es bleibt also abzuwarten, auf welche thermochemischen Parameter der Gasphasenspezies sich die Experimentatoren tatsächlich einigen werden, bevor sich verläßliche Aussagen machen lassen.

THERMODYNAMIC FUNCTION VALUES FOR 1 MOL OF THE Gas PHASE

T = 1511.16 K
P = 1.49050E+00 bar
V = 8.4298E+01 dm3

| CONSTITUENT | MOLEFRACTION | SPECIFIC HEAT J.K-1 | ENTHALPY J | ENTROPY J.K-1 |
|---|---|---|---|---|
| As | 9.256300E-05 | 2.078610E+01 | 3.118177E+05 | 2.818500E+02 |
| As2 | 6.239167E-01 | 3.720761E+01 | 2.584109E+05 | 3.220154E+02 |
| As3 | 5.978600E-03 | 6.213826E+01 | 3.362016E+05 | 4.489997E+02 |
| As4 | 3.699500E-01 | 8.269586E+01 | 2.754064E+05 | 4.842759E+02 |
| Ga | 5.954300E-05 | 2.205179E+01 | 3.015354E+05 | 2.873729E+02 |
| GaAs | 2.585100E-06 | 3.737551E+01 | 3.912885E+05 | 4.222732E+02 |
| TOTAL: | | 5.418262E+01 | 2.651713E+05 | 3.827974E+02 |

| CONSTITUENT | MOLEFRACTION | GIBBS ENERGY J | ACTIVITY | LN ACTIVITY |
|---|---|---|---|---|
| As | 9.256300E-05 | -1.141027E+05 | 1.137715E-04 | -9.081318E+00 |
| As2 | 6.239167E-01 | -2.282059E+05 | 1.294345E-08 | -1.816268E+01 |
| As3 | 5.978600E-03 | -3.423087E+05 | 1.472589E-12 | -2.724400E+01 |
| As4 | 3.699500E-01 | -4.564119E+05 | 1.675326E-16 | -3.632535E+01 |
| Ga | 5.954300E-05 | -1.327310E+05 | 2.583124E-05 | -1.056393E+01 |
| GaAs | 2.585100E-06 | -2.468339E+05 | 2.938818E-09 | -1.964526E+01 |
| TOTAL: | | -3.132967E+05 | | |

**Abbildung 4.15:** Berechnung der thermodynamischen Funktionswerte der Gasphasenspezies am Schmelzpunkt von GaAs mit ChemSage bei einem Gesamtdruck von 1.49 bar, die Abbildung zeigt die Ausgabe des Thermodynamic Functions Module. In der Spalte GIBBS ENERGY finden sich die Gibbsenergien der einzelnen Gasspezies, in der letzten Zeile die Gibbsenergie der Gasphase.

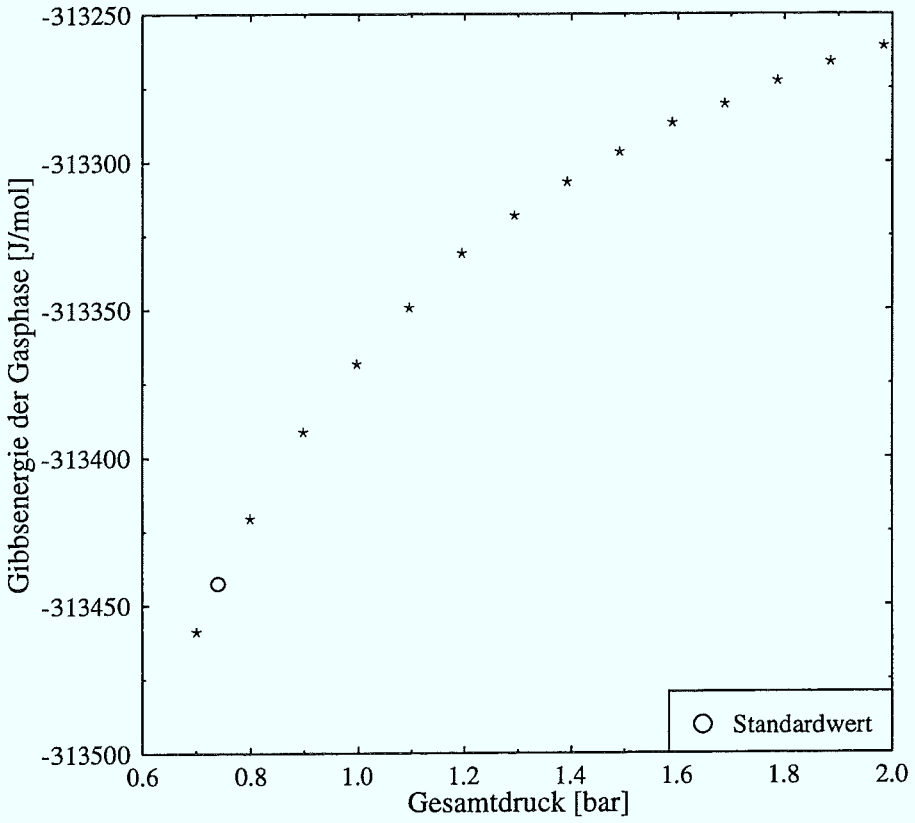



**Abbildung 4.16:** Gibbsenergie der Gasphase in Abhängigkeit vom Gesamtdruck über flüssigem GaAs am Schmelzpunkt.

# 5. Defektthermodynamik

## 5.1 Einführung

Ziel der im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen zur Defektthermodynamik ist es, einen Einblick in die Gleichgewichtsverhältnisse im festen GaAs zu gewinnen. Das zur Anwendung kommende Berechnungsmodell erlaubt die Betrachtung des Gleichgewichtszustandes bei fast beliebigen Temperaturen und Zusammensetzungen. Alle intrinsischen Defekte, auch mehrfach geladene, können berücksichtigt werden. Besonders wichtig für einen Einblick in Kristallzuchtversuche mit diesen theoretischen Mitteln ist jedoch die Anbindung an andere Phasen des Systems, die als Reservoir für die Komponenten des Systems, Gallium and Arsen, dienen. In die Berechnung des lokalen Gleichgewichts im Festkörper können sowohl die flüssige Phase als auch die Gasphase einbezogen werden.

Diese Koppelung erlaubt das Nachvollziehen von Kristallzucht- und -erstarrungsvorgängen, da sich aus den Berechnungen zwanglos ergibt, welche Schmelzenzusammensetzung mit welcher Festkörperzusammensetzung im Gleichgewicht steht. Wenn sich herausstellt, daß die benutzten Modelle und Berechnungen die Realität der Experimente hinreichend gut wiedergeben, so lassen sich diese als Werkzeug für die Zucht von Kristallen mit definierten Defektzuständen, also mit definierten elektronischen Eigenschaften bei Raumtemperatur, benutzen.

Damit die Modellrechnungen später der Wirklichkeit gut genug entsprechen, ist im Vorfeld ein Informationsfluß in umgekehrter Richtung notwendig. Die Parameter des Berechnungsmodells werden durch die thermochemischen Eigenschaften der beteiligten Spezies in den Phasen und ihrer Wechselwirkung untereinander wiedergegeben. Während diese Daten für die flüssige Phase und die reinen Stoffe gut genug bekannt sind, fehlen sie in der Regel für die Defektspezies. Berücksichtigt man, daß die direkte Messung der Defektbildungsenthalpien und -entropien in der Regel nicht möglich ist, so ist offensichtlich, daß man auf experimentelle Aussagen wie den Verlauf der Soliduslinie angewiesen ist. Aus diesem Grunde wurden im Laufe dieser Arbeit Experimente zu diesem Thema durchgeführt. Die Erkenntnisse, die daraus hervorgingen,

sind in die Modellierung der thermochemischen Eigenschaften der Defekte eingeflossen.

Im Laufe der Jahre hat man immer wieder versucht, die Gleichgewichtszustände in Halbleitern, speziell Verbindungshalbleitern wie GaAs, durch mehr oder weniger geeignete Modelle und mittels Computerunterstützung zu simulieren. In den Anfängen mußten diese Modelle noch sehr einfach ausfallen, da der damalige Stand der Leistungsfähigkeit von Computern die Bearbeitung von komplexeren Modellen nicht zuließ. Erst in der letzten Zeit, mit dem Aufkommen von schnellen und zugleich erschwinglichen Computern, sind die Modelle anspruchsvoller geworden.

Diese Hinweise sollten bei der folgenden kurzen, und bei weitem nicht vollständigen Übersicht berücksichtigt werden, in der auf einige Veröffentlichungen zu diesem Thema hingewiesen wird.

Logan und Hurle [38] schlugen 1971 ein Modell vor, das ausschließlich ungeladene und geladene Leerstellen und Leerstellenpaare beinhaltete, jedoch keine interstitiellen oder fehlgeordneten Defekte.

Das 1979 von Hurle [31] vorgestellte Modell wurde um interstitielle Arsenatome erweitert. Es ist aus heutiger Sicht jedoch trotzdem veraltet, da es nicht das Wachstum von undotiertem semi–isolierendem GaAs beschreiben kann. Bei Raumtemperatur liegt stets n-halbleitendes Material vor. Ein weiteres Modell von Hurle [32] ist im Hinblick auf die Berücksichtigung aller Arten von Defekttypen erweitert worden.

Das Modell von Blom und Woodall [7] enthält keine tiefen Donatoren oder Akzeptoren und kann daher keine semi–isolierenden Eigenschaften wiedergeben.

Andere Modelle beinhalten zusätzlich Fremdatome (z.B. [33]), wie etwa Kohlenstoff und Bor, dies ist jedoch nicht notwendig, um den Übergang in LEC–GaAs von halbleitend nach semi–isolierend zu beschreiben [76].

Morozov et al. [41] versuchten 1986 ausschließlich mit Leerstellen auf den beiden Untergittern sowie interstitiellen Arsenatomen auszukommen. Im zweiten Teil der Arbeit [42] wurden dann noch ungeladene Arsenatome auf Galliumplätzen hinzugenommen.

Glazov et al. [25] veröffentlichten 1990 ein Modell, das außer ungeladenen und geladenen Leerstellen auf beiden Untergittern auch interstitielle Arsenatome enthielt.

Die Arbeiten von H. Wenzl et al. (z.B. [76,77,79]) stellen die Vorläufer zu der in dieser Arbeit durchgeführten defektthermochemischen Auswertung dar. In diesen Arbeiten wurde noch nicht das im folgenden vorgestellte *Species Chemical Potential – Bond Energy* Modell verwendet, auch wurde das flüssige Ga–As als reguläre Lösung beschrieben, ohne daß für den Wechselwirkungsparameter $\alpha$ eine Abhängigkeit von der

Schmelzenzusammensetzung berücksichtigt wurde. Die Liquiduslinie kann somit nur als symmetrisch zu $x_{As} = 0.5$ beschrieben werden. Dies wirkt sich insbesondere bei Gleichgewichten des festen GaAs mit der flüssigen Phase bei tieferen Temperaturen aus.

## 5.2 Gleichungssystem

Das Modell des Defektgleichgewichts von Galliumarsenid, so wie es in der vorliegenden Arbeit simuliert wird, umfaßt ein Gleichungssystem aus rund 40 nichtlinearen Gleichungen. Programme wie THERMO, das am Institut für Festkörperforschung im Forschungszentrum Jülich entwickelt wurde und auf leistungsfähigen Großrechnern eingesetzt wird sind in der Lage, eine solche Anzahl von Gleichungen zu bearbeiten. Aber auch ein kommerzielles Programm wie SEQS [65], das für IBM-kompatible PCs entwickelt wurde, ist noch in der Lage mit einem so umfangreichen Gleichungssystem umzugehen.

### 5.2.1 Übersicht

Das verwendete Gleichungssystem läßt sich in fünf Gruppen einteilen:

1. **Untergittermodell für Galliumarsenid:** Kap. 5.2.3, S. 96
   Hier sind in drei Untergruppen alle notwendigen Gleichungen versammelt, um das Defektmodell von nichtstöchiometrischem GaAs zu beschreiben. Als Modell wird hier seit einiger Zeit das *Species Chemical Potential – Bond Energy* (SCPBE) Modell verwendet. Dieser in der vorliegenden Form relativ neue Ansatz zur Beschreibung von Phasen, die sich durch mehrfache Untergitter darstellen lassen [46, 47], ist bereits mit Erfolg zur thermodynamischen Beschreibung von Verbindungshalbleitern wie GaAs eingesetzt worden [50].

   a) **Beschränkungen und Definitionen:** S. 96
   Hierzu zählen grundlegende Gleichungen wie die Normierung der Gitterplätze und die Definition der As–Konzentration im nichtstöchiometrischen $Ga_{1-x}As_x^c$ .

   b) **Neutrale Spezies:** S. 97
   Die Bildungsreaktionen der neutralen Spezies in Bezug auf das Referenzsystem sind hier aufgeführt. Durch die Gleichungen in dieser Gruppe erfolgt die Einbindung des SCPBE–Modells.

c) **Geladene Spezies:** S. 103
Diese Gruppe umfaßt alle Gleichungen, die die Bildung der geladenen Defektspezies betreffen.

2. **Flüssiges Ga–As:** Kap. 5.2.4, S. 105
Analog zu der Beschreibung in Kapitel 4.2.3 (S. 46) folgt hier die Darstellung der flüssigen Phase als nichtideale Mischung, mit der Formulierung der Exzess-Gibbsenergie nach dem Redlich–Kister–Modell.

3. **Koexistenz Flüssigkeit–Kristall:** Kap. 5.2.5, S. 108
Diese Gruppe besteht nur aus zwei Gleichungen, die das Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase beschreiben.

4. **Gasphase:** Kap. 5.2.6, S. 108
Analog zur Beschreibung in Kapitel 4.2.2 (S. 42) enthält diese Gruppe die Gleichungen, die das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und den kondensierten Phasen festlegen.

5. **Reine Substanzen** Kap. 5.2.7, S. 109
In diesem Abschnitt sind die benötigten Gibbsenergien der reinen Stoffe aufgeführt. Eine vollständige Aufstellung der verwendeten Gibbsenergien findet sich in Anhang B.

### 5.2.2 Das Species Chemical Potential – Bond Energy Modell

Das *Bond Energy* (BE) Modell, das dem hier verwendeten SCPBE–Modell zugrunde liegt, basiert auf der Annahme, daß die gesamte Energie einer binären Legierung als Summe der Energien aller im betrachteten System auftretenden Bindungen zwischen den Atomen angesehen werden kann. Führt man für jeden vorkommenden Bindungstyp eine Energie $u_{ij}$ ein, wobei $i$ und $j$ die Komponenten der binären Legierung darstellen, und bezeichnet mit $n_{ij}$ die Gesamtanzahl aller Bindungen vom Typ $ij$, dann stellt sich die gesamte Energie des Systems als

$$U = \sum n_{ij} u_{ij} \tag{5.1}$$

dar. Für die weiteren Betrachtungen werden lediglich die Bindungen zu den nächsten Nachbarn berücksichtigt (A–A, B–B und A–B), außerdem wird angenommen, daß deren Bindungsenergien unabhängig von der gesamten und der lokalen Legierungszusammensetzung sind.

Angewendet auf ein einfaches Phasenmodell mit lediglich einem Untergitter und unter der Annahme, daß die beiden Komponenten A und B statistisch verteilt sind, läßt sich die Energie einer Verbindung wie im folgenden beschrieben darstellen [1].

Die Wahrscheinlichkeiten, daß es sich bei einer einzelnen Paarbindung entweder um eine A–A, eine B–B oder um eine A–B Bindung handelt, betragen jeweils $\frac{1}{2}zx_{\mathrm{A}}^2$, $\frac{1}{2}zx_{\mathrm{B}}^2$ bzw. $zx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}$ [†], wobei $z$ jeweils die Koordinationszahl darstellt. Damit ergibt sich für die molare Energie im betrachteten System durchschnittlich

$$U = \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{A}}^2u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{B}}^2u_{\mathrm{BB}} + Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}u_{\mathrm{AB}}, \tag{5.2}$$

wobei $N$ die Anzahl der Atome pro Mol darstellt. Unter Verwendung der Identitäten

$$x_{\mathrm{A}}^2 = x_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{A}}^2 = x_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{A}}(1 - x_{\mathrm{A}}) = x_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}} \quad \text{und} \tag{5.3}$$

$$x_{\mathrm{B}}^2 = x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{B}}^2 = x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{B}}(1 - x_{\mathrm{B}}) = x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{A}} \tag{5.4}$$

ergibt sich aus Gleichung (5.2)

$$\begin{aligned} U &= \tfrac{1}{2}Nzu_{\mathrm{AA}}(x_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}) + \tfrac{1}{2}Nzu_{\mathrm{BB}}(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}) + Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}u_{\mathrm{AB}} \\ &= \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{A}}u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{B}}u_{\mathrm{BB}} + Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}u_{\mathrm{AB}} \\ &\quad -\tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}u_{\mathrm{AA}} - \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{A}}x_{B}u_{\mathrm{BB}} \\ &= \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{A}}u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nzx_{\mathrm{B}}u_{\mathrm{BB}} + Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}[u_{\mathrm{AB}} - (u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2]. \end{aligned} \tag{5.5}$$

Die ersten beiden Terme in Gleichung (5.5) stellen die Energie der reinen Komponenten A und B dar, sie lassen sich daher auch als $x_{\mathrm{A}}^0U_{\mathrm{A}}$ und $x_{\mathrm{B}}^0U_{\mathrm{B}}$ bezeichnen. Der dritte Term

$$\Delta U = Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}[u_{\mathrm{AB}} - (u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2] \tag{5.6}$$

ist ein Ausdruck für die Energieänderung, die bei der Reaktion der reinen Stoffe

$$\mathrm{AA} + \mathrm{BB} \rightarrow 2\mathrm{AB} \tag{5.7}$$

[†]Der im Gegensatz zu den anderen beiden Termen hier fehlende Faktor $\frac{1}{2}$ ergibt sich aus der Berücksichtigung der A–B *und* der B–A Bindungen

auftritt. Die hiermit verbundene Reaktionsenergie

$$W = u_{\mathrm{AB}} - (u_{\mathrm{AA}} + u_{\mathrm{BB}})/2 \tag{5.8}$$

wird üblicherweise als Paaraustauschenergie bezeichnet. Damit läßt sich Gleichung (5.6) schreiben als

$$\Delta U = Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}W \tag{5.9}$$

und Gleichung (5.5) als

$$U = x_{\mathrm{A}}^{0}U_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}^{0}U_{\mathrm{B}} + Nzx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}W. \tag{5.10}$$

Die bisher verwendete Form des BE–Modells, angewendet auf ein einfaches System bestehend aus nur einem Untergitter, läßt sich nun zur Beschreibung von Gittermodellen erweitern, die aus zwei Untergittern bestehen. Die Belegung der Untergitter mit den Atomen der Komponenten wird durch Untergitter–Konzentrationen (*site fractions*) beschrieben. Für die Konzentrationen $a$ und $b$ der Komponenten A und B auf den jeweiligen Untergittern $\alpha$ und $\beta$ gilt

$$a_\alpha + b_\alpha = 1 \quad \text{und} \tag{5.11}$$
$$a_\beta + b_\beta = 1. \tag{5.12}$$

Betrachtet man auch hier wieder, wie zuvor bei Gleichung (5.2), die Häufigkeiten der einzelnen Bindungen in der binären Legierung, so ergibt sich analog

$$U = \tfrac{1}{2}Nza_\alpha a_\beta u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nzb_\alpha b_\beta u_{\mathrm{BB}} + \tfrac{1}{2}Nz(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)u_{\mathrm{AB}} \tag{5.13}$$

unter der Voraussetzung, daß die Koordinationszahlen auf beiden Untergittern gleich sind. Mit

$$a_\alpha a_\beta + \tfrac{1}{2}a_\alpha b_\beta + \tfrac{1}{2}b_\alpha a_\beta = \tfrac{1}{2}(a_\alpha + a_\beta) \quad \text{und} \tag{5.14}$$
$$b_\alpha b_\beta + \tfrac{1}{2}a_\alpha b_\beta + \tfrac{1}{2}b_\alpha a_\beta = \tfrac{1}{2}(b_\alpha + b_\beta) \tag{5.15}$$

sowie Gleichung (5.8) folgt weiter

$$\begin{aligned} U &= \tfrac{1}{2}Nza_\alpha a_\beta u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nzb_\alpha b_\beta u_{\mathrm{BB}} \\ &\quad + \tfrac{1}{2}Nz\tfrac{1}{2}(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nz\tfrac{1}{2}(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)u_{\mathrm{BB}} \\ &\quad + \tfrac{1}{2}Nz(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)W \\ &= \tfrac{1}{2}Nz(\tfrac{1}{2}a_\alpha b_\beta + \tfrac{1}{2}b_\alpha a_\beta + a_\alpha a_\beta)u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nz(\tfrac{1}{2}a_\alpha b_\beta + \tfrac{1}{2}b_\alpha a_\beta + b_\alpha b_\beta)u_{\mathrm{BB}} \\ &\quad + \tfrac{1}{2}Nz(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)W \\ &= \tfrac{1}{2}Nz\tfrac{1}{2}(a_\alpha + a_\beta)u_{\mathrm{AA}} + \tfrac{1}{2}Nz\tfrac{1}{2}(b_\alpha + b_\beta) + \tfrac{1}{2}Nz(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)W. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Wieder stellen die ersten beiden Terme die Energien der Anteile an reinem A und B dar, da

$$\tfrac{1}{2}(a_\alpha + a_\beta) = x_{\mathrm{A}} \quad \text{und} \tag{5.17}$$

$$\tfrac{1}{2}(b_\alpha + b_\beta) = x_{\mathrm{B}}. \tag{5.18}$$

Damit folgt für $U$:

$$U = x_{\mathrm{A}}^0 U_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}^0 U_{\mathrm{B}} + \tfrac{1}{2}Nz(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)W \tag{5.19}$$

mit

$$\Delta U = \tfrac{1}{2}Nz(a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta)W. \tag{5.20}$$

Für die Gleichgewichtsberechnungen ist es notwendig, die chemischen Potentiale aller Spezies auf allen Untergittern zu kennen. Dies sind in erster Linie die Potentiale der beiden Majoritätsspezies $\mu_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$ und $\mu_{\mathrm{As_{As}}}$ und der entsprechenden fehlgeordneten Spezies $\mu_{\mathrm{As_{Ga}}}$ und $\mu_{\mathrm{Ga_{As}}}$. In [47] ist eine allgemeine Form für die Speziespotentiale $\mu_{P_i}$ dargestellt:

$$\mu_{P_i} = \mu_{P_i}^0 + \sum_{j,P\neq Q} N f_j q_j \Omega_{PQ}^{ij} - \sum_{\substack{i\neq j \\ P\neq Q}} N f_i f_j p_i q_j \Omega_{PQ}^{ij} + \sum_{Q_i} N z_i^i W_{PQ}^{ii} q_i^2 + RT \ln p_i \tag{5.21}$$

Diese Darstellung ist sehr allgemeingültig, was die Zahl und Struktur der Untergitter betrifft. Für den Fall des Galliumarsenids läßt sich Gleichung (5.21) erheblich vereinfachen:

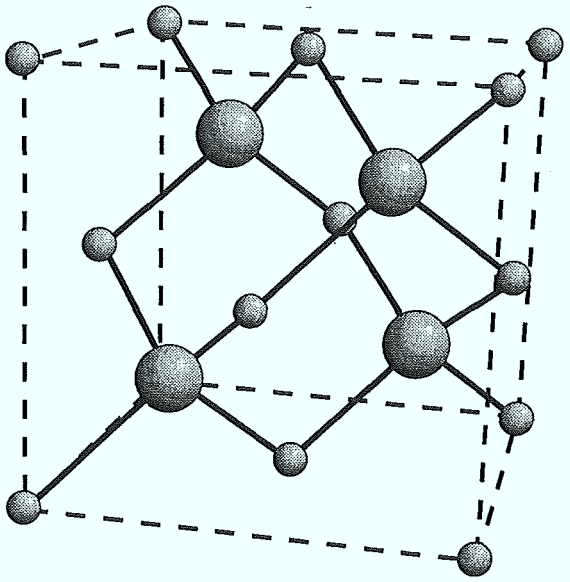


**Abbildung 5.1:** Modell der Einheitszelle im ZnS Gitter

- Gleichung (5.21) vereinfacht sich bereits erheblich dadurch, daß man im Falle des GaAs nur zwei Untergitter berücksichtigen muß.

- Abbildung 5.1 zeigt schematisch eine Einheitszelle der GaAs–Kristallstruktur. Die beiden Untergitter im GaAs bilden jedes für sich ein flächenzentriertes Gitter, die so ineinander verschachtelt sind, daß die Atome des einen Gitters in den tetragonalen Lücken des anderen Gitters zu liegen kommen. Damit ergibt sich eine Diamant- oder Zinksulfidstruktur.

  Die beiden Untergitter sind also gleich besetzt und von gleicher Struktur, die Koordinationszahl $z$ ist für beide Untergitter dieselbe. Da beide Atomsorten in den tetragonalen Lücken des jeweils anderen Gitters liegen, beträgt sie $z = 4$. In Abbildung 5.1 sind durch Verbindungslinien die jeweils nächsten Nachbarn der einen Atomsorte angedeutet.

- Des weiteren läßt sich das Modell in Bezug auf GaAs dahingehend vereinfachen, daß nur die Bindungsenergien zu den jeweils nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Da dies jedoch, wie in Bild 5.1 zu sehen ist, immer Atome der jeweils anderen Komponente sind, lassen sich auf diese Weise die Wechselwirkungen artgleicher Atome vernachlässigen.

- Für die beiden Untergitter–Konzentrationen gilt im Falle des GaAs $f_i = f_{\mathrm{Ga}} = f_j = f_{\mathrm{As}} = \frac{1}{2}$ .

Mit den oben genannten Annahmen läßt sich Gleichung (5.21) nun vereinfachen. Der zweite und der dritte Summand der Gleichung (5.21) stellen zusammen die partielle molare Energie der Spezies dar. Sie ergeben sich durch Ableitung des Gesamtbeitrages zur Mischungsenergie

$$\Delta U = \sum_{\substack{i \neq j \\ P \neq Q}} N f_i f_j p_i q_j \Omega_{PQ}^{ij}, \tag{5.22}$$

der aus den Wechselwirkungen zwischen den Atomen auf verschiedenen Untergittern resultiert (siehe [47]). Für den zweiten Summand aus Gleichung (5.21), der wiederum mit Gleichung (5.22) identisch ist, ergibt sich mit $\Omega = 2zW$

$$\Delta U = N f_\alpha f_\beta a_\alpha b_\beta \Omega_{\mathrm{AB}}^{\alpha\beta} + N f_\alpha f_\beta a_\beta b_\alpha \Omega_{\mathrm{AB}}^{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2} N z W (a_\alpha b_\beta + b_\alpha a_\beta) \tag{5.23}$$

und damit der Ausdruck aus Gleichung (5.20). Auch der dritte Summand läßt sich weiter vereinfachen:

$$\sum_{j, P \neq Q} N f_j q_j \Omega_{PQ}^{ij} = N z q_j W \tag{5.24}$$

Der Term

$$\sum_{Q_i} N z_i^i W_{PQ}^{ii} q_i^2 \tag{5.25}$$

wird vernachlässigt, da nur die Verbindungen zu den nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Der Ausdruck $W_{PQ}^{ii}$ bezieht sich aber auf die Wechselwirkung zweier artfremder Atome auf demselben Untergitter, die deshalb nicht zu den nächsten Nachbarn gehören. Damit vereinfacht sich der Ausdruck für die Speziespotentiale aus Gleichung (5.21) unter den oben genannten Annahmen zu

$$\mu_{P_i} = \mu_{P_i}^0 + N z q_j W - \Delta U + RT \ln p_i \tag{5.26}$$

Daraus ergibt sich für die Potentiale der Majoritäts– und Frenkelspezies im Falle des Galliumarsenids

| Defekttyp | Ga–Untergitter | | As–Untergitter | |
|---|---|---|---|---|
| | ungeladen | geladen | ungeladen | geladen |
| Antistrukturdefekte | $As^0_{Ga}$ | $As^+_{Ga}$ $As^{2+}_{Ga}$ | $Ga^0_{As}$ | $Ga^-_{As}$ $Ga^{2-}_{As}$ |
| Leerstellen | $V^0_{Ga}$ | $V^-_{Ga}$ $V^{2-}_{Ga}$ $V^{3-}_{Ga}$ | $V^0_{As}$ | $V^+_{As}$ |
| Zwischengitteratome | $Ga^0_i$ | $Ga^+_i$ | $As^0_i$ | $As^+_i$ $As^{2+}_i$ $As^{3+}_i$ |

**Tabelle 5.1:** Defektmodell

$$\mu_{Ga_{Ga}} = \mu^0_{Ga_{Ga}} + Nz[As_{As}]W - \Delta U + RT \ln [Ga_{Ga}] \quad (5.27)$$

$$\mu_{As_{As}} = \mu^0_{As_{As}} + Nz[Ga_{Ga}]W - \Delta U + RT \ln [As_{As}] \quad (5.28)$$

$$\mu_{Ga_{As}} = \mu^0_{Ga_{As}} + Nz[As_{Ga}]W - \Delta U + RT \ln [Ga_{As}] \quad (5.29)$$

$$\mu_{As_{Ga}} = \mu^0_{As_{Ga}} + Nz[Ga_{As}]W - \Delta U + RT \ln [As_{Ga}] \quad (5.30)$$

### 5.2.3 Untergittermodell für Galliumarsenid

Tabelle 5.1 enthält die Defekte, die im hier verwendeten Defektmodell berücksichtigt werden.

#### Beschränkungen und Definitionen

Die Normierung der Anzahl der Gitterplätze erfolgt anhand des Ga–Untergitters. Die Summe der Konzentrationen aller Spezies auf dem Gallium–Untergitter wird gleich 1 gesetzt:

$$[Ga_{Ga}] + [As^0_{Ga}] + [As^+_{Ga}] + [As^{2+}_{Ga}] + [V^0_{Ga}] + [V^-_{Ga}] + [V^{2-}_{Ga}] + [V^{3-}_{Ga}] = 1 \quad (5.31)$$

Die Untergitter müssen die gleiche Anzahl Gitterplätze haben, demnach müssen die jeweiligen Summen der Konzentrationen der Spezies auf beiden Untergittern gleich sein:

$$\begin{aligned} & [Ga_{Ga}] + [As^0_{Ga}] + [As^+_{Ga}] + [As^{2+}_{Ga}] + [V^0_{Ga}] + [V^-_{Ga}] + [V^{2-}_{Ga}] + [V^{3-}_{Ga}] \\ = \; & [Ga^0_{As}] + [Ga^-_{As}] + [Ga^{2-}_{As}] + [As_{As}] + [V^0_{As}] + [V^+_{As}] \end{aligned} \quad (5.32)$$

Der Molenbruch $x_{\mathrm{As}}$ wird definiert als die Summe der Konzentrationen der As–Spezies dividiert durch die Summe aller Spezies:

$$\begin{aligned} x_{\mathrm{As}} &= [\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As^0_{Ga}}] + [\mathrm{As^+_{Ga}}] + [\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{As^0_i}] + [\mathrm{As^+_i}] + [\mathrm{As^{2+}_i}] + [\mathrm{As^{3+}_i}]/ \\ &\quad ([\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{Ga^0_{As}}] + [\mathrm{Ga^-_{As}}] + [\mathrm{Ga^{2-}_{As}}] + [\mathrm{Ga^0_i}] + [\mathrm{Ga^+_i}] \qquad (5.33) \\ &+ [\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As^0_{Ga}}] + [\mathrm{As^+_{Ga}}] + [\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{As^0_i}] + [\mathrm{As^+_i}] + [\mathrm{As^{2+}_i}] + [\mathrm{As^{3+}_i}]) \end{aligned}$$

Für eine Reihe von Berechnungen und graphischen Darstellungen ist es dagegen nützlicher, die Stöchiometrieabweichung $s$ anstelle von $x_{\mathrm{As}}$ als charakteristische Größe für die Zusammensetzung des Festkörpers zu verwenden. Die Definitionsgleichung für $s$

$$s = 1 - 2x_{\mathrm{As}} \qquad (5.34)$$

kann entweder dem Gleichungssystem hinzugefügt werden, oder, um das Gleichungssystem nicht zu vergrößern und die Berechnungen nicht zu verlangsamen, anstatt Gleichung 5.33 verwendet werden.

### Neutrale Spezies

In dieser Gruppe sind alle Gleichungen aufgeführt, die die Bildung der neutralen Untergitter- und einiger Defektspezies betreffen. Durch die Gleichungen in dieser Gruppe erfolgt außerdem die thermodynamische Koppelung der beiden Teilsysteme Kristall und Umgebung.

Die vereinende Größe ist das chemische Potential der betrachteten Komponente in der jeweiligen Phase, bezogen auf ihren Standardzustand. Als Standardzustand wird für Gallium der flüssige, für Arsen der feste Stoff gewählt, jeweils im reinen Zustand.

Eine in den folgenden Gleichungen immer wiederkehrende Größe ist ${}^{l,c\to c}_{\ }\Delta G^0$. Sie stellt die freie Enthalpie dar, die mit der Reaktion von Ga und As, beide in ihrer Referenzphase bei der jeweiligen Temperatur, zu Galliumarsenid verbunden ist:

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{Ga}^l + \tfrac{1}{2}\mathrm{As}^c \rightarrow \mathrm{Ga_{0.5}As^c_{0.5}} \qquad (5.35)$$

Die zugehörige freie Enthalpie ergibt sich aus

$${}^{l,c\to c}_{\ }\Delta G^0 = G^0_{\mathrm{Ga_{0.5}As^c_{0.5}}} - \tfrac{1}{2}G^0_{\mathrm{Ga}^l} - \tfrac{1}{2}G^0_{\mathrm{As}^c} \qquad (5.36)$$

Mit den entsprechenden $G^0(T)$ -Ausdrücken der passenden Temperaturbereiche aus Anhang B ergibt sich

$$\begin{aligned} {}^{l,c\to c}_{\Delta}G^0 &= \tfrac{1}{2}(-92507.899 - 12.073916 \cdot T + 6.5929476 \cdot T \ln T \\ &\quad -1.266399 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 6.735934 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 245941.98 \cdot \tfrac{1}{T}) \end{aligned} \quad (5.37)$$

Die Minimalisierung der gesamten Gibbsenergie eines offenen Systems ergibt für das Verhältnis zwischen den Komponenten- und den Speziespotentialen [50]

$$\mu_{\mathrm{A}} = \tfrac{1}{2}(\mu_{\mathrm{A}_\alpha} + \mu_{\mathrm{A}_\beta}) \quad (5.38)$$

$$\mu_{\mathrm{B}} = \tfrac{1}{2}(\mu_{\mathrm{B}_\alpha} + \mu_{\mathrm{B}_\beta}) \quad (5.39)$$

Für das Ga–Potential folgt somit aus den Gleichungen (5.38), (5.27) und (5.29):

$$\begin{aligned} \mu_{\mathrm{Ga}} &= \tfrac{1}{2}(\mu_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \mu_{\mathrm{Ga_{As}}}) \\ &= \tfrac{1}{2}(\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + Nz[\mathrm{As_{As}}]W - \Delta U + RT \ln [\mathrm{Ga_{Ga}}]) \\ &+ \tfrac{1}{2}(\mu^0_{\mathrm{Ga_{As}}} + Nz[\mathrm{As_{Ga}}]W - \Delta U + RT \ln [\mathrm{Ga_{As}}] \\ &= \tfrac{1}{2}(\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \mu^0_{\mathrm{Ga_{As}}}) + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As_{Ga}}]) \\ &- \Delta U + \tfrac{1}{2}RT \ln([\mathrm{Ga_{Ga}}] \cdot [\mathrm{Ga_{As}}]) \end{aligned} \quad (5.40)$$

Aus Symmetriegründen gilt

$$\tfrac{1}{2}\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \tfrac{1}{2}\mu^0_{\mathrm{Ga_{As}}} = \mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}, \quad (5.41)$$

da sich der Standardzustand der Spezies $\mathrm{Ga_{Ga}}$ nicht auf das reine Element in seiner stabilen Modifikation bezieht, sondern auf ein ZnS Gitter, das nur von einer der beiden Komponenten besetzt ist.

Des weiteren läßt sich der Ausdruck für $\Delta U$ in Gleichung (5.20) weiter vereinfachen, da für den Fall des Galliumarsenids die Konzentrationen $[\mathrm{Ga_{As}}]$ und $[\mathrm{As_{Ga}}]$ sehr gering, die Konzentrationen $[\mathrm{Ga_{Ga}}]$ und $[\mathrm{As_{As}}]$ dagegen sehr hoch sind. Damit ergibt sich bei Vereinfachung der beiden Konzentrationsprodukte

$$\Delta U = \tfrac{1}{2}NzW(\underbrace{[\mathrm{Ga_{Ga}}] \cdot [\mathrm{As_{As}}]}_{\approx 1} + \underbrace{[\mathrm{As_{Ga}}] \cdot [\mathrm{Ga_{As}}]}_{\approx 0}) \approx \tfrac{1}{2}NzW. \quad (5.42)$$

Der Ausdruck $\frac{1}{2}NzW$ findet in Abbildung 5.2 seine graphische Repräsentation. Entsprechend seiner Definition (5.5,5.20) stellt er den Unterschied in der inneren Energie zwischen GaAs und einer mechanischen Mischung der reinen Komponenten dar.

Bei Verwendung der Gleichungen (5.42) und (5.41) folgt aus Gleichung (5.40)

$$\mu_{\mathrm{Ga}} = \mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As_{Ga}}] - 1) + \tfrac{1}{2}RT\ln([\mathrm{Ga_{Ga}}] \cdot [\mathrm{Ga_{As}}]), \quad (5.43)$$

sowie bei Einführung des Referenzzustandes

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} = \Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As_{Ga}}] - 1) + \tfrac{1}{2}RT\ln([\mathrm{Ga_{Ga}}] \cdot [\mathrm{Ga_{As}}]). \quad (5.44)$$

Analog folgt für das As–Potential

$$\mu_{\mathrm{As}} = \mu^0_{\mathrm{As_{As}}} + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{Ga_{As}}] - 1) + \tfrac{1}{2}RT\ln([\mathrm{As_{As}}] \cdot [\mathrm{As_{Ga}}]) \quad (5.45)$$

bzw.

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} = \Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}} + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{Ga_{As}}] - 1) + \tfrac{1}{2}RT\ln([\mathrm{As_{As}}] \cdot [\mathrm{As_{Ga}}]). \quad (5.46)$$

Entsprechend der Bestimmung der Gibbsenergie der flüssigen Phase aus den Potentialen der Komponenten

$$(1-y)\mu^l_{\mathrm{Ga}} + y\mu^l_{\mathrm{As}} = G^l \quad (5.47)$$

gilt auch für das nichtstöchiometrische Galliumarsenid

$$(1-x)\mu^c_{\mathrm{Ga}} + x\mu^c_{\mathrm{As}} = G^c. \quad (5.48)$$

Für die folgenden Berechnungen läßt sich dies unter der Annahme, daß $x \approx 0.5$ ist, daß also nur eine sehr geringe Stöchiometrieabweichung vorliegt, vereinfachen zu

$$\tfrac{1}{2}\mu^c_{\mathrm{Ga}} + \tfrac{1}{2}\mu^c_{\mathrm{As}} = G^0_{\mathrm{Ga_{0.5}As^c_{0.5}}}. \quad (5.49)$$

In Verbindung mit Abbildung 5.2 wird hier ein wichtiges Detail deutlich: Während $\mu^c_{\mathrm{Ga}}$ und $\mu^c_{\mathrm{As}}$ auch bei kleinen Stöchiometrievariationen extrem großen Änderungen unterworfen sind, bleibt ihre Summe nahezu konstant, im Fall der Näherung $\tilde{x} \approx 0.5$ sogar stets gleich.

Bei Berücksichtigung der Referenzzustände $\mathrm{Ga}^l$ und $\mathrm{As}^c$ ergibt sich aus Gleichung 5.49 mit

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} = \mu^c_{\mathrm{Ga}} - \mu^{0l}_{\mathrm{Ga}} \quad \text{und} \tag{5.50}$$

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} = \mu^c_{\mathrm{As}} - \mu^{0c}_{\mathrm{As}} \tag{5.51}$$

$$\tfrac{1}{2}\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} + \tfrac{1}{2}\mu^{0l}_{\mathrm{Ga}} + \tfrac{1}{2}\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} + \tfrac{1}{2}\mu^{0c}_{\mathrm{As}} = G^0_{\mathrm{Ga}_{0.5}\mathrm{As}^c_{0.5}} \tag{5.52}$$

und analog zu Gleichung (5.36)

$$\tfrac{1}{2}\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} + \tfrac{1}{2}\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} = \overset{l,c\to c}{\Delta} G^0. \tag{5.53}$$

Gleichung (5.53) gilt in dieser Form näherungsweise nur für kleine Defektkonzentrationen, da $\overset{l,c\to c}{\Delta} G^0$ lediglich die Gibbsenergie für das stöchiometrische Galliumarsenid $\mathrm{Ga}_{0.5}\mathrm{As}_{0.5}$ enthält. Wird die Ausdehnung des Homogenitätsbereiches des festen GaAs zu groß, so kann $G^0_{\mathrm{Ga}_{0.5}\mathrm{As}^c_{0.5}}$ nicht mehr für alle Zusammensetzungen in hinreichender Näherung verwendet werden. Es muß dann wie in Gleichung (5.48) angedeutet eine Darstellung für die Gibbsenergie eingeführt werden, die dem Mischphasenansatz entspricht.

Stellt man die Verhältnisse in einem Diagramm wie Abbildung 5.2 dar, so wird unter den jetzigen Verhältnissen die Gibbsenergie des GaAs bei einer beliebigen Temperatur durch einen einzigen Punkt dargestellt. Verzichtet man auf die oben erwähnten Vereinfachungen, dann würde ein parabelförmiges Kurvensegment den Punkt ersetzen. Die beiden Endpunkte dieser Kurve würden $\mu^0_{\mathrm{Ga}_{\mathrm{Ga}}}$ bei $x_{\mathrm{As}} = 0$ und $\mu^0_{\mathrm{As}_{\mathrm{As}}}$ bei $x_{\mathrm{As}} = 1$ sein. Die Tangentendarstellung zur Veranschaulichung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen zwei Phasen bei einer Temperatur würde dann auf die Bildung einer gemeinsamen Tangente an zwei Kurven hinauslaufen, während sie im jetzigen Zustand lediglich $G^l$ berührt und durch den Punkt, zu dem $G^c$ vereinfacht wurde, hindurchläuft.

Abbildung 5.2 verdeutlicht außerdem die Beziehung zwischen der Gibbsenergie des Galliumarsenids ($G^0_{\mathrm{Ga}_{0.5}\mathrm{As}^c_{0.5}}$, dargestellt durch den kleinen Kreis) und den Gibbsenergien der Komponenten im ZnS–Gitter ($\mu^0_{\mathrm{Ga}_{\mathrm{Ga}}}$, $\mu^0_{\mathrm{As}_{\mathrm{As}}}$):

$$G^0_{\mathrm{Ga}_{0.5}\mathrm{As}^c_{0.5}} = \tfrac{1}{2}NzW + \tfrac{1}{2}(\mu^0_{\mathrm{Ga}_{\mathrm{Ga}}} + \mu^0_{\mathrm{As}_{\mathrm{As}}}) \tag{5.54}$$

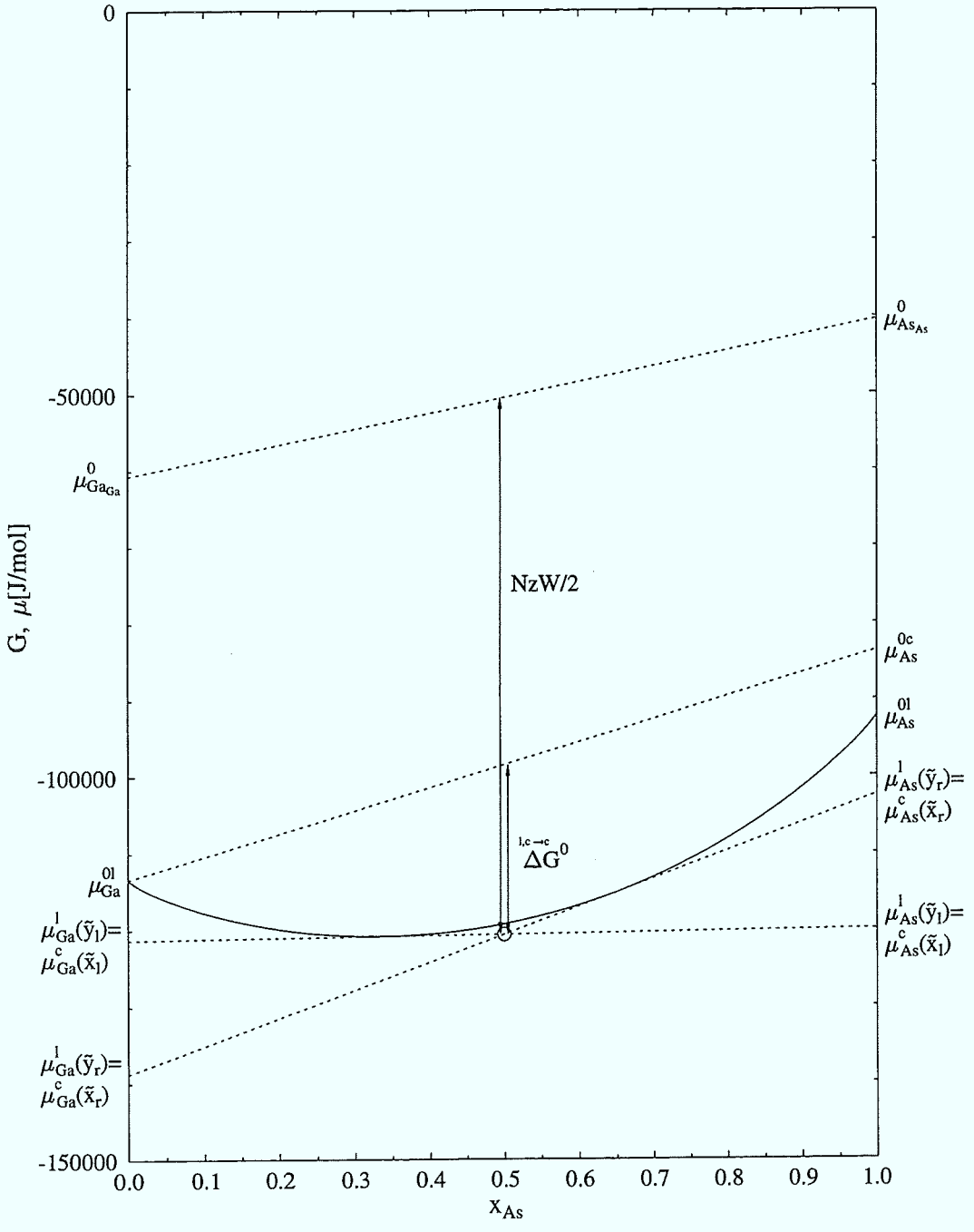



**Abbildung 5.2:** Gibbsenergien und chemische Potentiale bei 1473 K

Für das Gleichungssystem ist wiederum eine Darstellung relativ zu den Referenzzuständen der reinen Stoffe angenehmer. Mit der Definition von $\overset{l,c\to c}{\Delta G^0}$ aus Gleichung (5.36) ergibt sich

$$G^0_{Ga_{0.5}As^c_{0.5}} - \tfrac{1}{2}G^0_{Ga^l} - \tfrac{1}{2}G^0_{As^c} = \overset{l,c\to c}{\Delta G^0} = \tfrac{1}{2}NzW + \tfrac{1}{2}(\Delta\mu^0_{Ga_{Ga}} + \Delta\mu^0_{As_{As}}) \quad (5.55)$$

Die folgenden Gleichungen stellen die Verbindung zwischen den Standardpotentialen der ungeladenen Defektspezies $Ga^0_{As}, As^0_{Ga}, Ga^0_i, As^0_i, V^0_{Ga}$ sowie $V^0_{As}$ und den Potentialen der Komponenten im festen GaAs her.

Neutrale Zwischengitteratome auf Gallium–Plätzen werden durch

$$Ga^c = Ga^0_i \quad (5.56)$$

und

$$\begin{aligned} \mu^c_{Ga} &= \mu_{Ga^0_i} \\ \mu^c_{Ga} &= \mu^0_{Ga^0_i} + RT\ln([Ga^0_i]) \\ \Delta\mu^c_{Ga} &= \Delta\mu^0_{Ga^0_i} + RT\ln([Ga^0_i]) \end{aligned} \quad (5.57)$$

in das System eingeführt. Auf dem Arsenuntergitter gilt dementsprechend

$$As^c = As^0_i \quad (5.58)$$

$$\Delta\mu^c_{As} = \Delta\mu^0_{As^0_i} + RT\ln([As^0_i]) \quad (5.59)$$

Als Bildungsreaktion für ungeladene Leerstellen auf dem As–Untergitter wird

$$Ga^c = Ga_{Ga} + V^0_{As} \quad (5.60)$$

angenommen. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \mu^c_{Ga} &= \mu_{Ga_{Ga}} + \mu_{V^0_{As}} \\ \mu^c_{Ga} &= \mu^0_{Ga_{Ga}} + \mu^0_{V^0_{As}} + RT\ln([Ga_{Ga}]\cdot[V^0_{As}]). \end{aligned}$$

Mit Einführung des Referenzzustandes folgt

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} = \Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \mu^0_{\mathrm{V^0_{As}}} + RT\ln([\mathrm{Ga_{Ga}}]\cdot[\mathrm{V^0_{As}}]). \tag{5.61}$$

Für Leerstellen auf dem Ga–Untergitter gilt analog

$$\mathrm{As}^c = \mathrm{As_{As}} + \mathrm{V^0_{Ga}} \tag{5.62}$$

mit

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} = \Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}} + \mu^0_{\mathrm{V^0_{Ga}}} + RT\ln([\mathrm{As_{As}}]\cdot[\mathrm{V^0_{Ga}}]). \tag{5.63}$$

### Geladene Spezies

Die Neutralitätsbedingung für das betrachtete Defektgleichgewicht lautet:

$$\begin{aligned}&[\mathrm{Ga^-_{As}}] + 2\cdot[\mathrm{Ga^{2-}_{As}}] + [\mathrm{V^-_{Ga}}] + 2\cdot[\mathrm{V^{2-}_{Ga}}] + 3\cdot[\mathrm{V^{3-}_{Ga}}] + n \\ = \;&[\mathrm{As^+_{Ga}}] + 2\cdot[\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{Ga^+_i}] + [\mathrm{As^+_i}] + 2\cdot[\mathrm{As^{2+}_i}] + 3\cdot[\mathrm{As^{3+}_i}] + [\mathrm{V^+_{As}}] + p\end{aligned} \tag{5.64}$$

Die folgenden Gleichungen beschreiben die Ionisierungsgleichgewichte der betrachteten geladenen Defekte. Für die jeweiligen $G^0$-Werte, die die Gibbsenergie des Überganges vom Ladungszustand $z$ zum nächsthöheren $z+1$ darstellen, werden mnemonische Kürzel verwendet. Das Kürzel AB01 zum Beispiel symbolisiert die Gibbsenergie die aufgebracht werden muß, um die Spezies $\mathrm{Ga^0_{As}}$ in die ionisierte Form $\mathrm{Ga^-_{As}}$ zu überführen.

Die einzelnen Reaktionen lauten:

| Bildungsreaktion | $G^0$ | |
|---|---|---|
| $\mathrm{Ga^0_{As}} = \mathrm{Ga^-_{As}} + h$ | AB01 | (5.65) |
| $\mathrm{Ga^-_{As}} = \mathrm{Ga^{2-}_{As}} + h$ | AB12 | (5.66) |
| $\mathrm{As^0_{Ga}} = \mathrm{As^+_{Ga}} + e$ | BA01 | (5.67) |
| $\mathrm{As^+_{Ga}} = \mathrm{As^{2+}_{Ga}} + e$ | BA12 | (5.68) |
| $\mathrm{Ga^0_i} = \mathrm{Ga^+_i} + e$ | AI01 | (5.69) |
| $\mathrm{As^0_i} = \mathrm{As^+_i} + e$ | BI01 | (5.70) |
| $\mathrm{As^+_i} = \mathrm{As^{2+}_i} + e$ | BI12 | (5.71) |

$$\mathrm{As_i^{2+}} = \mathrm{As_i^{3+}} + e \qquad \mathsf{BI23} \qquad (5.72)$$

$$\mathrm{V_{Ga}^{0}} = \mathrm{V_{Ga}^{-}} + h \qquad \mathsf{VA01} \qquad (5.73)$$

$$\mathrm{V_{Ga}^{-}} = \mathrm{V_{Ga}^{2-}} + h \qquad \mathsf{VA12} \qquad (5.74)$$

$$\mathrm{V_{Ga}^{2-}} = \mathrm{V_{Ga}^{3-}} + h \qquad \mathsf{VA23} \qquad (5.75)$$

$$\mathrm{V_{As}^{0}} = \mathrm{V_{As}^{+}} + e \qquad \mathsf{VB01} \qquad (5.76)$$

Die dazugehörigen Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$RT \ln \frac{[\mathrm{Ga_{As}^{-}}] \cdot p}{[\mathrm{Ga_{As}^{0}}]} = -\mathsf{AB01} \qquad (5.77)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{Ga_{As}^{2-}}] \cdot p}{[\mathrm{Ga_{As}^{-}}]} = -\mathsf{AB12} \qquad (5.78)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{As_{Ga}^{+}}] \cdot n}{[\mathrm{As_{Ga}^{0}}]} = -\mathsf{BA01} \qquad (5.79)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{As_{Ga}^{2+}}] \cdot n}{[\mathrm{As_{Ga}^{+}}]} = -\mathsf{BA12} \qquad (5.80)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{Ga_i^{+}}] \cdot n}{[\mathrm{Ga_i^{0}}]} = -\mathsf{AI01} \qquad (5.81)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{As_i^{+}}] \cdot n}{[\mathrm{As_i^{0}}]} = -\mathsf{BI01} \qquad (5.82)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{As_i^{2+}}] \cdot n}{[\mathrm{As_i^{+}}]} = -\mathsf{BI12} \qquad (5.83)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{As_i^{3+}}] \cdot n}{[\mathrm{As_i^{2+}}]} = -\mathsf{BI23} \qquad (5.84)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{V_{Ga}^{-}}] \cdot p}{[\mathrm{V_{Ga}^{0}}]} = -\mathsf{VA01} \qquad (5.85)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{V_{Ga}^{2-}}] \cdot p}{[\mathrm{V_{Ga}^{-}}]} = -\mathsf{VA12} \qquad (5.86)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{V_{Ga}^{3-}}] \cdot p}{[\mathrm{V_{Ga}^{2-}}]} = -\mathsf{VA23} \qquad (5.87)$$

$$RT \ln \frac{[\mathrm{V_{As}^{+}}] \cdot n}{[\mathrm{V_{As}^{0}}]} = -\mathsf{VB01} \qquad (5.88)$$

Für die Bildung von intrinsischen Elektron–Loch Paaren

$$0 = e + h \qquad\qquad G^0 = \mathsf{I} \tag{5.89}$$

gilt außerdem

$$RT \ln(n \cdot p) = -\mathsf{I} \tag{5.90}$$

Die Bandlücke $E_g$, die Gibbsenergie zur Erzeugung von intrinsischen Elektron–Loch Paaren I und die effektiven Zustandsdichten an den Leitungs- und Valenzbandkanten $N_C$ und $N_V$ sind verknüpft durch [6,45,72]

$$\mathsf{I} = E_g - RT \ln(N_C \cdot N_V). \tag{5.91}$$

### 5.2.4 Flüssiges Ga–As

Die flüssige Phase wird, wie schon in Kapitel 4.2.3 beschrieben, als nichtideale Mischphase unter Verwendung des Ansatzes von Redlich & Kister [59] modelliert. Da für die Defektrechnungen jedoch die Speziespotentiale notwendig sind, muß Gleichung (4.25) differenziert werden.

Das chemische Potential des Galliums in der Schmelze setzt sich zusammen aus dem idealen Anteil $\mu_{\mathrm{Ga}}^{l,id}$, dem Exzessanteil $\mu_{\mathrm{Ga}}^{l,ex}$, und der Gibbsenergie des reinen Stoffes $\mu_{\mathrm{Ga}}^{0l}$:

$$\mu_{\mathrm{Ga}}^{l} = \mu_{\mathrm{Ga}}^{l,id} + \mu_{\mathrm{Ga}}^{l,ex} + \mu_{\mathrm{Ga}}^{0l} \tag{5.92}$$

Für das Arsen gilt dementsprechend

$$\mu_{\mathrm{As}}^{l} = \mu_{\mathrm{As}}^{l,id} + \mu_{\mathrm{As}}^{l,ex} + \mu_{\mathrm{As}}^{0c} \tag{5.93}$$

Anhand der graphischen Darstellung der Tangentenmethode in Abbildung 5.3, die die Verhältnisse beispielhaft bei 1473 K zeigt, läßt sich leicht erkennen, daß für die Ermittlung der chemischen Potentiale aus der Gibbsenergie gilt:

$$\mu^l_{\mathrm{As}} = G^l_{y=y_{\mathrm{As}}} + (1 - y_{\mathrm{As}})\frac{\partial G^l}{\partial y_{\mathrm{As}}} \quad \text{und} \tag{5.94}$$

$$\mu^l_{\mathrm{Ga}} = G^l_{y=y_{\mathrm{As}}} - y_{\mathrm{As}}\frac{\partial G^l}{\partial y_{\mathrm{As}}}. \tag{5.95}$$

Mit dem idealen Anteil der Gibbsenergie der flüssigen Phase

$$G^{l,id} = RT[(1 - y_{\mathrm{As}})\ln(1 - y_{\mathrm{As}}) + y_{\mathrm{As}} \ln y_{\mathrm{As}}] \tag{5.96}$$

ergibt sich demnach für die beiden idealen partiellen Anteile

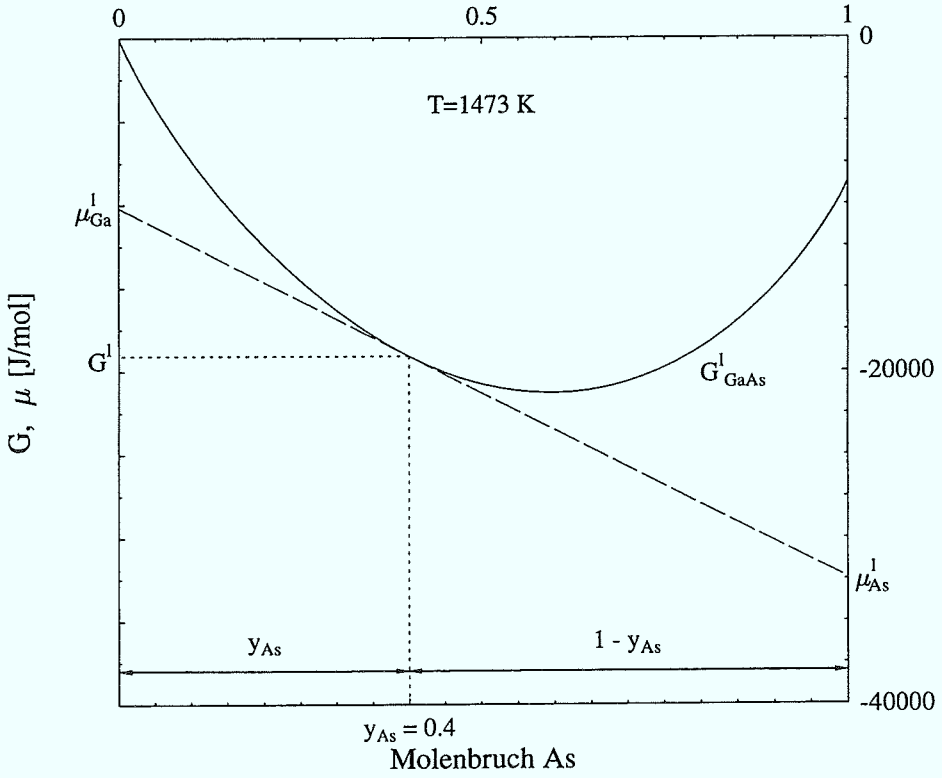



**Abbildung 5.3:** Integrale und partielle Gibbsenergien in flüssigem Ga–As

$$\mu_{\mathrm{Ga}}^{l,id} = RT\ln(1-y_{\mathrm{As}}) \quad \text{und} \tag{5.97}$$
$$\mu_{\mathrm{As}}^{l,id} = RT\ln y_{\mathrm{As}}. \tag{5.98}$$

Der Exzessanteil der Gibbsenergie der flüssigen Phase beträgt nach Gleichung (4.24)

$$G^{l,ex} = y_{\mathrm{As}}(1-y_{\mathrm{As}})\,[a_0 + b_0T + a_1(2y_{\mathrm{As}}-1)] \tag{5.99}$$

Für die partiellen Exzesspotentiale folgt hieraus

$$\mu_{\mathrm{Ga}}^{l,ex} = y_{\mathrm{As}}^2[a_0 + b_0T + a_1(3-4y_{\mathrm{As}})] \quad \text{und} \tag{5.100}$$
$$\mu_{\mathrm{As}}^{l,ex} = (1-y_{\mathrm{As}})^2[a_0 + b_0T + a_1(1-4y_{\mathrm{As}})] \tag{5.101}$$

Aus den Gleichungen (5.92), (5.97), (5.100) folgt damit für Gallium

$$\begin{aligned}\mu_{\mathrm{Ga}}^{l} &= \mu_{\mathrm{Ga}}^{0l} + RT\ln(1-y_{\mathrm{As}}) + [a_0 + b_0T + a_1(3-4y_{\mathrm{As}})]y_{\mathrm{As}}^2 \quad \text{bzw.}\\ \Delta\mu_{\mathrm{Ga}}^{l} &= RT\ln(1-y_{\mathrm{As}}) + [a_0 + b_0T + a_1(3-4y_{\mathrm{As}})]y_{\mathrm{As}}^2\end{aligned} \tag{5.102}$$

Für Arsen folgt aus den Gleichungen (5.93), (5.98), (5.101) und mit Berücksichtigung des Referenzzustandes $\mathrm{As}^c$:

$$\begin{aligned}\mu_{\mathrm{As}}^{l} &= \mu_{\mathrm{As}}^{0l} + RT\ln y_{\mathrm{As}} + [a_0 + b_0T + a_1(1-4y_{\mathrm{As}})](1-y_{\mathrm{As}})^2\\ \mu_{\mathrm{As}}^{l} - \mu_{\mathrm{As}}^{0c} &= \mu_{\mathrm{As}}^{0l} - \mu_{\mathrm{As}}^{0c} + RT\ln y_{\mathrm{As}} + [a_0 + b_0T + a_1(1-4y_{\mathrm{As}})](1-y_{\mathrm{As}})^2\\ \Delta\mu_{\mathrm{As}}^{l} &= -\overset{l\,c}{\Delta}G_{\mathrm{As}}^{0} + RT\ln y_{\mathrm{As}} + [a_0 + b_0T + a_1(1-4y_{\mathrm{As}})](1-y_{\mathrm{As}})^2\end{aligned} \tag{5.103}$$

Bei dem Ausdruck $\overset{l\,c}{\Delta}G_{\mathrm{As}}^{0}$ handelt es sich um die Differenz der Gibbsenergien des flüssigen und des festen Arsens bei einer bestimmten Temperatur. Er ergibt sich aus den entsprechenden Werten der Tabelle B.1 zu

$$\overset{l\,c}{\Delta}G_{\mathrm{As}}^{0} = 24443 - 22.43\cdot T \quad \mathrm{J/mol} \tag{5.104}$$

### 5.2.5 Koexistenz Flüssigkeit–Kristall

Durch die beiden Gleichungen

$$\Delta\mu_{\mathrm{Ga}^c} = \Delta\mu_{\mathrm{Ga}^l} \quad \text{und} \tag{5.105}$$
$$\Delta\mu_{\mathrm{As}^c} = \Delta\mu_{\mathrm{As}^l} \tag{5.106}$$

in denen die jeweiligen Potentiale der Komponenten im Kristall (5.44 und 5.46) mit denen in der Flüssigkeit (5.102 und 5.103) in Bezug auf ihren Referenzzustand gleichgesetzt werden, werden die beiden Phasen ins Gleichgewicht gebracht. Diese beiden Gleichungen werden nur benutzt, wenn Zustandspunkte entlang der Liquiduslinie berechnet werden sollen. Für alle anderen Fälle werden sie aus dem Gleichungssystem herausgelassen.

### 5.2.6 Gasphase

An das bisher beschriebene Gleichungssystem läßt sich bei Bedarf auch ein Gasphasengleichgewicht ankoppeln. Da dies jedoch nicht das Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase beeinflußt, ist die Gasphase nicht zwingend notwendig und kann zur Beschleunigung der Berechnungen in den meisten Fällen unberücksichtigt bleiben. Die für das Gasphasengleichgewicht notwendigen Ausdrücke werden im folgenden kurz beschrieben.

Der Übergang eines Ga–Atoms aus der Flüssigkeit in die Gasphase wird durch die Reaktionsgleichung

$$\mathrm{Ga}^l \rightarrow \mathrm{Ga}^g \tag{5.107}$$

beschrieben. Ist diese Reaktion im Gleichgewicht, so gilt

$$\begin{aligned} \mu_{\mathrm{Ga}^l} &= \mu_{\mathrm{Ga}^g} \\ \mu_{\mathrm{Ga}^l} - \mu^0_{\mathrm{Ga}^l} &= \mu^0_{\mathrm{Ga}^g} - \mu^0_{\mathrm{Ga}^l} + RT \ln p_{\mathrm{Ga}} \\ \Delta\mu_{\mathrm{Ga}^l} &= \mu^0_{\mathrm{Ga}^g} - \mu^0_{\mathrm{Ga}^l} + RT \ln p_{\mathrm{Ga}}. \end{aligned} \tag{5.108}$$

Gasförmiges Arsen besteht im wesentlichen aus zwei Spezies, $As_2^g$ und $As_4^g$, die am Schmelzpunkt von GaAs Partialdrücke gleicher Größenordnung aufweisen[1]. Hier gilt entsprechend

$$As^l \rightarrow \tfrac{1}{2} As_2^g \tag{5.109}$$

und

$$\begin{aligned} \mu_{As^l} &= \tfrac{1}{2}\mu_{As_2^g} \\ \mu_{As^l} - \mu^0_{As^c} &= \tfrac{1}{2}\mu^0_{As_2^g} - \mu^0_{As^c} + \tfrac{1}{2}RT \ln p_{As_2} \\ \Delta\mu_{As^l} &= \tfrac{1}{2}\mu^0_{As_2^g} - \mu^0_{As^c} + \tfrac{1}{2}RT \ln p_{As_2}. \end{aligned} \tag{5.110}$$

Für $As_4^g$ gilt analog

$$As^l \rightarrow \tfrac{1}{4} As_4^g. \tag{5.111}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen ergeben sich damit zu

$$\begin{aligned} \mu_{As^l} &= \tfrac{1}{4}\mu_{As_4^g} \\ \mu_{As^l} - \mu^0_{As^c} &= \tfrac{1}{4}\mu^0_{As_4^g} - \mu^0_{As^c} + \tfrac{1}{4}RT \ln p_{As_4} \\ \Delta\mu_{As^l} &= \tfrac{1}{4}\mu^0_{As_4^g} - \mu^0_{As^c} + \tfrac{1}{4}RT \ln p_{As_4}. \end{aligned} \tag{5.112}$$

### 5.2.7 Standard–Gibbsenergien der reinen Substanzen

Im bisher vorgestellten Gleichungssystem finden sich eine Reihe von Referenzen auf die Standard–Gibbsenergien der reinen Substanzen. Sie dienen als Referenzzustand ($\mu^0_{Ga^l}$, $\mu^0_{As^c}$), zur Berechnung der Partialdrücke der Gasphasenspezies ($\mu^0_{Ga^g}$, $\mu^0_{As_2^g}$, $\mu^0_{As_4^g}$) und zur Berechnung von Umwandlungsenthalpien ($\overset{l\,c}{\Delta} G^0_{As}$). Ist eine Standard–Gibbsenergie durch mehrere Polynome beschrieben, von denen jeweils eines für einen bestimmten Temperaturbereich gilt, so sind Programme wie ChemSage in der Lage, automatisch das richtige Polynom für die gewählte Temperatur zu benutzen. Für ein

[1] Wie schon in Kapitel 4.5 ausführlicher dargelegt, ergäbe sich bei Verwendung der neuesten veröffentlichten Daten ein etwas anderes Bild bezüglich der Höhe der Partialdrücke der verschiedenen Gasphasenspezies.

Programm wie SEQS, das nicht speziell darauf eingerichtet ist, würde die Implementation einer ähnlichen Eigenschaft entweder nicht realisierbar oder vom Aufwand her nicht vertretbar sein. Soweit die Gleichgewichte mit SEQS berechnet werden, wird daher für jede Substanz das Polynom benutzt, dessen Temperaturbereich am ehesten die Temperaturen abdeckt, bei denen nach Gleichgewichten gesucht wird. Es läßt sich leicht nachvollziehen, daß die entstehenden Differenzen in den Ergebnissen sehr klein sind, wenn die gültigen Temperaturintervalle in geringen Grenzen über- bzw. unterschritten werden. Für isotherme Berechnungen bietet sich außerdem die Möglichkeit an, gezielt die jeweils passenden Polynome in das Gleichungssystem einzusetzen.

Im folgenden sind die Standard–Gibbsenergien aufgeführt, deren zugeordnete Temperaturbereiche die Mehrzahl der bei den Rechnungen betrachteten Temperaturen einschließen.

Anhang B enthält eine komplette Liste aller in Betracht kommenden Standard–Gibbsenergien, so wie sie von Programmen wie ChemSage zur Berechnung benutzt werden.

$$\begin{aligned} G^0_{\mathrm{Ga}^g} &= 266477.8 + 5.4812692 \cdot T - 26.70772 \cdot T \ln T \\ &\quad +0.2777046 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 0.2422256 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 477618.2 \cdot \tfrac{1}{T} \end{aligned} \tag{5.113}$$

$$\begin{aligned} G^0_{\mathrm{Ga}^l} &= -1389.188 + 114.049043 \cdot T - 26.0692906 \cdot T \ln T \\ &\quad +0.1506 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.40173 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 118332 \cdot \tfrac{1}{T} \end{aligned} \tag{5.114}$$

$$G^0_{\mathrm{As}^c} = -10454.913 + 163.457433 \cdot T - 29.216037 \cdot T \ln T \tag{5.115}$$

$$\begin{aligned} G^0_{\mathrm{As}_2^g} &= 179122.1 + 6.2523382 \cdot T - 36.70205 \cdot T \ln T \\ &\quad -0.5755091 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.8437732 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 88721.720 \cdot \tfrac{1}{T} \end{aligned} \tag{5.116}$$

$$\begin{aligned} G^0_{\mathrm{As}_4^g} &= 126681.7 + 228.78766 \cdot T - 82.40805 \cdot T \ln T \\ &\quad -0.5928727 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.8730612 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 351456 \cdot \tfrac{1}{T} \end{aligned} \tag{5.117}$$

### 5.2.8 Gleichungssystem im Überblick

Im folgenden werden zur Übersicht noch einmal alle Gleichungen aufgeführt, die Eingang in das System finden, so wie es mit SEQS ausgewertet wird.

**Untergittermodell für $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}^c_x$** **(5.2.3)**

*Beschränkungen und Definitionen*

- Normierung der Ga–Untergitterplätze: (5.31)

$$[\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{As^0_{Ga}}] + [\mathrm{As^+_{Ga}}] + [\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{V^0_{Ga}}] + [\mathrm{V^-_{Ga}}] + [\mathrm{V^{2-}_{Ga}}] + [\mathrm{V^{3-}_{Ga}}] = 1$$

- Untergitter gleich groß: (5.32)

$$\begin{aligned} & [\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{As^0_{Ga}}] + [\mathrm{As^+_{Ga}}] + [\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{V^0_{Ga}}] + [\mathrm{V^-_{Ga}}] + [\mathrm{V^{2-}_{Ga}}] + [\mathrm{V^{3-}_{Ga}}] \\ = \; & [\mathrm{Ga^0_{As}}] + [\mathrm{Ga^-_{As}}] + [\mathrm{Ga^{2-}_{As}}] + [\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{V^0_{As}}] + [\mathrm{V^+_{As}}] \end{aligned}$$

- Definition $x_{\mathrm{As}}$: (5.33)

$$\begin{aligned} x \; = \; & [\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As^0_{Ga}}] + [\mathrm{As^+_{Ga}}] + [\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{As^0_i}] + [\mathrm{As^+_i}] + [\mathrm{As^{2+}_i}] + [\mathrm{As^{3+}_i}]/ \\ & ([\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{Ga^0_{As}}] + [\mathrm{Ga^-_{As}}] + [\mathrm{Ga^{2-}_{As}}] + [\mathrm{Ga^0_i}] + [\mathrm{Ga^+_i}] \\ + \; & [\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As^0_{Ga}}] + [\mathrm{As^+_{Ga}}] + [\mathrm{As^{2+}_{Ga}}] + [\mathrm{As^0_i}] + [\mathrm{As^+_i}] + [\mathrm{As^{2+}_i}] + [\mathrm{As^{3+}_i}]) \end{aligned}$$

- Definition $s$: (5.34)

$$s = 1 - 2x$$

*Neutrale Spezies*

- $\mathrm{Ga}^c$–Potential: (5.44)

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} = \Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{As_{As}}] + [\mathrm{As_{Ga}}] - 1) + \tfrac{1}{2}RT\ln([\mathrm{Ga_{Ga}}] \cdot [\mathrm{Ga_{As}}])$$

- $\mathrm{As}^c$–Potential: (5.46)

$$\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} = \Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}} + \tfrac{1}{2}NzW([\mathrm{Ga_{Ga}}] + [\mathrm{Ga_{As}}] - 1) + \tfrac{1}{2}RT\ln([\mathrm{As_{As}}] \cdot [\mathrm{As_{Ga}}])$$

- Näherung $G^c_{\mathrm{Ga_{0.5}As_{0.5}}}$ als Punkt: (5.53)

$$\tfrac{1}{2}\Delta\mu^c_{\mathrm{Ga}} + \tfrac{1}{2}\Delta\mu^c_{\mathrm{As}} = {}^{l,c\to c}\Delta G^0$$

- ${}^{l,c\to c}\Delta G^0$: (5.37)

$$\begin{aligned} {}^{l,c\to c}\Delta G^0 \; = \; & \tfrac{1}{2}(-92507.899 - 12.073916 \cdot T + 6.5929476 \cdot T\ln T \\ & -1.266399 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 6.735934 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 245941.98 \cdot \tfrac{1}{T}) \end{aligned}$$

- Beziehung zwischen $\mathrm{Ga_{0.5}As^c_{0.5}}$ und $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$, $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}}$: (5.55)

$${}^{l,c\to c}\Delta G^0 = \tfrac{1}{2}NzW + \tfrac{1}{2}(\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}} + \Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}})$$

- Einbau $Ga_i^0$: (5.57)

$$\Delta\mu^c_{Ga} = \Delta\mu^0_{Ga_i{}^0} + RT\ln([Ga_i^0])$$

- Einbau $As_i^0$: (5.59)

$$\Delta\mu^c_{As} = \Delta\mu^0_{As_i{}^0} + RT\ln([As_i^0])$$

- Einbau $V_{As}^0$: (5.61)

$$\Delta\mu^c_{Ga} = \Delta\mu^0_{Ga_{Ga}} + \mu^0_{V_{As}^0} + RT\ln([Ga_{Ga}]\cdot[V_{As}^0])$$

- Einbau $V_{Ga}^0$: (5.63)

$$\Delta\mu^c_{As} = \Delta\mu^0_{As_{As}} + \mu^0_{V_{Ga}^0} + RT\ln([As_{As}]\cdot[V_{Ga}^0])$$

*Geladene Spezies*

- Neutralitätsbedingung: (5.65)

$$\begin{aligned}&[Ga_{As}^-] + 2\cdot[Ga_{As}^{2-}] + [V_{Ga}^-] + 2\cdot[V_{Ga}^{2-}] + 3\cdot[V_{Ga}^{3-}] + n\\ = \;&[As_{Ga}^+] + 2\cdot[As_{Ga}^{2+}] + [Ga_i^+] + [As_i^+] + 2\cdot[As_i^{2+}] + 3\cdot[As_i^{3+}] + [V_{As}^+] + p\end{aligned}$$

- Ionisierung der Defektspezies: (5.77 – 5.88)

$$RT\ln\frac{[Ga_{As}^-]\cdot p}{[Ga_{As}^0]} = -\mathsf{AB01}$$

$$RT\ln\frac{[Ga_{As}^{2-}]\cdot p}{[Ga_{As}^-]} = -\mathsf{AB12}$$

$$RT\ln\frac{[As_{Ga}^+]\cdot n}{[As_{Ga}^0]} = -\mathsf{BA01}$$

$$RT\ln\frac{[As_{Ga}^{2+}]\cdot n}{[As_{Ga}^+]} = -\mathsf{BA12}$$

$$RT\ln\frac{[Ga_i^+]\cdot n}{[Ga_i^0]} = -\mathsf{AI01}$$

$$RT\ln\frac{[As_i^+]\cdot n}{[As_i^0]} = -\mathsf{BI01}$$

$$RT\ln\frac{[As_i^{2+}]\cdot n}{[As_i^+]} = -\mathsf{BI12}$$

$$RT\ln\frac{[\mathrm{As_i^{3+}}]\cdot n}{[\mathrm{As_i^{2+}}]} = -\mathsf{BI23}$$

$$RT\ln\frac{[\mathrm{V_{Ga}^{-}}]\cdot p}{[\mathrm{V_{Ga}^{0}}]} = -\mathsf{VA01}$$

$$RT\ln\frac{[\mathrm{V_{Ga}^{2-}}]\cdot p}{[\mathrm{V_{Ga}^{-}}]} = -\mathsf{VA12}$$

$$RT\ln\frac{[\mathrm{V_{Ga}^{3-}}]\cdot p}{[\mathrm{V_{Ga}^{2-}}]} = -\mathsf{VA23}$$

$$RT\ln\frac{[\mathrm{V_{As}^{+}}]\cdot n}{[\mathrm{V_{As}^{0}}]} = -\mathsf{VB01}$$

- Intrinsische Elektron–Loch Paare: (5.90)

$$RT\ln(n\cdot p) = -\mathsf{I}$$

### Flüssiges GaAs (5.2.4)

- Potential $\Delta\mu_{\mathrm{Ga}^l}$: (5.102)

$$\Delta\mu^l_{\mathrm{Ga}} = RT\ln(1-y_{\mathrm{As}}) + [a_0 + b_0T + a_1(3-4y_{\mathrm{As}})]y^2_{\mathrm{As}}$$

- Potential $\Delta\mu_{\mathrm{As}^l}$: (5.103)

$$\Delta\mu^l_{\mathrm{As}} = -\overset{l\,c}{\Delta}G^0_{\mathrm{As}} + RT\ln y_{\mathrm{As}} + [a_0 + b_0T + a_1(1-4y_{\mathrm{As}})](1-y_{\mathrm{As}})^2$$

### Koexistenz Flüssigkeit–Kristall (5.2.5)

- Gleichgewichtsbedingung der Ga–Komponente in beiden Phasen: (5.105)

$$\Delta\mu_{\mathrm{Ga}^c} = \Delta\mu_{\mathrm{Ga}^l}$$

- Gleichgewichtsbedingung der As–Komponente in beiden Phasen: (5.106)

$$\Delta\mu_{\mathrm{As}^c} = \Delta\mu_{\mathrm{As}^l}$$

### Gasphase (5.2.6)

- Gleichgewicht flüssiges–gasförmiges Ga: (5.108)

$$\Delta\mu_{\mathrm{Ga}^l} = \mu^0_{\mathrm{Ga}^g} - \mu^0_{\mathrm{Ga}^l} + RT\ln p_{\mathrm{Ga}}.$$

- Gleichgewicht flüssiges–gasförmiges As ($As_2^g$): (5.110)

$$\Delta\mu_{As^l} = \tfrac{1}{2}\mu^0_{As_2^g} - \mu^0_{As^c} + \tfrac{1}{2}RT\ln p_{As_2}.$$

- Gleichgewicht flüssiges–gasförmiges As ($As_4^g$): (5.112)

$$\Delta\mu_{As^l} = \tfrac{1}{4}\mu^0_{As_4^g} - \mu^0_{As^c} + \tfrac{1}{4}RT\ln p_{As_4}.$$

### Standard–Gibbsenergien der reinen Substanzen (5.2.7)

- Gasförmiges Gallium: (5.113)

$$\begin{aligned} G^0_{Ga^g} &= 266477.8 + 5.4812692\cdot T - 26.70772\cdot T\ln T \\ &\quad +0.2777046\cdot 10^{-2}\cdot T^2 - 0.2422256\cdot 10^{-6}\cdot T^3 + 477618.2\cdot\tfrac{1}{T} \end{aligned}$$

- Flüssiges Gallium: (5.114)

$$\begin{aligned} G^0_{Ga^l} &= -1389.188 + 114.049043\cdot T - 26.0692906\cdot T\ln T \\ &\quad +0.1506\cdot 10^{-3}\cdot T^2 - 0.40173\cdot 10^{-7}\cdot T^3 - 118332\cdot\tfrac{1}{T} \end{aligned}$$

- Festes Arsen: (5.115)

$$G^0_{As^c} = -10454.913 + 163.457433\cdot T - 29.216037\cdot T\ln T$$

- Gasförmiges Arsen ($As_2^g$): (5.116)

$$\begin{aligned} G^0_{As_2^g} &= 179122.1 + 6.2523382\cdot T - 36.70205\cdot T\ln T \\ &\quad -0.5755091\cdot 10^{-3}\cdot T^2 + 0.8437732\cdot 10^{-7}\cdot T^3 + 88721.720\cdot\tfrac{1}{T} \end{aligned}$$

- Gasförmiges Arsen ($As_4^g$): (5.117)

$$\begin{aligned} G^0_{As_4^g} &= 126681.7 + 228.78766\cdot T - 82.40805\cdot T\ln T \\ &\quad -0.5928727\cdot 10^{-3}\cdot T^2 + 0.8730612\cdot 10^{-7}\cdot T^3 + 351456\cdot\tfrac{1}{T} \end{aligned}$$

## 5.3 Berechnungen und Ergebnisse

Außer dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Gleichungssystem werden zur Berechnung noch Werte für die Bildungs– und Ionisierungsenergien der Defekte benötigt. Für die Ionisierungsenergien wurden theoretisch ermittelte Werte benutzt [51], die an das hier verwendete Defektmodell angepaßt worden sind [80]. Sie sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

**Tabelle 5.2:** Ionisierungsenergien der Defekte.

| Kürzel | Wert in J/mol |
|---|---|
| AB01 | $-46100 - 28 \cdot T$ |
| AB12 | $-60500 - 28 \cdot T$ |
| BA01 | $-93400 - 37 \cdot T$ |
| BA12 | $-117500 - 32 \cdot T$ |
| AI01 | $-9500 - 37 \cdot T$ |
| BI01 | $-70200 - 37 \cdot T$ |
| BI12 | $-94300 - 37 \cdot T$ |
| BI23 | $-118500 - 37 \cdot T$ |
| VA01 | $-46100 - 21 \cdot T$ |
| VA12 | $-67500 - 16 \cdot T$ |
| VA23 | $-94300 - 11 \cdot T$ |
| VB01 | $-9500 - 37 \cdot T$ |

Die Defektbildungsenergien hingegen wurden im Verlauf der Berechnungen variiert, da die berechnete Kurve ja die experimentell ermittelten Werte wiedergeben soll. Zur Optimierung stehen sechs Defektbildungsenergien zur Verfügung: $\Delta\mu^0_{Ga_{Ga}}$, $\Delta\mu^0_{As_{As}}$, $\Delta\mu^0_{Ga_i^0}$, $\Delta\mu^0_{As_i^0}$, $\mu^0_{V^0_{Ga}}$ und $\mu^0_{V^0_{As}}$.

Da man durch die Anzahl der variierbaren Defektbildungsenergien einen ähnlichen Verlauf der Soliduslinie theoretisch auch mit einem anderen Satz Parameter beschreiben kann, dürfen die Zahlenwerte der optimierten Defektbildungsenergien nicht überbewertet werden. Ihre Bedeutung liegt vor allem in der ermittelten Größenordnung der Werte, mit denen man die experimentell bestimmten Punkte der Soliduslinie wiedergeben kann. Läge eine ganze Reihe von experimentell ermittelten Werten der Soliduslinie vor, die durch einen passenden Satz von Defektbildungsenergien beschrieben werden sollen, so wäre dies mit den zur Zeit vorliegenden Softwarewerkzeugen auch kaum durchführbar. Abhilfe kann hier erst die sich zur Zeit noch in der Entwicklung befindende nächste Version von ChemOpt schaffen, wenn das Programm um das *Species Chemical Potential – Bond Energy* Modell erweitert ist.

Mit SEQS und dem entsprechenden Gleichungssystem wurden nun durch zahlreiche Berechnungen Werte für die Bildungsenergien ermittelt, die die experimentellen Werte möglichst gut beschreiben und gleichzeitig in anderen Bereichen nicht zu Ergebnissen führen, die vorliegenden Erkenntnissen widersprechen.

Bezüglich der experimentellen Werte, die zur Optimierung herangezogen wurden, ist im Vorfeld der Berechnungen folgende Entscheidung getroffen worden: Von den erhaltenen Ergebnissen der Stöchiometrieanalyse (siehe Tabelle 6.4) wurde der klein-

**Tabelle 5.3:** Optimierte Bildungsenergien der Defekte.

| Bildungsenergie | Wert in J/mol |
|---|---|
| $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$ | 52696.7 |
| $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}}$ | 43281.2 |
| $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_i^0}}$ | 246199 |
| $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_i^0}}$ | 162868 |
| $\mu^0_{\mathrm{V^0_{Ga}}}$ | 151050 |
| $\mu^0_{\mathrm{V^0_{As}}}$ | 65573.9 |

ste ermittelte Wert für die Arsenkonzentration zur Festlegung der maximalen Arsenlöslichkeit bei der Versuchstemperatur benutzt. Bei Berücksichtigung der wichtigsten möglichen Fehlerquelle, des Vorhandenseins von Einschlüssen flüssiger Phase, ist nicht anzunehmen, daß der maximale Arsengehalt größer als der kleinste experimentell ermittelte Wert ist. Damit ergibt sich aus der Stöchiometrieanalyse von Probe 7-2-2, daß die Soliduslinie bei $T = 1393\,\mathrm{K}$ einen Arsengehalt von $x_{\mathrm{As}} = 0.500219$ aufweisen soll.

Die ermittelten Werte für die Bildungsenergien sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Die Soliduslinie, die sich aus dem gesamten Parametersatz ergibt, zeigt Abbildung 5.4. Zusätzlich sind die gemessenen Arsenkonzentrationen der Proben 7-2-1 und 7-2-2 eingetragen, sowie die mit Hilfe der Daten in Kapitel 4 ermittelte Liquidustemperatur, die dem Arsengehalt der Schmelze entspricht, aus der die beiden Proben gezogen wurden.

Auf der arsenreichen Seite des Phasendiagramms sind die Soliduslinien der folgenden Abbildungen lediglich bis zur eutektischen Temperatur hinunter dargestellt. Grund dafür ist, daß bei den Berechnungen der Soliduslinie lediglich das Gleichgewicht mit der Schmelze berücksichtigt wurde. Unterhalb der eutektischen Temperatur muß sich jedoch die Soliduslinie aus dem Gleichgewicht mit dem reinen Arsen ergeben. Diese temperaturabhängige Variation der Berechnungen ließe sich mit SEQS nur unter großen Umständen bewerkstelligen, weshalb darauf verzichtet wurde. Diese erweiterten Berechnungen bleiben ChemSage überlassen, sobald das SCPBE–Modell integriert ist. Vermutlich wird die Soliduslinie bei $T = 1066.78\,\mathrm{K}$ einen leichten Knick aufweisen, ohne daß sich an dem generellen Verlauf etwas ändert. Aus diesem Grund sind die Abbildungen 5.16 bis 5.19, die den Verlauf der Defektkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei arsenreiche Proben zeigen, bis zu Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur dargestellt. Solange sich der

Zustandspunkt der Probe *innerhalb* des Phasenbereiches für festes Galliumarsenid befindet, kann sich an dem Verlauf der Defektkonzentrationen nichts ändern, auch wenn man das Gleichgewicht mit reinem Arsen berücksichtigen würde. Lediglich der Endpunkt der Kurven, der also der Temperatur entspricht, bei der die Proben den Einphasenbereich verlassen, könnte sich analog zu dem erwähnten Knick in der Soliduslinie leicht verändern. Dies soll hier jedoch vernachlässigt werden.

Bezüglich der galliumreichen Seite der Soliduslinie wurden keine zusätzlichen experimentellen Informationen einbezogen. Auch der Verlauf der Soliduslinie bei tiefen Temperaturen ist experimentell nicht gesichert. Auch wenn es auf den ersten Blick einfach erscheint, die hier durchgeführten Versuche bei tieferen Temperaturen zu wiederholen, so wird man bei Betrachtung der Abbildung 4.8 daran erinnert, daß der Gesamtdruck über der Schmelze im Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen größer ist als bei höheren Temperaturen, da zwangsläufig der Arsengehalt der

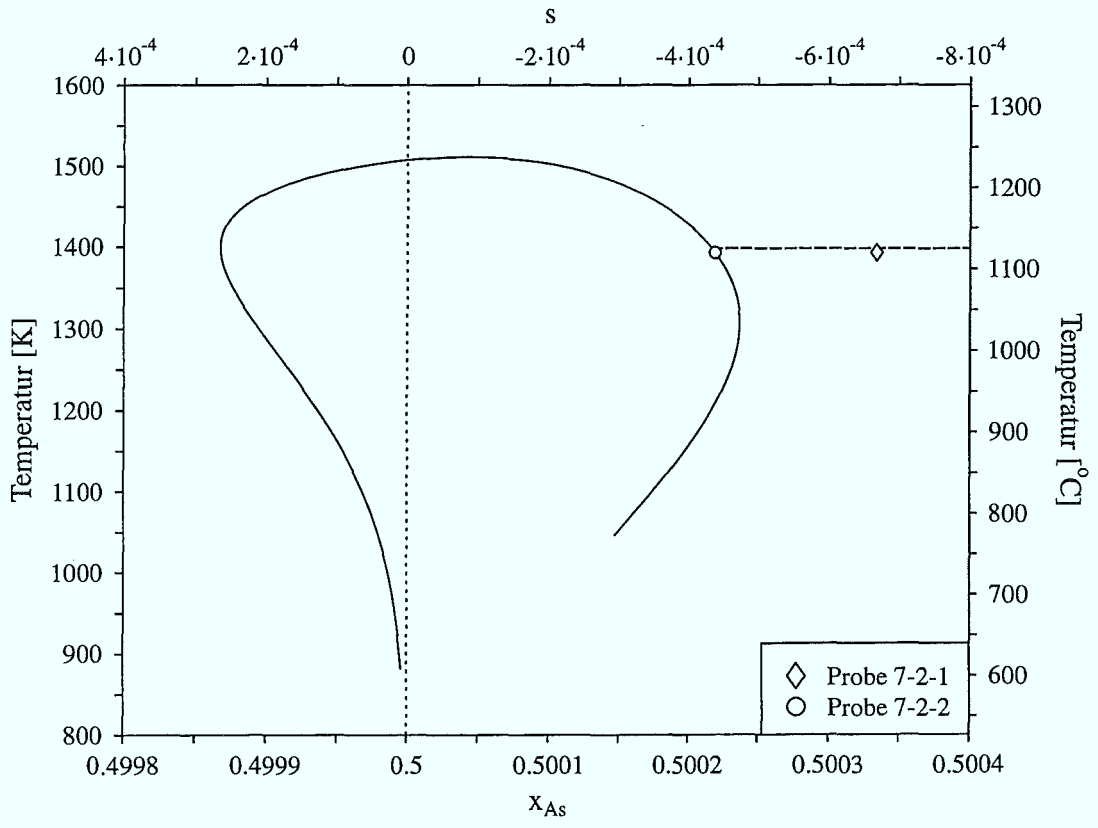



**Abbildung 5.4:** Die berechnete Soliduslinie

Schmelze größer sein muß. Auf der anderen Seite bereiten Versuche bei noch höheren Temperaturen ebenfalls Probleme, da auch spezielle Rohröfen im Dauerbetrieb nicht bei Temperaturen von weit über 1200° C eingesetzt werden können und die Festigkeit des Quarzglases ebenfalls abnimmt.

Es bleibt zu überlegen, ob nicht wenigstens Anhaltspunkte über die Lage der Soliduslinie auf der arsenreichen Seite bei niedrigen Temperaturen aus dem hier benutzten Versuchsverfahren zu gewinnen sind. So wie die Soliduslinie in Abbildung 5.4 dargestellt ist, überschreitet ein Kristall, der unter den vorliegenden Bedingungen gezogen wurde, noch vor dem Erreichen der eutektischen Temperatur von $T = 1066.78\,\mathrm{K}$ die Soliduslinie und gelangt so in das Zweiphasengebiet $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}_x^c + (\mathrm{Ga},\mathrm{As})^l$. Durch geeignete Untersuchungsverfahren ließe sich dies möglicherweise an den nachgewiesenen Arsenausscheidungen (siehe Kapitel 6.4.6) überprüfen. Lassen sich keine entsprechenden Galliumanreicherungen an der Grenzfläche Arsenausscheidung/GaAs–Matrix feststellen, so würde dies darauf hindeuten, daß die Proben die Soliduslinie erst unterhalb der eutektischen Temperatur überschreiten.

Interessant ist außerdem die Frage, ob die Berücksichtigung des festen Galliumarsenids als Mischkristall, wie dies in den Berechnungen mit SEQS ja geschieht, die Lage der Liquiduslinie merkbar beeinflußt. Zum Vergleich sind $x$–$T$ - Wertepaare der Liquiduslinie berechnet worden, sowohl mit ChemSage, wo GaAs noch als stöchiometrische Verbindung ohne Löslichkeit für Gallium oder Arsen berücksichtigt wird, als auch mit SEQS. In Abbildung 5.5 sind die entsprechenden Temperaturdifferenzen als $\Delta T = T^{liq}_{\mathsf{ChemSage}} - T^{liq}_{\mathsf{SEQS}}$ dargestellt.

Zu erkennen ist, daß die Temperaturunterschiede weniger als ein Tausendstel Kelvin betragen, bis auf den Bereich sehr geringer As–Gehalte und niedriger Liquidustemperaturen mit Temperaturunterschieden von 0.01 bis 0.07 Kelvin. Die Höhe der Differenzen ist darüber hinaus offensichtlich nicht mit dem Verlauf der Soliduslinie korreliert, ansonsten würde man bei Arsengehalten, bei denen die Soliduslinie die maximale Ausdehnung hat, größere $\Delta T$–Werte feststellen als für die übrigen $y_{\mathrm{As}}$–Werte.

Sowohl während der Optimierung der Defektbildungsenergien als auch zur Beurteilung der endgültigen Werte ist es lohnend, sich den Einfluß von Änderungen der Energien auf Form und Lage der Soliduslinie zu vergegenwärtigen. Dies hilft während des Optimierungsvorganges, da sich so feststellen läßt, welche Bildungsenergie auf ein bestimmtes Detail der Soliduslinie den größten Einfluß hat. Bei der Beurteilung der optimierten Soliduslinie selber lassen sich daraus Toleranzen erkennen, in denen die Defektbildungsenergien verändert werden können, ohne die Form der Soliduslinie grundsätzlich zu ändern. Die Abbildungen 5.6, 5.7 und 5.8 zeigen, wie sich die Soliduslinie bei Variation jeder der sechs Parameter $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$, $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}}$, $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_i^0}}$, $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_i^0}}$,

$\mu^0_{V^0_{Ga}}$ und $\mu^0_{V^0_{As}}$ ändert. Generell verringern größere Werte die Ausdehnung der Soliduslinie, wobei dem Ausmaß der Änderungen anzusehen ist, daß immer höhere Bildungsenergien einen immer geringeren Effekt haben, da sich die jeweilige betroffene Soliduslinienhälfte der $x_{As} = 0.5$ - Achse als Grenzwert nähert. Außerdem ist wie erwartet festzustellen, daß die Änderungen an der Soliduslinie gegenläufig sind. Bewirkt die Erhöhung eines Parameters die Verringerung der Ausdehnung der Soliduslinie auf der einen Seite, so ist gleichzeitig in geringerem Maße eine Vergrößerung auf der anderen Seite festzustellen.

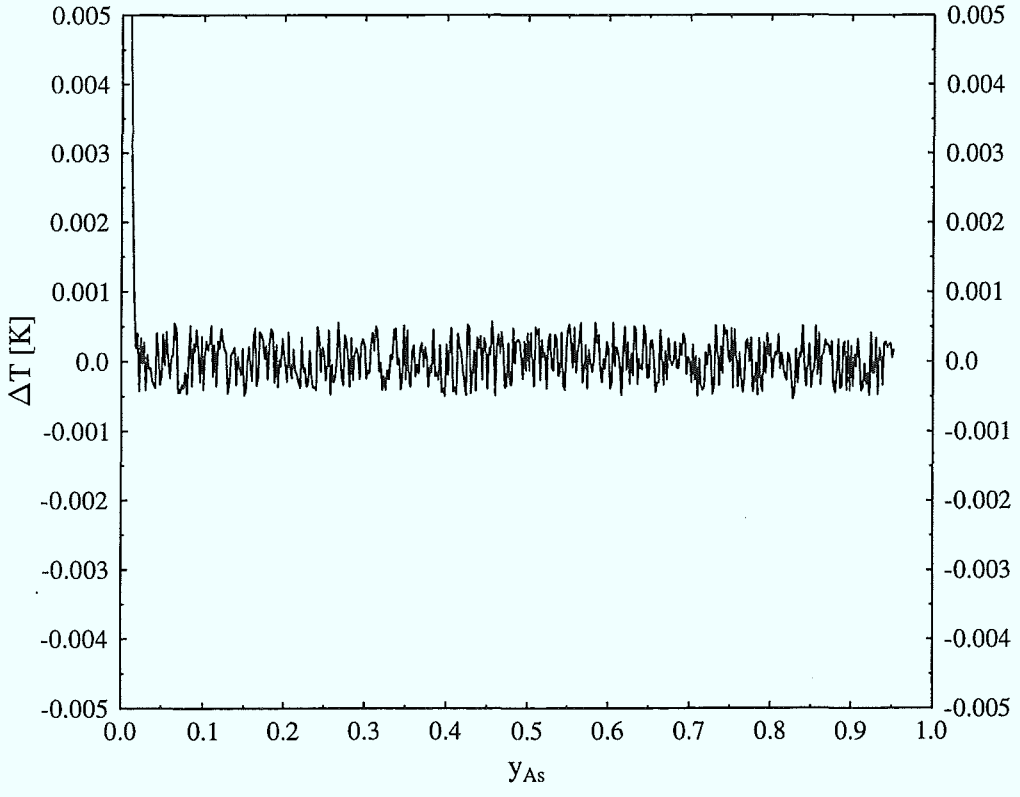



**Abbildung 5.5:** Vergleich der Liquiduslinien ChemSage - SEQS. Dargestellt ist die Temperaturdifferenz $\Delta T = T^{liq}_{\text{ChemSage}} - T^{liq}_{\text{SEQS}}$ über dem Arsengehalt der Schmelze.

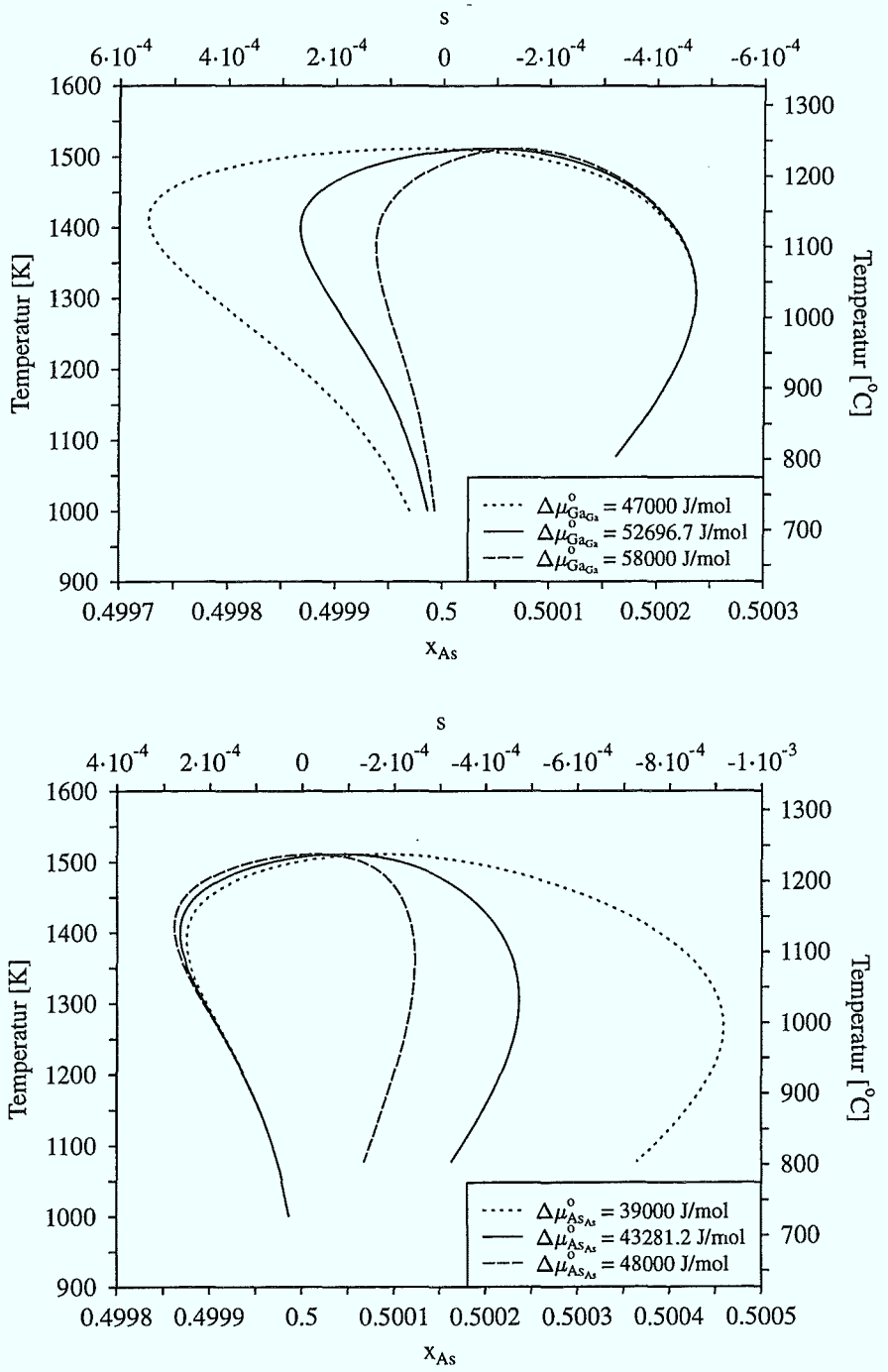



**Abbildung 5.6:** Einfluß von $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$ (oben) und $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}}$ (unten) auf die Soliduslinie

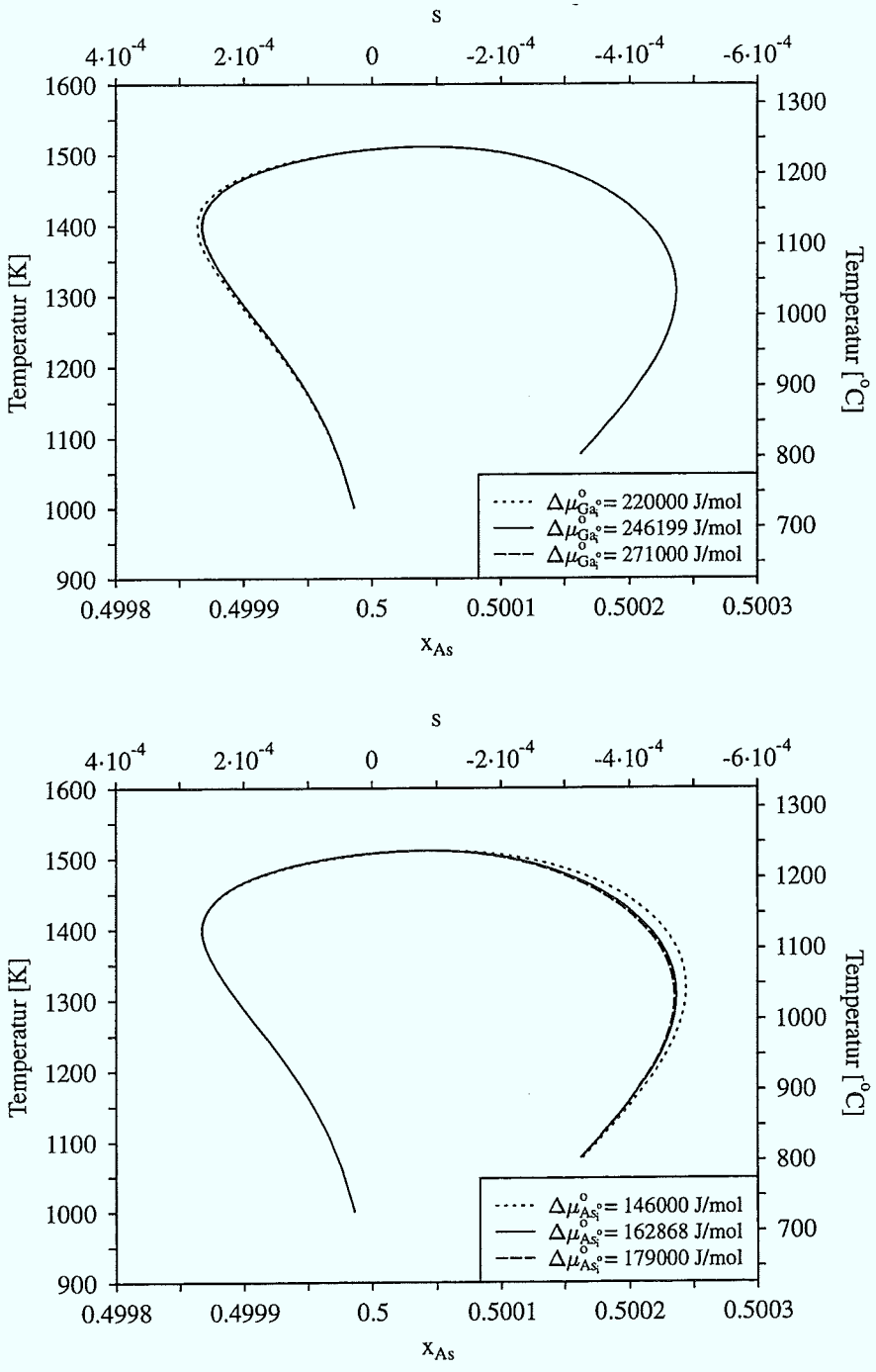



**Abbildung 5.7:** Einfluß von $\Delta\mu^0_{Ga_i^0}$ (oben) und $\Delta\mu^0_{As_i^0}$ (unten) auf die Soliduslinie

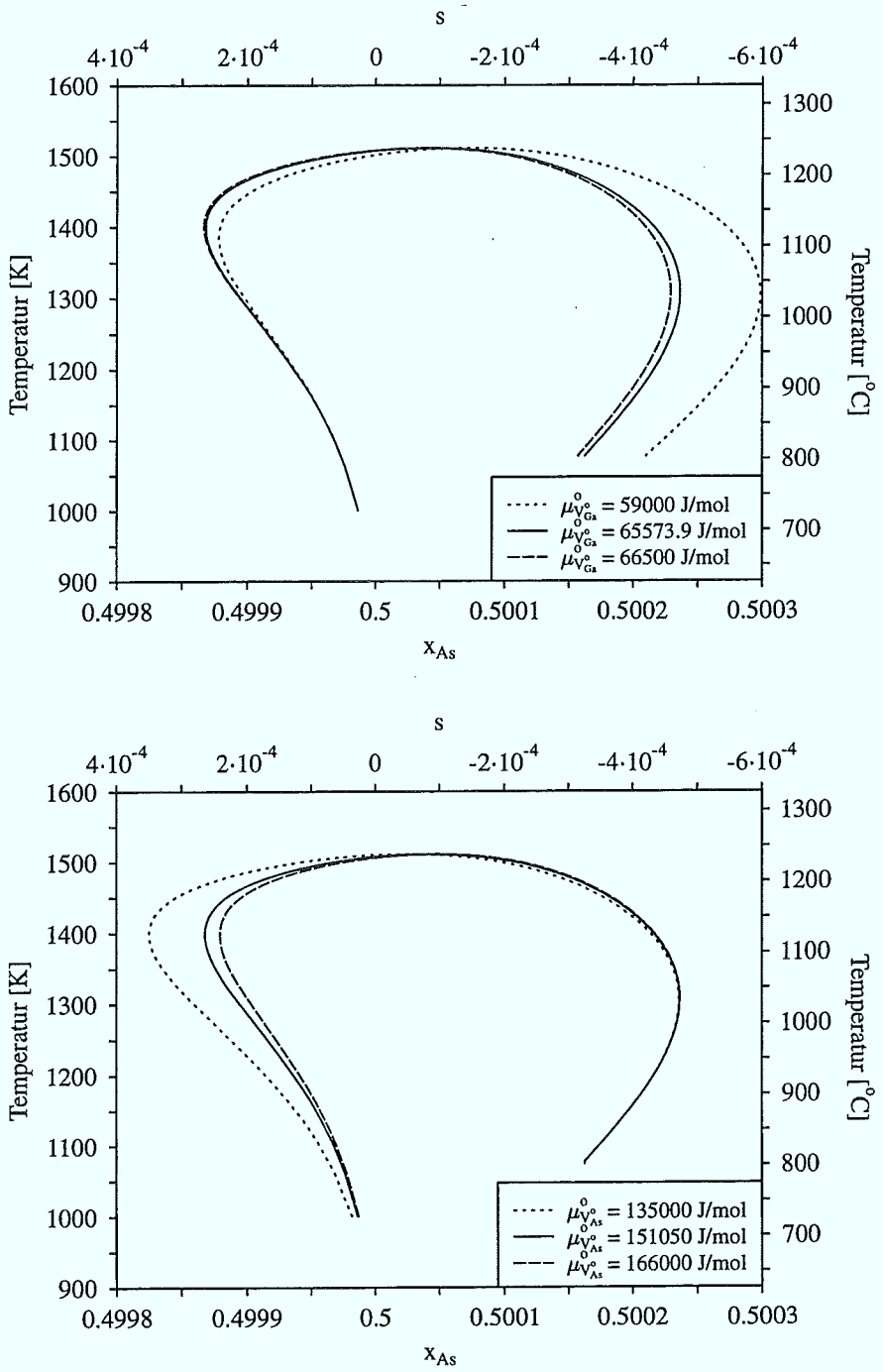



**Abbildung 5.8:** Einfluß von $\mu^0_{V^0_{Ga}}$ (oben) und $\mu^0_{V^0_{As}}$ (unten) auf die Soliduslinie

Wie schon an anderer Stelle beschrieben (siehe Kapitel 4.2.2), läßt sich das Phasendiagramm auch in einer etwas anderen Form darstellen, die für die gleichzeitige Betrachtung des flüssigen und des festen Phasenbereiches besser geeignet ist als ein herkömmliches $T$–$x$-Phasendiagramm. Abbildung 5.9 zeigt ein $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$–$T$-Diagramm, in das Linien konstanter Schmelzenzusammensetzung $y_{\mathrm{As}}$ und Stöchiometrieabweichung im Festkörper $s$ eingezeichnet sind. Diese Linien lassen sich natürlich nur berechnen, wenn die Bedingungen

$$\Delta\mu_{\mathrm{Ga}^c} = \Delta\mu_{\mathrm{Ga}^l} \quad (5.105) \qquad \text{und}$$
$$\Delta\mu_{\mathrm{As}^c} = \Delta\mu_{\mathrm{As}^l} \quad (5.106)$$

aus dem Gleichungssystem entfernt werden, da sie die Lösungen auf Punkte der Liquiduslinie beschränken. Die Koexistenz von flüssiger und fester Phase wird im $\Delta\mu_{\mathrm{As}}$–$T$-Diagramm durch eine einzige Linie beschrieben, während dies in herkömmlichen Phasendiagrammen durch Konoden ausgedrückt wird, die die Grenzen der Mehrphasenbereiche miteinander verbinden. Der größte Vorteil dieser Darstellungsart ist in diesem Zusammenhang jedoch deren Eigenschaft, eine Maßstabsänderung unnötig zu machen, wenn der Bereich des festen und des flüssigen Galliumarsenids gleichermaßen zugänglich gemacht werden soll. So wird anhand von Abbildung 5.9 deutlich, wie große Änderungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phase (Linien $y_{\mathrm{As}} = \text{const.}$) sehr kleinen Änderungen der Zusammensetzung in der festen Phase entsprechen (Linien $s = \text{const.}$).

Dies wird auch noch einmal an Abbildung 5.10 deutlich. Hier wird der Abkühlungsverlauf dreier charakteristischer Proben gezeigt. Eine stöchiometrische Schmelze ($x_{\mathrm{As}} = 0.5$) führt zu einem Kristall, der eine Stöchiometrieabweichung $s$ von $-8.49 \cdot 10^{-5}$ aufweist. Der negative Wert für $s$ entspricht einem Wert für $x_{\mathrm{As}} > 0.5$ und damit einer Lage der kongruenten Punktes in der arsenreichen Hälfte des Phasendiagramms. Bei einer Temperatur von ca. 930 K trifft die Linie auf die $\Delta\mu_{\mathrm{As}} = 0$ Achse. Dies bedeutet ein Gleichgewicht mit reinem Arsen und würde sich in einem konventionellen Phasendiagramm in dem Erreichen der Soliduslinie ausdrücken.

Der Kristall, der sich aus einer Schmelze der Zusammensetzung $y_{\mathrm{As}} = 0.55$ ausscheidet, steht bereits bei 997 K im Gleichgewicht mit reinem Arsen. Um einen stöchiometrischen Kristall ($x_{\mathrm{As}} = 0.5$) zu erhalten, muß eine Schmelzenzusammensetzung von $y_{\mathrm{As}} = 0.452$ eingestellt werden. Die Linie $s = 0$ für den entstehenden Kristall trennt damit den Bereich des festen Galliumarsenids in zwei Hälften, links von ihr befinden sich Kristalle mit unter–, rechts mit überstöchiometrischer Zusammensetzung. Im Zusammenhang mit der Linie $s = 0$ läßt sich sehr gut zeigen, was bereits eine geringe Änderung der Schmelzenzusammensetzung für den daraus entstehenden Kristall

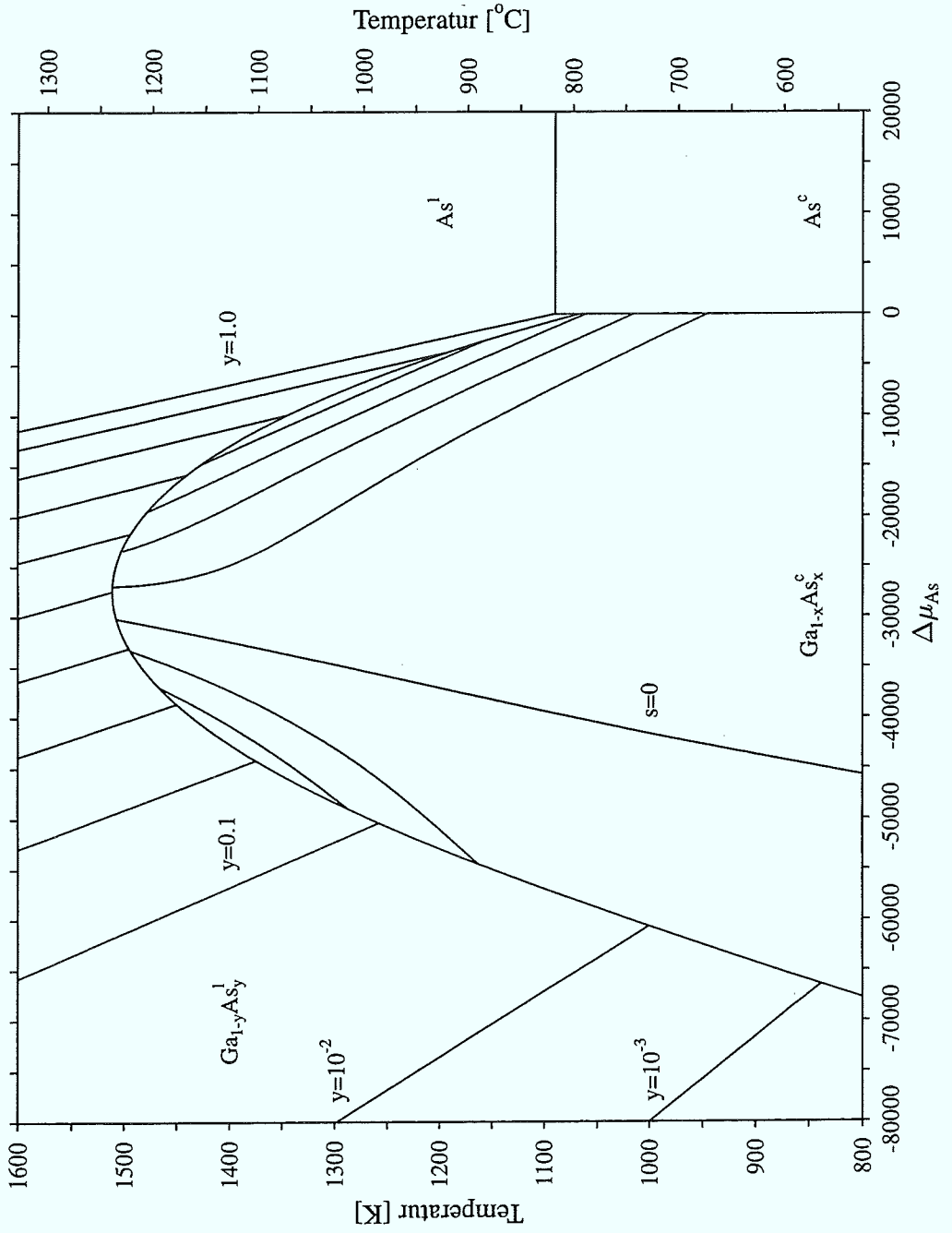



**Abbildung 5.9:** $\Delta\mu_{As} - T$ Diagramm mit Linien $y_{As} = \text{const.}$ (beginnend links unten: $y_{As} = 10^{-3}$, $10^{-2}$, 0.1, 0.2 ... 1.0) und $s = \text{const.}$ ($s = 2 \cdot 10^{-4}$, $10^{-4}$, 0, $-8.49 \cdot 10^{-5}$, $-10^{-4}$, $-2 \cdot 10^{-4}$, $-3 \cdot 10^{-4}$ und $-4 \cdot 10^{-4}$).

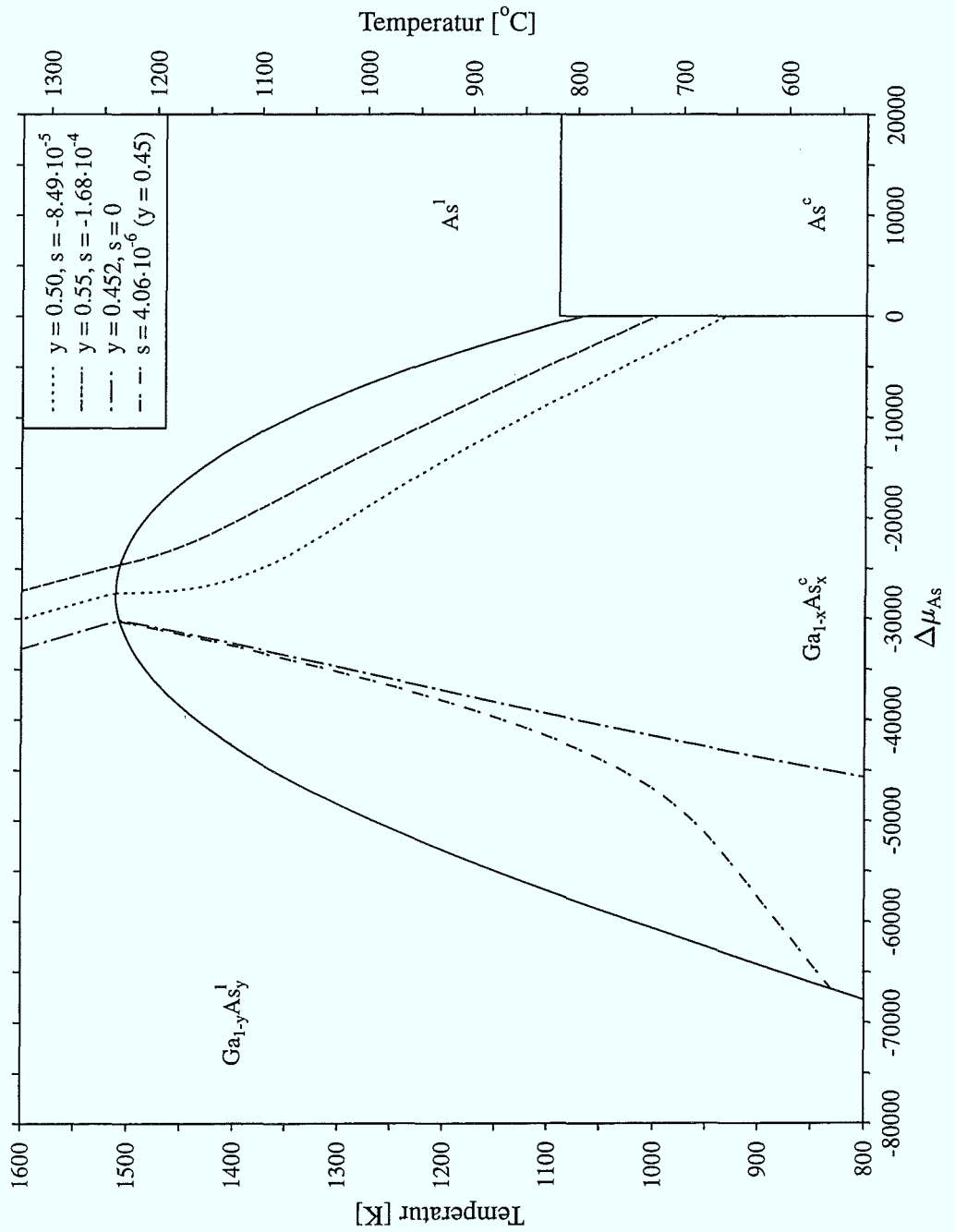



**Abbildung 5.10:** $\Delta\mu_{\mathrm{As}} - T$ - Diagramm mit Linien konstanter Schmelzen– und entsprechender Festkörperzusammensetzung.

bedeuten kann. Senkt man den Arsenanteil der Schmelze um nur 2 Promille von 0.452 auf 0.45, so ist der entstehende Kristall bereits unterhalb 850 K von völlig anderer Morphologie. Bei 831 K gelangt der Kristall, der eine Stöchiometrieabweichung von $s = 4.06 \cdot 10^{-6}$ aufweist, ins Gleichgewicht mit der galliumreichen Schmelze. Bei Raumtemperatur wird der Kristall also Einschlüsse erstarrter Restschmelze aufweisen, während ein Kristall, der aus einer Schmelze der Zusammensetzung $y_{\mathrm{As}} = 0.452$ erstarrt ist, ausscheidungsfrei bleibt. Eine Veränderung der Arsenkonzentration der Schmelze in die andere Richtung wird in ähnlicher Weise zu Ausscheidungen bei Raumtemperatur führen.

Für die folgenden Legierungen sind die Defektkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur in Form von Abbildungen aufgeführt:

| $y_{\mathrm{As}}$ | $s$ | $T_{max}$ [K] | $T_{min}$ [K] | Abbildung |
|---|---|---|---|---|
| 0.45 | $4.06056 \cdot 10^{-6}$ | 1507.17 | 830.95 | 5.12, 5.13 |
| 0.452 | 0.0 | 1507.52 | 800.00 | 5.14, 5.15 |
| 0.50 | $-8.48522 \cdot 10^{-5}$ | 1511.16 | 930.32 | 5.16, 5.17 |
| 0.55 | $-1.68268 \cdot 10^{-4}$ | 1507.02 | 997.00 | 5.18, 5.19 |

Die Form und Lage der Soliduslinie wurde während des Optimierungsvorganges der sechs Defektbildungsenergien (siehe Tabelle 5.3) in erster Linie durch Variation von $\Delta\mu^0_{\mathrm{Ga_{Ga}}}$ und $\Delta\mu^0_{\mathrm{As_{As}}}$ den Experimenten angepaßt. Die Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur zeigen für die Antistrukturdefekte einen erwarteten Verlauf. Mit Zunahme des Arsengehaltes der Schmelze dominieren die $\mathrm{As_{Ga}}$–Defekte in den verschiedenen Ladungszuständen immer stärker über die $\mathrm{Ga_{As}}$–Defekte, die bei $s < 0$ noch in der Mehrheit sind. Entsprechende Verläufe sind bei den interstitiellen Defekten und den Leerstellen nicht so klar ausgeprägt, was aber den Größenunterschieden der entsprechenden Defektbildungsenergien nach (siehe Tabelle 5.3) zu urteilen auch nicht anders zu erwarten ist. Wie bereits erwähnt liegt die Hauptursache für diesen Effekt in der nur sehr rudimentär vorhandenen Optimierungsmöglichkeit der Parameter. Ohne die geeigneten Werkzeuge, die sich noch in der Entwicklung befinden, ist eine durchweg konsistente Anpassung der optimierbaren Parameter bei vertretbarem Zeitaufwand nicht zu erreichen.

Abbildung 5.11 zeigt als Beispiel den Verlauf der Defektkonzentrationen in Abhängigkeit der Stöchiometrieabweichung $s$ bzw. des Molenbruches $x_{\mathrm{As}}$ bei $T = 1393\,\mathrm{K}$, der Homogenisierungstemperatur der Proben 7-2-1 und 7-2-2. Bei dieser Temperatur besitzt das $\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{As}^c_x$ –Phasengebiet eine nahezu maximale Ausdehnung, von $s = 2.646 \cdot 10^{-4}$ bis $s = -4.380 \cdot 10^{-4}$. Aufgetragen sind die Summen der jeweiligen Defektkonzentrationen über alle Ladungszustände. Bei den Antistrukturdefekten

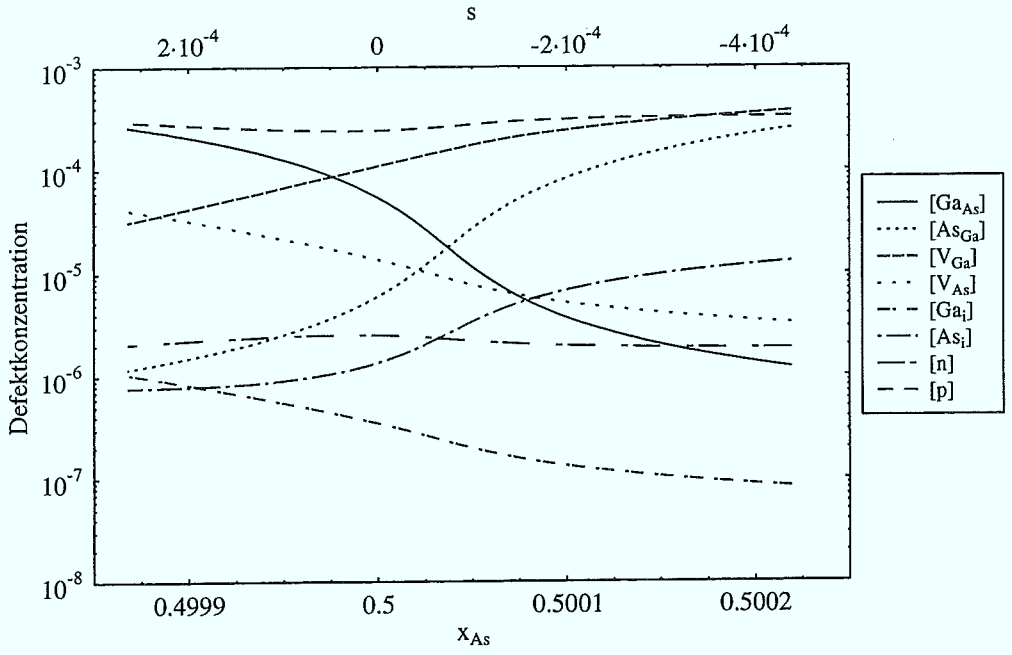



**Abbildung 5.11:** Konzentrationen der Defekte in Abhängigkeit von $s$ bei $T = 1393$ K

überwiegt $As_{Ga}$ bei $x_{As} \gtrsim 0.50005$ gegenüber $Ga_{As}$, wie auch schon Abbildung 5.16 (oben) andeutet. Die entsprechenden Wechsel bei den anderen Defektspezies treten bereits bei sehr geringen Arsengehalten auf ($x_{As} \approx 0.4999$). Auffällig ist ebenfalls, daß die Konzentration der Löcher die der Elektronen über den gesamten Konzentrationsbereich um Größenordnungen übersteigt. Den Abbildungen 5.13, 5.15, 5.17 und 5.19 (jeweils unten) zufolge ändert sich dies auch nicht wesentlich mit sinkenden Temperaturen.

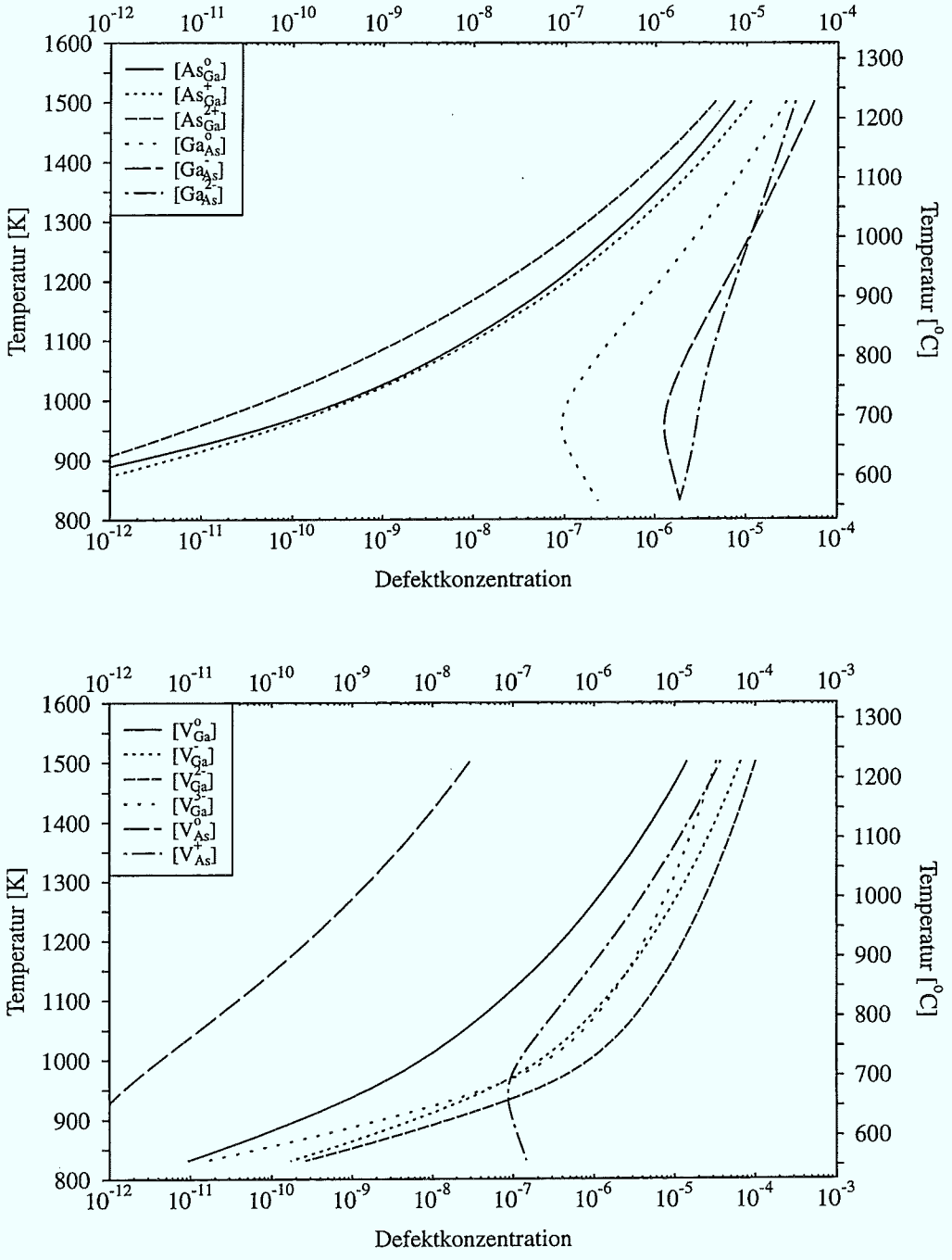



**Abbildung 5.12:** Konzentrationen der Antistrukturdefekte (oben) und der Leerstellen (unten) für $y_{\mathrm{As}} = 0.45$ ($s = 4.06 \cdot 10^{-6}$).

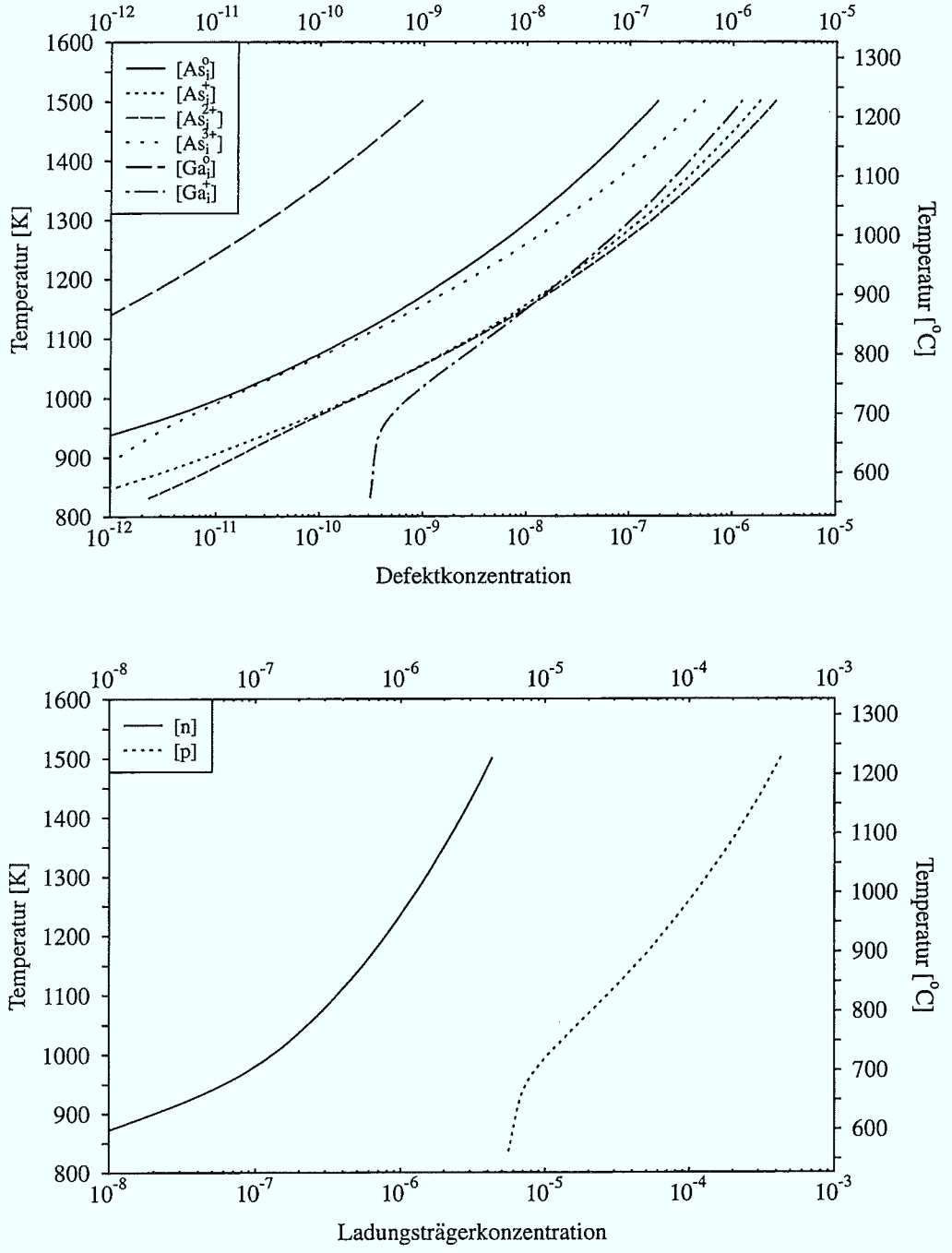



**Abbildung 5.13:** Konzentrationen der interstitiellen Defekte (oben) und der Ladungsträger (unten) für $y_{\mathrm{As}} = 0.45$ ($s = 4.06 \cdot 10^{-6}$).

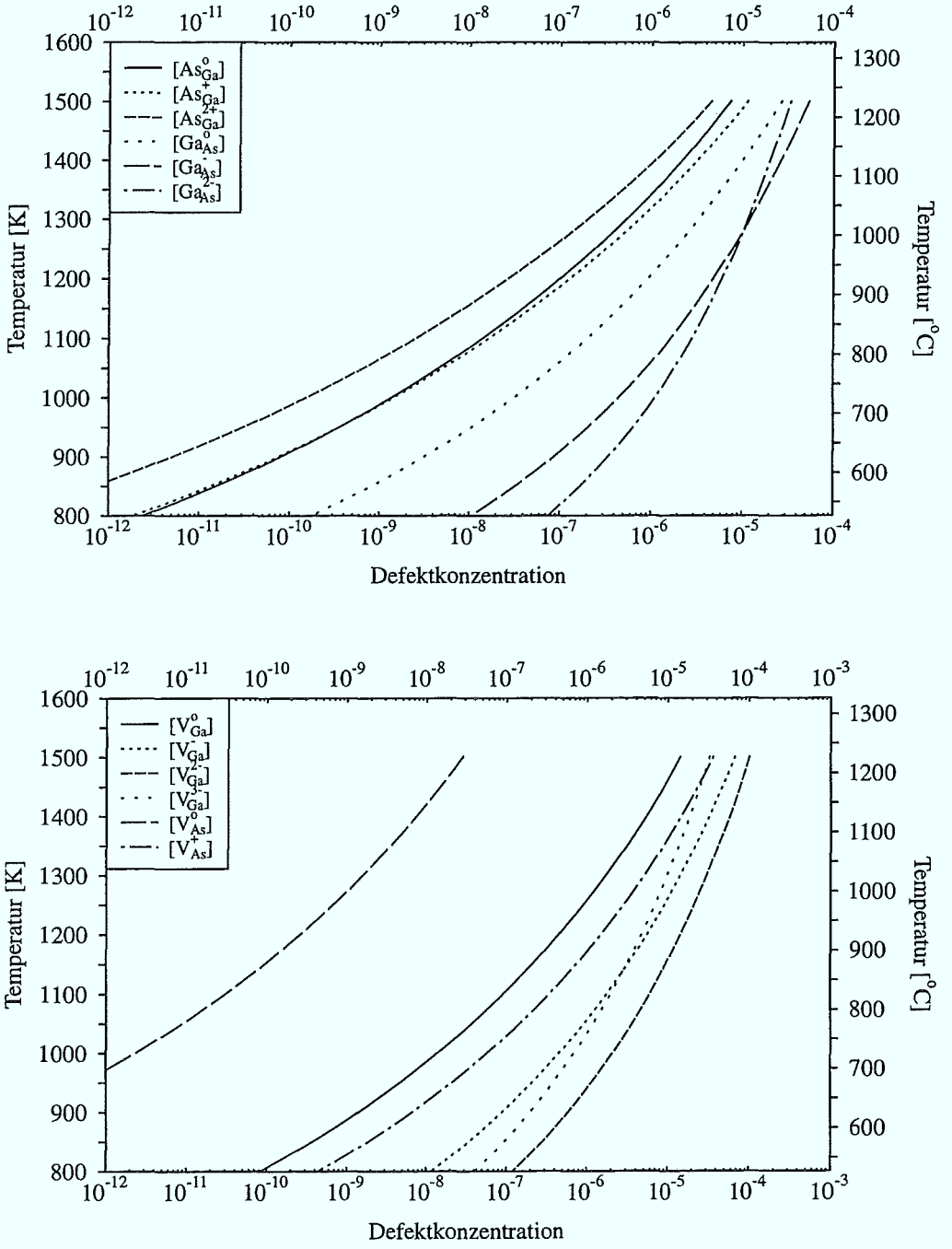



**Abbildung 5.14:** Konzentrationen der Antistrukturdefekte (oben) und der Leerstellen (unten) für $s = 0$ ($y_{\mathrm{As}} = 0.452$).

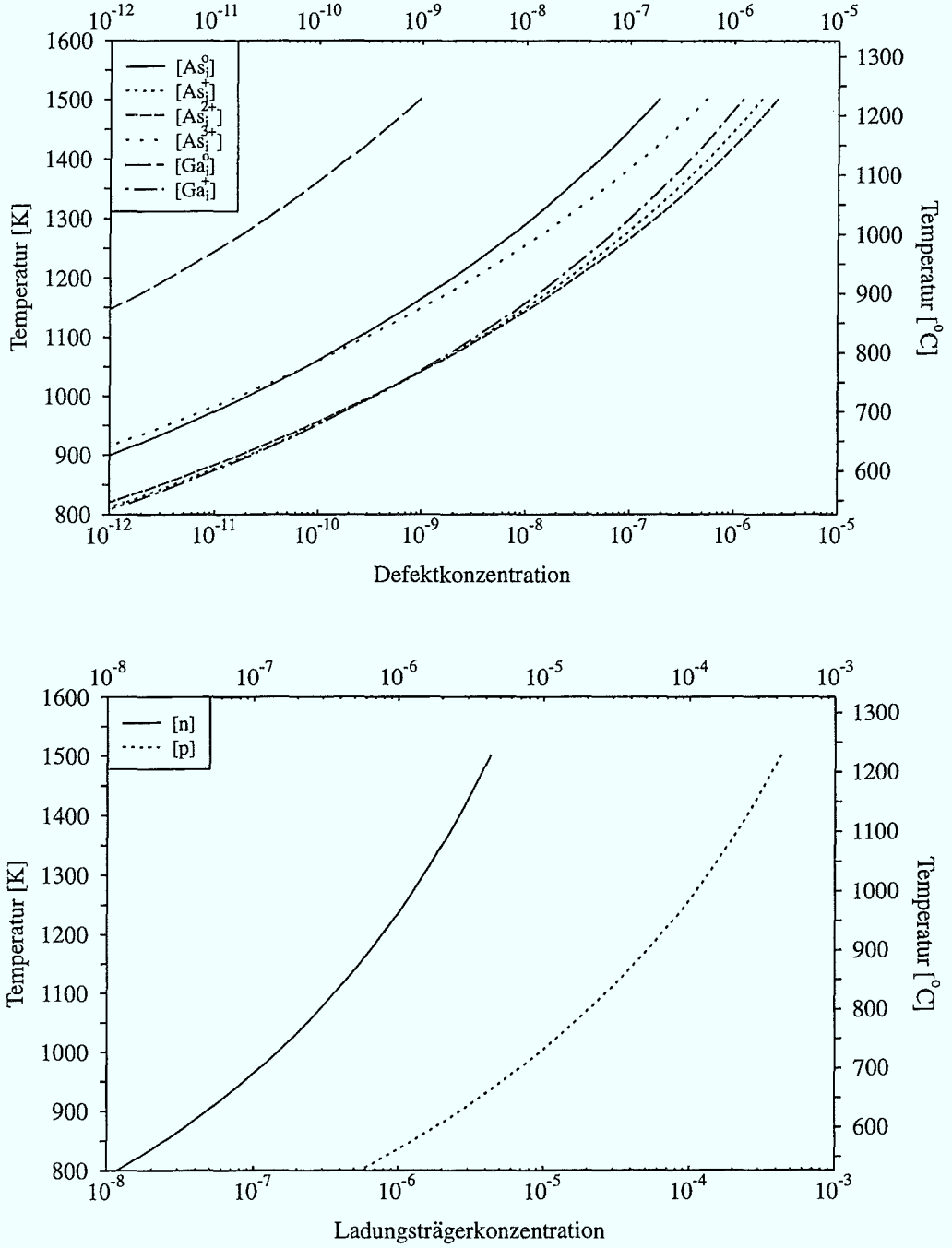



**Abbildung 5.15:** Konzentrationen der interstitiellen Defekte (oben) und der Ladungsträger (unten) für $s = 0$ ($y_{\mathrm{As}} = 0.452$).

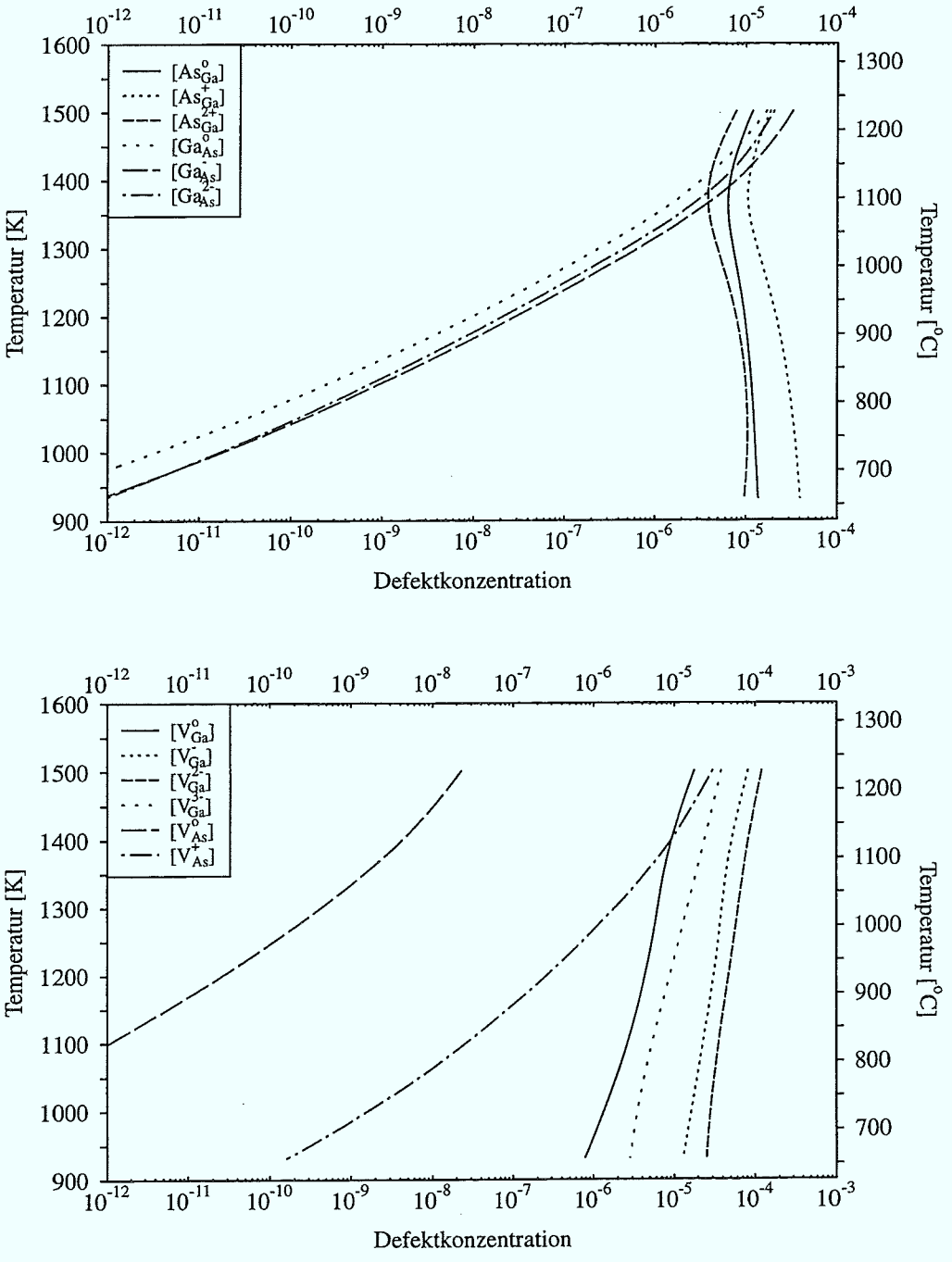



**Abbildung 5.16:** Konzentrationen der Antistrukturdefekte (oben) und der Leerstellen (unten) für $y_{\mathrm{As}} = 0.5$ ($s = -8.49 \cdot 10^{-5}$).

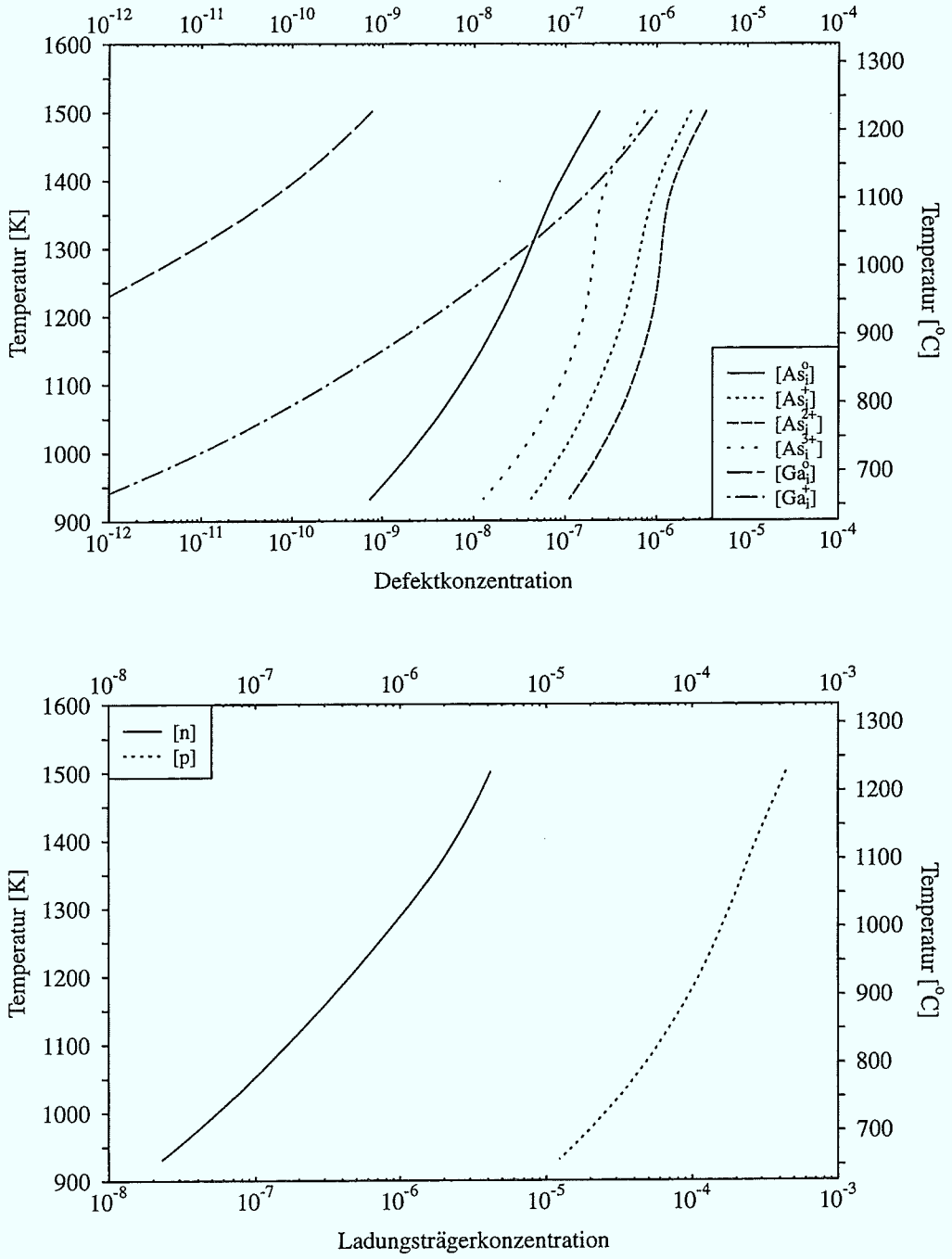



**Abbildung 5.17:** Konzentrationen der interstitiellen Defekte (oben) und der Ladungsträger (unten) für $y_{\mathrm{As}} = 0.5$ ($s = -8.49 \cdot 10^{-5}$).

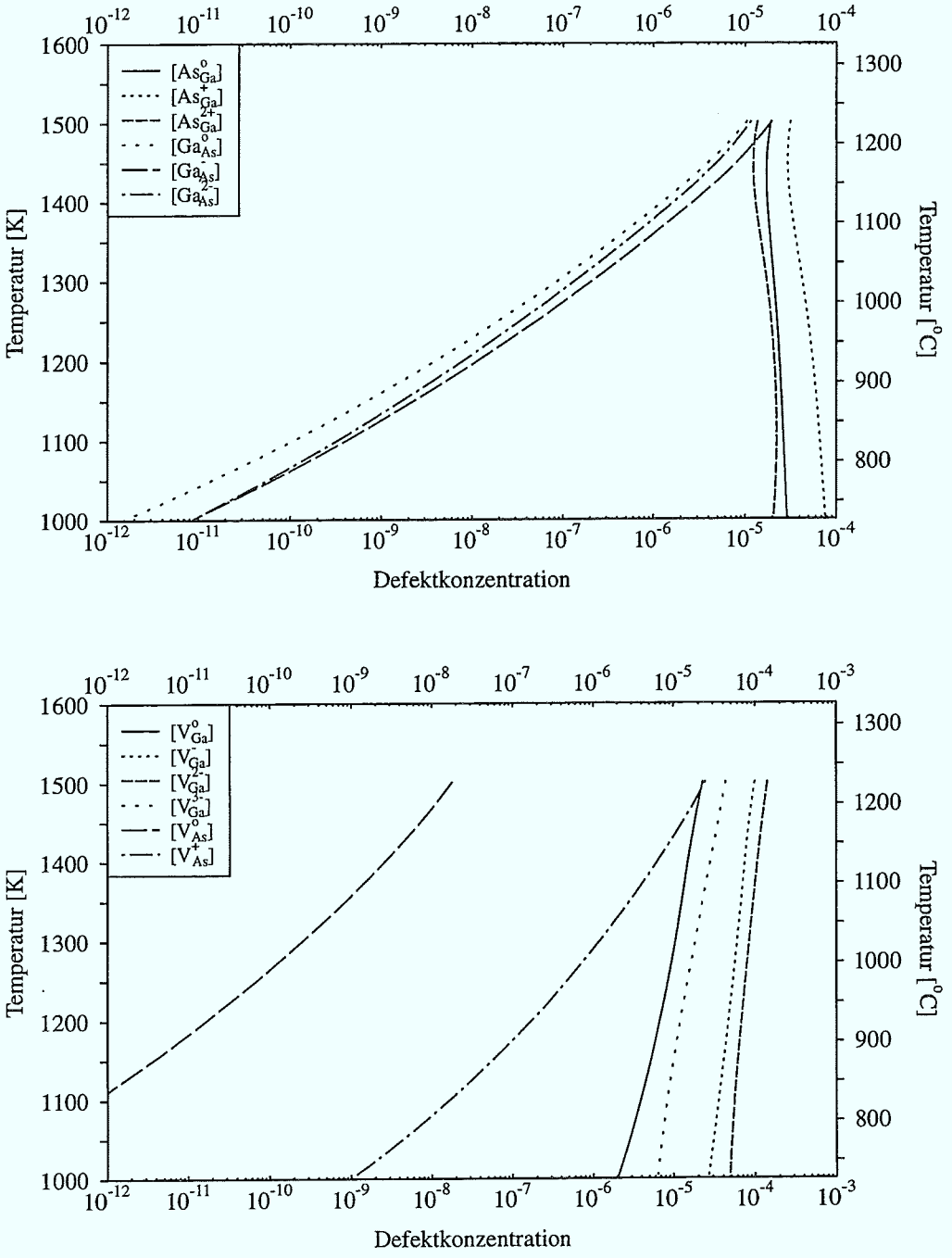



**Abbildung 5.18:** Konzentrationen der Antistrukturdefekte (oben) und der Leerstellen (unten) für $y_{\mathrm{As}} = 0.55$ ($s = -1.68 \cdot 10^{-4}$).

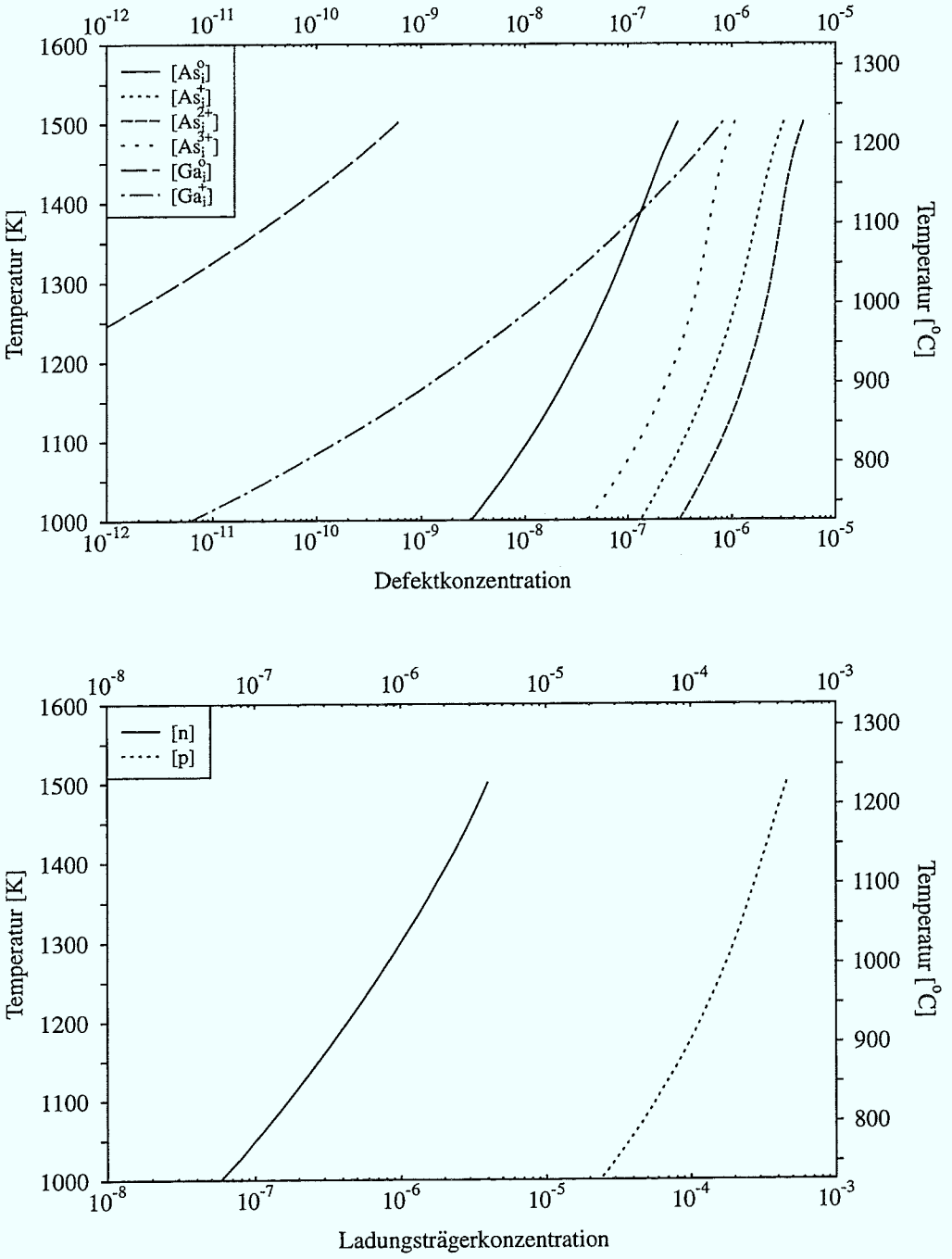



**Abbildung 5.19:** Konzentrationen der interstitiellen Defekte (oben) und der Ladungsträger (unten) für $y_{\mathrm{As}} = 0.55$ ($s = -1.68 \cdot 10^{-4}$).

## 5.4 Vergleich mit Literaturdaten

Die Abbildungen 5.20 und 5.21 zeigen die berechnete Soliduskurve im Vergleich zu einigen ebenfalls berechneten Soliduskurven aus der Literatur.

In Abbildung 5.20 sind zwei Soliduskurven dargestellt, die beide eine wesentlich geringere Ausdehnung aufweisen, zumindest auf der arsenreichen Seite. Die Kurve von Wenzl, Mika, Henkel [77], wie auch die aus [76], die wegen ihres praktisch identischen Verlaufs nicht noch zusätzlich eingetragen wurde, entsprechen in ihrem Verlauf und ihrer Ausdehnung der Art Soliduskurven, wie sie sich bei Berechnungen mit den vorliegenden Modellen und Parametern ergeben, wenn die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden.

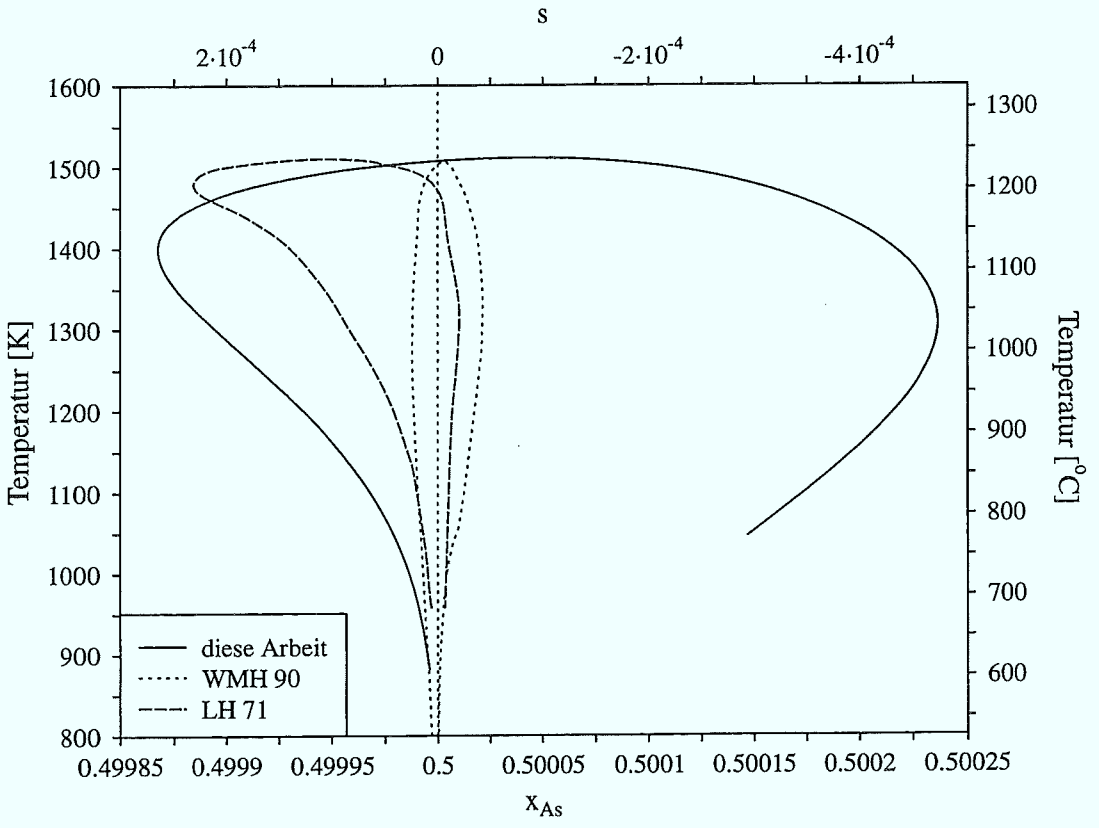



**Abbildung 5.20:** Vergleich der berechneten Soliduslinie (durchgezogene Linie) mit zweien aus der Literatur. WMH 90: Wenzl, Mika, Henkel [77]; LH 71: Logan & Hurle [38].

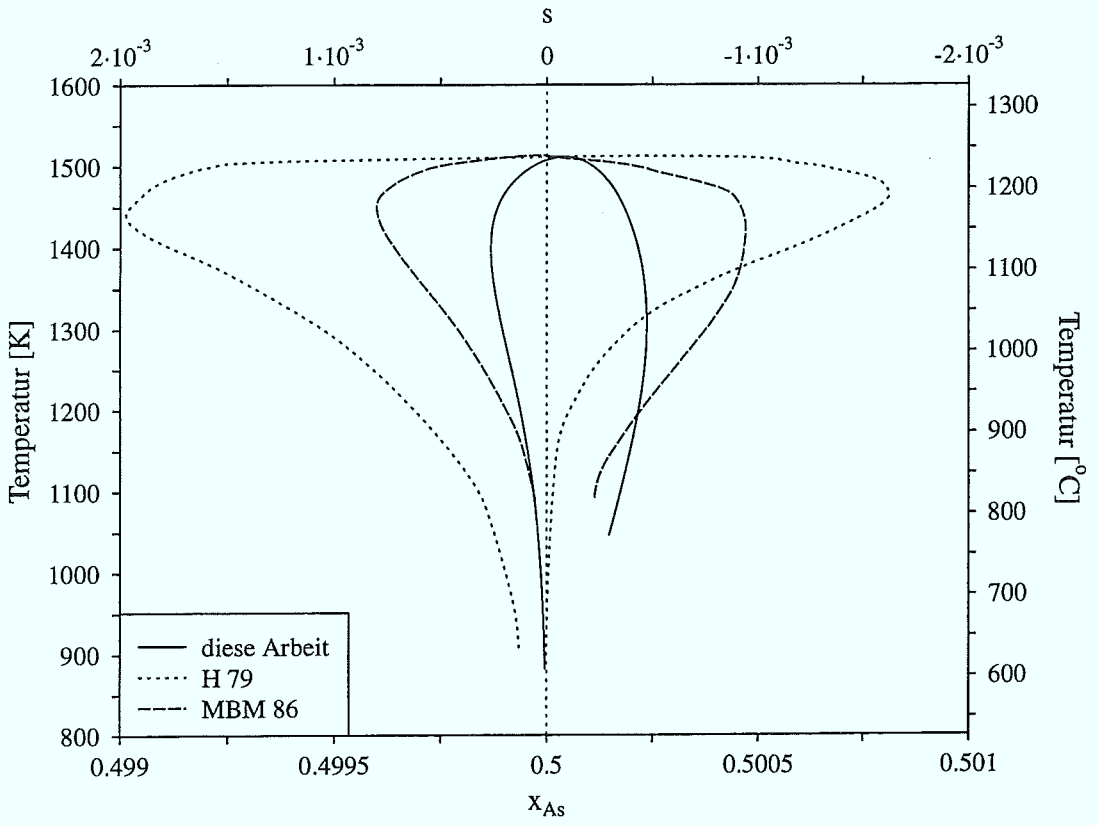



**Abbildung 5.21:** Vergleich der berechneten Soliduslinie (durchgezogene Linie) mit zweien aus der Literatur. H 79: Hurle [31]; MBM 86: Morozov, Bublik, Morozova [41].

Die Form der Soliduslinie von Logan und Hurle [38] ist eine Folge des sehr einfachen Modells, welches ausschließlich ungeladene und geladene Leerstellen und Leerstellenpaare beinhaltet, jedoch keine interstitiellen oder fehlgeordneten Defekte. Die Folge ist eine unrealistisch geringe Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x^c$ -Phasenraumes auf der As-reichen Seite des Phasendiagramms.

Die große Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x^c$ -Phasenraumes nach Hurle [31] in Bild 5.21 ist vermutlich zum großen Teil auf einen Rechenfehler zurückzuführen [77]. Selbst nach dieser Korrektur ergibt sich jedoch noch eine maximale Ausdehung von $x_{As} \approx 0.49945$ bzw. $x_{As} \approx 0.50025$.

Die Frage, die sich bei allen Berechnungen stellt, die eine große Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x^c$ -Phasenraumes voraussagen ist, wo der Überschuß an As- bzw. Ga- Ato-

men bei tiefen Temperaturen verbleibt. Wenn bei hohen Temperaturen Werte für die Stöchiometrieabweichung von $|s| \approx 10^{-4}$ oder sogar $|s| \approx 10^{-3}$ vorausgesagt werden, der Wert für $s$ bei Raumtemperatur aber verschwindend gering ist, dann muß sich der Überschuß der jeweiligen Komponente normalerweise in Form von Ausscheidungen bemerkbar machen. In [77] ist dargelegt, daß sich dies für eine Soliduskurve wie sie durch Morozov et al. [41] berechnet wurde (siehe Bild 5.21) durch Dichtemessungen nicht nachvollziehen ließ. In der vorliegenden Arbeit hingegen, die sich auf die Untersuchung der As–reichen Seite beschränkt, ließen sich mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie As–Ausscheidungen ausmachen (siehe Kapitel 6.4.6), deren Existenz eine Erklärung für das Verbleiben des As–Überschusses bei niedrigen Temperaturen bietet.

Obwohl an dieser Stelle beispielhaft je zwei Soliduskurven mit geringerer und zwei mit größerer Ausdehnung aus der Literatur dargestellt sind, muß gesagt werden, daß die Mehrzahl der neueren Berechnungen eher einen kleineren $Ga_{1-x}As_x^c$ –Phasenraum vorhersagt wie der, der in der vorliegenden Arbeit und durch die in den beiden in Bild 5.21 dargestellten Soliduskurven gefunden wird.

Dies zeigt sich auch bei weiteren Berechnungen, die am selben Institut mit einer bereits um das SCPBE–Modell erweiterten Version von ChemSage durchgeführt worden sind. Abbildung 5.22 zeigt zwei Soliduskurven, die mit Hilfe neuerer Daten berechnet wurden. Den Berechnungen, die zu der mit OEW 95 [48] bezeichneten Soliduskurve führen, liegen chemische Potentiale der Defektspezies zugrunde, die auf den theoretischen Berechnungen von Scherz und Scheffler [63] basieren. Diese führen, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, zu einer unrealistischen Soliduskurve, die bei keiner Temperatur einen GaAs–Kristall mit Arsenüberschuß entstehen ließe und damit im Widerspruch zur überwiegenden Mehrzahl der aus der Literatur bekannten Experimente steht.

Die mit OEWK 95 bezeichnete Soliduskurve [49] berücksichtigt den Defektzustand von GaAs–Kristallen, die bei den Freiberger Elektronikwerken hergestellt worden sind. Diese semi-isolierenden Kristalle enthalten zusätzlich zu den intrinsischen Defekten auch C, O, B und Si Fremdatome. Die Form der berechneten Soliduslinie entspricht auf der As–reichen Seite der Form der in dieser Arbeit ermittelten Kurve, sie differiert in der fehlenden Löslichkeit für überschüssiges Gallium und in der wesentlich geringeren Ausdehnung.

Die große Differenz in den Verläufen der verschiedenen Soliduskurven macht klar, daß mehr experimentelle Informationen nötig sind, um den tatsächlichen Verlauf mit größerer Gewißheit beschreiben zu können.

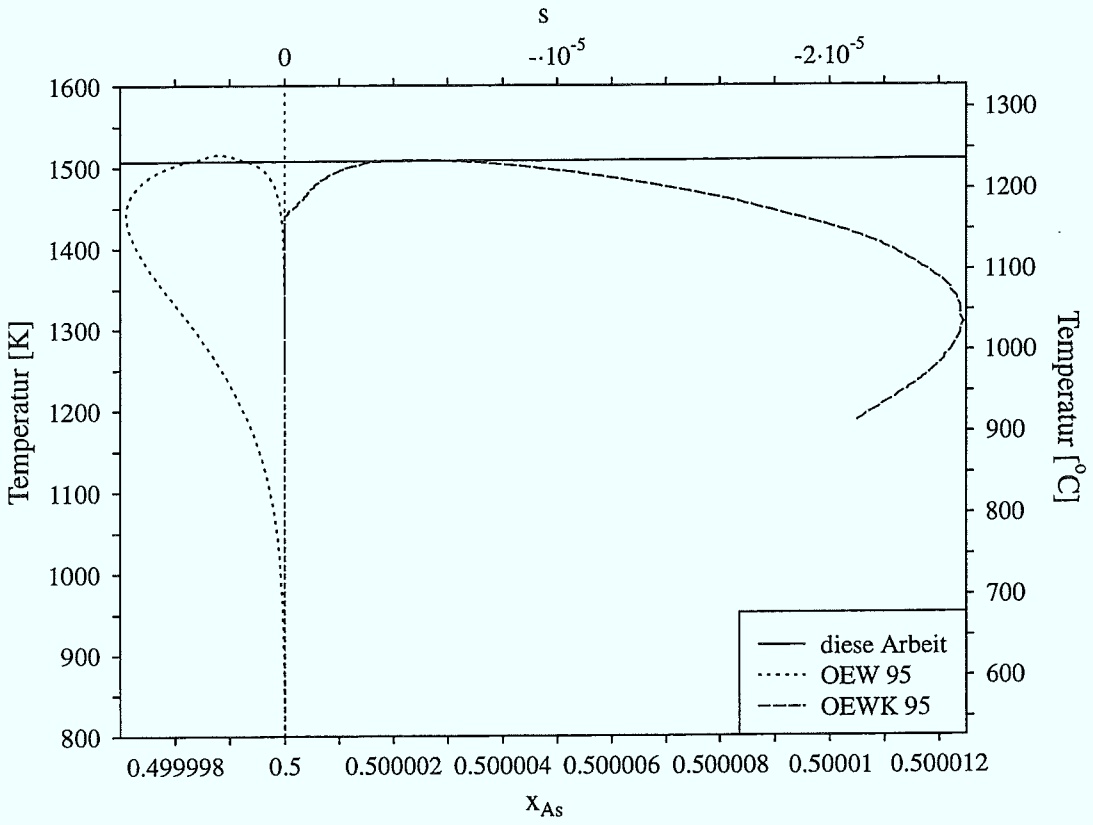



**Abbildung 5.22:** Vergleich der berechneten Soliduslinie (durchgezogene Linie) mit zweien, die mit der bereits um das SCPBE–Modell erweiterten Version von ChemSage berechnet worden sind. OEW 95: Oates, Eriksson, Wenzl [48]; OEWK 95: Oates, Eriksson, Wenzl, Korb [49].

# 6. Experimente

## 6.1 Einführung

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit bereits angedeutet, ist man besonders im Anfangsstadium der Verwendung eines neuen Berechnungsmodells darauf angewiesen, Daten aus Experimenten zur Verfügung zu haben, um die Parameter des Modells an die tatsächlichen Gegebenheiten anzupassen.

Im hier verwendeten Berechnungsmodell sind diese Parameter hauptsächlich Defektbildungsenthalpien und -entropien, die sich nur schwer direkt messen lassen. Wertvoll sind in diesem Zusammenhang jedoch auch indirekte Daten, wie z.B. Experimente und Analysen zur Ausdehnung des Solidusbereiches von festem GaAs, da sich daraus Informationen über das Zusammenspiel der thermochemischen Daten der Defekte ableiten lassen.

Versuche auf diesem Gebiet sind jedoch leider nicht oder nur kaum bekannt, da sich die dazu notwendigen Anlagen in einigen Punkten entscheidend von denen der gewöhnlichen GaAs–Kristallzuchtapparaturen unterscheiden, und deshalb Versuche dieser Art nur schwer durchführbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine Versuchsanordnung aufgebaut, mit der sich GaAs–Kristalle herstellen lassen, die extrem hohe Gehalte an gelöstem Arsen aufweisen.

Die so hergestellten Kristalle sind nicht nur in Bezug auf den Arsengehalt von großem Interesse. Da Kristalle dieser Art eine seltene Gelegenheit darstellen, den Effekt einer As–Sättigung im GaAs–Kristall zu untersuchen, wurden eine ganze Reihe von weiteren Untersuchungen an diesen Proben vorgenommen.

## 6.2 Versuchsaufbau

### 6.2.1 Auslegung der Anlage

Die Auslegung der für diese Experimente aufgebauten Anlage unterscheidet sich in einigen wesentlichen Punkten von gängigen Apparaten zur Zucht von GaAs–Halbleiterkristallen. Der hohe Dampfdruck des Arsens verbunden mit der starken Korrosivität bei hohen Temperaturen stellen besondere Anforderungen an die Apparatur.

Im Gegensatz zu Standard–Kristallzuchtanlagen für Galliumarsenid, die im Normalbetrieb bei Drücken von maximal 2 bar und einer Schmelzenzusammensetzung von 50% Arsen arbeiten, werden an die Druckbeständigkeit des hier verwendeten Versuchsaufbaus höhere Anforderungen gestellt.

Da mit diesen Experimenten Anhaltspunkte über die maximale Löslichkeit von Arsen in GaAs ermittelt werden sollen, muß die Anlage in der Lage sein, im Dauerbetrieb extreme Drücke und Temperaturen auszuhalten, die bei ca. 1400 K/11 bar bzw. 1150 K/28 bar liegen. Diese für die Auslegung der Anlage wichtigsten Größen ergeben sich aus den folgenden Überlegungen:

- Dem bisherigen Wissen über den Verlauf der Soliduslinie im Ga–As-Phasendiagramm zufolge liegt der Punkt der maximalen Ausdehnung auf der As–reichen Seite bei ca. 1400 K.
- Betrachtet man die Liquiduslinie (Abb. 4.3), so steht dieser Phasenzustandspunkt im Gleichgewicht mit einer Schmelze, die zu ca. 75% aus Arsen besteht. Mit dieser Schmelzenzusammensetzung wurden dann auch praktisch alle Versuche durchgeführt.
- Mit Hilfe der Ausdrücke für die Gibbsenergien der Gasphasenspezies (siehe Anhang B) läßt sich berechnen, wie hoch in etwa der zu erwartende Gesamtdruck bei dieser Temperatur und Zusammensetzung ist. Mit einem Programm wie ChemSage läßt sich leicht der Partial- und Gesamtdruckverlauf als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung, oder, was im vorliegenden Fall noch nützlicher ist, entlang der Liquiduslinie berechnen (siehe Abbildungen 4.7, 4.8 und Tabellen 4.7 und 4.8). Für eine Schmelze, die zu 75% aus Arsen besteht, beträgt die Liquidustemperatur 1399 K, der Gesamtdruck beläuft sich auf ca. 11 bar. Aus diesen Abbildungen und Tabellen wird allerdings auch deutlich, daß arsenangereicherte Restschmelze, die sich während des Kristallzucht- und Abkühlungsvorganges bildet, erheblich höhere Drücke zur Folge hat, nämlich bis ca. 28 bar.

Zu beachten ist, daß die hier zur Bestimmung der Anlagenauslegung benutzten Daten lediglich in Bezug auf den Verlauf der Liquiduslinie als hinreichend genau bekannt angesehen werden können. Die Lage des Maximums der As–Löslichkeit im GaAs hingegen ist in der Literatur umstritten, nicht zuletzt aus diesem Grund werden diese Experimente durchgeführt. Bei der Genauigkeit der berechneten As–Partialdrücke (insbesondere $p_{As_4}$) müssen aufgrund ihrer Höhe ebenfalls Abstriche gemacht werden.

### 6.2.2 Verwendete Materialien

Wie bei anderen Kristallzuchtanlagen, die zur Herstellung von Galliumarsenid verwendet werden, kommt aufgrund der starken Korrosivität von Arsen bei hohen Temperaturen als Werkstoff, der in direkten Kontakt mit GaAs bzw. As gelangt, nur Quarzglas in Frage. Es gibt kaum Werkstoffe mit genügend hoher Standzeit, mit Ausnahme einiger Ti– bzw. TiN–Legierungen, die sich als Konstruktionsmaterial beispielsweise für Flansche oder Druckmeßvorrichtungen eignen. Zur Aufnahme des Galliumarsenids kommt also nur ein rundum geschlossener, rein aus Quarzglas bestehender Behälter in Frage.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Apparaturen zur GaAs–Kristallzucht muß hier der Quarzglasbehälter jedoch weitaus höheren Innendrücken widerstehen. Für die Auslegung von Glashohlzylindern unter Innenüberdruck stehen Diagramme zur Verfügung [24], die für einen zu erwartenden Überdruck bei Vorgabe des Außendurchmessers des Glasrohres die mindestens notwendige Wandstärke und umgekehrt wiedergeben. Berücksichtigt man bei dem oben ermittelten Druck einen möglichen Fehler von 50% und kalkuliert aus Gründen der Betriebssicherheit darüber hinaus noch einen Faktor von 2 bis 3 hinzu, so kommt man auf Maximaldrücke von ca. 40 bis 45 bar, denen das Quarzglasrohr ca. 100 Stunden bei der Maximaltemperatur standhalten muß. Der Sicherheitsfaktor 2 bis 3 dient ebenfalls der Berücksichtigung herstellungstechnisch bedingter Schwankungen der Wandstärke. Beim verwendeten Stranggußverfahren läßt sich nicht vermeiden, daß Rohrstücke aus verschiedenen Abschnitten der Gesamtcharge in der Wandstärke leicht variieren.

Bei Quarzglasrohren der benötigten optischen Qualitäten, die auch als Konstruktionsmaterial in der Halbleiterherstellung zur Anwendung kommen, stellen herstellungstechnisch bereits Wandstärken von 7 mm eine Sonderanfertigung dar, die nur bei Abnahme einer Mindestmenge, die einer gesamten Stranggußcharge entspricht, erhältlich sind. Größere Wandstärken sind sehr schwierig herzustellen und damit, wenn nur in kleinen Mengen benötigt, kostenmäßig nicht vertretbar.

Bei einer Wandstärke von 7 mm und dem maximal zu erwartenden Druck von 45 bar bei der Maximaltemperatur ergibt sich aus den entsprechenden Diagrammen ein

maximaler Innendurchmesser von 6 mm bzw. ein Gesamtdurchmesser von 20 mm. Auch hier sind die Informationen, die diese Art von Diagrammen liefern, aufgrund der hohen Gesamtdrücke mit Vorsicht zu genießen.

Trotz allen Sicherheitsspielraumes, der bei der Auslegung des Quarzglasbehälters berücksichtigt wurde, ist es aus Gründen der Betriebssicherheit der Apparatur nicht zu vertreten, für den Fall eines Bruches des Glasrohres keine weitergehenden Schutzvorrichtungen vorzusehen. Da bei hohen Temperaturen freigesetztes Arsen unter normalen Umgebungsbedingungen sofort hochgiftige gasförmige Verbindungen bildet, muß sichergestellt werden, daß auch bei einem eventuell stattfindenden Quarzglasbruch kein Arsen an die Umgebung abgegeben wird. Dies dient zugleich dem Schutz des Ofens, der ansonsten in Mitleidenschaft gezogen würde. Die zuverlässigste Lösung stellt hier ein Metallrohr dar, das die Quarzglasampulle vollständig umschließt. Nachteil dieser Anordnung ist, daß die Probe während des Versuches nicht sichtbar ist.

Bei einer Betriebstemperatur von ca. 1000 - 1150° C kommt hier nur eine Metallegierung in Frage, die auch bei diesen Temperaturen zäh genug ist, um einem platzenden Quarzglasbehälter ausreichend Widerstand zu bieten. Als Material bietet sich deshalb eine Nickelbasislegierung an. Die Wandstärke des Metallrohres, das den Quarzglasbehälter umschließt, muß speziell bei der zu erwartenden Hochtemperaturkorrosion und dem damit verbundenen Materialabtrag genug Stabilität bei ausreichender Standzeit bieten. Zur Anwendung kam ein Rohr aus Incoloy 800HT des Herstellers Inco Alloy International, Hereford, England, mit einer Wandstärke von 4.86 mm.

Wie sich im Verlauf der Versuche gezeigt hat, hat sich die Auslegung der Anlage bewährt. Der einzige Bruch der Quarzampulle war nicht auf den Innenüberdruck zurückzuführen, sondern auf eine Quetschung des Ampullenendes durch die halbkugelförmige Bohrung des als Wärmeableiters funktionierenden Stahlzylinders, der sich während des Abkühlvorganges stärker zusammenzieht als das Quarzglas (siehe Kapitel 6.4.11). Abhilfe wurde geschaffen durch eine leicht veränderte Bohrung, die von der Form her nicht mehr einer Halbkugel, sondern nur noch einem kleineren Kugelausschnitt entspricht. Dadurch konnte das Ampullenende während der Abkühlung durch den Stahlzylinder nicht mehr festgehalten werden.

### 6.2.3 Anlagengeometrie

Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Die Geometrie der Apparatur wird im wesentlichen durch die oben beschriebenen Abmessungen der Quarzampulle vorgegeben. Für einen Außendurchmesser von 20 mm wurde ein Incoloyrohr mit einem Innendurchmesser von 32.5 mm ausgewählt. Mit der

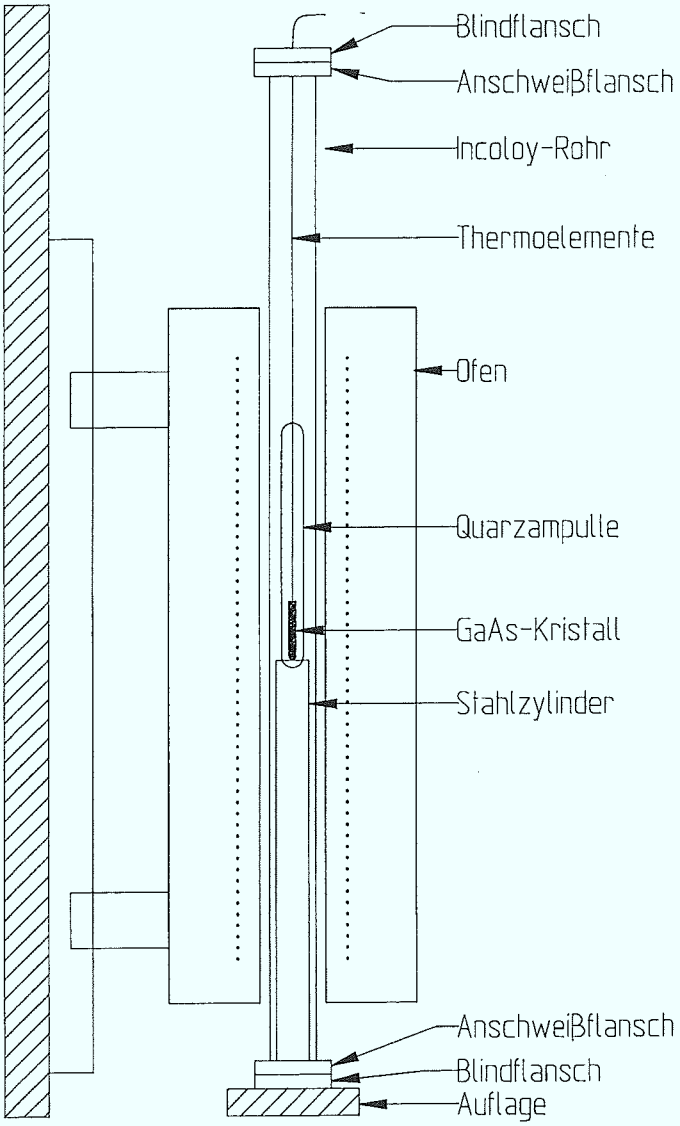



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Kristallzuchtapparatur

Wandstärke von 4.86 mm ergibt sich ein Außendurchmesser von 42.2 mm. Diese Abmessungen erlaubten die Nutzung bereits vorhandener aufklappbarer Rohröfen mit einem Innendurchmesser von 60 mm.

Der Metallcontainer, der die Ampulle einschließt, muß im Falle einer platzenden Ampulle bei hohen Temperaturen genügend Zeitstandfestigkeit bieten, um bei der gegebenen Wandstärke des Rohres bis zum Abkühlen der Anlage nicht vollständig

zu korrodieren. Dies ist nur möglich, wenn Teile des durch den Metallcontainer eingeschlossenen Volumens eine kalte Stelle besitzen, also für das gasförmige Arsen eine Kältefalle bieten. Dies ist bei der vorliegenden Apparatur dadurch gewährleistet, daß das Incoloy–Rohr über beide Enden des Rohrofens herausragt. Bei einer Länge des Ofens von 625 mm wurde die Länge des Incoloy–Rohres zu knapp 900 mm gewählt.

Am oberen und unteren Ende wurden Anschweißflansche angebracht, auf die sich Blindflansche als Abschluß schrauben lassen. Sowohl die Verschraubung der Flansche mit eingelegten Kupferdichtungen als auch die Verschweißungen des Incoloy–Rohres mit den Stahlflanschen sind UHV–dicht.

Die Anlage wird als eine Art senkrechte Bridgman–Vorrichtung betrieben. Hierzu wird der Rohrofen an einer horizontalen Wandaufhängung befestigt, die über einen stark untersetzten Getriebemotor vertikal verfahrbar ist. Dabei steht das Incoloy–Rohr mitsamt der darin enthaltenen Ampulle auf dem unteren Blindflansch.

Die Quarzglasampulle muß während des Versuches auf einer gleichbleibenden Höhe innerhalb des Ofens gehalten werden. Dies wird durch einen Stahlzylinder gewährleistet, dessen unteres Ende im Innern des Incoloy–Rohres auf dem Blindflansch aufsteht, und das am oberen Ende eine halbkugelförmige Bohrung aufweist, in der das untere Ende der Ampulle aufliegt. Dieser Zylinder dient außer zur Positionskontrolle der Ampulle der gezielten Wärmeabfuhr nach unten, um so die Erstarrung des Kristalls zu vereinfachen.

Die Ampulle selbst hängt an drei Thermoelementen vom Typ Ni-CrNi, mit denen sie durch Ni-Draht fest verbunden ist. Hierdurch können die Orte der Temperaturabnahme genau festgelegt werden.

Die Position und die mögliche maximale Länge der Quarzampulle und damit der Probe wird durch das Temperaturprofil des Ofens bestimmt. Es muß gewährleistet sein, daß sich während des gesamten Versuches die kälteste Stelle der Ampulle immer am unteren Ende befindet, um während des Abkühlvorganges die Sublimation von Arsen aus der Gasphase am oberen Ende der Ampulle zu verhindern. Zugleich soll jedoch die Probe im heißesten Teil des Ofens positioniert werden, um so die Belastung des Ofens gering zu halten.

Zur Bestimmung des heißesten Punktes des Ofens wurde ein Temperaturprofil im leeren Ofen aufgenommen. Der Ofen wurde hierzu auf eine Temperatur, die in etwa auch den später auftretenden Versuchstemperaturen entspricht, aufgeheizt. Mit einem vertikal beweglichen Thermoelement wurde dann, ausgehend von der Unterkante des Ofens, in Abständen von etwa 2 cm die Temperatur gemessen, nachdem sich am jeweiligen Punkt wieder eine konstante Temperatur eingestellt hatte. Die obere und untere Öffnung des Ofens wurde dabei wie bei den später durchgeführ-

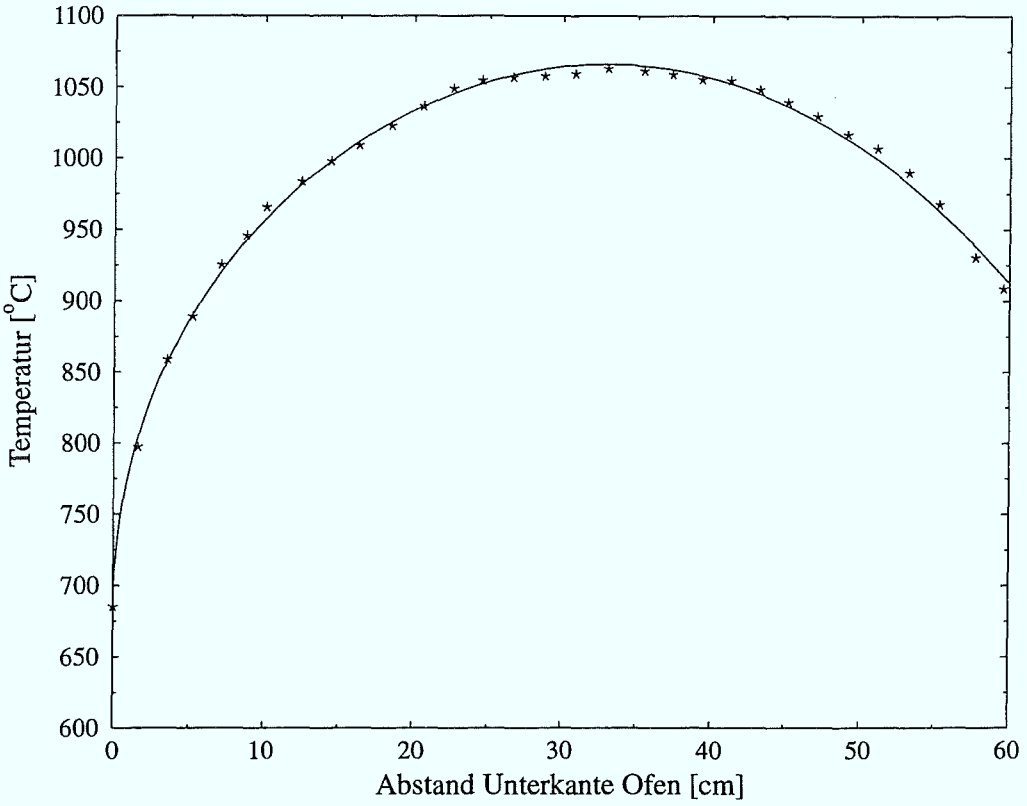



**Abbildung 6.2:** Temperaturprofil des leeren Rohrofens. Der unterste Meßpunkt bei 0 cm entspricht der Unterkante des Ofens.

ten Versuchen mit Isoliermaterial geschlossen. Das aufgenommene Temperaturprofil zeigt Abbildung 6.2.

In guter Näherung läßt sich sagen, daß die heißeste Stelle beim Betrieb des Ofens in vertikaler Lage ebenfalls in der Ofenmitte liegt.

Ofen, Incoloy–Rohr und der Stahlzylinder als Stütze der Ampulle werden nun so positioniert, daß sich der unterste Punkt der in einer Ampulle eingeschmolzenen Probe in der Ofenmitte befindet, wenn die Ampulle in der Hohlbohrung des Stahlzylinders zu liegen kommt. Um die maximal mögliche Ampullenlänge zu bestimmen, wurde wiederum ein Temperaturprofil aufgenommen. Diesmal wurden ausgehend vom tiefsten

Punkt der Hohlbohrung in Schritten aufwärts bis zum Rand des Anschweißflansches Temperaturen aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 6.3.

Aus den aufgenommenen Werten läßt sich nun die maximal mögliche Ampullenlänge bestimmen. Sie ergibt sich aus dem Abstand zwischen der y-Achse (x=0 cm) und dem Punkt, an dem das Temperaturprofil wieder den Wert unterschreitet, der auch am untersten Punkt vorliegt. Diese Länge beläuft sich auf ca. 25 cm. Um sicherzustellen, daß tatsächlich kein Arsen am oberen Ende der Ampulle sublimiert, werden Ampullen mit einer Maximallänge von nicht mehr als 22 cm eingesetzt. Bei den durchgeführten Versuchen kam es erwartungsgemäß nie zu Arsenausscheidungen aus der Gasphase am oberen Ampullenende. Zur Gegenkontrolle wurde für einen Ver-

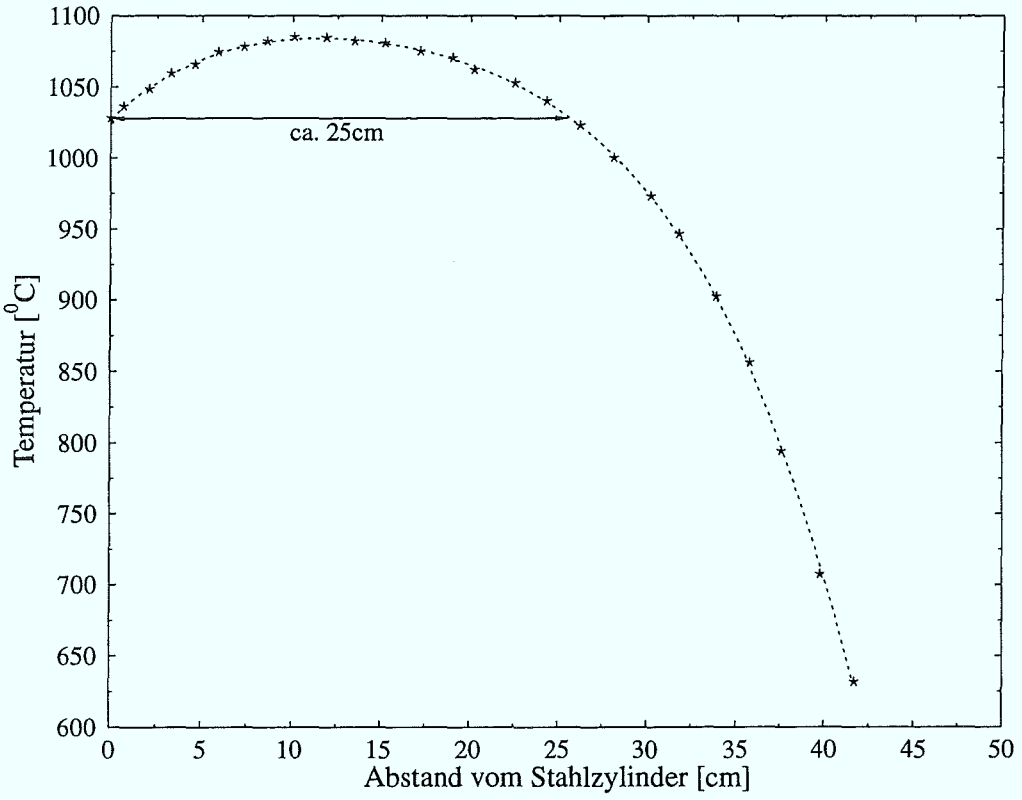



**Abbildung 6.3:** Temperaturprofil im Innern des Incoloy-Rohres. Der unterste Meßpunkt bei 0 cm entspricht der Auflage des Metallzylinders.

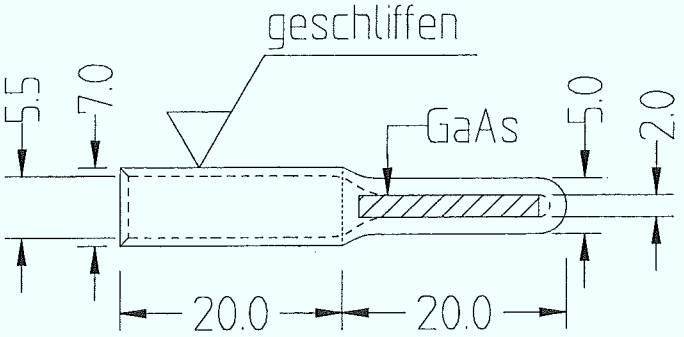



**Abbildung 6.4:** Tiegel zur Einkristallzucht

such eine überlange Ampulle eingesetzt. Nach dem Versuch hat sich praktisch die gesamte Menge des überschüssigen Arsens von der obersten Spitze der Ampulle her ausgeschieden.

### 6.2.4 Versuche mit Impfkristallen

Einige der Experimente wurden durch Einsatz eines Impfkristalls modifiziert. Hierzu waren einige kleine Modifikationen am Versuchsaufbau nötig, die die Ampulle und ihre Lage relativ zur Ofenmitte betreffen.

Obwohl die Abmessungen der Ampulle, insbesondere des Innendurchmessers, nur wenig Spielraum für konstruktionelle Variationen im Innern erlauben, sollte dennoch der Einsatz von Impfkristallen getestet werden. Hierzu ist ein Tiegel notwendig, der den Impfkristall in Position hält, das Anwachsen des Galliumarsenids auf das eine Ende des Impfkristalles beschränkt und den Rest vor dem Aufschmelzen schützt. Die beschränkten Abmessungen verlangen eine präzise Herstellung der Tiegel mit geringen Toleranzen, was gerade bei der Verwendung von Quarzglas nicht einfach zu bewerkstelligen ist. Abbildung 6.4 zeigt eine schematische Darstellung des Quarztiegels mit eingesetztem Impfkristall. Die Tiegel werden aus einem Quarzrohr ausgearbeitet, am unteren Ende verschlossen, am oberen Ende aufgeweitet und durch nachträgliches Schleifen dem Innendurchmesser der Ampullen angepaßt, so daß nur ein minimaler Spielraum bleibt.

In der Zeichnung nicht dargestellt ist die leichte Verengung des Glases auf der Höhe des oberen Endes des Impfkristalles. Diese Verengung, kurz bevor sich der Tiegel aufweitet, erlaubt eine exakte Einpassung des Impfkristalls, die zuviel Spiel und damit einen lockeren Sitz vermeidet. Vor dem Einsetzen des Impfkristalls wird dieser durch

ein Säurebad soweit abgedünnt, bis er mit minimalem Spielraum in die Vertiefung des Tiegels eingesetzt werden kann (siehe auch Kapitel 6.3.1).

Nach dem Einsetzen des Tiegels samt Impfkristall während der Versuchsvorbereitung befindet sich das untere Ende des wachsenden GaAs–Kristalls nunmehr ca. zwei Zentimeter höher. Auf dieser Höhe sitzt auch das mittlere der drei Thermoelemente. Während sich bei den Versuchen ohne Impfkristall das Hauptaugenmerk, was die Temperaturregelung betrifft, auf das unterste Thermoelement richtet, ist jetzt die vom mittleren Thermoelement aufgenommene Temperatur die interessanteste. Um auch bei diesen Versuchen das untere Ende des Kristalls relativ zum Ofen an der selben Position zu haben, wird dieser um zwei Zentimeter nach oben verfahren.

### 6.2.5 Konstruktionelle Details

Die Abbildungen 6.5 und 6.6 enthalten maßstabsgetreue Detaildarstellungen von Einzelheiten der Kristallzuchtapparatur. Abbildung 6.5 enthält die Zeichnung der beiden oberen Flansche, der Kupferdichtung, der Verschraubung, der Thermoelemente und deren Flanschdurchführungen und den oberen Teil des Incoloy–Rohres. Abbildung 6.6 zeigt den Bereich der Anlage, in dem der Unterteil der Quarzampulle zu liegen kommt. Außerdem ist der Oberteil des Stahlzylinders, das Incoloy–Rohr und das Keramikinnenrohr des Ofens dargestellt. Der untere Teil des Bildes zeigt außerdem die beiden unteren Flansche und das untere Ende des Stahlzylinders.

Zwischen das Ampullenende und der Halbkugelbohrung des Stahlzylinders wird eine dünne Graphitfolie gelegt, um die Wärmeableitung in den Zylinder zu verbessern und zugleich sicherzustellen, daß beim Abkühlvorgang die Quarzampulle nicht durch den Stahlzylinder festgehalten wird.

Die Durchführung der Thermoelemente durch den oberen Blindflansch wurde durch eingeschweißte Stahlröhrchen realisiert, in denen die Ni-CrNi–Thermoelemente durch Hartlöten befestigt sind. Dies stellt außerdem ein einfaches und zügiges Austauschen der Thermoelemente bei Versagen sicher.

Die Thermoelemente werden so in den oberen Blindflansch eingelötet, daß ihre unteren Enden jeweils zwei Zentimeter voneinander entfernt sind. Die Ampulle wird mit Nickeldraht an den Thermoelementen befestigt, das längste befindet sich auf der Höhe des unteren Endes der Probe, knapp über der Oberkante des Stahlzylinders. Auf diese Weise messen die anderen beiden Thermoelemente die Temperaturen, die im Abstand von zwei bzw. vier Zentimetern von der Probenunterkante herrschen. Da die hergestellten Proben alle zwischen fünf und sechs Zentimetern lang sind, liegen so praktisch über die gesamte Probenlänge Temperaturmeßwerte vor.

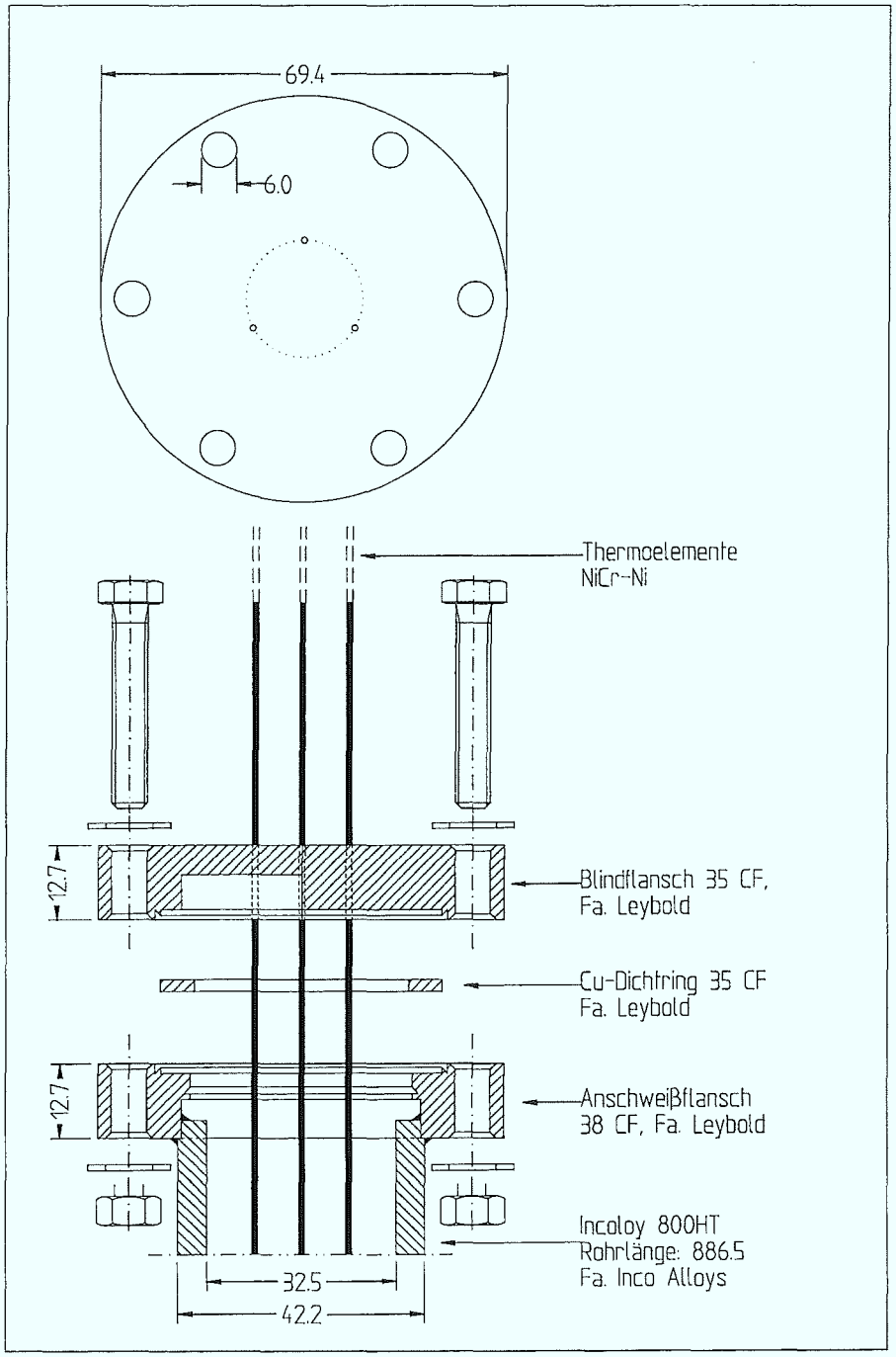



**Abbildung 6.5:** Detaildarstellung Kristallzuchtapparatur, Oberteil

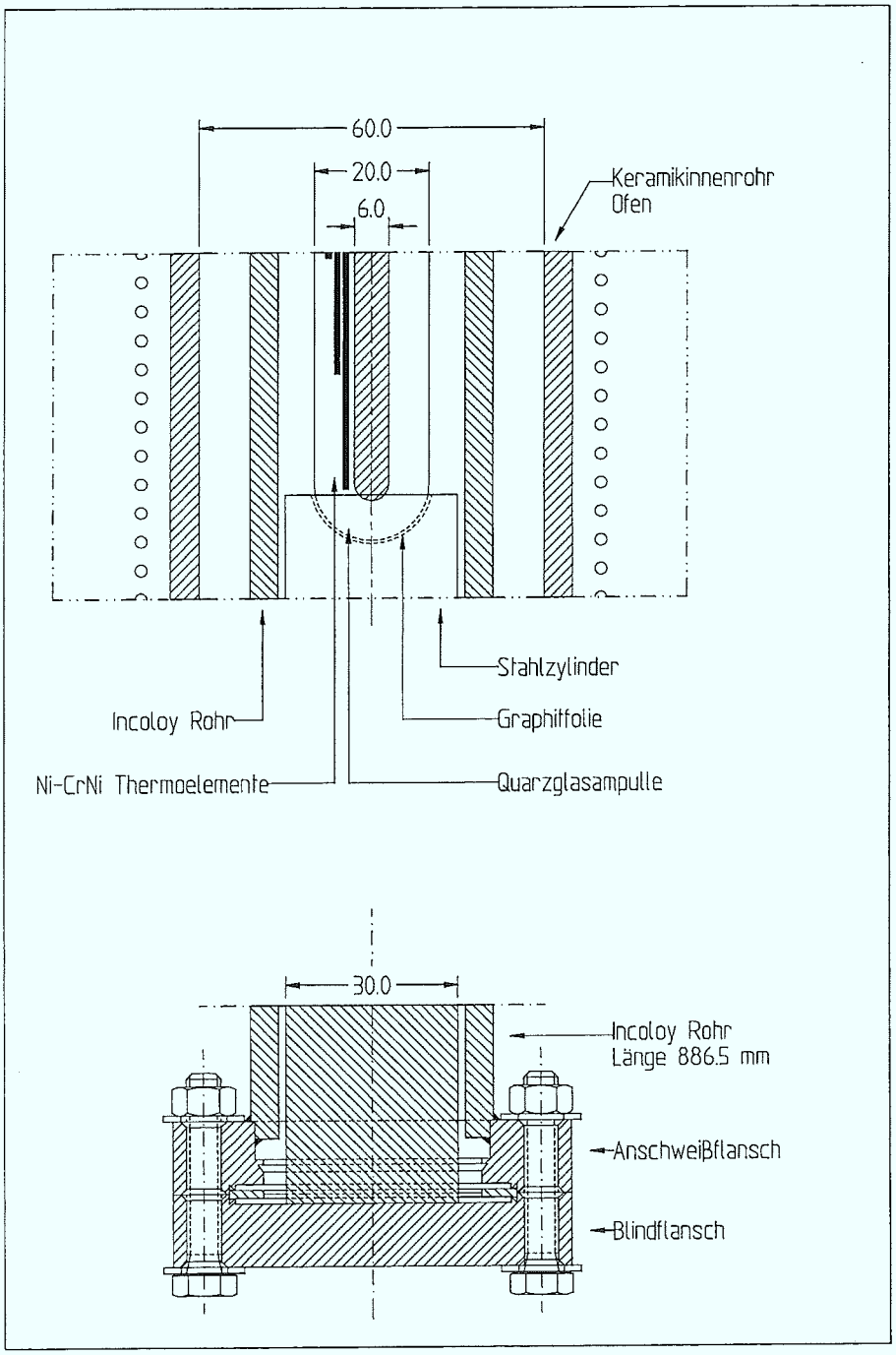



**Abbildung 6.6:** Detaildarstellung Kristallzuchtapparatur, Unterteil

Über ein digitales Mehrkanalthermometer werden diese Temperaturen erfaßt und einer rechnergestützten Auswertung zugänglich gemacht. Ein viertes Thermoelement mißt zur Kontrolle die Temperatur der Ofenmitte. Auf einem PC übernimmt ein Computerprogramm die Aufnahme und Speicherung der Temperaturmeßwerte.

In Tabelle 6.1 sind die Verschleißteile der Anlage und ihre durchschnittlichen Standzeiten dargestellt.

### 6.2.6 Steuerung der Anlage

Die Temperaturregelung der Anlage läßt sich auf zwei Arten durchführen:

1. Durch Verfahren des Ofens relativ zur Probe. Die Ofenaufhängung ist über ein Schneckengewinde mit der Wandhalterung verbunden. Über das Schnecken-

**Tabelle 6.1:** Verschleißteile der Kristallzuchtapparatur

| Teil | Standzeit in Versuchen | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Quarzampulle | 1 | Die GaAs–Charge wird in die Ampulle eingeschmolzen, diese wird beim Öffnen zerstört. |
| Graphitfolie | 1 | Wegen der Verzunderung des Graphits muß die Folie nach jedem Versuch erneuert werden. |
| Ni–Draht | 1 | Der Ni–Draht wird zur Befestigung der Thermoelemente an der Quarzampulle benutzt und versprödet durch Korrosion. |
| Schrauben, Dichtungen | 5 | Alle Verschraubungen werden nach fünf Versuchen erneuert, um ein leichtes Öffnen der Flansche zu gewährleisten. Die Dichtung wird aus Sicherheitsgründen ebenfalls alle fünf Versuche erneuert. |
| Thermoelemente | 10–20 | |
| Incoloy–Rohr | ca. 100 | Die Standzeit des Incoloy–Rohres wurde während der durchgeführten Versuche nicht erreicht. Die Standzeit wird im Hinblick auf die Hochtemperaturkorrosion und die dadurch merklich auftretende Abzunderung unter Berücksichtigung der Betriebssicherheit auf ca. 100 Versuche geschätzt. |

gewinde kann so der Ofen, angetrieben über einen stark untersetzten Motor, vertikal bewegt werden. Der Antrieb des Motors erfolgt über eine regelbare Strom–Spannungs–Quelle. Nach einer entsprechenden Eichung läßt sich über das Einstellen einer Versorgungsspannung die Geschwindigkeit der Ofenbewegung sehr genau regeln.

Da der Durchmesser der Flansche größer ist als der des Ofeninnenrohres, läßt sich der Ofen jedoch nicht beliebig weit nach oben verfahren. Aus Abbildung 6.7 geht hervor, daß der maximale Verfahrweg ca. 24 cm beträgt. Ohne zusätzliche Regelung der Ofenheizung läßt sich die Ampulle also nicht bis zu niedrigen Temperaturen abkühlen.

2. Die zweite Möglichkeit zur Kontrolle der Ofentemperatur besteht in der direkten Regelung der Versorgungsspannung des Ofens. Um eine stufenlose, unbeaufsichtigte Temperaturänderung über mehrere Tage zu erreichen, wird diese Regelung mittels eines Motorpotentiometers durchgeführt. Zwischen das Regelgerät des Ofens (Eurotherm–Regler) und das Thermoelement, über das der Regler seine Eingangsgröße erhält, wird ein Motorpotentiometer geschaltet. Dieses Potentiometer erzeugt eine Spannungsdifferenz, die mit dem Reglerthermoelement in Serie geschaltet ist und dem Regelgerät des Ofens zugeführt wird. Zu Anfang des Versuches wird das Regelgerät des Ofens auf die der Endtemperatur des Versuches entsprechende Spannung eingestellt. Das Motorpotentiometer wird auf die Spannung eingestellt, die der Temperaturdifferenz zwischen Endtemperatur des Ofens und Raumtemperatur entspricht. Die Spannung des Reglerthermoelementes, das zu Beginn des Versuches Raumtemperatur mißt, und die voreingestellte Spannung des Motorpotentiometers addieren sich somit genau zu der Gesamtspannung, die am Regelgerät des Ofens voreingestellt ist. Mit Beginn des Versuches wird nun die Spannung des Potentiometers durch den eingebauten Motor langsam gesenkt. Das Regelgerät des Ofens stellt somit eine Temperatursenkung fest und regelt nach, erhöht also die Spannung und heizt damit den Ofen auf. Ist das Potentiometer am Anschlag angekommen, hat der Ofen die am Regler eingestellte Höchsttemperatur erreicht. Die Abkühlung findet auf genau umgekehrtem Wege statt.

Während der ersten Versuche wurde die Anlage auf die unter 1 dargestellte Art und Weise betrieben. Hauptsächlich aus Gründen der vollständigen, unbeaufsichtigten Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mehrzahl der folgenden Versuche auf die zweite Art durchgeführt.

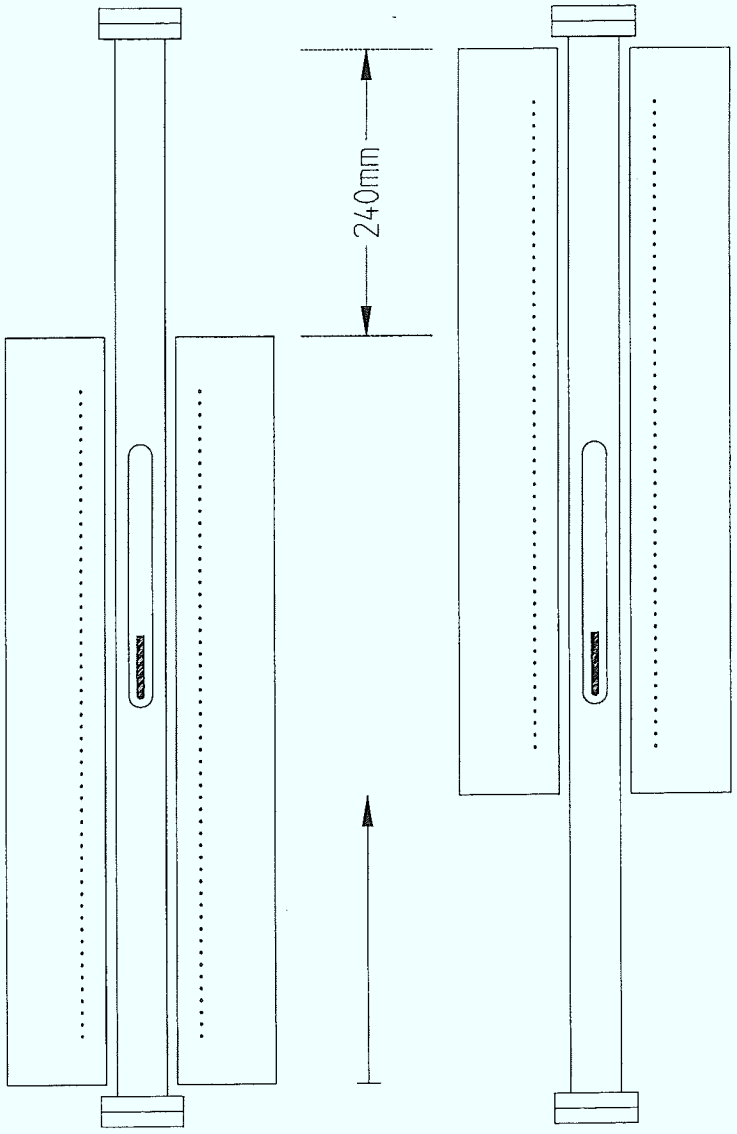



**Abbildung 6.7:** Bewegung des Ofens

### 6.2.7 Meßwertaufnahme

Wie aus Abbildung 6.8 zu sehen ist, erfolgt die Aufnahme der Temperaturmeßwerte über vier Thermoelemente, von denen drei an der Quarzampulle befestigt sind (**3**) (siehe auch Abbildung 6.5) und das vierte die Temperatur der Ofenmitte aufnimmt (**4**).

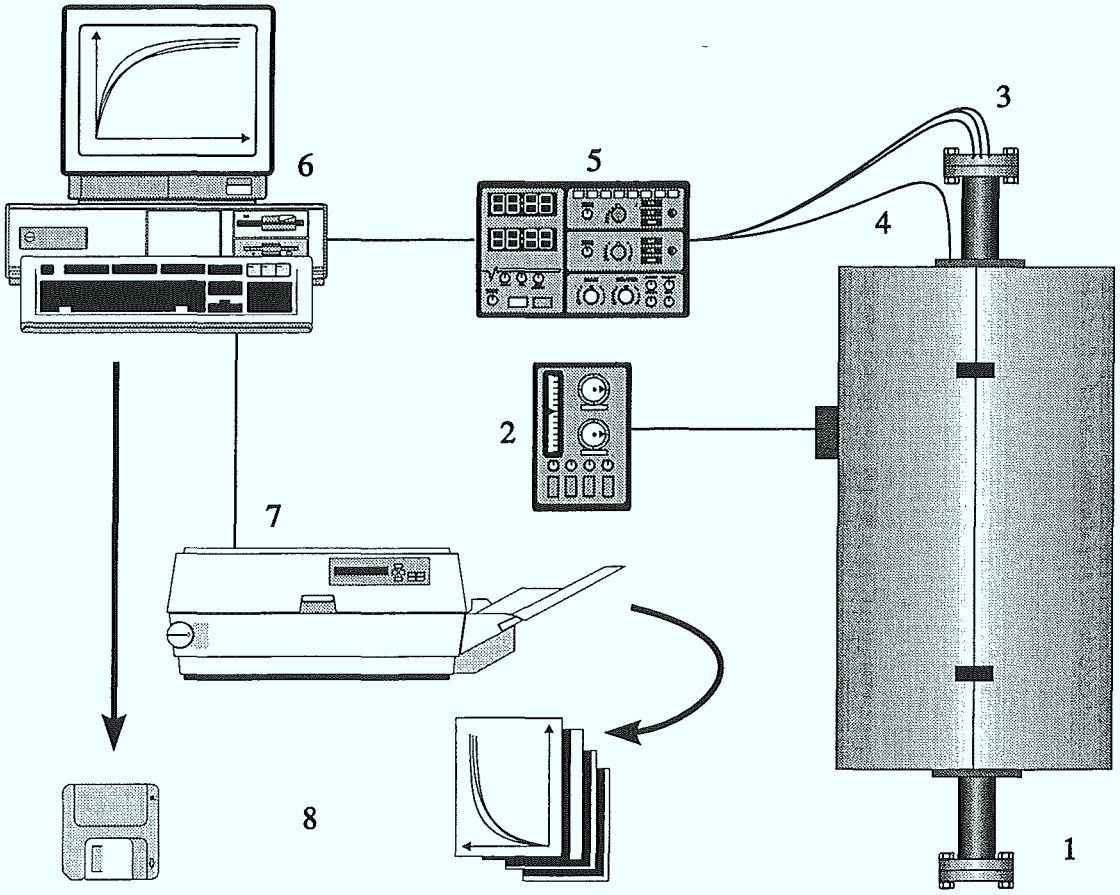



**Abbildung 6.8:** Versuchsanordnung

Die Thermoelemente an der Quarzampulle sitzen jeweils auf der Höhe der untersten Stelle der Probe, sowie zwei bzw. vier Zentimeter darüber. Über das Mehrkanal–Digitalthermometer (**5**) werden diese Temperaturen sowie zur Kontrolle die Temperatur der Ofenmitte dem Computer (**6**) zur Verfügung gestellt.

Die Messung der Temperatur der Ofenmitte dient weniger Steuerungszwecken, als vielmehr der Kontrolle. Zeigen sich während der Aufnahme der Temperaturverläufe der drei Ampullen–Thermoelemente ungewöhnliche Schwankungen oder Unregelmäßigkeiten, so kann durch Vergleich mit dem Temperaturverlauf der Ofenmitte leichter festgestellt werden, ob die Ursache der Schwankung innerhalb des Incoloyrohres liegt (z.B. Ampullenbruch) oder außerhalb (z.B. Regelungsproblem).

Das Programm zur Meßwertaufnahme fragt einmal pro Minute die Temperaturen der drei Thermoelemente ab. Hierbei werden in kurzen Abständen pro Kanal 10

Meßwerte aufgenommen, aus denen dann eine Temperatur durch Mittelwertbildung errechnet wird. Außer den Temperaturen selber werden auch die Differenzen zwischen zwei Messungen festgehalten. Diese entsprechen der Temperaturänderung pro Minute der einzelnen Kanäle und dienen der Kontrolle der Temperaturstabilität.

Alle Temperaturmeßwerte werden vom Computer gespeichert und archiviert (8). Nach Versuchsende werden zur Dokumentation Ausdrucke ähnlich den Abbildungen C.1 - C.5 erstellt (7).

## 6.3 Durchführung der Versuche

Der im folgenden beschriebene Versuchsablauf bestehend aus Versuchsvorbereitung, Kristallzucht und Probenauswertung läßt sich so organisieren, daß eine Probe pro Woche hergestellt und ausgewertet werden kann.

### 6.3.1 Versuchsvorbereitung

Das zur Einstellung des Arsenüberschusses notwendige kristalline Arsen wird mindestens 24 Stunden vor Versuchsbeginn in einem Glaskolben entlüftet und anschließend in einem Tiegelofen aufgeheizt. Verunreinigungen, die bei diesen Temperaturen in den gasförmigen Zustand übergehen, wie zum Beispiel Arsenoxide, resublimieren am kälteren Teil des Kolbens, der aus dem Ofen herausragt. Im heißen Zustand wird der Kolben daraufhin nochmals entgast.

Die für den Versuch benötigten Ampullen sind bereits vorgefertigt. Aus der Quarzglasrohr–Meterware werden Stücke der entsprechenden Länge abgeschnitten und am unteren Ende durch Schmelzen geschlossen. Hierzu wird eine Lehre benutzt, die dem Stahlzylinder entspricht, in dessen Halbkugelbohrung das untere Ende der Ampulle später zu stehen kommt. Beim Ausformen des unteren Endes wird darauf geachtet, daß die Wandstärke der Ampulle die erforderliche Dicke erhält. Am oberen Ende sind die Ampullen mit einem Flansch versehen, damit sie später im beschickten Zustand sofort wieder an eine Vakuumpumpe angeschlossen werden können. An der Stelle, an der die Ampulle später durch Abschmelzen geschlossen wird, ist das Quarzglas bereits durch Ausziehen verengt, um einen möglichst zügigen Abschmelzvorgang zu gewährleisten. Anschließend werden die Ampullen innerhalb mehrerer Tage spannungsarm geglüht.

Für die Versuche mit Impfkristall und Einsatztiegel zur Herstellung eines Einkristalles liegen entsprechende Glastiegel bereit, die in das Innere der Ampulle passen. Außerdem sind die Impfkristalle vorbereitet, die in den Tiegel eingelassen werden

(siehe Abbildung 6.4). Sie werden aus einer 2 cm dicken GaAs–Scheibe mit einem Diamant–Hohlbohrer ausgebohrt. Die für die Impfkristalle benutzte GaAs–Scheibe stammt aus einem durch das LEC–Verfahren hergestellten Kristall, dessen Mittelachse 2° von der <100>–Richtung abweicht.

Alle für den Versuch benötigten Glasteile sowie die für die Beschickung benötigten Werkzeuge werden gereinigt. Das für den Versuch benötigte Galliumarsenid wird durch Zerkleinern von semi-isolierenden GaAs–Kristallen bereitgestellt, die nach dem LEC–Verfahren hergestellt wurden. Die Stücke werden durch eine 10–minütige Ätze in einem heißen Säuregemisch gereinigt, welches aus 3 Teilen Schwefelsäure sowie je einem Teil Wasserstoffperoxid und destilliertem Wasser besteht (siehe Kapitel 6.4.4). Anschließend wird das GaAs in Aceton und destilliertem Wasser mehrfach gespült.

Handelt es sich um einen Versuch mit Impfkristall, so wird dieser ebenfalls in dem oben genannten Säuregemisch gereinigt. Außer der Reinigung hat das Säurebad noch einen anderen Zweck: Im ausgebohrten Zustand ist der Impfkristall zu dick, um in die Vertiefung des Tiegels zu passen. Das obere Ende der Vertiefung ist im Gegensatz zum Rest absichtlich leicht verengt, so daß der Innendurchmesser hier etwas weniger als 2 mm beträgt. Dies ermöglicht das genaue Anpassen des Impfkristalls durch Ätzung im Säurebad, um zuviel Spiel und damit einen zu lockeren Sitz im Tiegel zu vermeiden.

Die zur Abwiegung des Galliumarsenids und des Arsens benötigten Glasschalen werden gewogen und gereinigt. Anschließend wird der GaAs–Anteil gewogen. Für eine Probe werden ca. 5.5 Gramm GaAs eingesetzt. Die Menge des eingesetzten Materials wird so bemessen, daß im gefüllten Zustand der Ampulle genügend Abstand zwischen der Oberkante der Charge und der Abschmelzstelle bleibt. Dieser Abstand beträgt ca. 10 cm und stellt sicher, daß sich beim Zuschmelzvorgang die Charge nicht nennenswert aufheizt.

Aus dem genauen Gewicht der GaAs–Charge wird dann die Menge Arsen bestimmt, die zugegeben werden muß, um auf die vorgegebene Bruttozusammensetzung zu gelangen. Die benötigte Masse Arsen $m_{\mathrm{As}}$ läßt sich bei Vorgabe der eingewogenen Masse Galliumarsenid $m_{\mathrm{GaAs}}$ und des Brutto–Stoffmengenanteils Arsens $x_{\mathrm{As}}$ bestimmen nach

$$m_{\mathrm{As}} = \frac{(2x_{\mathrm{As}} - 1) \cdot m_{\mathrm{GaAs}}}{1 - x_{\mathrm{As}}} \cdot \frac{M_{\mathrm{As}}}{M_{\mathrm{GaAs}}}$$

wobei $M_{\mathrm{As}} = 74.922$ g/mol und $M_{\mathrm{GaAs}} = 144.642$ g/mol die Molgewichte von Arsen und Galliumarsenid darstellen. Bei einem As–Anteil von 75%, mit dem die meisten Versuche durchgeführt wurden, läuft dies auf in etwa gleiche Massen GaAs und As hinaus.

Damit das gereinigte Arsen nur so kurz wie möglich der Atmosphäre ausgesetzt werden muß, wird der Kolben erst unmittelbar vor der As–Auswiegung geöffnet. Die berechnete Menge Arsen wird abgewogen und beides, Arsen und Galliumarsenid, in die Ampulle gefüllt. Für die Einkristallversuche wird vorher noch der Tiegel mit dem Impfkristall in die Ampulle eingesetzt. Anschließend wird die Ampulle sofort wieder an die Vakuumpumpe angeschlossen und entlüftet. Bei zügiger Durchführung der Arseneinwaage ist das Arsen ca. 5 Minuten bei Raumtemperatur mit der Umgebungsluft in Kontakt. Berücksichtigt man, daß für die Arseneinwaage möglichst große Stücke ausgewählt werden, um das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen klein zu halten, so ist die Verunreinigung des Arsens durch Oxidbildung als sehr gering anzusehen.

Einigen der Chargen wurde zu Versuchszwecken Boroxid zugegeben. Hierdurch sollte untersucht werden, welchen Einfluß der sich zwischen GaAs und Quarzglas bildende flüssige Boroxidfilm auf den Kristallzuchtvorgang und den Kristall hat. Die nötige Menge Boroxid wurde durch Aufheizen getrocknet und der Charge zugegeben.

Nach dem Entlüften der Ampulle wird diese provisorisch verschlossen zur Glasbläserwerkstatt transportiert, dort weiter entlüftet und bis zum Zuschmelzvorgang aufbewahrt. Für den Zuschmelzvorgang wird die Ampulle mit Argon gespült, um Umgebungsluft von der Charge fernzuhalten. Durch den bereits vorher abgedünnten Hals im oberen Teil der Ampulle geht das Zuschmelzen zügig vonstatten.

Nach dem Abkühlen wird die Ampulle mit Nickeldraht an den Thermoelementen befestigt, die in den oberen Blindflansch eingelötet sind. Graphitfolie zur besseren Wärmeableitung aus der Ampulle und zur Vermeidung von Verbackungen zwischen Ampulle und Stahlzylinder wird in der benötigten Form zugeschnitten und in die Halbkugelbohrung des Stahlzylinders eingelegt. Der Stahlzylinder wird daraufhin in das Incoloy–Schutzrohr hinabgelassen, bis er auf dem unteren Blindflansch zu stehen kommt. Nachdem an den Thermoelementen knapp über dem Ampullenende Isoliermaterial befestigt wurde, um die Konvektion im Incoloyrohr möglichst gering zu halten, wird die Ampulle an den Thermoelementen hängend in das Rohr hinabgelassen, bis sie in der Bohrung des Stahlzylinders zu stehen kommt. Nachdem Blindflansch und Anschweißflansch mit Schrauben druckdicht verschlossen und die Thermoelemente angeschlossen sind, ist der Aufbau versuchsfertig.

### 6.3.2 Versuchsablauf

Abbildung 6.9 zeigt in schematischer Form die Temperaturführung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Anhang C enthält als Beispiel Temperaturverläufe, wie sie während eines der Versuche aufgenommen wurden.

1. **Aufheizphase:** Bis ca. 700° C wird die Probe zügig aufgeheizt (ca. 10 K/min), darüber mit verminderter Geschwindigkeit (ca. 3 K/min), um dem sublimierenden Arsen genügend Zeit zum Legieren des Galliumarsenids zu geben und dadurch zu hohe Drücke zu vermeiden. Kurz vor Erreichen der Zieltemperatur wird die Geschwindigkeit nochmals auf einen Bruchteil verringert, um die Probe durch Trägheit des Reglers nicht auf Temperaturen oberhalb der Zieltemperatur aufzuheizen. Aus demselben Grund werden die letzten 20 Grad bis zum Erreichen der Zieltemperatur stets von Hand geregelt. Wird die Probe zu hoch geheizt und befindet sich dadurch die unterste und kälteste Stelle der Probe auf Temperaturen, die weit überhalb der Liquiduslinie liegen, bildet sich kein zusammenhängender GaAs–Kristall (siehe Abbildung E.3). Dies bedeutet jedoch nicht, daß das untere Ende der erstarrten Proben, die planmäßig auf die Zieltemperatur aufgeheizt wurden, aus nicht aufgeschmolzenem Einsatzmaterial besteht. Mikroskopische Untersuchungen von Längsschnitten der Proben belegen dies.

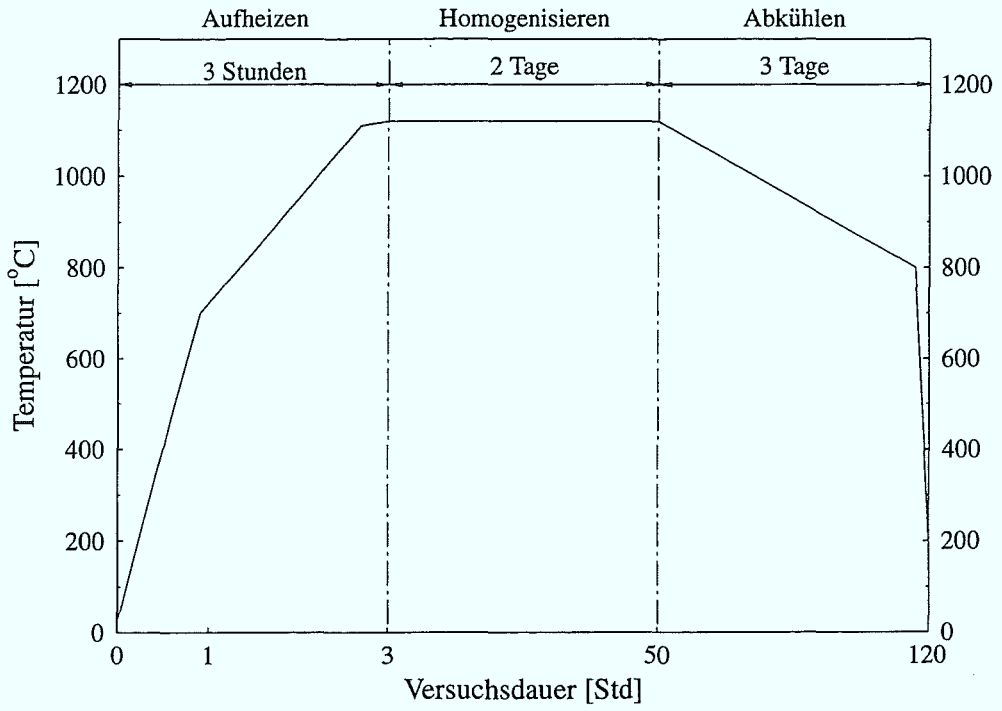



**Abbildung 6.9:** Temperaturverlauf (schematisch)

2. **Homogenisierungsphase:** Auf der Höhe der Zieltemperatur wird die Anlage ca. zwei Tage homogenisiert. Dies stellt sicher, daß sich die Charge im flüssigen Zustand vollständig durchmischt. Außer den Temperaturwerten selber, die in dieser Phase des Versuches aufgenommen werden, sind insbesondere die Temperaturänderungen interessant. Wie in Abbildung C.3 zu sehen ist, betragen diese Schwankungen in der Homogenisierungsphase in etwa $\pm$ 1 K. Es ist anzunehmen, daß die Temperaturschwankungen im Innern der Ampulle noch geringer sind, da das Volumen, in dem Konvektion stattfindet, wesentlich kleiner ist als der Hohlraum zwischen Ampulle und Schutzrohr, in dem sich die Thermoelemente befinden. Auch ist die Differenz zwischen Minimal- und Maximaltemperatur im Innern der Ampulle wesentlich geringer. Die wesentlich niedrigeren Schwankungen der Temperatur in der Ofenmitte (siehe Abbildung C.3) deuten ebenfalls darauf hin, daß die Schwankungen in den Temperaturen, die von den drei Probenthermoelementen aufgenommen werden, nicht durch die Temperaturregelung des Ofens verursacht werden, sondern durch die Konvektion innerhalb des Schutzrohres.

3. **Abkühlphase:** Nach Ende der zweitägigen Homogenisierungsphase wird die Probe mit einer Rate von ca. 0.1 K/min abgekühlt. Schnelleres Abkühlen kann aufgrund der Volumenänderung beim Erstarren von Galliumarsenid nicht riskiert werden, es besteht sonst die Gefahr, daß die Quarzampulle platzt. Nach Erreichen einer Temperatur von ca. 800° C kann dann schneller abgekühlt werden. Der gesamte Abkühlungsprozess dauert ca. 3 Tage. Bis sich die Probe wieder auf Raumtemperatur befindet, sind sechs Tage vergangen. Sind an der Anlage keine Defekte aufgetreten und können sich die Wartungsarbeiten auf wenige Stunden beschränken, wie dies in der Regel der Fall ist, läßt sich wie oben bereits angedeutet ein Wochenrhythmus einhalten.

### 6.3.3 Probenauswertung

Nach der Abkühlung der Anlage kann die Probe ausgebaut und untersucht werden. Dazu wird zuerst der gesamte obere Teil der Ampulle, in dem sich kein Probenmaterial befindet, durch einen Schnitt abgetrennt. Der untere Teil wird je nach Art der nachfolgenden Untersuchungen entweder durch einen Längsschnitt in zwei Hälften getrennt, oder durch Querschnitte in mehrere Scheiben gesägt. Beides erfolgt mit Hilfe einer schnellaufenden Innenlochsäge mit Diamantsägeblättern. In beiden Fällen lassen sich nach dem Schneiden die Kristallhälften bzw. -scheiben ohne Beschädigung vom Ampullenglas trennen. Zur Untersuchung werden die Proben eingebettet, auf Schleifpapier verschiedener Körnungen geschliffen und anschließend mit Diamantpaste poliert.

- Je nach anschließender Untersuchung werden die Proben im Lichtmikroskop untersucht, ausgebettet und auf verschiedene Weise geätzt oder weiterbearbeitet.
- Für Stöchiometrieuntersuchungen wird nach Begutachtung der Kristallqualität ein ca. 200 mg großes Stück zur Titration ausgesägt.
- Zur Untersuchung durch Hallmessung vorgesehene Proben werden ausgebettet und kontaktiert.
- Proben, die durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden, bleiben in der Einbettmasse und werden mit elektrisch leitender Paste kontaktiert.
- Aus Querschnittsproben werden mit Ultraschallbohrern Scheiben mit ca. 3 mm Durchmesser ausgesägt, um für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen weiter gedünnt zu werden.
- Die Querschnittsproben werden ohne weitergehende Behandlung zur Untersuchung durch Sekundärionen–Massenspektroskopie (SIMS) und Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) gegeben.

## 6.4 Versuchsergebnisse

Die Versuche, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden, waren hauptsächlich dazu gedacht die Möglichkeit zu untersuchen, ob auf die oben beschriebene Art und Weise Proben hergestellt werden können, die Aufschluß über die Löslichkeit von Arsen in festem Galliumarsenid liefern. Im Laufe der Versuchsreihen hat sich jedoch gezeigt, daß die hergestellten Proben unter einer ganzen Reihe von Gesichtspunkten betrachtet als hochinteressant zu bewerten sind. Schließlich bietet sich nur selten die Gelegenheit, GaAs–Proben mit extrem hohen Arsengehalten, die durch modifizierte konventionelle Kristallzuchtverfahren hergestellt worden sind, zu untersuchen. Aus diesem Grunde wurden die hergestellten Proben durch eine Reihe von Verfahren eingehender untersucht.

In den folgenden Kapiteln werden die erzielten Ergebnisse näher dargestellt. Wo Verfahren zur Anwendung kommen, die entweder nicht durchweg gängig sind oder am Institut in besonderer Form durchgeführt werden, sind diese kurz beschrieben.

Bei Betrachtung der gesamten Auswertung gilt zu bedenken, daß das Probenmaterial, welches insgesamt zur Auswertung zur Verfügung stand, bedingt durch die Kleinheit der Proben bei gleichzeitiger langer Herstellungsdauer, sehr knapp bemessen war. Die hergestellten Proben haben durchschnittlich eine Länge von vier bis fünf

Zentimetern bei einem Durchmesser von ca. sechs Millimetern. Nur ein Teil der Probe (siehe unten) besteht aus homogenem Galliumarsenid, und nur ein Teil der Versuche liefert Proben, die als einwandfrei geeignet für alle Arten von Untersuchungsverfahren bewertet werden können. Berücksichtigt man außerdem den wöchentlichen Rhythmus der Probenherstellung und die in unregelmäßigen Abständen vorkommenden Stillstände durch Wartung der Anlage, so wird deutlich, daß verglichen mit der Vielzahl von Untersuchungsmethoden, die es sich auf die Proben anzuwenden lohnt, nie genug Probenmaterial vorhanden sein kann. Besonders problematisch ist dies für die Durchführung der wichtigen Stöchiometrieuntersuchungen (siehe Kapitel 6.4.9).

Im nachhinein betrachtet hat sich die gründliche Planung und Vorbereitung der Versuche bezahlt gemacht. Nach einer Anlaufzeit von nur drei Versuchen konnten bereits verwertbare Proben hergestellt werden. Die Gründe für diesen zügigen Fortschritt sind hauptsächlich bei den folgenden zwei Punkten zu suchen:

1. Die ausführlichen Betrachtungen zum Ga–As-Phasendiagramm, die Zusammenstellung der thermochemischen Daten und deren Benutzung für Rechnungen mit Programmen wie ChemSage zur Auslegung der Anlage haben gezeigt, wie wertvoll thermochemische Simulationen und Modellrechnungen im Vorfeld von praktischen Versuchen sein können. Ohne vorhandene, kritisch ausgewertete thermochemische Daten und die Hilfe geeigneter Programme wäre es nur schwer möglich, die Entwicklungs- und Anlaufzeit von neuen Verfahren so kurz und problemlos wie im vorliegenden Fall zu halten. Gerade auf diesem Gebiet liegt eine der Stärken der technischen Thermochemie und -physik, als Werkzeug bei der Projektierung, Auslegung und Begleitung von chemischen Prozessen. Erst verläßliche Informationen über den Verlauf der Liquiduslinie haben es ermöglicht, die Bedingung, daß die „Homogenisierungstemperatur knapp unterhalb der Liquidustemperatur liegen sollte“, in einen tatsächlichen Temperaturwert umzusetzen. Im Verlauf der Experimente wurde versucht, die Homogenisierungstemperatur, die zur besten Kristallqualität führt, auf rein empirischem Wege erneut zu bestimmen. Als Temperatur wurde hier 1390 K bis 1395 K für Legierungen mit einem Arsengehalt von 75% ermittelt (vgl. Abbildung C.2). Vergleicht man dies mit der Liquidustemperatur, die sich durch die Berechnungen mit dem Datensatz in Anhang B ergibt (T = 1398 K), so wird deutlich, wie wertvoll qualitativ gute thermochemische Daten für versuchsvorbereitende und -begleitende Berechnungen sein können. Die Bedeutung der Qualität der Daten wird in diesem Zusammenhang an Abbildung 4.4 deutlich. Frühere Arbeiten, die ein einfacheres Modell zur Beschreibung der Liquiduslinie benutzt haben, lassen für die gleiche Legierungszusammensetzung auf eine höhere Liquidustemperatur schließen. Bei der Festlegung der Versuchstempe-

ratur nach diesen Daten ergeben sich Proben, die in etwa die Morphologie von Abbildung E.3 aufweisen und damit für weitere Untersuchungen praktisch unbrauchbar sind.

Weiterhin haben erst hinreichend genaue Informationen über die zu erwartenden Drücke auf der arsenreichen Seite des Ga–As-Phasendiagramms die sicherheitstechnisch zuverlässige Auslegung der Anlage ermöglicht. Zu beachten hierbei ist, daß dies gerade bei Anlagen, die mit potentiell hochgiftigen Stoffen bei hohen Drücken und hohen Temperaturen arbeiten sollen von großer Bedeutung ist.

2. Die Verwendung qualitativ hochwertiger Werkstoffe und die ausreichende Dimensionierung der Anlagenbauteile, die aus ihnen hergestellt worden sind, soweit sicherheitstechnische Belange eine Rolle spielten, stellten die zügige Durchführung der Versuchsreihen sicher. Mit den Informationen, die die oben beschriebenen thermochemischen Berechnungen lieferten, wurden alle Bauteile, die unter hoher Beanspruchung stehen, so ausgelegt, daß auch in ungünstigen Fällen genügend Restsicherheit vorhanden war. Hierdurch konnten die gesamten Versuchsreihen ohne Rückschlag und ohne die Notwendigkeit, im nachhinein Anlagenkomponenten anders auszulegen, durchgeführt werden.

### 6.4.1 Probenmorphologie

Die überwiegende Mehrzahl der Versuche führte zu einer Probe mit einem zusammenhängenden Stück GaAs am unteren Ende, das sich für weitere Untersuchungen eignete. Ausnahmen davon sind auf die folgenden Randbedingungen zurückzuführen: Zu hohe oder zu tiefe Homogenisierungstemperatur (siehe unten) sowie Boroxidzugabe.

Die versuchsweise Boroxidzugabe führte in jedem der Fälle zu einer Zerstörung der Probe. Dies ist vermutlich auf die Ausdehnung des Boroxidfilms zwischen Probe und Glas während dessen Erstarrung zurückzuführen. Auch ein drastisches Verringern der zugegebenen Menge führte zu demselben Effekt. Die Zerstörung des Kristalls wird dabei nicht erst mit der Öffnung der Ampullen ausgelöst, wie sich aus Abbildung E.1 erkennen läßt. Hier wurde speziell der Effekt der Boroxidzugabe auf einen Versuch mit Impfkristall untersucht. Die Ampulle wurde vorsichtig aufgetrennt um den darinliegenden Tiegel freizulegen. Deutlich sind im Innern des Tiegels Abplatzungen zu sehen, die sich über die gesamte Innenfläche des Tiegels ziehen. Bei Versuchen ohne Boroxid bleibt der Tiegel dagegen intakt (Abbildung E.15). Ähnliche Abplatzungen sind in geringerem Maße ebenfalls bei Versuchen ohne Impfkristall an der Ampulleninnenseite zu sehen. In beiden Fällen ist der Kristall zerstört und nicht weiter verwendbar.

Abgesehen von diesen Sonderfällen zeigen die hergestellten Proben grundsätzlich alle denselben Aufbau. Im folgenden wird die Morphologie der Proben beschrieben, so wie sie in Längsschnitten sichtbar wird. Abbildung E.2 zeigt eine längs halbierte, eingebettete Probe. Um durch Helligkeitsunterschiede die verschiedenen Phasen gut sichtbar zu machen, wurde diese Probe im geschliffenen Zustand photographiert.

Die Proben lassen sich grundsätzlich in drei Bereiche aufteilen. Der unterste Bereich, der zuerst erstarrt (in Abbildung E.2 unten rechts), besteht aus dem eigentlichen gewachsenen GaAs–Kristall. Aufgrund des hohen As–Gehaltes kann jedoch im Gegensatz zu Schmelzen, die zu 50% aus Arsen bestehen, nicht ausschließlich GaAs erstarren. Ab einer bestimmten Stelle des GaAs–Bereiches zeigen sich Bereiche einer zweiten Phase. In diesem zweiten Bereich der Probe, der sich optisch deutlich vom ersten unterscheidet und den größten Bereich der gesamten Probe darstellt, nimmt der Anteil der zweiten Phase immer weiter zu. Den letzten Teil der Probe bildet ein Bereich fast reinen Arsens.

Wie bereits erwähnt, wird die Probe zu Beginn des Versuches auf eine Temperatur aufgeheizt, die nahe bei der Liquiduslinie liegt. Es hat sich während der ersten Versuche gezeigt, daß Proben, die auf Temperaturen weit oberhalb der Liquidustemperatur aufgeheizt werden, keinen homogenen Kristall bilden. Abbildung E.3 zeigt einen Ausschnitt vom unteren Ende der Probe, an dem man einen zusammenhängenden Kristall erwartet. Stattdessen finden sich nur einzelne GaAs–Kristalle, die von erstarrter Restschmelze umgeben sind.

Proben, deren Homogenisierungstemperatur zu niedrig lag, lassen sich im Schliffbild ebenfalls identifizieren. Die Grenze zwischen nichtaufgeschmolzenem und angewachsenem GaAs ist deutlich zu sehen (Abbildung E.4). Bei allen Versuchen wurde als unterster Teil der Charge ein quaderförmiges Stück eines Impfkristalles in die Ampulle eingesetzt. Die in Abbildung E.4 im Ausschnitt sichtbare Grenze umschreibt daher genau die Form des Impfkristallstücks. Schmelzeneinschlüsse, wie ebenfalls in der Abbildung sichtbar, zeigen sich natürlich nur auf der Seite des neu gewachsenen Kristalls.

Nach ausreichender Homogenisierungsdauer wird die Temperatur langsam abgesenkt. Man darf annehmen, daß der entstehende homogene Kristall sich während dieser Phase bildet, bis zu dem Zeitpunkt, an dem Bereiche der Schmelze die eutektische Temperatur erreichen. Der entstehende Kristall besteht bei guten Proben aus wenigen Körnern, wie die Untersuchungen durch Ätzverfahren (siehe Kapitel 6.4.4, Abbildungen E.21 und E.22) zeigen.

Obwohl die Temperatur der Probe außen an der Ampulle gemessen wird, wo die Effekte durch Konvektion stärker sein dürften als im Ampulleninnern (siehe Hinweise in Kapitel 6.3.2 und Abbildung C.5), kann man trotzdem annehmen, daß die Temperaturschwankungen im Innern der Probe mindestens in derselben Größenordnung

liegen wie die Abkühlrate. Während des gesamten Abkühlungsvorganges wird das Entstehen des Kristalls somit von mehrfachem Erstarren und Wiederaufschmelzen derselben Bereiche begleitet sein.

Dies scheint der Hauptgrund zu sein, warum der Bereich des homogenen GaAs–Kristalls zwar ab einer klar erkennbaren vertikalen Länge der Probe von der zweiten sich bildenden Phase abgelöst wird, dieser Übergang jedoch weder über den gesamten Querschnitt der Probe einheitlich noch vollständig ist. Bei der sich bildenden zweiten Phase handelt es sich um ein eutektisches Gefüge, wie sich durch mikroskopische Untersuchungen und Bestimmung der Phasengehalte zeigt (siehe Kapitel 6.4.4). Nimmt man eine typische konvexe Form der Phasengrenze an, wie auch durch die Abbildungen E.5 und E.6 nahegelegt wird, so müßte aufgrund der niedrigeren Temperatur in der Mitte der Probe bereits eutektisches Gefüge entstehen, wenn sich an den Rändern noch weiterhin homogenes GaAs bildet. Dies ist auch durchgehend bei fast allen Proben der Fall. Eutektisches Gefüge zeigt sich in Gebieten der Probenmitte bevor es an den Rändern entsteht.

Erreichen erste Bereiche der Probe die eutektische Temperatur, die den Berechnungen zufolge bei ca. 1067 K liegt (siehe Kapitel 4.3), und bildet sich, aus welchen Gründen auch immer, ein weiterhin teilweise homogener GaAs–Kristall, so reichert sich die verbleibende Restschmelze stark mit Arsen an, oder anders gesehen, verarmt stark an Gallium. Oberhalb des letzten Stückes homogenen Galliumarsenids, das aus der Schmelze erstarrt ist, zeigt sich ein weiterer Bereich eutektischer Phase, der dann in den dritten Bereich der Probe übergeht, den des fast reinen Arsens.

### 6.4.2 Versuche mit Impfkristallen

Wie erwartet besteht das Hauptproblem bei den Versuchen mit Impfkristallen in den geringen Abmessungen der Probe. Dies ist der Hauptgrund, warum sich die auf diese Art gezüchteten Proben nur sehr beschränkt untersuchen lassen.

Bereits das Zerteilen der Ampulle durch eine schnell laufende Innenlochsäge mit diamantbesetztem Sägeblatt richtet starke Zerstörungen am Kristall an. Besonders der Impfkristall wird schwer in Mitleidenschaft gezogen, so daß beispielsweise eine Beurteilung des Anschmelz- und Anwachsvorgangs durch Polieren und Ätzen nicht mehr möglich ist. Dies ist jedoch Voraussetzung für die Bewertung der Qualität der Kristalle, die auf diese Weise hergestellt werden.

Abbildung E.15 zeigt eine durch Längsschnitt halbierte und geschliffene Ampulle mit Inhalt. Deutlich sind die Bruchstellen des Impfkristalls im Bereich des Übergangs zum angewachsenen Kristall zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist die am unteren Ende des Impfkristalls sichtbare Spalte (im Bild links unten) nicht auf einen Bruch

zurückzuführen. Für diesen Versuch wurde ein während des Ausbohrens gebrochener Impfkristall eingesetzt. Die Tatsache, daß diese Spalte auch nach dem Versuch noch sichtbar ist, ist ein zusätzliches Indiz für die richtig gewählte Temperaturverteilung. Wäre die Temperatur zu hoch gewesen, so würde man ein Zusammenwachsen der beiden Teile wenigstens ansatzweise beobachten. Ebenfalls ein Hinweis darauf, daß die Temperatur am unteren Ende des Tiegels nicht zu hoch war, zeigt sich bei stärkerer Vergrößerung des entsprechenden Bereiches. Im unteren Bereich ist der Impfkristall von erstarrter Schmelze umgeben, die während der Homogenisierungsphase in die untere Tiegelhälfte sickert. Im unteren Bereich hat dies den Impfkristall jedoch nur leicht angelöst, der dort erstarrte Schmelzenfilm ist vom Impfkristall deutlich zu unterscheiden. Im oberen Bereich des Impfkristalles, der sich auf höherer Temperatur befunden hat, ist diese Trennung erwartungsgemäß nicht auszumachen.

Die Abbildungen E.17 und E.18 zeigen einen vergrößerten Ausschnitt eines Tiegels samt Probe. Die scharfkantigen Risse im Impfkristall (Abb. E.18) sind auf das Aufsägen zurückzuführen. Demgegenüber sind die Kanten der Spalte, die am unteren Rand der Abbildung E.17 zu sehen ist, abgerundet. Darüber hinaus sind beide Teile vertikal versetzt, beides deutet darauf hin, daß diese Spalte nicht erst während des Aufsägens entstanden ist, sondern bereits bei hohen Temperaturen. Da dies nicht der einzige Versuch mit Impfkristall ist, bei dem dieser Effekt sichtbar wurde, scheint der Grund hierfür kein zufälliger zu sein. Denkbar wäre beispielsweise, daß aufgrund der Ausdehnung von Bereichen der Probe im oberen Teil des Tiegels während der Erstarrung durch die konische Form des Tiegels Zug auf den Impfkristall ausgeübt wird. Schrumpft im Verlauf der Abkühlung der erstarrte Kristall, so kann sich außerdem der obere Teil nicht bewegen, da dies der Teil des Kristalls, der oberhalb des Tiegelrandes erstarrt ist, nicht zuläßt. Ist der Impfkristallteil gleichzeitig durch eingedrungene Schmelze unbeweglich im unteren Teil des Tiegels verankert, so wird die Gefahr deutlich, daß der Impfkristall wegen seines geringen Querschnitts bricht.

Aus den Abbildungen E.16 und E.17 ist zu erkennen, daß die Verwendung eines Impfkristalls zwar in einem anwachsenden Kristall resultiert, die Qualität des Kristalls scheint jedoch nicht grundsätzlich besser zu sein als bei Versuchen ohne Impfkristall. Um die entstehenden Kristalle sinnvoll untersuchen zu können, müssen diese in erster Linie größere Abmessungen aufweisen als dies bei der vorliegenden Anlagengeometrie möglich ist.

### 6.4.3 Ausscheidungen und Einschlüsse

In den GaAs–Gebieten der Probe lassen sich durch verschiedene Untersuchungsmethoden drei Ausscheidungstypen identifizieren.

### Eutektikum

Vereinzelt zeigen sich Einschlüsse (siehe Abbildung E.8), die eine durchschnittliche Zusammensetzung von ca. 95–96% Arsen aufweisen. Diese Einschlüsse treten bevorzugt in der Nähe der Mittelachse der Probe im oberen Teil des GaAs–Bereiches auf. Bei höherer Vergrößerung (Abbildungen E.9 – E.11) zeigt sich, daß es sich um eutektisches Gefüge handelt, wie es auch im weiteren Verlauf der Schmelzenerstarrung entsteht (siehe Abbildung E.12). Es handelt sich hier also um Schmelzeneinschlüsse.

### Galliumoxid

Bei einigen Proben lassen sich Ausscheidungen nachweisen, bei denen es sich EDAX–Analysen zufolge um Galliumoxid ($Ga_2O_3$) handelt (Abbildungen E.13 und E.14). Obwohl die Bestimmung von Sauerstoffgehalten mit Hilfe des an das Rasterelektronenmikroskop gekoppelten EDAX–Analysensystems mit großen Ungenauigkeiten verbunden ist, läßt sich durch Einführung einer einfachen, systematischen Korrektur (siehe Kapitel 6.4.5) der Sauerstoffgehalt genau genug abschätzen, um bei den Ausscheidungen auf das Galliumoxid $Ga_2O_3$ zu schließen.

### Arsenausscheidungen

Am interessantesten ist jedoch die Frage, ob und in welcher Form Ausscheidungen reinen Arsens im Galliumarsenid vorliegen. Man würde von der Art der Kristallherstellung auf ein Vorhandensein von Arsenausscheidungen in irgendeiner Form schließen, da sich, bei Betrachtung der Soliduslinie (siehe Abbildung 5.4), bei einer Schmelzenzusammensetzung von 75% ein Kristall mit nahezu größtmöglichem Arsengehalt ausscheiden müßte. Da die Soliduskurve mit sinkenden Temperaturen rückläufig bezüglich des As–Gehaltes des $Ga_{1-x}As_x^c$ ist, sollte sich ein Teil des bei hohen Temperaturen gelösten Arsens bei tieferen Temperaturen ausscheiden.

Lassen sich diese Ausscheidungen finden, so sind sie gleichzeitig Beleg dafür, daß trotz der geringen Erstarrungsgeschwindigkeit von 0.1 K pro Minute, der hohen Liquidustemperaturen und des vermuteten mehrfachen Aufschmelzens und Erstarrens von Probenbereichen kein nennenswerter Diffusionsausgleich im Festkörper stattfindet. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß von den Ergebnissen der Stöchiometrieuntersuchungen, die an den Proben vorgenommen worden sind, tatsächlich angenommen werden kann, daß sie Aufschluß über die Zusammensetzung des Festkörpers zum Zeitpunkt der Erstarrung liefern. Ließen sich keine Ausscheidungen finden, von denen man plausibel annehmen kann, daß sie die Folge der mit sinkender Temperatur

rückläufigen Soliduslinie sind, so müßte an der Aussagekraft der durchzuführenden Stöchiometrieuntersuchungen bereits im Vorfeld gezweifelt werden.

Derartige Ausscheidungen ließen sich weder im Licht– noch im Rasterelektronenmikroskop finden. Dies ist jedoch auch nicht weiter verwunderlich, da man aufgrund des geringen Unterschiedes in der Löslichkeit des festen GaAs für Arsen zwischen hohen und tiefen Temperaturen, verbunden mit den zu vermutenden geringen Diffusionswegen kaum auf Ausscheidungen der Größe hoffen kann, die sich mit den oben genannten Geräten nachweisen lassen.

Erst die Untersuchung einiger Proben mit hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen brachte schließlich den Nachweis der lange gesuchten Ausscheidungen (siehe Kapitel 6.4.6).

Durch die im Zusammenhang mit dieser Doktorarbeit aufgebaute Apparatur zur Hochdrucklösungszüchtung von Galliumarsenid ist es ermöglicht worden, GaAs aus einer Schmelze zu ziehen, deren Arsengehalt so hoch liegt, daß nach den Modellen der GaAs–Soliduslinie zu urteilen Kristalle mit maximalem Arsengehalt entstehen sollten. Da sich praktisch nur auf diese Weise (im Gegensatz zu Methoden wie z.B. Anreicherung von GaAs–Schichten mit Arsen durch Beschuß ), also durch Zucht eines „Bulk"–Kristalls konstant hohen As–Gehaltes und nachfolgender Abkühlung As–Gleichgewichtsausscheidungen bilden, läßt sich annehmen, daß sich nur durch diese Art von Versuchen Ausscheidungen diesen Typs und dieser Menge im gesamten Volumen eines GaAs–Kristalles nachweisen und untersuchen lassen.

Tabelle 6.2 gibt Aufschluß über die benutzten Untersuchungsmethoden, und über welche Eigenschaften der hergestellten Kristalle damit Erkenntnisse erzielt worden sind.

### 6.4.4 Ätztechniken und Lichtmikroskopie: Korngrenzen und eutektische Zusammensetzung

Nach den üblichen Schleif- und Polierprozessen waren die Proben in den meisten Fällen bereits in einem Zustand, in dem sie durch Lichtmikroskopie, die teilweise mit Interferenzkontrast durchgeführt wurde, sehr gut in Bezug auf ihr Phasengefüge beurteilt werden konnten. Die unterschiedliche Härte der GaAs– und der eutektischen Phase führt während des Poliervorganges mit Filztuch und Diamantpoliermittel zu jeweils unterschiedlichen Abtragsraten. Gerade im Interferenzkontrast zeigen sich deutlich die unterschiedlichen Phasen.

Abbildung E.19 zeigt die Oberfläche einer Probe, die lediglich geschliffen und mit 0.25$\mu$m–Diamantpaste poliert wurde. Deutlich hebt sich der Bereich des homogenen

Galliumarsenids von der eutektischen Phase ab. Abbildung E.20 zeigt einen anderen Bereich des GaAs–Gebietes derselben Probe. Hier verhilft der Interferenzkontrast des Lichtmikroskops sogar zur Identifizierung der verschiedenen Körner.

Wurde speziell auf die Sichtbarmachung von Versetzungen und verwandten Kristalldefekten Wert gelegt, so wurden die Proben zusätzlich auf unterschiedliche Arten geätzt. Zur Anwendung kamen dabei die Ätzlösungen folgender Zusammensetzungen:

- Ein Gemisch aus Schwefelsäure ($H_2SO_4$), Wasserstoffperoxid ($H_2O_2$) und destilliertem Wasser in Verhältnissen zwischen 6:1:1 und 8:1:1 bei Temperaturen um 70° C und Ätzzeiten von 1 - 3 Minuten. Eine ähnliche Lösung wurde auch als Ätzpolitur sowie zum Reinigen des GaAs–Einsatzmaterials verwendet, dazu wurde jedoch der Anteil der Schwefelsäure auf ein Verhältnis von 3:1:1 verringert und die Behandlung auf ca. 10 Minuten verlängert.
- Ein Gemisch aus Salpetersäure ($HNO_3$) und destilliertem Wasser im Verhältnis 2:3, speziell zum Nachweis von <111>–Versetzungen, bei Temperaturen um

**Tabelle 6.2:** Angewendete Untersuchungsverfahren

| | |
|---|---|
| Ätzverfahren | Korngröße, Korngrenzen, Versetzungsdichte und -orientierung, Verlauf der Schmelzfront |
| Lichtmikroskopie | Probengeometrie, Auswertung der Ätzverfahren, Zusammensetzung der eutektischen Phase |
| Rasterelektronenmikroskopie | Beurteilung der Probenqualität, Nachweis und Analyse von Ausscheidungen |
| Transmissionselektronenmikroskopie | Arsenausscheidungen |
| Sekundärionen–Massenspektroskopie | Siliziumgehalt des GaAs |
| Neutronenaktivierungsanalyse | Verunreinigungen, Spurenelemente |
| Stöchiometrieanalyse | Arsengehalt |
| Hall-Messung | Widerstand, Ladungsträgerkonzentrationen |

70° C und Ätzzeiten von 30 Sekunden bis zu 2 Minuten. Den Effekt dieser Ätzung zeigen die Abbildungen E.21 bis E.24.

- Das sogenannte DSL (Dilute-Sirtl-Light) Ätzverfahren, dessen Resultat in Bezug auf die Art der sichtbar gemachten Defekte stark von der Zusammensetzung der Ätzlösung abhängt. Am häufigsten kam eine Zusammensetzung aus wässriger $Cr_2O_3$–Lösung und Flußsäure (HF) im Verhältnis 5:2 zur Anwendung. Zusätzlich wurde die Probe während des Ätzvorganges von einer Halogenlampe betrahlt, die Ätzzeiten lagen bei 5-10 Minuten.
- Versetzungen in <100>–Richtung wurden durch Ätzungen in einer ca. 400° C heißen KOH–Schmelze sichtbar gemacht. Hierzu wurden KOH–Plätzchen in einem Graphittiegel aufgeschmolzen, die Proben wurden für ca. 10-15 Minuten in die Schmelze eingetaucht und anschließend unter fließendem Wasser gereinigt. Insbesondere die Qualität der Impfkristalle wurde auf diese Weise untersucht.
- Bei einigen Proben wurde außerdem eine Ätzpolitur mit einem Gemisch aus einem Teil Brom und 100 Teilen Äthanol auf einer Filzscheibe angewendet.

Die Abbildungen E.23 und E.24 zeigen den Querschnitt zweier zusammengehöriger Probenlängshälften. Die Probe wurde poliert und mit $HNO_3 : H_2O$ im Verhältnis 2:3 für 45 Sekunden bei 70° C auf Versetzungen geätzt. Deutlich sind die Korngrenzen der wenigen, großen Körner zu sehen.

Werden Bereiche der eutektischen Phase, die aus stäbchen- bzw. linsenförmigen GaAs–Partikeln in einer Arsenmatrix besteht, stark vergrößert photographiert, so läßt sich anhand einer einfachen Gittermethode der Anteil der GaAs–Phase bestimmen, durch den die Lage des eutektischen Punktes bestimmt werden kann. Legt man ein feines Gitter über einen entsprechend vergrößerten Abzug des Photos und zählt die Gitterpunkte aus, die in den jeweiligen Phasenbereichen zu liegen kommen, so ergibt sich ein GaAs–Phasenanteil von 9.2%. Der Fehler bei dieser Bestimmung wird auf 0.5% geschätzt. Damit ergibt sich für die Lage des eutektischen Punktes:

$$x_{\mathrm{As}}^{eut} \approx 0.954 \qquad [0.951 \ldots 0.957]$$

Dies deckt sich hervorragend mit dem Wert von $x_{\mathrm{As}}^{eut} = 0.9534$, der sich aus den Berechnungen in Kapitel 4 ergibt (siehe Tabelle 4.3).

### 6.4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM): Ausscheidungen

Eine Reihe von Proben wurde nach dem Polieren und Ätzen auf entsprechenden Haltern befestigt und kontaktiert, um so im Rasterelektronenmikroskop (REM) un-

tersucht zu werden. Proben mit glatter Oberfläche über die verschiedenen Phasen hinweg sind im REM nur schwer zu untersuchen, da zwischen Bereichen der GaAs– und der Arsenphase nur ein geringer Kontrast besteht. Zusätzliche Schwierigkeiten bereiten größere Bereiche aus As–Phase, die nur auf unzureichende Weise leitend mit dem Probenhalter verbunden werden können. Hier zeigen sich Aufladungseffekte, die verhindern, daß dieser Bereich bzw. die gesamte Probe photographiert werden kann.

Wie bereits erwähnt, zeigt sich erst im REM, daß es sich bei einigen Ausscheidungen in Wirklichkeit um Einschlüsse von flüssiger Phase handelt, die dieselbe eutektische Struktur aufweisen wie die restlichen Bereiche der eutektischen Phase.

Die ebenfalls erwähnten Galliumoxid–Ausscheidungen ließen sich trotz der generell schwierigen Gehaltsbestimmung von Sauerstoff mit dem EDAX–System ausreichend genau nachweisen. Für die weitere Untersuchung der Proben spielen sie ohnehin keine bedeutende Rolle. Lediglich ihre Erkennung ist von Interesse, da man bei häufigem Auftreten dieser Ausscheidungen darauf schließen müßte, daß entweder das Einsatzmaterial während der Füllung der Ampulle zu lange mit der Umgebungsluft in Kontakt gekommen ist (siehe Kapitel 6.3.1), oder beim Zuschmelzen der Ampulle, welches ja ohnehin bei erhöhten Temperaturen stattfindet, die Spülung bzw. die Füllung mit Argon nicht einwandfrei war.

Der Sauerstoffanalyse ist bei EDAX–Systemen mit einem relativ großen Fehler behaftet. Um trotzdem eine einigermaßen genaue Information über den Sauerstoffgehalt der Ausscheidungen zu erhalten, die ausreicht, den Typ der Galliumoxidausscheidung zu identifizieren, wurde zunächst der Anteil von Sauerstoff an mehreren Stellen des homogenen GaAs–Bereiches bestimmt, von denen man annehmen kann, daß sie Sauerstoff nur in Mengen enthalten, die weit unter der Nachweisgrenze des EDAX–Systems für Sauerstoff liegen. Typischerweise erhält man für diese Bereiche Werte für den Sauerstoffgehalt zwischen 10 und 12%. Aus diesem Grund wird vereinfachend angenommen, daß der Fehler unabhängig von der Menge des tatsächlich in dem untersuchten Bereich vorhandenen Sauerstoffs ist. Der Mittelwert wird nun benutzt, um die Messungen des O–Gehaltes der Ausscheidungen zu korrigieren.

Die Abbildungen E.25 und E.26 zeigen beispielhaft, an welchen Stellen der Sauerstoffgehalt bestimmt wurde. Die Meßstellen 70 und 72 identifizieren zwei Punktmessungen, die rechteckigen Bereiche, markiert als Meßstellen 71 und 73, bezeichnen Flächenbestimmungen. Nach der Korrektur durch die oben beschriebene Bestimmung des Sauerstoffgehaltes an Stellen wie 72 und 73 ergibt sich für die Analyse des Meßpunktes 70 ein Ga–Gehalt von 41.08% und ein O–Gehalt von 58.66%. Die Flächenmessung 71 ergibt nach der Korrektur 41.51% Ga und 58.24% O. Die Galliumoxidausscheidungen dieses Typs lassen sich damit ausreichend genau als $Ga_2O_3$ identifizieren.

Galliumoxidausscheidungen wurden nur bei einigen wenigen Proben als einzelne Ausscheidungen gefunden. Eine Ausnahme stellt Probe 6 dar (siehe Kapitel 6.4.11).

### 6.4.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Arsenausscheidungen

Im Verlauf der Suche nach dem Verbleib des bei hohen Temperaturen im GaAs–Gitter gelösten Arsens, welches sich bei niedrigen Temperaturen in irgendeiner Form ausscheiden muß, wurden einige Proben für die Untersuchung in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) vorbereitet. Dies geschah, nachdem weder mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopen noch durch Sekundärionen–Massenspektroskopie in Frage kommende Strukturen nachgewiesen werden konnten.

Die mit einem $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$–Gemisch angeätzten Proben wurden mechanisch gedimpelt und anschließend durch Ionendünnung perforiert. Abbildungen E.27 und E.28 zeigen einen Ausschnitt der Lochkante im Lichtmikroskop. Bei den Ätzdefekten handelt es sich im wesentlichen um Vertiefungen mit Durchmessern zwischen 1 und 5 $\mu$m, vereinzelt zeigen sich auch größere Krater mit Durchmessern um 10 $\mu$m. Die Dichte der unten beschriebenen Ausscheidungen ist in den Ätzgrübchen höher als in deren Umgebung. Vermutlich setzen an der Oberfläche liegende Ausscheidungen den Ätzprozeß in Gang, wodurch im weiteren Verlauf des Ätzvorganges vermehrt Ausscheidungen freigesetzt werden, die sich dadurch in den Ätzgrübchen sammeln. Darüber hinaus finden sich an kleineren Ätzgrübchen mit Durchmessern um 500 $\mu$m Versetzungen, die dort enden.

In den lichtmikroskopischen Aufnahmen sind außerdem vermeintliche Aufwölbungen zu erkennen. Diese lassen sich jedoch nicht eindeutig mit entsprechenden Strukturen im TEM in Übereinstimmung bringen.

Die Größe der gefundenen Ausscheidungen liegt zwischen 20 nm und wenigen $\mu$m. Die Aufnahmen E.29 und E.30 zeigen facettierte Ausscheidungen, die typisch für hexagonales Arsen sind. Der Analyse der Gitterabstände zufolge ließe sich auch auf $As_2O_3$ schließen. Oben wurde ja bereits gezeigt, daß sich trotz des Arsenüberschusses auch größere Galliumoxidausscheidungen bilden können. Sollte sich in der Probe Sauerstoff in nenneswerten Konzentration befinden, so würde man vermuten, daß er ebenfalls durch Gallium gebunden wird. Keine der im TEM analysierten Ausscheidungen deutet jedoch auf Galliumoxide hin.

Mehrfach wurden Strukturen gefunden, so wie sie in Abbildung E.31 gezeigt sind. Vermutlich handelt es sich hierbei um dünne, durchstrahlte Arsenausscheidungen. Das von einer Arsenausscheidung erzeugt Spannungsfeld ist sehr anschaulich in Abbildung E.32 sichtbar.

Das Auftreten kleinerer As–Ausscheidungen ist nicht mit Versetzungen korreliert. Mittlere und große Ausscheidungen zeigen sich dagegen häufig in Versetzungsnähe (Abbildungen E.33 und E.34). Abbildung E.35 zeigt sehr schön, hier ohne angelagerte Ausscheidungen, eine Kleinwinkelkorngrenze im GaAs, entstanden durch gekletterte Versetzungen.

Im Nachhinein wurde nach der eindeutigen Lokalisierung der Ausscheidungen im TEM noch einmal versucht, die entsprechenden Stellen im Lichtmikroskop zu identifizieren, um eine Korrelation der in den Aufnahmen zu sehenden Strukturen, bei denen es sich offensichtlich um Versetzungen handelt, mit entsprechenden Strukturen, die im Lichtmikroskop noch sichtbar sind, zu erreichen. Dies gestaltete sich jedoch wegen der Empfindlichkeit der Proben als äußerst schwierig, jedenfalls konnten die im TEM gefundenen Stellen im Lichtmikroskop, auch unter Interferenzkontrast, nicht wiedergefunden werden. Aus Abbildung E.28 läßt sich anhand der scharfen Bruchkanten erahnen, daß es sich um sehr sprödes Material handelt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bereiche, die im TEM untersucht worden sind, während der Probenentnahme aus dem TEM und der Positionierung unter dem Lichtmikroskop abgebrochen sind.

### 6.4.7 Sekundärionen–Massenspektroskopie (SIMS): Siliziumgehalt

Wie bereits erwähnt, wurde auch mit Hilfe der Sekundärionen–Massenspektroskopie (SIMS) versucht, Arsenausscheidungen sichtbar zu machen. Mit keiner der bei der SIMS üblichen Untersuchungsmethoden ließen sich jedoch As–Ausscheidungen nachweisen. Die Größe der später im TEM gefundenen Ausscheidungen zeigt, daß dies auch nicht weiter verwunderlich ist.

Eine andere Fragestellung im Zusammenhang mit der Probenherstellung konnte jedoch mit Hilfe der SIMS geklärt werden. Die Zucht der Kristalle läuft bei hohen Temperaturen in Quarzglasbehältern ab, mit denen, durch die Natur des Verfahrens bedingt, die Phasengrenzfläche flüssig–fest dauernden Kontakt hat. Zudem ist das Verhältnis von Kristallvolumen zu berührender Quarzglasfläche durch die Kleinheit der Proben bedingt geringer als bei herkömmlichen Verfahren. Es besteht also durchaus die Gefahr, daß beispielsweise die Defektsimulationen, die letztlich anhand des hier ermittelten Wertes für die Stöchiometrieabweichung die Form und Lage der Soliduslinie ergeben, durch nicht berücksichtigtes Silizium im GaAs–Gitter verfälscht werden. Um die Proben auf das Vorhandensein von Silizium in der GaAs–Phase zu testen, wurden mit Hilfe der SIMS Tiefenprofilanalysen erstellt.

Mit Hilfe von Cäsium Primärionen wurde eine Fläche von 60$\mu$m Durchmesser auf die von ihr ausgehenden Arsen- ($^{75}As^-$) und Siliziumionenströme ($^{28}Si^-$) untersucht.

Das Ergebnis der ca. sieben Minuten dauernden Messung ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Nach ca. fünf Minuten wird die Primärionenstromdichte für kurze Zeit erhöht. Auf diese Weise läßt sich nachprüfen, ob ein gemessenes Signal tatsächlich auf Ionen zurückzuführen ist, die aus der Probenoberfläche austreten, oder ob es sich dabei um ein Hintergrundsignal handelt. Ist ersteres der Fall, so würde das Si–Signal dem As–Signal folgen. In letzterem Fall zeigt das Si–Signal keine korrelierte Änderung, genau dieses ist, wie man in Abbildung 6.10 erkennt, hier eingetreten. Typischerweise wird das Si–Signal durch $N_2$–Moleküle hervorgerufen ($M_{N_2} \approx M_{Si} \approx 28$ g/mol), die sich als Teil des Restgases im Vakuumsystem der SIMS–Anlage befinden. Mit Hilfe eines Si–Implantationsstandards läßt sich die Si–Konzentration in der Probe auf $\leq 10^{16}$ Atome/cm$^3$ abschätzen. Eine nennenswerte Aufnahme von Silizium in den GaAs–Kristall hat also nicht stattgefunden.

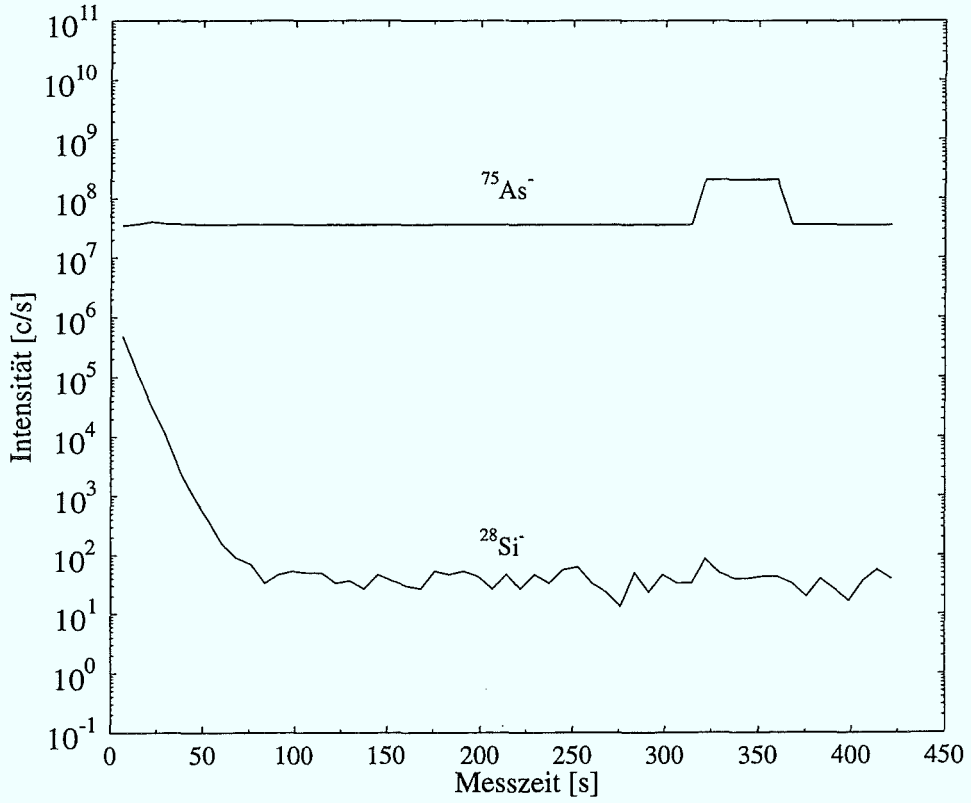



**Abbildung 6.10:** SIMS–Tiefenprofilanalyse Probe 8, $^{75}As^-$– und $^{28}Si^-$–Intensitäten

**Tabelle 6.3:** NAA-Analysen der Proben 9-1-1 und 9-1-2. Alle Werte in ppb. Von den mit NAA bestimmbaren Elementen wurde nur Zink gefunden, alle anderen Elementgehalte liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

| | | Probe 9-1-1 | | Probe 9-1-1 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Element | | Messung 1 | Messung 2 | Messung 1 | Messung 2 |
| Antimon | Sb | $< 6$ | $< 8$ | $< 7$ | $< 16$ |
| Cer | Ce | $< 100$ | $< 130$ | $< 110$ | $< 130$ |
| Chrom | Cr | $< 200$ | $< 300$ | $< 250$ | $< 300$ |
| Cäsium | Cs | $< 4$ | $< 6$ | $< 5$ | $< 6$ |
| Eisen | Fe | $< 2800$ | $< 4000$ | $< 4000$ | $< 4700$ |
| Gold | Au | $< 70$ | $< 110$ | $< 100$ | $< 150$ |
| Hafnium | Hf | $< 10$ | $< 15$ | $< 10$ | $< 15$ |
| Iridium | Ir | $< 0,3$ | $< 0,3$ | $< 0,3$ | $< 0,3$ |
| Kobalt | Co | $< 10$ | $< 20$ | $< 20$ | $< 20$ |
| Neodym | Nd | $< 900$ | $< 1200$ | $< 1000$ | $< 1300$ |
| Quecksilber | Hg | $< 50$ | $< 70$ | $< 60$ | $< 70$ |
| Rubidium | Rb | $< 170$ | $< 250$ | $< 190$ | $< 260$ |
| Ruthenium | Ru | $< 60$ | $< 85$ | $< 70$ | $< 85$ |
| Scandium | Sc | $< 0,3$ | $< 0,4$ | $< 0,4$ | $< 0,4$ |
| Selen | Se | $< 85$ | $< 115$ | $< 95$ | $< 110$ |
| Silber | Ag | $< 16$ | $< 25$ | $< 20$ | $< 20$ |
| Tantal | Ta | $< 3$ | $< 5$ | $< 4$ | $< 5$ |
| Terbium | Tb | $< 2$ | $< 3$ | $< 3$ | $< 3$ |
| Thorium | Th | $< 16$ | $< 20$ | $< 20$ | $< 20$ |
| Uran | U | $< 650$ | $< 930$ | $< 760$ | $< 970$ |
| Ytterbium | Yb | $< 25$ | $< 30$ | $< 30$ | $< 30$ |
| Zink | Zn | 850 | $< 600$ | 703 | (573) |

### 6.4.8 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA): Verunreinigungen und Spurenelemente

Zur Kontrolle der Reinheit der hergestellten Proben wurden Neutronenaktivierungsanalysen in Auftrag gegeben. Zur Bestimmung der Spurenelementgehalte durch NAA wurden von zwei Proben jeweils 100 mg in Quarzampullen abgewogen und zusammen mit einem Neutronenflußmonitor von $\phi_{th} = 2 \cdot 10^{13} \mathrm{ncm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$ bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 3 Wochen wurden die induzierten Radionuklide mit einem $\gamma$ – Spektrometer gemessen. Aus den Impulsraten der $\gamma$ – Linien wurden nach einem Absolutverfahren ($k_0$ – Methode) mit den Genter $k_0$ – Faktoren und den thermischen

und epithermischen Neutronenflüssen die Elementgehalte berechnet. Zur Kontrolle wurden jeweils zwei Bestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.3.

Lediglich Zink liegt knapp überhalb der Nachweisgrenze, alle anderen Elemente liegen darunter. Wegen des geringen Abstandes von der Nachweisgrenze kann jedoch auch der ermittlete Zinkgehalt nicht als genau angesehen werden, der Meßfehler wird mit 20% angesetzt.

### 6.4.9 Stöchiometrieanalyse: Arsengehalt

Keines der bisher hier beschriebenen und im Laufe der Experimente benutzten analytischen Verfahren, mit dem sich Gehalte von Spurenelementen und Verunreinigungen im GaAs genau ermitteln lassen, erlaubt es, den Arsengehalt einer GaAs–Probe so genau zu bestimmen, daß man aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf Lage und Ausdehnung der Soliduslinie ziehen könnte.

Bei Betrachtung des Verlaufs der GaAs–Soliduslinie (siehe Abb. 5.4) wird ersichtlich, welche Genauigkeitsanforderungen an das Nachweisverfahren gestellt werden. Bei Werten für die Stöchiometrieabweichung $s = 1 - 2x_{\mathrm{As}}$ von ca. $-10^{-4}$ bis $10^{4}$ im $Ga_{1-x}As_x$ – Kristall muß eine Genauigkeit von $10^{-5}$ erreicht werden, um verwertbare Aussagen über die Soliduslinie zu erhalten.

Zur Anwendung kommt ein indirektes, zweistufiges Verfahren bestehend aus Präzisionsgravimetrie und Titration. Titriert wird bei diesem Verfahren durch Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gebundenes Gallium mit einer $Bi(NO_3)_3$–Lösung [81]. Dieses Verfahren, angewendet im Forschungszentrum Jülich in einer Zusammenarbeit der Zentralabteilung für Chemische Analysen und des Instituts für Festkörperforschung, hat sich im Verlauf vieler Analysenreihen als Standardverfahren zur Bestimmung des As–Gehaltes in konventionellen GaAs–Kristallen etabliert und erlaubt zuverlässige Aussagen über As– und Ga–reiche Proben [15].

Mit „konventionellen GaAs–Kristallen“ sind Kristalle gemeint, die aus einer stöchiometrischen oder nahezu stöchiometrischen Schmelze gezogen worden sind. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Proben gilt es jedoch einige Besonderheiten zu berücksichtigen.

1. Aufgrund des extrem hohen As–Gehaltes der Ga–As-Schmelze ist generell die Anzahl der Gitterdefekte, Ausscheidungen und Einschlüsse von flüssiger Phase größer als bei konventionellen Kristallen. Für die oben beschriebene Stöchiometrieanalyse können zur Erzielung von aussagekräftigen Ergebnissen jedoch nur

einwandfreie Proben verwendet werden, die frei von Ausscheidungen und Einschlüssen[1] sind. Von den rund 35 gezogenen Kristallen wurden nur zwei als für die Stöchiometrieanalyse geeignet beurteilt. Es lassen sich also keine umfangreichen Meßreihen realisieren, wie dies bei Untersuchungen an konventionellen GaAs–Kristallen möglich ist.

2. Im Gegensatz zu konventionellen Proben, die praktisch zu 100% aus der Phase $Ga_{1-x}As_x$ bestehen, stellt der Anteil dieser Phase am Gesamtvolumen der hier hergestellten Proben nur einen Teil dar. Geht man davon aus, daß eine Probe erst zerteilt, geschliffen, poliert und geätzt werden muß, bevor entschieden werden kann, ob sie für die Stöchiometrieanalyse geeignet ist, so ist verständlich, daß die ohnehin geringe Menge an GaAs–Phase schnell die Mindestmenge unterschreitet, die für eine zuverlässige Titration notwendig ist. Typischerweise lassen sich aus einem qualitativ guten Kristall zwei Proben von je ca. 200 mg für die Stöchiometrieanalyse gewinnen.

3. Da die Stöchiometrieanalyse durch Titration kein zerstörungsfreies Untersuchungsverfahren ist, lassen sich die dafür benutzten Proben nur in äußerst beschränktem Umfang für andere Untersuchungen heranziehen. Die Entscheidung, eine qualitativ hochwertige Probe zu titrieren bedeutet also gleichzeitig einen Verzicht auf andere wichtige Ergebnisse, die sich durch Anwendung weiterer Analysenverfahren aus der Probe gewinnen lassen würden.

Unter diesen Gesichtspunkten müssen die Ergebnisse gesehen werden, die durch die Stöchiometrieanalyse aus den hergestellten Proben gewonnen wurden.

Die Durchführung der Stöchiometrieanalyse läßt sich in Kurzform wie folgt beschreiben:

Idealerweise sollte die zu analysierende Probe ein Gewicht von ca. 250 mg aufweisen. Nach Reinigung und Wägung wird sie in einer Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure aufgelöst. Anschließend wird das gesamte Gallium der Lösung durch EDTA gebunden. Hierzu wird das Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure mit einem Überschuß von ca. 1% eingewogen.

Die Titration des Komplexes erfolgt bei einem konstant gehaltenem pH–Wert von 2.6 durch Zufügung von (m/100)–molarer $Bi(NO_3)_3$–Lösung bis zum Umschlagspunkt von hell-gelb nach braun unter Verwendung von Brenzkatechinviolett als Indikator.

[1] Zu diesen Ausscheidungen zählen natürlich nicht jene, die im Verlauf der Abkühlung des Kristalls aufgrund der retrograden Löslichkeit des $Ga_{1-x}As_x$ –Kristalls entstanden sind (siehe Kapitel 6.4.6). Bei ihnen handelt es sich um Gleichgewichtsausscheidungen, die in die Bestimmung des Gesamtarsengehaltes einfließen *müssen*.

Eine präzise Titration setzt natürlich voraus, daß das Molgewicht des EDTA–Salzes genau genug bekannt ist. Gerade dies ändert sich jedoch aufgrund des variierenden Wassergehalts des Salzes. Aus diesem Grunde muß daher erst das exakte Molgewicht des Salzes im Vorfeld der Analysen durch Titration von hochreinem Gallium (6N) als Standard bestimmt werden.

Nachdem durch die Titration mit $Bi(NO_3)_3$ so der EDTA–Überschuß der Lösung bestimmt wurde, wird eine genau abgewogene Menge EDTA der Lösung zugegeben. Diese wird wiederum mit $Bi(NO_3)_3$ titriert. Diese Rücktitration, die pro Lösung 5 bis 6 Mal wiederholt wird, dient der statistischen Absicherung der Genauigkeit der Titration. Über den ermittelten Ga–Gehalt des gelösten Kristalls läßt sich somit der As–Gehalt bestimmen.

Hauptproblem dieses Verfahrens ist das zuverlässige Erkennen des nicht gerade deutlich hervortretenden Farbumschlags von hell-gelb nach braun. Neben Faktoren wie den herrschen Lichtverhältnissen ist dieses Verfahren an diesem Punkt auch von der subjektiven Beurteilung des Experimentators abhängig. Diese hat jedoch, nach einem durchgeführten Test zu urteilen, möglicherweise weniger Einfluß auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als ursprünglich angenommen. Hierzu wurden die oben beschriebenen Rücktitrationen abwechselnd von zwei Personen durchgeführt. Beim nachfolgenden Vergleich der Ergebnisse zeigte sich, daß die Differenz zweier beliebiger ermittelter Werte nicht größer war, wenn sie von verschiedenen Personen erstellt wurden.

Tabelle 6.4 zeigt die Ergebnisse, die durch die Titration gewonnen wurden. Während bei den Proben 7-2-1 und 7-2-2 während der Vorbereitung zur Titration keine Ausscheidungen an der Probe auffielen, zeigten sich an den Proben 14A und 14B Einschlüsse erstarrter Restschmelze. Diese Einschlüsse, bei denen es sich nicht um Gleichgewichtsausscheidungen handelt, die während der Abkühlung aufgrund der rückläufigen Soliduskurve entstanden sind, verfälschen das Ergebnis, in dem sie einen wesentlich größeren Arsengehalt im $Ga_{1-x}As_x$ -Kristall vortäuschen, als tatsächlich bei den hohen Zuchttemperaturen vorlag.

Die Arsengehalte der Proben 7-2-1 ($x_{As} = 0.500334$) und 7-2-2 ($x_{As} = 0.500219$) können als Anhaltspunkte für die Lage der Soliduslinie dienen. Sie stellen zwei Punk-

| Probe | $x_{As}$ | $s = 1 - 2x_{As}$ |
|---|---|---|
| 4-1-1 | 0.50089 | $-1.78 \cdot 10^{-3}$ |
| 7-2-1 | 0.500334 | $-6.69166 \cdot 10^{-4}$ |
| 7-2-2 | 0.500219 | $-4.39170 \cdot 10^{-4}$ |
| 14A | 0.51612 | |
| 14B | 0.50714 | |

**Tabelle 6.4:** Ergebnisse der Stöchiometrieanalysen durch Titration. Die Proben 14A und 14B wiesen Einschlüsse auf, daher können diese beiden Ergebnisse nicht zur Bestimmung der Soliduslinie herangezogen werden.

te der Soliduslinie auf der As–reichen Seite des Phasendiagramms dar, die zugeordnete Temperatur ist die Zuchttemperatur, bei dem dieser Teil des Kristalls entstanden ist. In Kapitel 5.3 werden die erhaltenen Werte als Anhaltspunkte für die maximale Ausdehnung des $Ga_{1-x}As_x$ -Phasenbereiches herangezogen.

### 6.4.10 Hall–Messungen: Widerstand und Ladungsträgerkonzentrationen

An den Proben wurden ebenfalls Widerstands- und Halleffektmessungen nach der Methode von van der Pauw [71] an einem bereits bestehenden Meßplatz durchgeführt. Aufbau des Meßplatzes, Durchführung der Messungen sowie Theorie und Fehlerbetrachtung der benutzten Verfahren sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden [35, 44, 54]. An dieser Stelle soll daher nur eine kurze Übersicht gegeben werden.

#### Messung des spezifischen Widerstandes

Das angewendete Verfahren zur Messung des spezifischen Widerstandes geht von einer Probe aus, die in halbunendlicher Form vorliegt. Am Rand dieser Probe liegen vier Kontakte P,Q,R und S. Durch einen dieser Kontakte tritt ein Strom in die Probe ein, durch einen weiteren verläßt er sie wieder. Zwischen den anderen beiden Punkten wird ein Spannungsabfall gemessen. Nach Ausformulierung des Widerstandes $R$ und Transformation des erhaltenen Ausdrucks für eine homogene Probe endlicher Ausdehnung und konstanter Dicke, die keine Löcher aufweist, ergibt sich für den spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}}\right). \tag{6.1}$$

Hierin bedeuten:

| | |
|---|---|
| $\rho$ | Spezifischer Widerstand der Probe. |
| d | Dicke der Probe. |
| $R_{PQ,RS}$ | Gemessener Widerstand bei Eintreten des Stromes durch Punkt $P$, Austreten durch Punkt $Q$, Spannungsabfall über $R$–$S$, $R_{QR,SP}$ dementsprechend. |

$f\left(\frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}}\right)$ Korrekturfunktion zur Berücksichtigung nichtidealer Probengeometrien. Sind die Abstände der vier Kontakte und damit auch $R_{PQ,RS}$ und $R_{QR,SP}$ gleich groß, so ergibt sich $f = 1$.

Die Hauptfehlerquellen bei der Widerstandsmessung sind Schwankungen der Probendicke und der Abstände der Kontakte. Durch die Art der Probenvorbereitung lassen sich die Schwankungen in der Probendicke auf unter 1% senken. Fehler durch ungleichmäßige Kontaktabstände werden im allgemeinen dadurch umgangen, daß die Proben in eine quadratische Form gebracht werden. Dies ist bei den vorliegenden Proben nicht möglich, da sie durch die Art der Herstellung einen runden Querschnitt besitzen (Durchmesser maximal ca. 6 bis 7 mm). Ein Zuschneiden der Proben erhöht letzten Endes nur den Fehler, da dann wegen der weiteren Verkleinerung der Probe die Ausdehnung der Kontakte im Verhältnis zur Probengröße eine noch größere Rolle spielt.

Die Messungen selbst werden weitgehend automatisiert durchgeführt, hierzu dient ein PC, der die Meßapparatur steuert und die Meßwerte aufnimmt. Die mit Leitsilber kontaktierte Probe wird durch vier Meßfühler, deren Aufsetzpunkte aus Wolframkarbid–Nadeln mit einem Radius von 20 $\mu m$ bestehen, mit der Meßelektronik verbunden.

Nacheinander werden vier Widerstände bestimmt, aus den ersten beiden ($R_{12,34}$ und $R_{23,41}$) ergibt sich nach Gleichung 6.1 der spezifische Widerstand

$$\rho_1 = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right). \tag{6.2}$$

Im Anschluß daran wird noch eine weitere Meßreihe durchgeführt, um die Meßgenauigkeit zu erhöhen. Analog zu 6.2 wird ein zweiter Wert für den spezifischen Widerstand aus den gemessenen Widerständen $R_{34,12}$ und $R_{41,23}$ ermittelt:

$$\rho_2 = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{34,12} + R_{41,23}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{34,12}}{R_{41,23}}\right). \tag{6.3}$$

Der endgültige Wert für den spezifischen Widerstand wird dann durch Mittelwertbildung bestimmt:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \tag{6.4}$$

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

### Hallmessungen

Zur Bestimmung der Konzentration der Ladungsträger und deren Beweglichkeit können auf demselben Meßplatz, unmittelbar im Anschluß an die Messungen des spezifischen Widerstandes, Hallmessungen durchgeführt werden.

Fließt durch die Probe ein Strom $I_{13}$ zwischen den gegenüberliegenden Kontakten 1 und 3 mit der Stromdichte $j_{13}$ und wird gleichzeitig senkrecht dazu ein Magnetfeld der Stärke $B$ angelegt, so wird in der dritten Raumrichtung ein elektrisches Feld $F$ erzeugt. Die resultierende Spannung in Richtung des Feldes ist die Hallspannung $U_{24}$, die zwischen den gegenüberliegenden Kontakten 2 und 4 gemessen wird:

$$F = R_H \, j_{13} \, B = \frac{\partial U_{24}}{\partial x} \tag{6.5}$$

Der Proportionalitätsfaktor $R_H$ ist der Hallkoeffizient, der im wesentlichen von der Ladungsträgerkonzentration $n$ (bei Leitung durch Elektronen) bzw. $p$ (bei Leitung durch Löcher) und einem Korrekturfaktor $r_H$ abhängt, durch den die Art des vorherrschenden Streumechanismusses eingeht:

$$R_H = -\frac{r_H}{n \cdot e} \quad \text{bzw.} \tag{6.6}$$

$$R_H = -\frac{r_H}{p \cdot e} \tag{6.7}$$

Der Wert für $r_H$ wird für Messungen bei Raumtemperatur im allgemeinen zu 1 abgeschätzt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Hallkoeffizient an derselben Probe und Anlage unter denselben Bedingungen gemessen wird, läßt sich $R_H$ durch Messung des magnetischen Feldes $B$ und des Widerstandes $R_{13,24}$ bestimmen:

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \frac{U_{24}}{I_{13}} = \frac{d \cdot R_{13,24}}{B} \tag{6.8}$$

Der Widerstand $R$ wird dabei auf die gleiche Weise bestimmt wie oben bereits beschrieben. Für den gesamten Meßfehler wurde ein Wert von 3.3% bestimmt [44]. Er ist damit von ähnlicher Größe wie der Fehler, mit dem man bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes rechnen muß.

In zwei Meßreihen wird je ein Wert für den Hallkoeffizienten bestimmt:

$$R_{H_1} = \frac{d}{|B|}\left[\left(\frac{V_2}{I_2} - \frac{V_1}{I_1}\right) - \left(\frac{V_6}{I_6} - \frac{V_5}{I_5}\right)\right] \tag{6.9}$$

$$R_{H_2} = \frac{d}{|B|}\left[\left(\frac{V_4}{I_4} - \frac{V_3}{I_3}\right) - \left(\frac{V_8}{I_8} - \frac{V_7}{I_7}\right)\right] \tag{6.10}$$

Die Spannungen $V_1$ bis $V_8$ und die Ströme $I_1$ bis $I_8$ stellen dabei wiederum verschiedene Meßkonfigurationen an den vier Kontakten dar, wobei sich die Konfigurationen der zweiten Meßreihe von der ersten nur durch das entgegengesetzt gerichtete Magnetfeld unterscheiden.

Der endgültige Wert für den Hallkoeffizienten wird dann ebenfalls durch Mittelwertbildung bestimmt:

$$R_H = \frac{R_{H_1} + R_{H_2}}{2} \tag{6.11}$$

Aus dem Vorzeichen des Hallkoeffizienten läßt sich die Art der Majoritätsladungsträger (entweder $n$– oder $p$–Leitung) erkennen. Damit läßt sich mit Hilfe der Gleichungen 6.6 bzw. 6.7 die Ladungsträgerkonzentration $n$ bzw. $p$ bestimmen. Aus

$$\sigma = e\,(n\mu_e + p\mu_h) = \frac{1}{\rho} \tag{6.12}$$

ergibt sich dann je nach Majoritätsladungsträger die Beweglichkeit $\mu_e$ bzw. $\mu_h$.

### Messergebnisse

In Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse der durchgeführten Widerstands- und Hallmessungen dargestellt. Obwohl man erwarten würde, daß man bei einem derart hohen Arsenüberschuß durchweg $n$–leitendes Material erhalten würde, sind mehr als die Hälfte der gemessenen Proben $p$–leitend. Generell läßt sich über die Meßergebnisse sagen, daß sie keine zuverlässige Charakterisierung des Materials in Bezug auf Widerstand sowie Art und Beweglichkeit der Ladungsträger zulassen, beispielsweise sind die gemessenen Unterschiede in den Spannungen (siehe Gleichungen 6.9 und 6.10) nach Umkehr des Magnetfeldes dazu zu gering. Hierfür gibt es eine Reihe von Gründen:

- Die Größe und Form der Proben entspricht nicht den geforderten Idealmaßen. Außer der Tatsache, daß sie versuchsbedingt durchweg von runder Form sind, sind sie in vielen Fällen von so geringem Durchmesser, daß die einzelnen Kontakte zu nahe beieinander liegen. Ein ungleichmäßiger Kontaktabstand ist eine der möglichen Fehlerquellen besonders bei der Widerstandsmessung, der unter Umständen nicht durch den Faktor $f$ (siehe Gleichung 6.1) korrigiert werden kann.

- Wie bei der Bestimmung der Stöchiometrie (siehe Kapitel 6.4.9), so muß man auch bei den Hallmessungen bedenken, daß mögliche Inhomogenitäten im Innern der Probe die Meßergebnisse verfälschen können. Offen ist ebenfalls, welchen Einfluß die nachgewiesen Arsenausscheidungen (siehe Kapitel 6.4.6) auf die elektrischen Eigenschaften haben, besonders für den Fall, daß sie in hoher Dichte vorliegen. Zu bedenken gilt auch, daß es sich bei den Proben nicht um Einkristalle handelt, sondern um Polykristalle. Die einzelnen Körner sind zwar relativ groß, trotzdem bleibt offen, welchen Einfluß die Korngrenzen zwischen ihnen auf die Meßergebnisse haben.

- Das Aufbringen der Leitsilber–Kontakte hat sich als schwierig erwiesen, sowohl in Bezug auf die Kontaktgröße als auch die Kontaktposition. Abweichungen vom Idealzustand vergrößern den Meßfehler, gerade bei kleinen Proben.

**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der Hallmessungen

| Nr. | $\rho\ (20^\circ C)$ $[\Omega cm]$ | $R_H$ $[cm^3/^\circ C]$ | $n$ bzw. $p\ (20^\circ C)$ $[cm^{-3}]$ | $\mu\ (20^\circ C)$ $[cm^2/Vs]$ |
|---|---|---|---|---|
| 30-2 | $5.7854 \pm 0.0\%$ | $73.66 \pm 5.7\%$ | $p = 8.473 \cdot 10^{16}$ | 12.73 |
| | $5.7933 \pm 0.3\%$ | $75.03 \pm 13.5\%$ | $p = 8.318 \cdot 10^{16}$ | 12.95 |
| 30-3 | $21.356 \pm 3.4\%$ | $6.072 \cdot 10^4 \pm 63.4\%$ | $p = 1.028 \cdot 10^{14}$ | 2843 |
| | $21.196 \pm 0.8\%$ | $244.4 \pm 47.1\%$ | $p = 2.554 \cdot 10^{16}$ | 11.53 |
| | $20.911 \pm 0.3\%$ | $287.0 \pm 77.9\%$ | $p = 2.175 \cdot 10^{16}$ | 13.72 |
| 30-6 | $63.491 \pm 6.2\%$ | $496.4 \pm 108.6\%$ | $p = 1.257 \cdot 10^{16}$ | 7.818 |
| | $117.60 \pm 22.8\%$ | $1079 \pm 124.1\%$ | $p = 5.785 \cdot 10^{15}$ | 9.174 |
| | $115.21 \pm 21.2\%$ | $-1493 \pm 103.6\%$ | $n = 4.181 \cdot 10^{15}$ | 12.96 |
| *Fortsetzung nächste Seite* | | | | |

**Tabelle 6.5:** *Fortsetzung*

| Nr. | $\rho$ (20°C) [$\Omega cm$] | $R_H$ [$cm^3/°C$] | $n$ bzw. $p$ (20°C) [$cm^{-3}$] | $\mu$ (20°C) [$cm^2/Vs$] |
|---|---|---|---|---|
| | $108.41 \pm 16.7\%$ | $6793 \pm 109.7\%$ | $p = 9.188 \cdot 10^{14}$ | 62.65 |
| 31-3 | $183.04 \cdot 10^{-3} \pm 0.0\%$ | $-97.00 \pm 3.5\%$ | $n = 6.435 \cdot 10^{16}$ | 529.9 |
| 31-4 | $28.536 \cdot 10^{-3} \pm 13.3\%$ | $-59.68 \pm 3.6\%$ | $n = 1.046 \cdot 10^{17}$ | 2091 |
| 31-32 | $1.916910^{-3} \pm 3.6\%$ | $-0.2322 \pm 99.9\%$ | $n = 2.688 \cdot 10^{19}$ | 121.1 |
| | $1.9001 \cdot 10^{-3} \pm 5.3\%$ | $-0.2143 \pm 33.4\%$ | $n = 2.912 \cdot 10^{19}$ | 112.8 |
| 33-2 | $485.78 \cdot 10^{3} \pm 0.0\%$ | $-1.739 \cdot 10^{7} \pm 6.8\%$ | $n = 3.590 \cdot 10^{11}$ | 35.79 |
| | $522.35 \cdot 10^{3} \pm 7.3\%$ | $-9.231 \cdot 10^{7} \pm 105.5\%$ | $n = 6.761 \cdot 10^{10}$ | 176.7 |
| | $447.36 \cdot 10^{3} \pm 1.0\%$ | $1.659 \cdot 10^{9} \pm 96.6\%$ | $p = 3.762 \cdot 10^{9}$ | 3708 |
| 33-5 | $447.09 \cdot 10^{3} \pm 0.6\%$ | $-2.021 \cdot 10^{7} \pm 9.2\%$ | $n = 3.088 \cdot 10^{11}$ | 45.20 |
| 34-6 | $4.8034 \pm 8.5\%$ | $-31.33 \pm 8.2\%$ | $n = 1.992 \cdot 10^{17}$ | 6.522 |
| 34-10 | $14.720 \pm 6.2\%$ | $-9023 \pm 63.3\%$ | $n = 6.918 \cdot 10^{14}$ | 612.9 |
| | $3.2197 \pm 44.3\%$ | $-3698 \pm 76.6\%$ | $n = 1.688 \cdot 10^{15}$ | 1149 |

### 6.4.11 Kuriosa

Wie bei vielen Versuchsreihen, bei denen noch wenig erprobte Verfahren eingesetzt werden, so hat es auch im Laufe dieser Arbeit einzelne Experimente gegeben, die man eigentlich als fehlgeschlagen bezeichnen müßte. Wenn man sich jedoch trotzdem die Mühe macht, genauer hinzusehen, so entdeckt man oft faszinierende Details, die ihr Entstehen diesen außergewöhnlichen Vesuchsbedingungen verdanken und vermutlich andersartig gar nicht zu reproduzieren wären.

Einen dieser Fälle stellt Versuch 6 dar, ein Kristallzuchtversuch ohne Impfkristall. Bei diesen frühen Versuchen war der Stahlstempel, auf dem die Ampulle aufsetzt, noch mit einer exakt halbkugelförmigen Hohlbohrung versehen. Im Verlauf der ersten Versuche ist der Stahlstempel verzundert, wodurch sich die Oberfläche der Hohlboh-

rung verrauht hat. Während des Abkühlvorganges des 6. Zuchtexperimentes ist die Quarzampulle mit der Stahloberfläche verbacken, und aufgrund der hablkugelförmigen Hohlbohrung und der stärkeren Schrumpfung des Stahls im Vergleich zum Glas ist das abgerundete Ende der Ampulle im Stahlstempel eingeklemmt worden, bis es dann schließlich mit einem ohrenbetäubenden Knall abgeplatzt ist. Da Ampulle, Quarzglas und Thermoelemente in einem Incoloy-Rohr hermetisch abgeschlossen sind, wurde der Grund für den Knall zu später Stunde nicht auf Anhieb gefunden, die Steuerung hat den Versuch normal weiter abgekühlt. Nachdem am nächsten Morgen ein Sprung in den aufgenommenen Temperaturverläufen der Thermoelemente festgestellt und der Versuch beendet wurde, zeigten sich Ampulle und Kristall in einem ungewöhnlich Zustand. Das abgeplatzte Ampullenende, das noch unter erheblicher Spannung in der Stempelbohrung saß, hatte das Ende des Kristalls freigelegt. Da der Innenraum der Ampulle am unteren Ende leicht konisch zuläuft, hat der Überdruck der Gasphase im Ampullenoberteil den bis dahin erstarrten Kristall nicht aus der Ampulle herausdrücken können. Auch zeigte eine EDAX-Untersuchung der kältesten Stellen der Innenseite des Incoloyrohres keine Anzeichen von abgeschiedenem Arsen. Die Untersuchung des Kristalls förderte dann jedoch eine Vielzahl von sehr eindrucksvollen Strukturen zu Tage, von denen einige in den Abbildungen E.36 bis E.38 dargestellt sind.

Nach dem Bruch der Ampulle ist Umgebungsluft aus dem Inneren des Incoloyrohres in den Spalt zwischen Kristall und Ampulle eingedrungen. Durch Risse, die der Ampullenbruch im Kristall verursacht hat, hat der Sauerstoff der Luft nicht nur chemische Veränderungen an der Außenseite des Kristalls hervorgerufen, sondern ist entlang der Risse bis tief in den Kristallkörper eingedrungen (Abbildung E.36). Die im Lichtmikroskop dunkel erscheinenden Bereiche bestehen der EDAX-Analyse nach aus Galliumoxid (siehe auch Abbildung E.25 und Kapitel 6.4.5). An vielen Stellen hat der Einfluß des Sauerstoffs und damit die Bildung von Galliumoxiden zu einer Verarmung des Galliumarsenidkristalls an Gallium geführt, so daß Bereiche mit hohem Arsengehalt übriggeblieben sind. In Abbildung E.37 zieht sich ein Riß, der sich mit Galliumoxid (im Bild dunkel) gefüllt hat, quer durch einen hoch arsenhaltigen Bereich (hell), umgeben von unberührtem Galliumarsenid. Abbildung E.38 zeigt das Nebeneinander von vier Phasen: Der zungenförmigen arsenreichen Phase, an der Oberseite halbkreisförmig begrenzt von einem $Ga_2O_3$–gefülltem Riß, einem eutektischen Phasenbereich in der unteren Bildmitte, alles eingebettet in die ursprüngliche GaAs–Matrix.

Im Verlauf der Vorbereitungen zu den Kristallzuchtexperimenten mit hohen Arsengehalten wurden einige Versuche zur extremen Siliziumanreicherung von GaAs durchgeführt. Hierzu wurde eine Menge von GaAs–Waferstücken mit Siliziumbrocken im SiN–Tiegel einer Gremmelmaier–Anlage aufgeschmolzen und (polykristallin) erstarrt. Die Untersuchung der zerklüfteten schlackenartigen Oberfläche im Raste-

relektronenmikroskop brachte einige sehr außergewöhnliche Formen zutage, deren Enstehung völlig unklar ist (Abbildungen E.39 - E.41). Obwohl diese Strukturen „organisch“ anmuten, haben EDAX-Analysen gezeigt, daß sie zweifelsfrei rein anorganisch sind. Beispielsweise bestehen die ca. 0.1 mm langen „Stengel“ aus 42% Gallium, 34% Silizium und 24% Arsen, die voluminösen Aufsätze sind dagegen frei von Arsen und bestehen aus 72% Silizium und 28% Gallium. Es ist schwer vorzustellen, wie sich diese komplexen Strukturen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen haben bilden können, andere Einflüsse können jedoch zuverlässig ausgeschlossen werden, da die Probe direkt nach dem Abkühlen untersucht wurde.

# A. Herleitung der Liquidusgleichung

An dieser Stelle soll die Herleitung der Liquidusgleichung beschrieben werden, so wie sie in der Mehrzahl der Arbeiten über III-V Halbleiter benutzt wird. Diese Herleitung richtet sich im wesentlichen nach [11].

Abbildung A.1 zeigt schematisch den Aufbau eines binären Phasendiagramms, so wie es sich für III-V Halbleiter am Beispiel des Galliumarsenids darstellt. Allgemein lassen sich die Liquiduslinien aller ähnlich aufgebauten binären Legierungen mit diesem Ansatz beschreiben, durch Verwendung der entsprechenden Indizes wird hier jedoch speziell das GaAs berücksichtigt.

Der Schmelzpunkt des kongruent schmelzenden Galliumarsenids ist $T_m$, $T_1$ und $T_2$ seien zwei Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht zwischen der festen Phase GaAs und der flüssigen Phase mit den jeweiligen Konzentrationen $x_{\mathrm{As}}(T_1)$ und $x_{\mathrm{As}}(T_2)$ betrachtet wird.

Bei einer Temperatur $T$ lautet das Gleichgewicht zwischen festem GaAs und der flüssigen Lösung aus Ga und As

$$\mathrm{Ga}^l + \mathrm{As}^l = \mathrm{GaAs}^c \tag{A.1}$$

Im Gleichgewicht ist die Änderung der Gibbsenergie dieser Reaktion gleich null. Damit läßt sich für die chemischen Potentiale $\mu$ der beteiligten Komponenten [1]

$$\mu_{\mathrm{Ga}}(T) + \mu_{\mathrm{As}}(T) - \mu_{\mathrm{GaAs}}(T) = 0 \tag{A.2}$$

[1] Im folgenden werden die Indizes für die flüssige und die feste Phase der besseren Lesbarkeit halber weggelassen.

schreiben.

Bei einer Temperatur $T$ läßt sich das chemische Potential der Komponente $i$ als

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \tag{A.3}$$

ausdrücken. Dabei stehen $a_i$, $x_i$ und $\gamma_i$ für die Aktivität, den Stoffmengenanteil und den Aktivitätskoeffizienten der Komponente $i$. Die hochgestellte 0 kennzeichnet die jeweilige thermodynamische Größe als die der reinen Komponente, also nicht im Lösungszustand. Die Aktivität des reinen festen GaAs ist gleich eins, und damit

$$\mu_{\mathrm{GaAs}} = \mu^0_{\mathrm{GaAs}}. \tag{A.4}$$

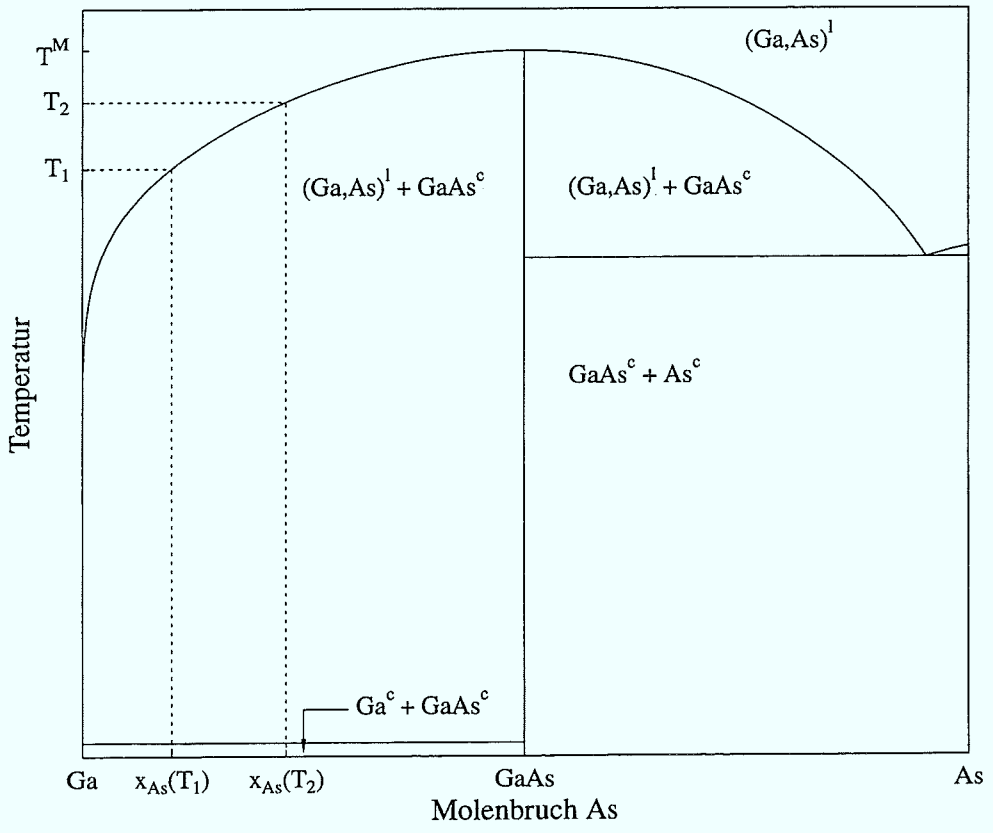



**Abbildung A.1:** Ga–As-Phasendiagramm (schematisch)

Damit läßt sich nun Gleichung (A.2) in der Form

$$\begin{aligned} & \mu^0_{\mathrm{Ga}}(T) + RT\ln[\gamma_{\mathrm{Ga}}(T)x_{\mathrm{Ga}}(T)] \\ + \; & \mu^0_{\mathrm{As}}(T) + RT\ln[\gamma_{\mathrm{As}}(T)x_{\mathrm{As}}(T)] \\ - \; & \mu^0_{\mathrm{GaAs}}(T) = 0 \end{aligned} \tag{A.5}$$

schreiben. Betrachtet man die Differenz der chemischen Potentiale bei zwei Temperaturen $T_1$ und $T_2$ mit $T_2 > T_1$, so erhält man aus Gleichung (A.5)

$$\begin{aligned} \mu^0_{\mathrm{Ga}}(T_2) \; - \; & \mu^0_{\mathrm{Ga}}(T_1) + \mu^0_{\mathrm{As}}(T_2) - \mu^0_{\mathrm{As}}(T_1) - \mu^0_{\mathrm{GaAs}}(T_2) + \mu^0_{\mathrm{GaAs}}(T_1) \equiv \Delta\mu^0 \\ = \; - \; & RT_2\ln[\gamma_{\mathrm{Ga}}(T_2)\gamma_{\mathrm{As}}(T_2)x_{\mathrm{Ga}}(T_2)x_{\mathrm{As}}(T_2)] \\ + \; & RT_1\ln[\gamma_{\mathrm{Ga}}(T_1)\gamma_{\mathrm{As}}(T_1)x_{\mathrm{Ga}}(T_1)x_{\mathrm{As}}(T_1)]. \end{aligned} \tag{A.6}$$

Für die weitere Behandlung ist es angenehmer, die einzelnen Potentialterme der reinen Komponenten auf der linken Seite von Gleichung (A.6) durch thermodynamische Größen auszudrücken, die sich numerisch entwickeln lassen. Per Definition ist das chemische Potential der Komponente $i$ die partielle molare freie Enthalpie dieser Komponente. Bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung folgt daraus für die molare freie Entropie $S_i$ der Komponente $i$

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right) = -S_i. \tag{A.7}$$

Für eine reine Komponente ist $\mu_i$ lediglich eine Funktion der Temperatur, dadurch ergibt sich für Gleichung (A.7) zwischen den beiden Temperaturen $T_1$ und $T_2$

$$\mu^0_i(T_2) - \mu^0_i(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} S^0_i(T)\,dT, \tag{A.8}$$

wobei $S^0_i$ die Entropie der reinen Komponente $i$ darstellt. Die betrachtete Gleichgewichtsreaktion (A.1) stellt einen reversiblen Prozeß dar, für diese gilt generell

$$dS = (c_p/T)\,dT. \tag{A.9}$$

Vorausgesetzt es finden zwischen $T_2$ und $T$ keine Phasenumwandlungen statt, ergibt sich für die reine Komponente $i$

$$S_i^0(T) = S_i^0(T_2) + \int_{T_2}^{T} \frac{c_{p,i}^0}{T}\, dT, \tag{A.10}$$

wobei $c_{p,i}^0$ die Wärmekapazität der reinen Komponente $i$ bei konstantem Druck darstellt. Einsetzen von Gleichung (A.10) in Gleichung (A.8) ergibt

$$\mu_i^0(T_2) - \mu_i^0(T_1) = S_i^0(T_2)(T_1 - T_2) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_2}^{T} \frac{c_{p,i}^0}{T'} dT' dT. \tag{A.11}$$

Wird Gleichung (A.11) für Ga, As und GaAs aufgestellt und in Gleichung (A.6) eingesetzt, so ergibt sich mit $\Delta S^0(T_2) = S_{\mathrm{Ga}}^0(T_2) + S_{\mathrm{As}}^0(T_2) - S_{\mathrm{GaAs}}^0(T_2)$ und $\Delta c_p^0 = c_{p,\mathrm{Ga}}^0 + c_{p,\mathrm{As}}^0 - c_{p,\mathrm{GaAs}}^0$ für die linke Seite

$$\Delta\mu^0 = \Delta S^0(T_2)(T_1 - T_2) - \int_{T_1}^{T_2} \int_{T_2}^{T} \frac{\Delta c_p^0}{T'} dT' dT. \tag{A.12}$$

Wird jetzt $T_2 = T_M$ gesetzt und berücksichtigt, daß bei $T = T_M$ $x_{\mathrm{Ga}} = x_{\mathrm{As}} = 0.5$ ist, dann ergibt sich damit aus Gleichung (A.6)

$$\begin{aligned} &RT_1 \ln[\gamma_{\mathrm{Ga}}(T_1)\gamma_{\mathrm{As}}(T_1)x_{\mathrm{Ga}}(T_1)x_{\mathrm{As}}(T_1)] - RT_M \ln[\gamma_{\mathrm{Ga}}(T_M)\gamma_{\mathrm{As}}(T_M)/4] \\ &= -\Delta S^0(T_M)(T_M - T_1) - \int_{T_1}^{T_M} \int_{T_M}^{T} \frac{\Delta c_p^0}{T'} dT' dT. \end{aligned} \tag{A.13}$$

Bis hier sind bei der Herleitung dieser Liquidusgleichung keine vereinfachenden Annahmen gemacht worden, außer daß zwischen $T_M$ und $T_1$ keine Phasenumwandlungen in den Komponenten Ga, As und GaAs stattfinden.

Eine Liquidusgleichung der Form, wie sie in Gleichung (A.13) gegeben ist, läßt sich nur dann einsetzen, wenn Werte für die Aktivitätskoeffizienten, die Wärmekapazitäten und $\Delta S^0(T_M)$ vorliegen. Die Aktivitätskoeffizienten werden durch den Wechselwirkungskoeffizienten $\alpha$ ausgedrückt, der bei III-V–Halbleitern seit langem zur Beschreibung des Exzess-Anteils der Gibbsenergie $G^E$ eingesetzt wird:

$$G^E = \alpha(T) x_i (1 - x_i) \tag{A.14}$$

Im strikt „regulären“ Lösungsmodell nach Vieland [73] handelt es sich bei $\alpha$ um eine Konstante, im Falle einer „einfachen“ Lösung nach Guggenheim [26] um einen Ausdruck der Form $\alpha = a + bT$. Im Falle des Zweikomponentensystems Galliumarsenid ergibt sich für den Exzessanteil $\mu_{\mathrm{As}}^E$ des chemischen Potentials aus Gleichung (A.3)

$$\mu_{\mathrm{Ga}}^E = RT \ln \gamma_{\mathrm{Ga}}. \tag{A.15}$$

Für $\mu_{\mathrm{As}}^E$ ergibt sich außerdem

$$\mu_{\mathrm{Ga}}^E = G^E - x_{\mathrm{As}}(\partial G^E / \partial x_{\mathrm{As}}), \tag{A.16}$$

wie sich zum Beispiel graphisch durch die Tangentenmethode anschaulich zeigen läßt.

Mit $x_i = x_{\mathrm{As}}$ ergibt sich damit aus den Gleichungen (A.14) und (A.16)

$$\mu_{\mathrm{Ga}}^E = \alpha(T) x_{\mathrm{As}}^2 \tag{A.17}$$

und mit Gleichung (A.15)

$$RT \ln \gamma_{\mathrm{Ga}} = \alpha(T) x_{\mathrm{As}}^2 = \alpha(T)(1 - x_{\mathrm{Ga}})^2. \tag{A.18}$$

Dementsprechend ergibt sich wegen $x_{\mathrm{As}} + x_{\mathrm{Ga}} = 1$

$$RT \ln \gamma_{\mathrm{Ga}} = \alpha(T) x_{\mathrm{Ga}}^2 = \alpha(T)(1 - x_{\mathrm{As}})^2. \tag{A.19}$$

Durch die Verwendung der Gleichungen (A.18) und (A.19) in Gleichung (A.13) ergibt sich damit die Liquidusgleichung der regulären bzw. einfachen Lösung bei einer beliebigen Temperatur $T = T_1$ zu

$$\begin{aligned} &RT \ln[x_{\mathrm{As}}(1 - x_{\mathrm{As}})] + \Delta S^0(T_M)(T_M - T) + RT_M \ln 4 \\ &+\alpha(T)[2x_{\mathrm{As}}^2 - 2x_{\mathrm{As}} + 1] - \alpha(T_M)/2 = 0. \end{aligned} \tag{A.20}$$

An dieser Stelle wurde angenommen, daß die Differenz der Wärmekapazitäten $\Delta c_p^0$ vernachlässigt werden kann. Die Liquidusgleichung läßt sich weiter vereinfachen durch Addition und Subtraktion von $RT \ln 4$:

$$RT\ln[4x_{\mathrm{As}}(1-x_{\mathrm{As}})]+[\Delta S^0(T_M)+R\ln 4](T_M-T)$$
$$+\alpha(T)[2x_{\mathrm{As}}^2-2x_{\mathrm{As}}+1]-\alpha(T_M)/2=0. \tag{A.21}$$

In den obigen Gleichungen ist $\Delta S^0(T_M)$ die Differenz der Entropien von festem GaAs und den Komponenten Ga und As im flüssigen, reinen Zustand. Der ideale Anteil der Bildungsentropie $\Delta S_F^{ID}$ ist hingegen definiert als die Entropiedifferenz zwischen festem GaAs und den Komponenten Ga und As, die eine ideale equimolare Lösung bilden. Demnach ist der Unterschied zwischen beiden Entropietermen die ideale Mischungsentropie, die in diesem Fall $-R[0.5\ln 0.5+0.5\ln 0.5]=(R/2)\ln 4$ pro Grammatom GaAs bzw. $R\ln 4$ pro Mol GaAs beträgt:

$$\Delta S^0(T_M)+RT\ln 4=\Delta S_F^{id} \tag{A.22}$$

Mit einem Ausdruck für $\alpha$ der Form

$$\alpha(T)=a+bT \tag{A.23}$$

ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (A.22) und (A.23) in Gleichung (A.21)

$$0.5\{RT\ln[4x_{\mathrm{As}}(1-x_{\mathrm{As}})]+(\Delta S_F^{id}-b/2)(T_M-T)\}$$
$$=-(a+bT)(0.5-x_{\mathrm{As}})^2 \tag{A.24}$$

Der Exzessanteil der Mischungsentropie bei konstantem Druck und Zusammensetzung ist gegeben durch

$$S^E=-\partial G^E/\partial T \tag{A.25}$$

Mit den Gleichungen (A.23) und (A.14) ergibt sich damit $S^E=-b/4$ pro Grammatom GaAs bzw. $-b/2$ pro Mol GaAs. Die Bildungsentropie setzt sich aus einem idealen und einem Exzess-Anteil zusammen, daher gilt:

$$\Delta S_F=\Delta S_F^{id}-b/2 \tag{A.26}$$

Dies führt auf die gebräuchlichste Form der Liquidusgleichung

$$\alpha(T) = -\frac{RT\ln[4x_{\mathrm{As}}(1-x_{\mathrm{As}})] + \Delta S_F(T_M - T)}{2(0.5 - x_{\mathrm{As}})^2}. \tag{A.27}$$

Wird die Lösung als strikt regulär mit konstantem $\alpha$ behandelt, ergibt sich eine Liquidusgleichung derselben Form. Da für $\alpha = \text{const.}$ der Exzessanteil der Bildungsentropie gleich Null ist, ist für diesen Fall $\Delta S_F$ aus Gleichung (A.17) identisch mit $\Delta S_F^{id}$.

Bei der Herleitung der Liquidusgleichung in Form von Gleichung (A.27) wurden also die folgenden Vereinfachungen getroffen:

- Die Differenz der Wärmekapazitäten $\Delta c_p^0$ wird vernachlässigt.
- In den betrachteten Temperaturintervallen treten keine Phasenumwandlungen auf.
- Diese analytische Darstellung der Liquidusgleichung gilt in dieser Form nur für $\alpha = \text{const.}$ und $\alpha = a + bT$.

# B. Ga–As-Datensatz

Der bei den Rechnungen mit den Programmen ChemSage und SEQS verwendete Satz von Gibbsenergien der einzelnen Spezies ist in der folgenden Tabelle aufgelistet. Er besteht im wesentlichen aus zwei Mischphasen: Der Gasphase, die wie üblich als ideale Mischung beschrieben ist und der flüssigen Phase, die mit dem Redlich–Kister–Ansatz als nichtideale Mischphase modelliert ist. Versuchsweise wurde auch festes Arsen als ideale Mischphase beschrieben (siehe Kapitel 4.2.4).

Außer den Mischphasen enthält der beschriebene Datensatz noch Gallium und Arsen als reinen Stoff und natürlich GaAs als stöchiometrische Verbindung. Die nichtverschwindende Ausdehnung des Phasenbereiches von festem GaAs wurden bei den Berechnungen mit dem Programm ChemSage nicht berücksichtigt, lediglich bei den Berechnungen, die mit Hilfe des Programms SEQS durchgeführt wurden. Die dafür notwendigen ergänzenden Daten (Bildungsenthalpien der Defekte, Ionisierungsenergien) sind in den Tabellen 5.3 und 5.2 aufgelistet.

Die Daten für die reinen Spezies sind als Gibbsenergien relativ zum „Standard Element Reference“ dargestellt, wie in [18] beschrieben. Der „Standard Element Reference“ ist die Enthalpie des reinen Stoffes in der Standardmodifikation bei 298.15 K. Die Standardmodifikation ist normalerweise die bei $10^5$ Pa und 298.15 K stabile Phase.

Diese Art der Darstellung hat sich im Laufe der Zeit wegen ihrer eindeutigen Vorteile in Bezug auf die Konsistenz mit Daten anderer Stoffe mit demselben Referenzzustand durchgesetzt, sie lassen sich dadurch ohne weitere Änderungen in Berechnungen zu chemischen Gleichgewichten verwenden. Alle anderen thermodynamischen Funktionen wie die Enthalpie $H$, die Entropie $S$ und die Wärmekapazitäten $c_p$ der reinen Stoffe lassen sich direkt aus den Gleichungen der Gibbsenergien ableiten.

Die Gibbsenergien der Gasphasenspezies wurden der SGTE Datenbank für reine Stoffe entnommen. Inhalt und Struktur dieser Datenbank sind in [4] beschrieben, die Datenbank selbst ist jedoch nicht in gedruckter Form veröffentlicht, sondern nur auf Datenträger erhältlich [56].

**Tabelle B.1:** Ga–As-Datensatz

| Spezies | Ref. | Temp.-bereich [K] | $G^0$ [J/mol] |
|---|---|---|---|
| **1. Gasphase (Modell: ideale Mischphase)** | | | |
| $Ar^g$ † | [56] | 298.15 - 6000 | $G^0_{Ar^g} = -6197.378 - 15.625134 \cdot T - 20.7861 \cdot T \ln T$ |
| $As^g$ | [56] | 298.15 - 1400 | $G^0_{As^g} = 280406.6 - 34.992894 \cdot T - 20.7861 \cdot T \ln T$ |
| $As_2^g$ | [56] | 298.15 - 1500 | $G^0_{As_2^g} = 179122.1 + 6.2523382 \cdot T - 36.70205 \cdot T \ln T - 0.5755091 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.8437732 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 88721.720 \cdot \frac{1}{T}$ |
| $As_3^g$ | [56] | 298.15 - 1400 | $G^0_{As_3^g} = 242076.6 + 105.28386 \cdot T - 61.778840 \cdot T \ln T - 0.4636792 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.67596 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 132214.1 \cdot \frac{1}{T}$ |
| $As_4^g$ | [56] | 298.15 - 1500 | $G^0_{As_4^g} = 126681.7 + 228.78766 \cdot T - 82.40805 \cdot T \ln T - 0.5928727 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.8730612 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 351456 \cdot \frac{1}{T}$ |
| $Ga^g$ | [56] | 298.15 - 700 | $G^0_{Ga^g} = 259347.7 + 81.413136 \cdot T - 37.62921 \cdot T \ln T + 0.897721 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 0.5899921 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 321977.6 \cdot \frac{1}{T}$ |
| | | 298.15 - 1800 | $G^0_{Ga^g} = 266477.8 + 5.4812692 \cdot T - 26.70772 \cdot T \ln T + 0.2777046 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 0.2422256 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 477618.2 \cdot \frac{1}{T}$ |
| $GaAs^g$ | [56] | 298.15 - 2500 | $G^0_{GaAs^g} = 334720.9 - 7.5680198 \cdot T - 37.37524 \cdot T \ln T - 0.194556 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.163943 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 41187.29 \cdot \frac{1}{T}$ |
| **2. Flüssige Phase (Modell: Redlich-Kister)** | | | |
| $As^l$ | [18] | 298.15 - 1090 | $G^0_{As^l} = 17172.453 + 99.78639 \cdot T - 23.3144 \cdot T \ln T - 0.271613 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 11600 \cdot \frac{1}{T}$ |
| | | 1090 - 1200 | $G^0_{As^l} = 13987.987 + 141.032754 \cdot T - 29.216037 \cdot T \ln T$ |

*Fortsetzung nächste Seite*

†Argon wird im vorliegenden Datensatz lediglich für die Berechnungen mit ChemSage benötigt, um bei Gleichgewichtsberechnungen die Gasphase zu stabilisieren.

**Tabelle B.1:** *Fortsetzung*

| Spezies | Ref. | Temp.-bereich [K] | $G^0$ [J/mol] |
|---|---|---|---|
| $Ga^l$ | [18] | 298.15 - 302.9146 | $G^0_{Ga^l} = -15821.033 + 567.189696 \cdot T - 108.2287832 \cdot T\ln T + 0.227155636 \cdot T^2 - 0.118575257 \cdot 10^{-3} \cdot T^3 + 439954 \cdot \frac{1}{T} - 0.7017 \cdot 10^{-16} \cdot T^7$ |
| | | 302.9146 - 4000 | $G^0_{Ga^l} = -1389.188 + 114.049043 \cdot T - 26.0692906 \cdot T\ln T + 0.1506 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.40173 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 118332 \cdot \frac{1}{T}$ |
| Exzess-Gibbsenergie nach dem Redlich-Kister Formalismus [13]: $G^{ex}_{GaAs^l} = (1 - x_{As})x_{As}[-25503.6 - 4.3109T + 5174.7(1 - 2x_{As})]$ | | | |
| **3a. Arsen (Modell: Reiner Stoff)** | | | |
| $As^c$ | [18] | 298.15 - 1090 | $G^0_{As^{(As)}} = -7270.447 + 122.211069 \cdot T - 23.3144 \cdot T\ln T - 0.271613 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 11600 \cdot \frac{1}{T}$ |
| | | 1090 - 1200 | $G^0_{As^{(As)}} = -10454.913 + 163.457433 \cdot T - 29.216037 \cdot T\ln T$ |
| **3b. Arsen (Modell: Ideale Mischung)** | | | |
| $As^{(As)}$ | [18] | 298.15 - 1090 | $G^0_{As^{(As)}} = -7270.447 + 122.211069 \cdot T - 23.3144 \cdot T\ln T - 0.271613 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 11600 \cdot \frac{1}{T}$ |
| | | 1090 - 1200 | $G^0_{As^{(As)}} = -10454.913 + 163.457433 \cdot T - 29.216037 \cdot T\ln T$ |
| $Ga^{(As)}$ | [18] | 298.15 - 302.9146 | $G^0_{Ga^{(As)}} = -21312.331 + 585.263691 \cdot T - 108.2287832 \cdot T\ln T + 0.227155636 \cdot T^2 - 0.118575257 \cdot 10^{-3} \cdot T^3 + 439954 \cdot \frac{1}{T}$ |
| | | 302.9146 - 4000 | $G^0_{Ga^{(As)}} = -7055.643 + 132.73019 \cdot T - 26.0692906 \cdot T\ln T + 0.1506 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.40173 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 118332 \cdot \frac{1}{T} + 1.645 \cdot 10^{23} \cdot T^{-9}$ |
| **4. Reines Gallium und stöchiometrisches $GaAs^c$** | | | |
| $Ga^c$ | [18] | 298.15 - 302.9146 | $G^0_{Ga^{(As)}} = -21312.331 + 585.263691 \cdot T - 108.2287832 \cdot T\ln T + 0.227155636 \cdot T^2 - 0.118575257 \cdot 10^{-3} \cdot T^3 + 439954 \cdot \frac{1}{T}$ |
| *Fortsetzung nächste Seite* | | | |

**Tabelle B.1:** *Fortsetzung*

| Spezies | Ref. | Temp.-bereich [K] | $G^0$ [J/mol] |
|---|---|---|---|
| | | 302.9146 - 4000 | $G^0_{\mathrm{Ga}^{(\mathrm{As})}} = -7055.643 + 132.73019 \cdot T - 26.0692906 \cdot T \ln T + 0.1506 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.40173 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 118332 \cdot \frac{1}{T} + 1.645 \cdot 10^{23} \cdot T^{-9}$ |
| $Ga_{0.5}As_{0.5}{}^{c}$ | [13] | 298.15 - 1511 | $G^0_{Ga_{0.5}As^c_{0.5}} = -52176 + 132.71628 \cdot T - 24.34619 \cdot T \ln T - 0.5578999 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.3568832 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 63804.99 \cdot \frac{1}{T}$ |

# C. Temperaturverläufe Versuch 14

Die folgenden Abbildungen C.1 bis C.5 zeigen Temperaturverläufe, wie sie während einer der Versuche (Versuch 14) aufgenommen wurden. Der Versuchsablauf selber ist in Kapitel 6.3.2 beschrieben. Im einzelnen zeigen die Abbildungen den Temperaturverlauf der Aufheizphase (Abb. C.1), der Homogenisierungsphase (Abb. C.2) und der Abkühlphase (Abb. C.4). Zur Darstellung der Temperaturstabilität zeigen die Abbildungen C.3 und C.5 die Temperaturänderungen pro Minute während der Homogenisierungs- und der Abkühlungsphase.

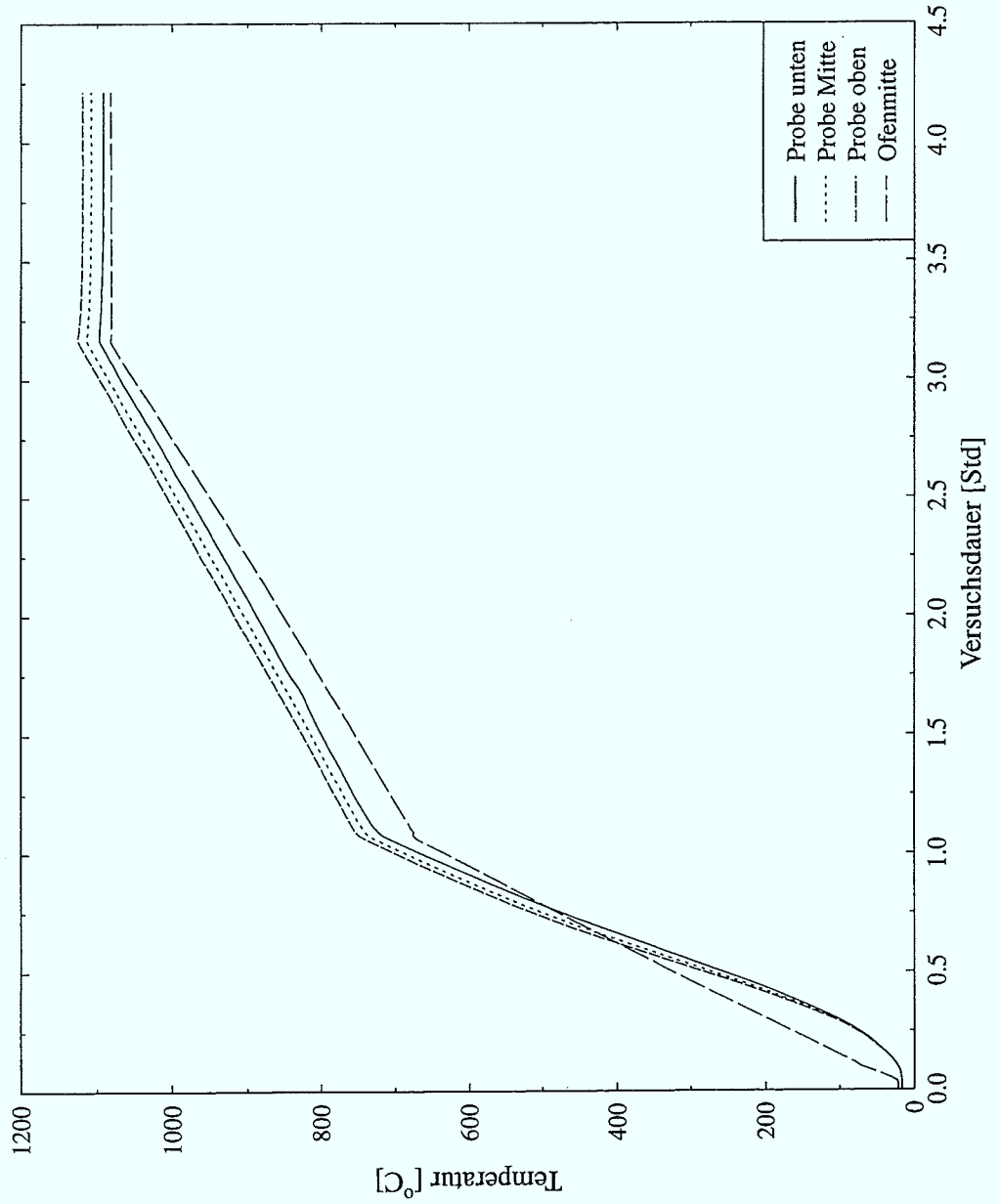



**Abbildung C.1:** Temperaturverlauf Versuch 14, Aufheizphase

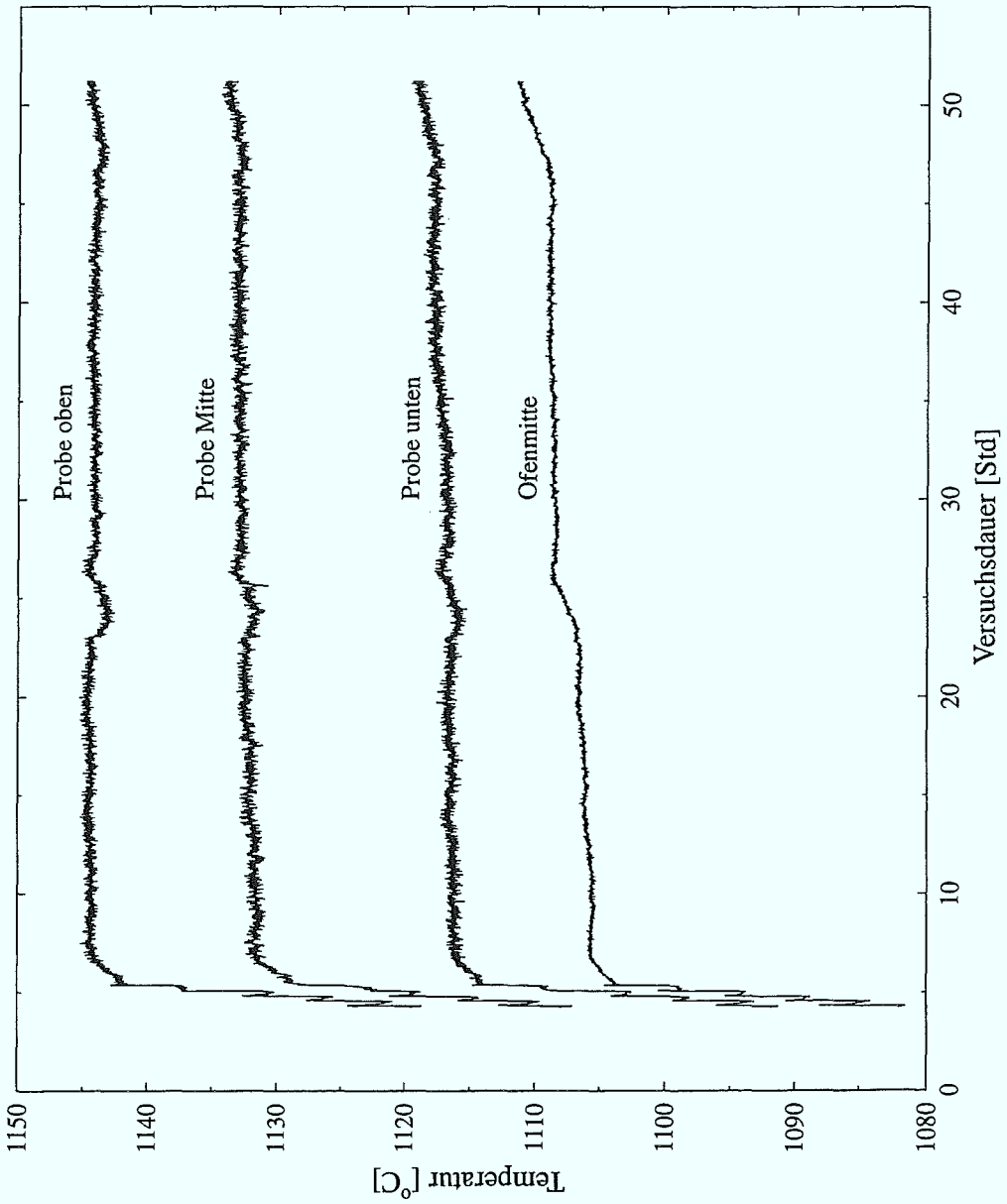



**Abbildung C.2:** Temperaturverlauf Versuch 14, Homogenisierungsphase

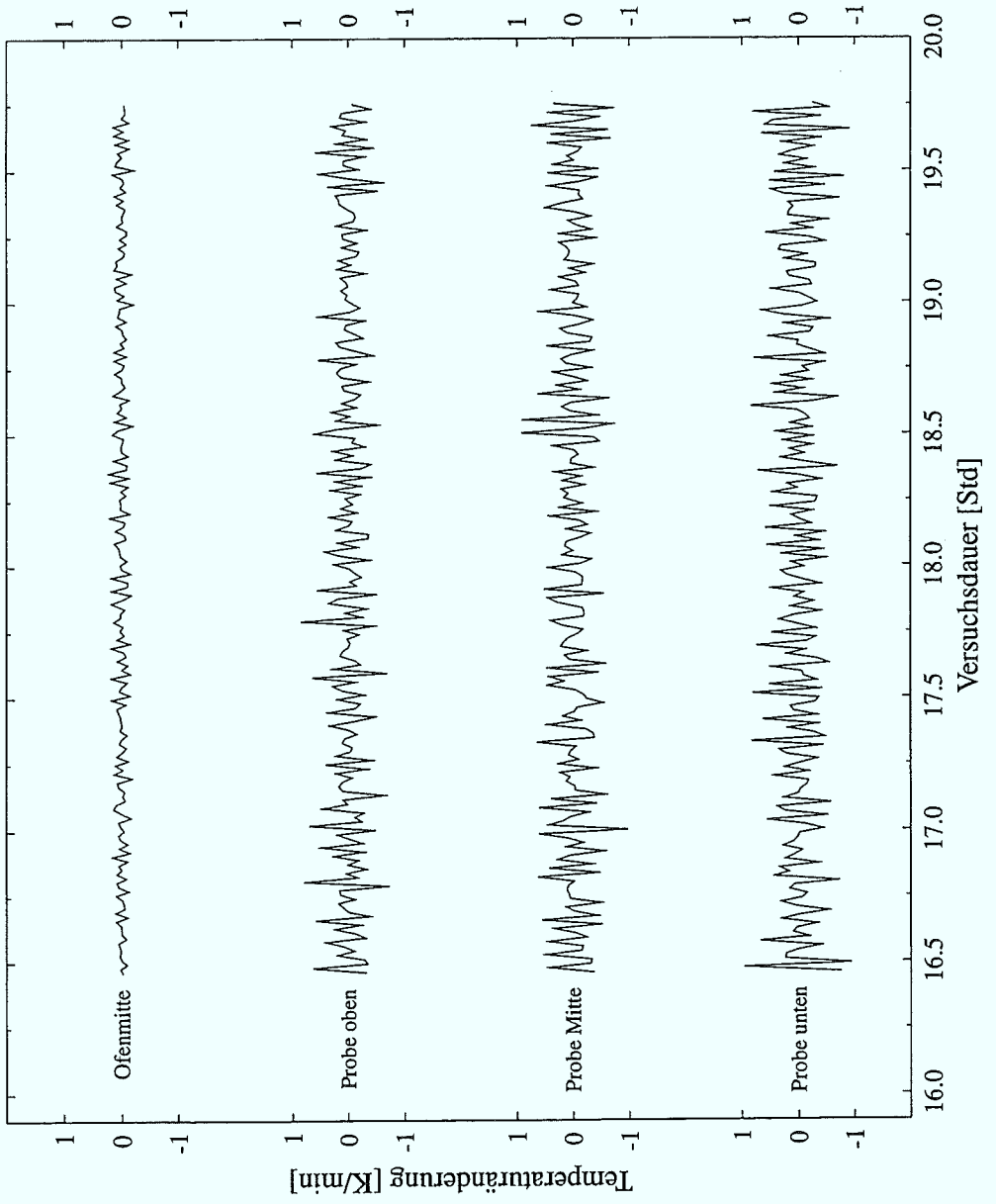



**Abbildung C.3:** Temperaturänderungen in Grad pro Minute für einen Ausschnitt der Homogenisierungsphase, Versuch 14

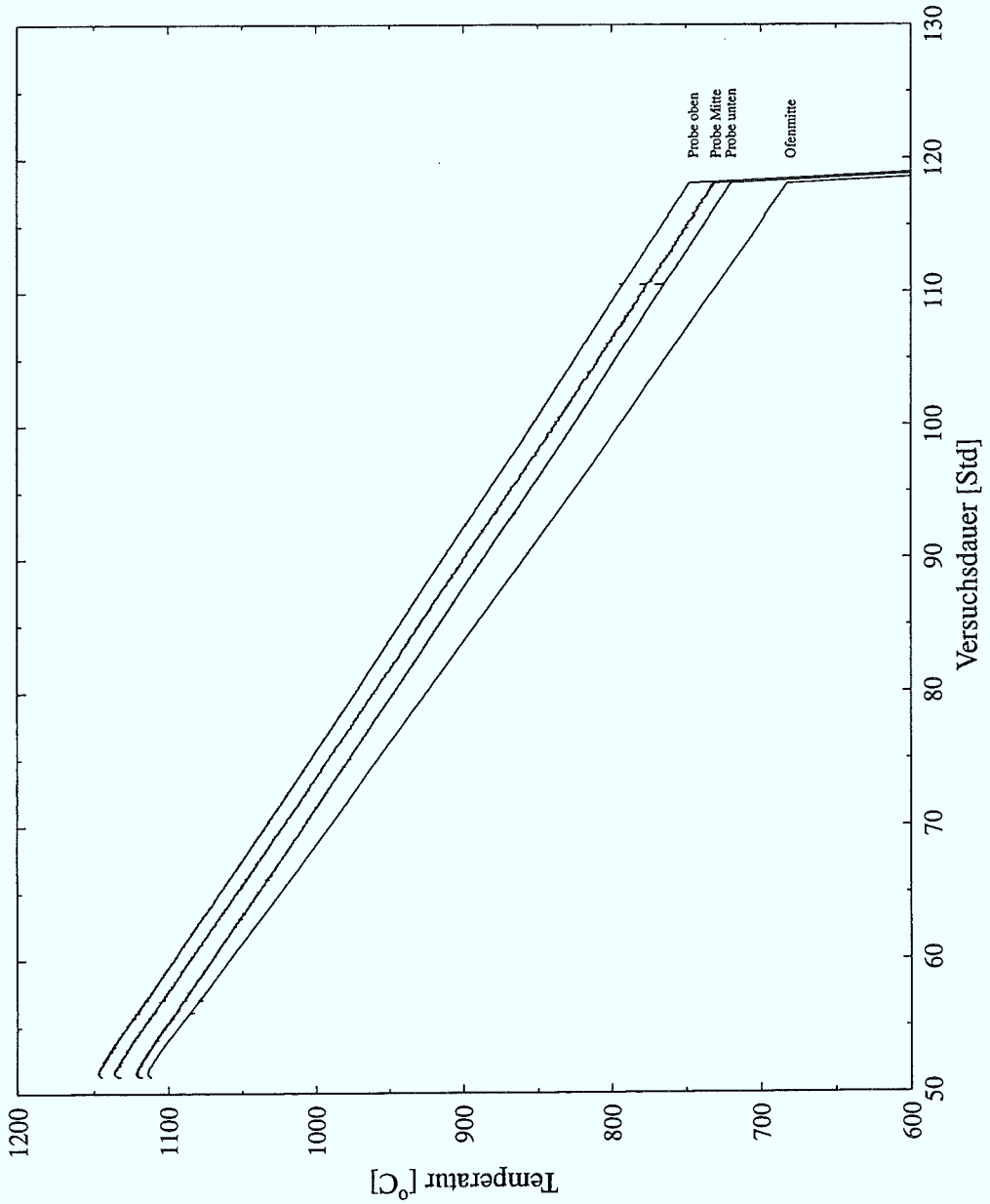



**Abbildung C.4:** Temperaturverlauf Versuch 14, Abkühlphase

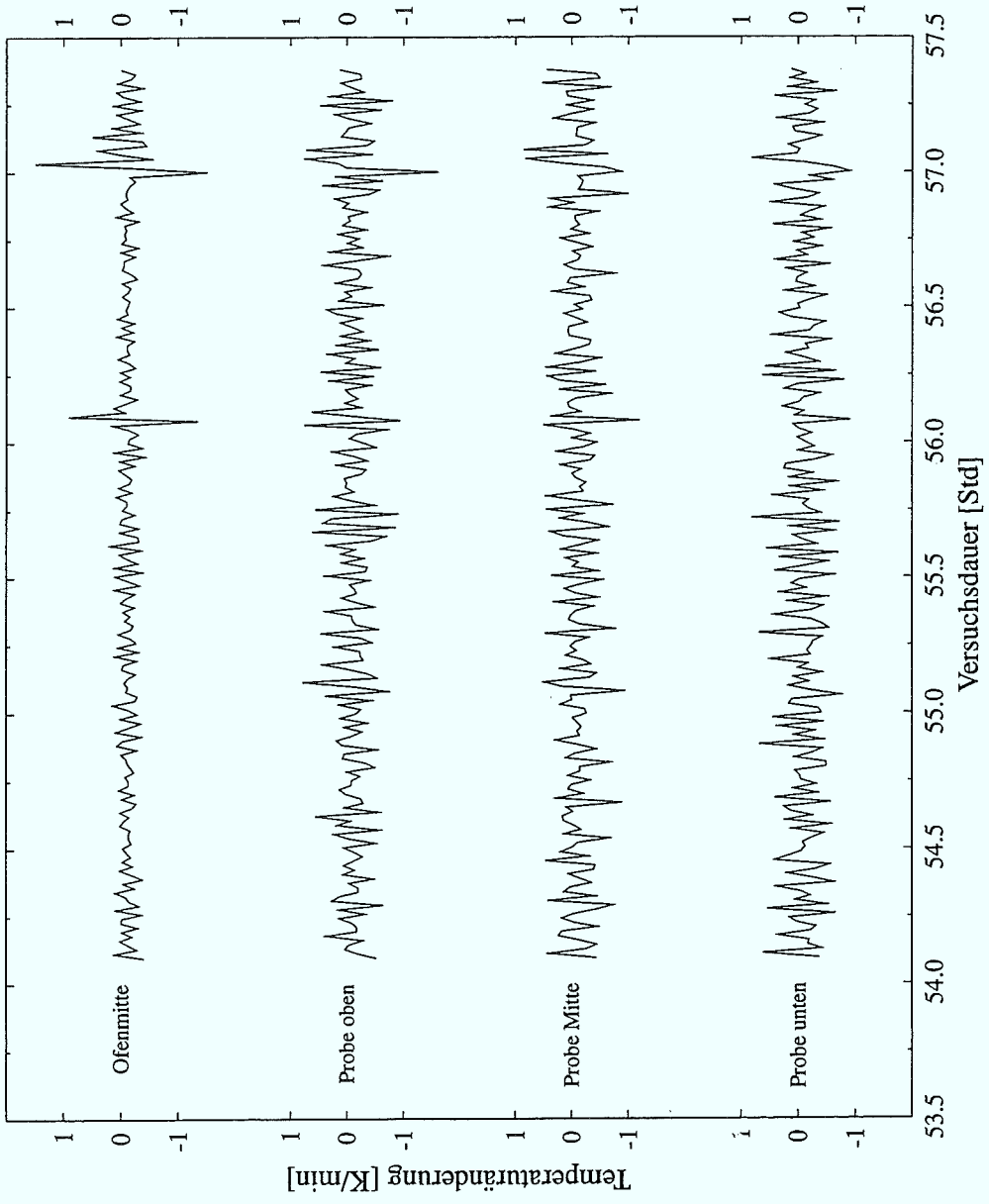



**Abbildung C.5:** Temperaturänderungen in Grad pro Minute für einen Ausschnitt der Abkühlphase, Versuch 14

# D. Literaturverzeichnis


[1] J.-O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, *Acta metall.*, **34**(3) (1986) 437

[2] D. Ankri, Doktorarbeit, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris, Frankreich, (1980)

[3] I. Ansara, D. Dutartre, *CALPHAD*, **8**(4) (1984) 323

[4] I. Ansara, B. Sundman, *Computer Handling and Dissemination of Data*, Hrsg.: P.S. Glaser, CODATA, Elsevier Science Publishers, (1987)

[5] J.R. Arthur, *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (1967) 2257

[6] J.S. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, Pergamon, Oxford (1962)

[7] G.M. Blom, J.M. Woodall, *J. Electronic Materials*, **17** (1988) 391

[8] J. van den Boomgaard, *Philips Res. Rept.*, **12** (1957) 127

[9] R.F. Brebrick, *Met. Trans.*, **8A** (1977) 403

[10] M.H. Brodsky, *Spektrum der Wissenschaft*, **4** (1990) 46

[11] H.C. Casey, M.B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Part B, Academic Press, New York, N.Y., (1978)

[12] R. Ceolin, C. Bergman, R. Bellissent, A. Menelle, J.C. Rouland, J.P. Gaspard, *Sol. State. Comm.*, **71**(5) (1989) 343

[13] C. Chatillon, I. Ansara, A. Watson, B.B. Argent, *CALPHAD*, **14**(2) (1990) 203

[14] ChemSage, Version 3.11, GTT–Technologies, Gesellschaft für Technische Thermochemie und –physik, D–52134 Herzogenrath

[15] A. Dahlen, Doktorarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1993)

[16] G. De Maria, L. Malaspina, V. Piacente, *J. Chem. Phys.*, **52**(3) (1970) 1019

[17] J.C. DeWinter, M.A. Pollack, *J. Appl. Phys.*, **58**(6) (1985) 2410

[18] A.T. Dinsdale, *CALPHAD*, **15**(4) (1991) 317

[19] J. Drowart, P. Goldfinger, *J. Chim. Phys.*, **55** (1958) 721

[20] D. Dutartre, Doktorarbeit, Nr. IDI 18326, Institut National des Sciences Appliqués, Lyon, Frankreich, (1983)

[21] G. Eriksson, K. Hack, *Metall. Trans. B*, **21** (1990) 1013

[22] C.T. Foxon, J.A. Harvey, B.A. Joyce, *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973) 1693

[23] B. Geselle, F.P. Herrmann, G. Wagner, *Cryst. Res. Technol.*, **16** (1981) 8

[24] *GIT Merk- und Arbeitsblätter (Betriebsdrücke für runde Glas-Hohlzylinder)*, Hoppenstedt Wirtschaftsverlag, Darmstadt, **7**(1) (1963)

[25] V.M. Glazov, L.M. Pavlova, S.G. Baranov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **26**(12) 1990 2467

[26] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford (1952)

[27] R.N. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 385

[28] R. Hansell, *IEEE Potentials*, **7**(4) (1988) 9

[29] C. Hirayama, R.D. Straw, H.M. Hobgood, *J. Less-Comm. Metals*, **109** (1985) 331

[30] J.J. Hsieh, *Handbook on Semiconductors*, Band 3, Hrsg: T.S. Moss, S.P. Keller, North-Holland Publishing Company, (1980) 415

[31] D.T.J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids*, **40** (1979) 613

[32] D.T.J. Hurle, *Semi-Insulating III-V Materials*, Hrsg.: G. Grossman und A. Ledebo, Verlag Adam Hilger, Bristol, (1988) 11

[33] C.G. Kirkpatrick, R.T. Chen, D.E. Holmes, K.R. Elliott, *Gallium Arsenide*, Hrsg.: M.J. Howes und D.V. Morgan, Verlag Wiley, Chichester, (1985) 39

[34] E. Königsberger, G. Eriksson, *CALPHAD*, **19**(2) (1995) 207

[35] B. Küppers, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1988)

[36] Yu.P. Khukhryanskii, V.P. Kondaurov, E.P. Nikolaeva, V.I. Panteleev, *Russ. J. Phys. Chem.*, **48**(6) (1974) 909

[37] W. Koster, B. Thoma, *Z. Metallkde.*, **46** (1955) 291

[38] R.M. Logan, D.T.J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids*, **32** (1971) 1739

[39] V.J. Lyons, V.J. Silvestri, *J. Phys. Chem*, **65** (1961) 1275

[40] *Binary alloy phase diagrams*, Hrsg: Thaddeus B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio, (1990)

[41] A.N. Morozov, V.T. Bublik, O.Yu. Morozova, *Cryst. Res. Technol.*, **21**(6) (1986) 749

[42] A.N. Morozov, V.T. Bublik, O.Yu. Morozova, *Cryst. Res. Technol.*, **21**(7) (1986) 859

[43] D.V. Morgan, *IEEE Review*, September (1988) 315

[44] M. Noack, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1990)

[45] W.A. Oates, H. Wenzl, *J. Phys. Chem Solids*, **49** (1988) 1363

[46] W.A. Oates, H. Wenzl, *CALPHAD*, **16(1)** (1992) 73

[47] W.A. Oates, H. Wenzl, *CALPHAD*, **17(1)** (1993) 35

[48] W.A. Oates, G. Eriksson, H. Wenzl, *J. Alloys Compounds*, **220** (1995) 48

[49] W.A. Oates, G. Eriksson, H. Wenzl, J. Korb, zur Veröffentlichung in *J. Cryst. Growth* eingereicht

[50] W.A. Oates, H. Wenzl, *CALPHAD*, **19**(2) (1995) 143

[51] A. Ourmazd, M. Scheffler, M. Heinemann, J.-L. Rouviere, *J. Mater. Educ.*, **14** (1992) 193

[52] M.B. Panish, *J. Cryst. Growth*, **27** (1974) 6

[53] E.H. Perea, C.G. Fonstad, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(2) (1980) 313

[54] T. Pütz, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1989)

[55] C. Pupp, J.J. Murray, R.F. Pottie, *J. Chem. Thermodynamics*, **6** (1974) 123

[56] *SGTE Pure Substance Database, Ausgabe 1991*, GTT–Technologies, Gesellschaft für Technische Thermochemie und –physik, D–52134 Herzogenrath

[57] *SGTE Pure Substance Database, Ausgabe 1994*, GTT–Technologies, Gesellschaft für Technische Thermochemie und –physik, D–52134 Herzogenrath

[58] V.V. Rakov, B.D. Lainer, M.G. Mil'vidskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**(7) (1970) 922

[59] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**(2) (1948) 345

[60] D. Richman, *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963) 1131

[61] D. Richman, E.F. Hockings, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 461

[62] M. Rubenstein, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 752

[63] U. Scherz, M. Scheffler, *Semiconductors and Semimetals*, Band 38, Hrsg.: E. Weber, Academic Press, New York, (1993) 1

[64] G. Schleinkäfer, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1995)

[65] SEQS: The simultaneous equation solver, Version 3.1, CET Research Group Ltd., Norman, Oklahoma

[66] N. Sol, J.-P. Clariou, N.T. Linh, M. Moulin, *J. Cryst. Growth*, **27** (1974) 325

[67] G.B. Stringfellow, P.E. Greene, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 1779

[68] C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965) 785

[69] M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansara, *J. Cryst. Growth*, **68** (1984) 557

[70] M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansara, *J. Cryst. Growth*, **69** (1984) 421

[71] L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports*, **13** (1958) 1

[72] J.A. Van Vechten, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **46** (1985) 83

[73] L.J. Vieland, *Acta Metallurgica*, **11** (1963) 137

[74] H. Welker, *Z. Naturforschung*, **7a** (1952) 744

[75] H. Welker, *Z. Naturforschung*, **8a** (1953) 248

[76] H. Wenzl, K. Mika, D. Henkel, *J. Cryst. Growth*, **100** (1990) 377

[77] H. Wenzl, K. Mika, D. Henkel, *Cryst. Res. Technol.*, **25**(6) (1990) 699

[78] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, K. Mika, D. Henkel, *Semi-insulating III-V Materials*, Toronto 1990, Hrsg.: A.G. Milnes und C.J. Miner, Adam Hilger, Bristol, (1990) 237

[79] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, S. Petersen, K. Mika und D. Henkel, *J. Cryst. Growth*, **109** (1991) 191

[80] H. Wenzl, W.A. Oates, zur Veröffentlichung in *CALPHAD* eingereicht

[81] R. Wolf, Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1989)

# E. Photographien

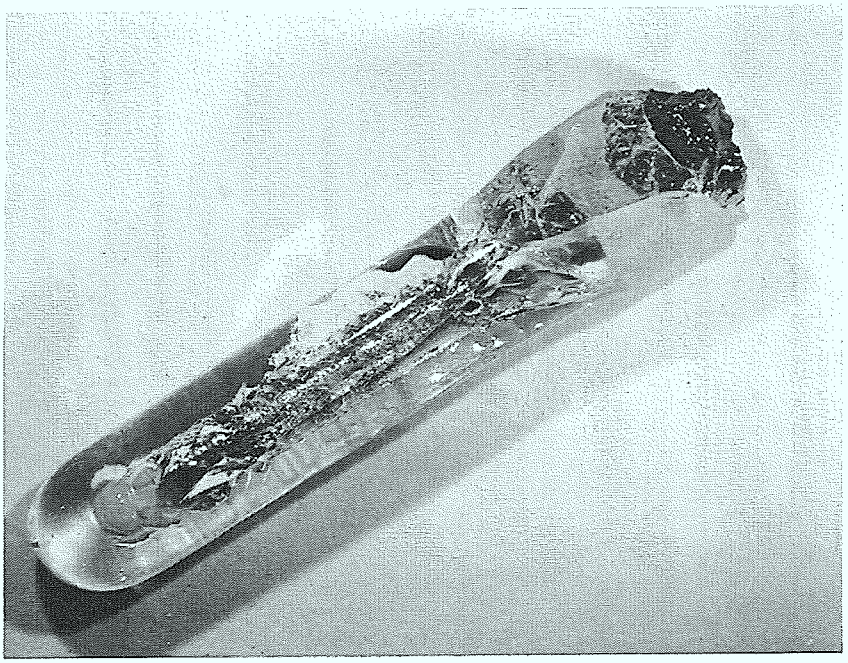


**Abbildung E.1:** Versuch 20 (Impfkristall und Zugabe von Boroxid), freigelegtes Unterteil des Tiegels. Durch Abplatzungen wurden die Innenseite des Tiegels und der Impfkristall beschädigt (4.5-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.1)

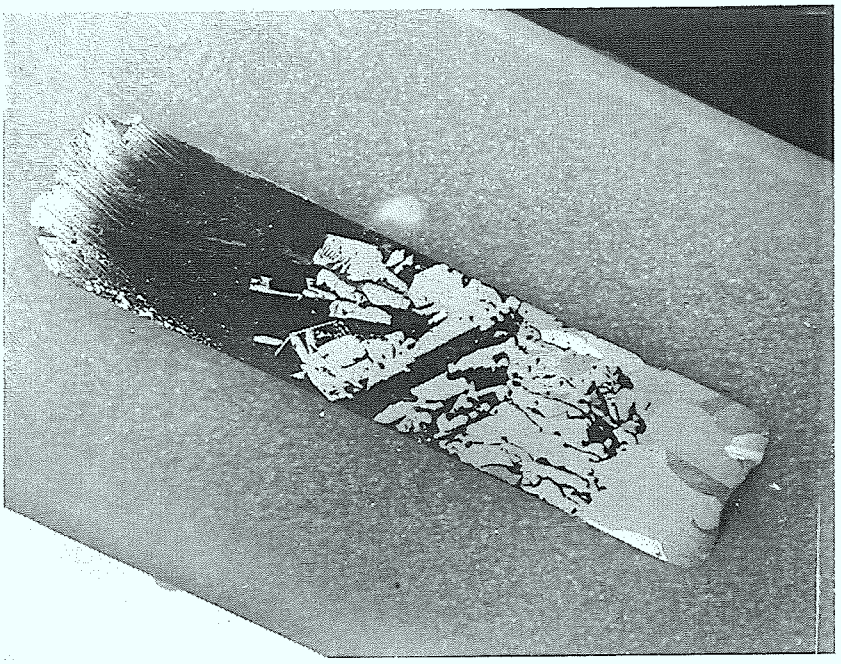


**Abbildung E.2:** Probe 9-2 im Längsschnitt, eingebettet und geschliffen. Die hellen Gebiete stellen die GaAs–Phasenbereiche dar, die dunklen die eutektische Phase und, am oberen Ende, das reine Arsen (3-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.1)

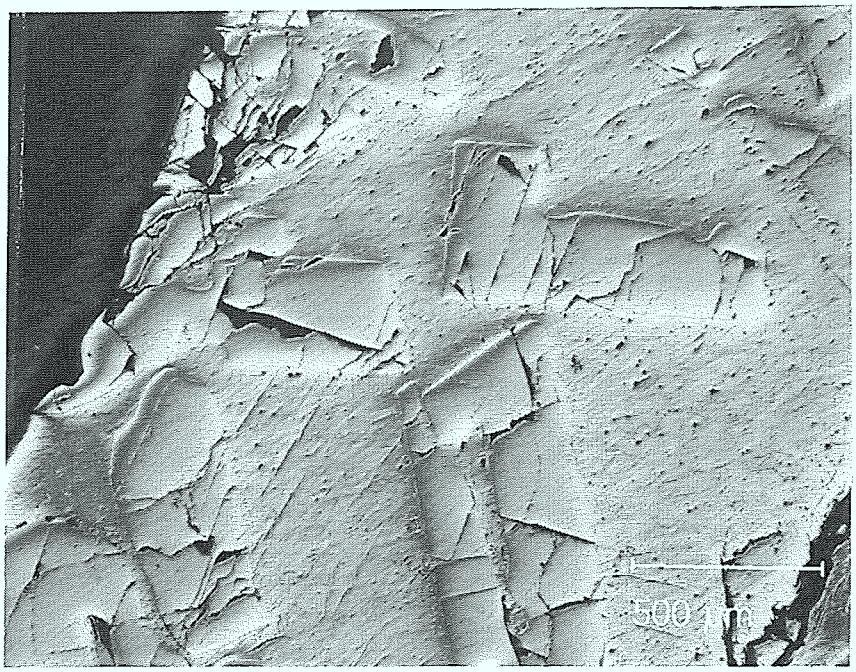


**Abbildung E.3:** Probe 1-1, unteres Ende. Effekt einer zu hoch gewählten Homogenisierungstemperatur. Anstatt eines zusammenhängenden GaAs–Kristalls finden sich nur GaAs–Stücke, die von erstarrter Restschmelze umgeben sind. (Kap. 6.4.1)

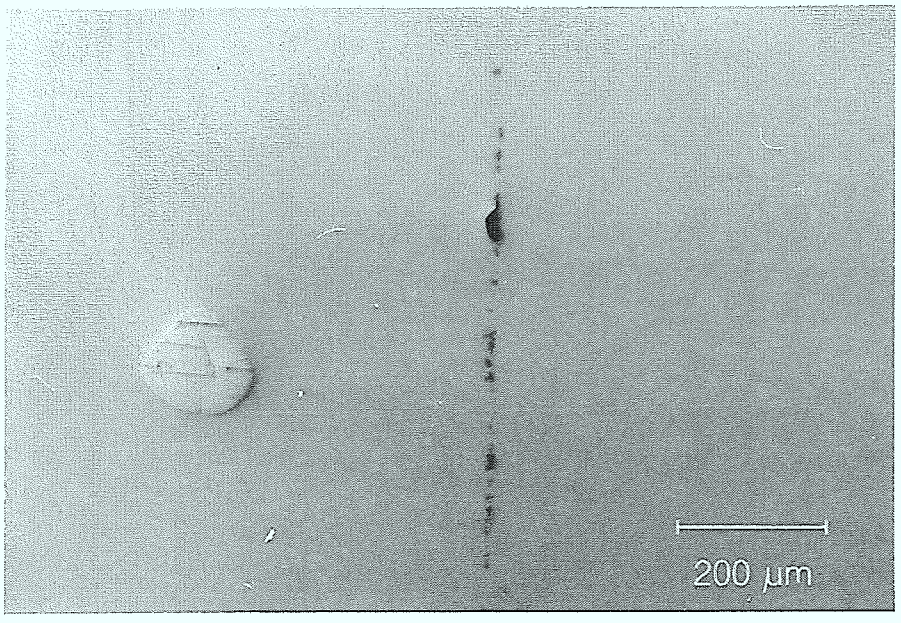



**Abbildung E.4:** Probe 3-1, Effekt einer zu niedrig gewählten Homogenisierungstemperatur. Rechts der nichtaufgeschmolzene, links der angewachsene Kristallbereich mit einem Schmelzphaseneinschluß. (Kap. 6.4.1)

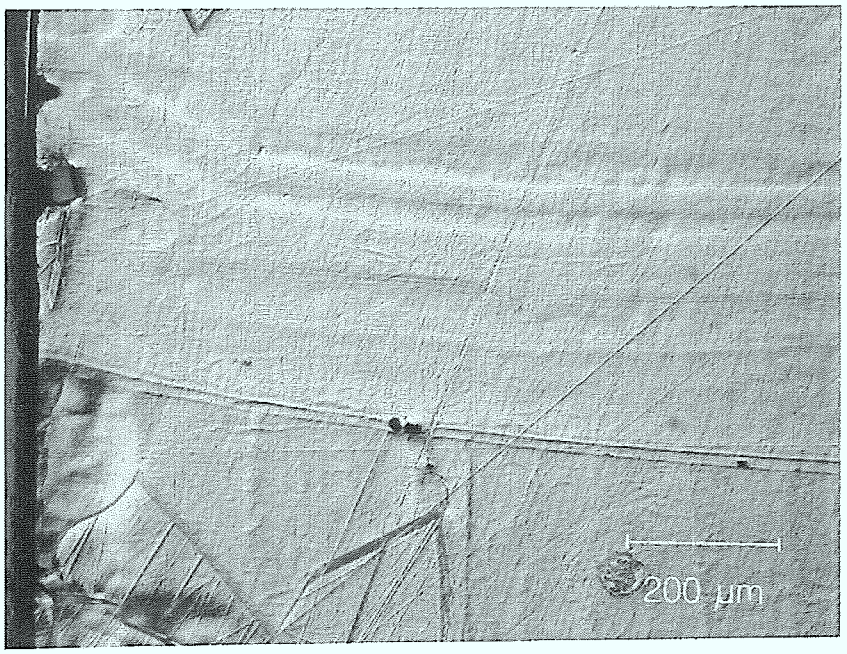



**Abbildung E.5:** Probe 5-1, Phasengrenze flüssig–fest, linker Rand der Probe. Die polierte Probe wurde für ca. 45 Sekunden in Flußsäure geätzt. (Kap. 6.4.1)

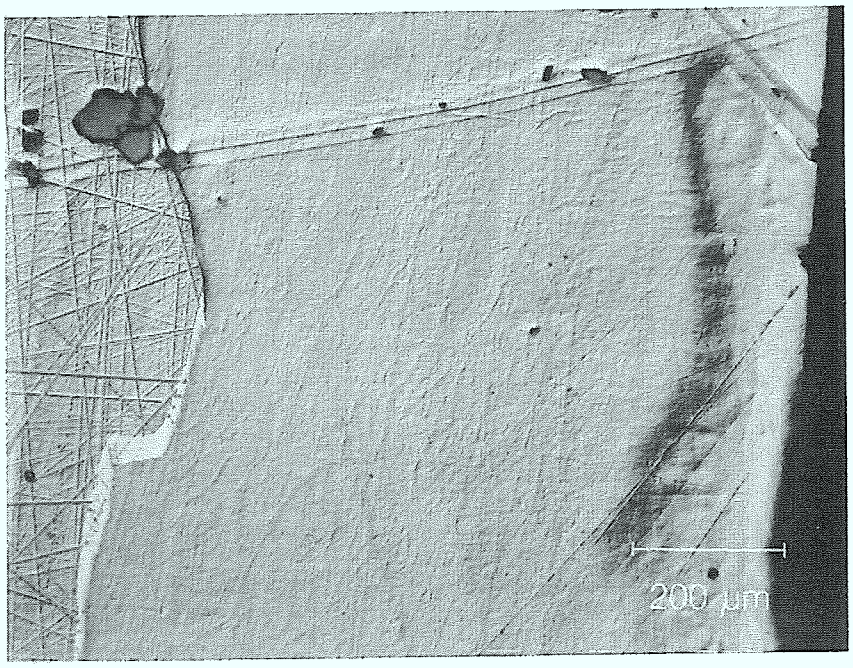



**Abbildung E.6:** Probe 5-1, Phasengrenze flüssig–fest, rechter Rand der Probe, wie oben. (Kap. 6.4.1)

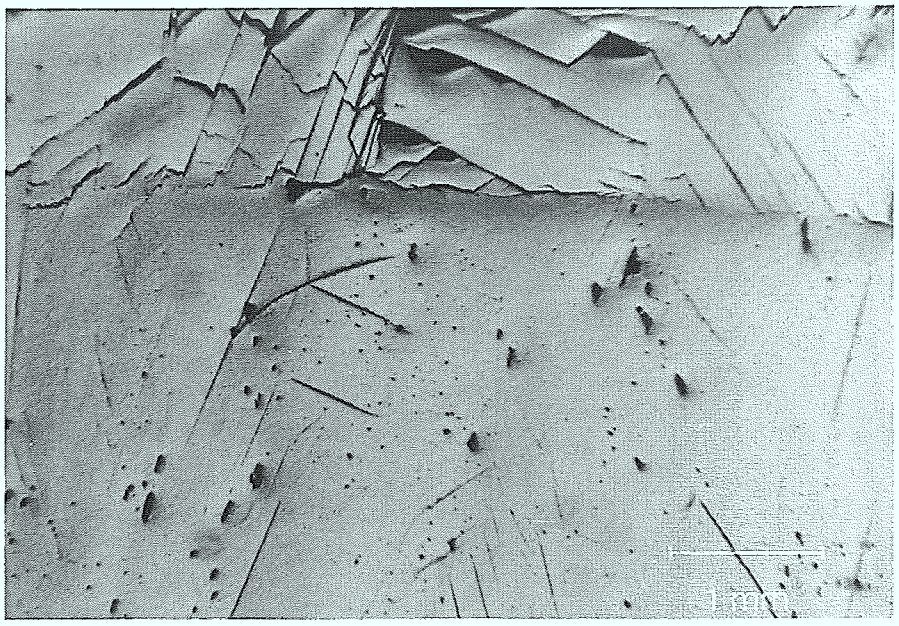


**Abbildung E.7:** Probe 4-1, Grenzbereich zwischen der eutektischen Phase und der As–reichen Phase am oberen Ende der Probe. (Kap. 6.4.1)

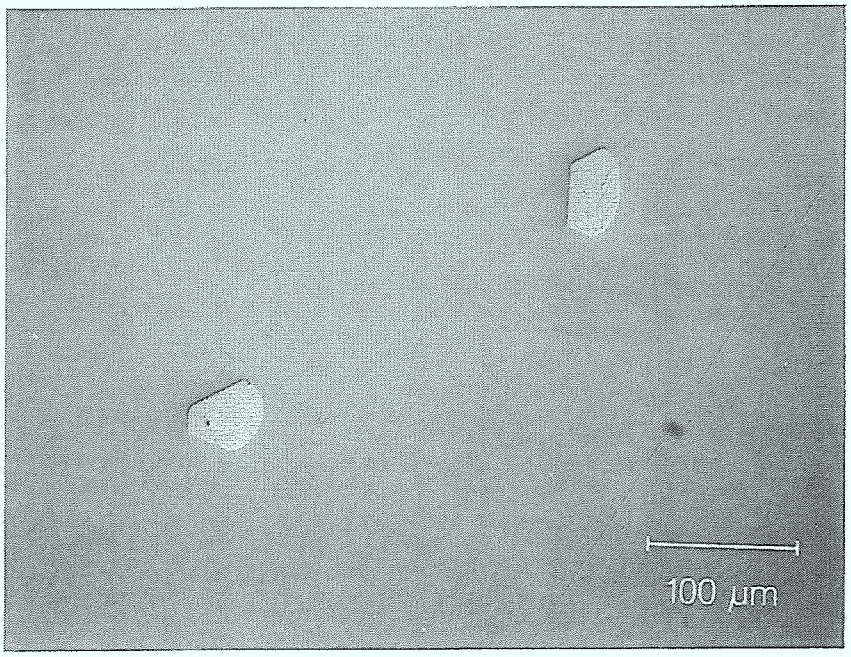



**Abbildung E.8:** Probe 7-2, zwei eutektische Einschlüsse im GaAs–Bereich, die Wachstumsrichtung verläuft im Bild von rechts nach links. (Kap. 6.4.3)

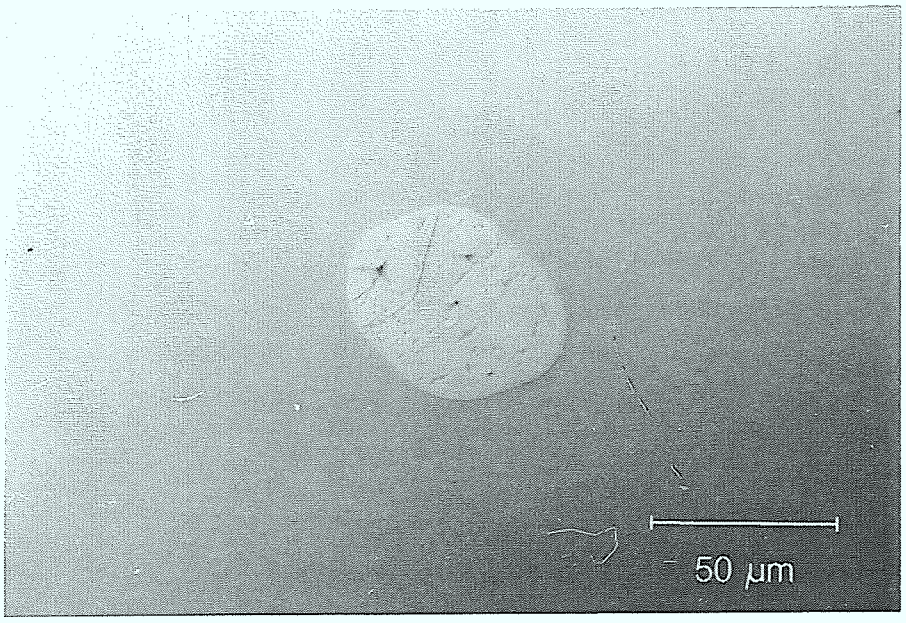



**Abbildung E.9:** Probe 4-2, eutektischer Einschluß. (Kap. 6.4.3)

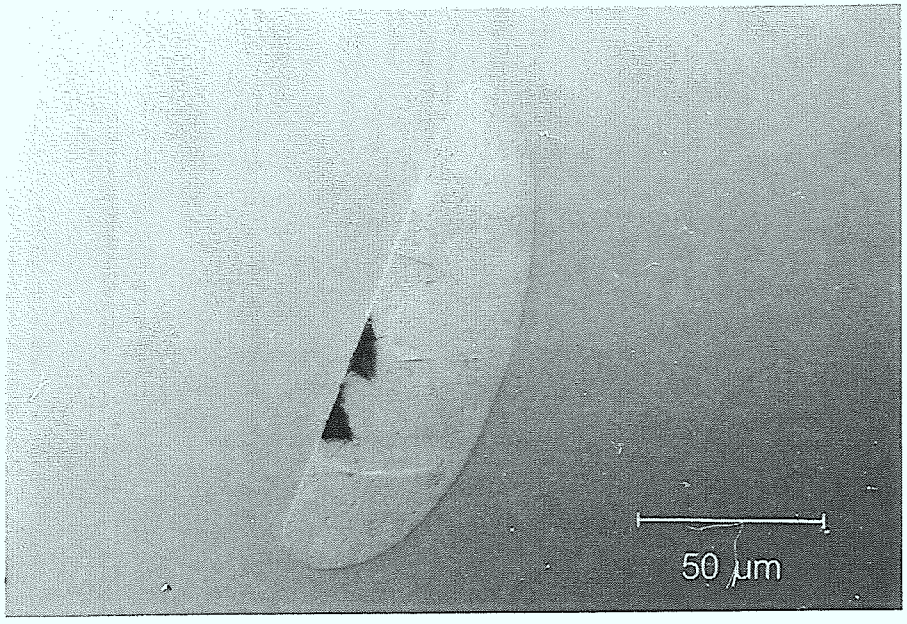



**Abbildung E.10:** Probe 4-2, eutektischer Einschluß. (Kap. 6.4.3)

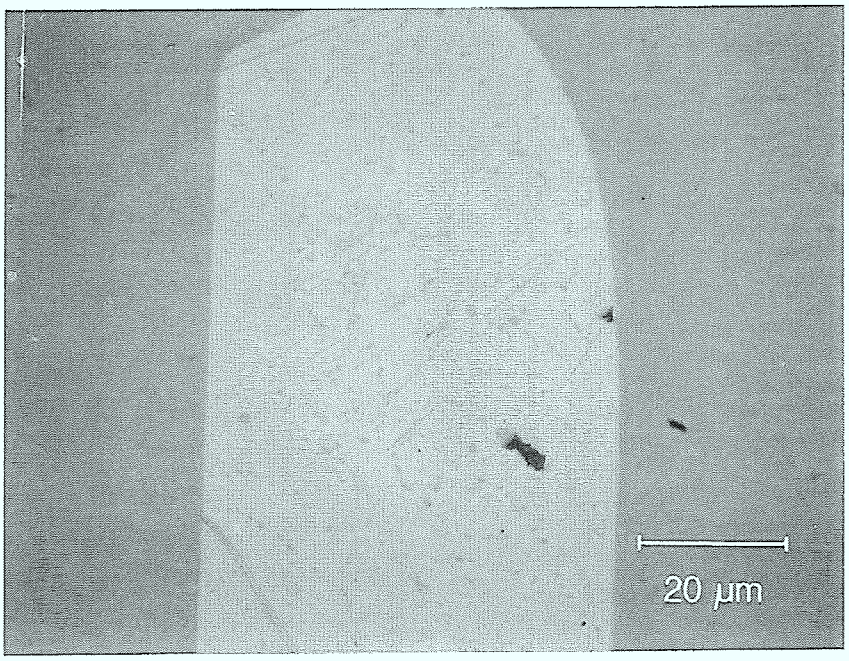



**Abbildung E.11:** Probe 7-2, Vergrößerung eines eutektischen Einschlusses, deutlich ist die Struktur der eutektischen Phase zu erkennen. (Kap. 6.4.3)

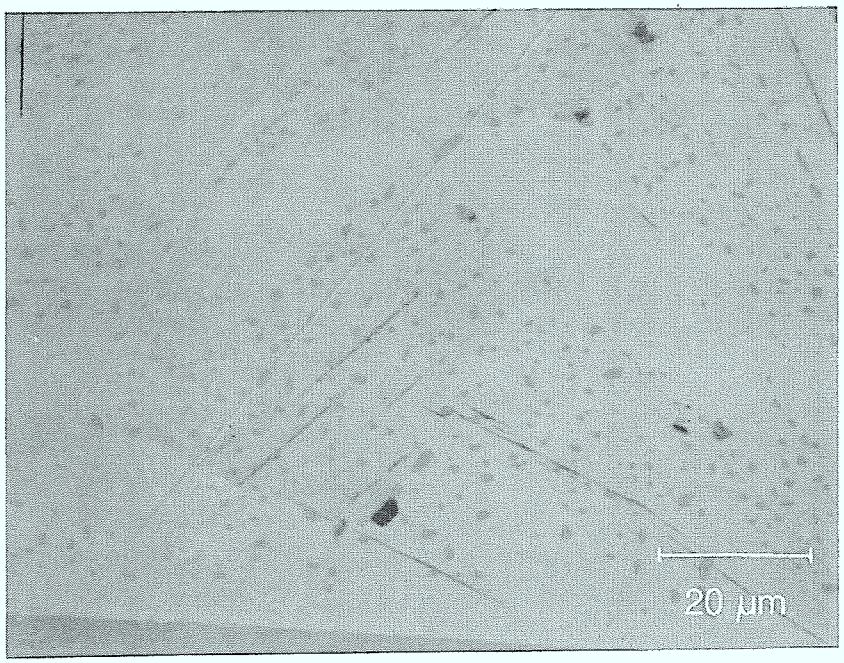



**Abbildung E.12:** Probe 8-1, eutektische Phase, vergrößerter Ausschnitt des mittleren Probenbereiches. (Kap. 6.4.3)

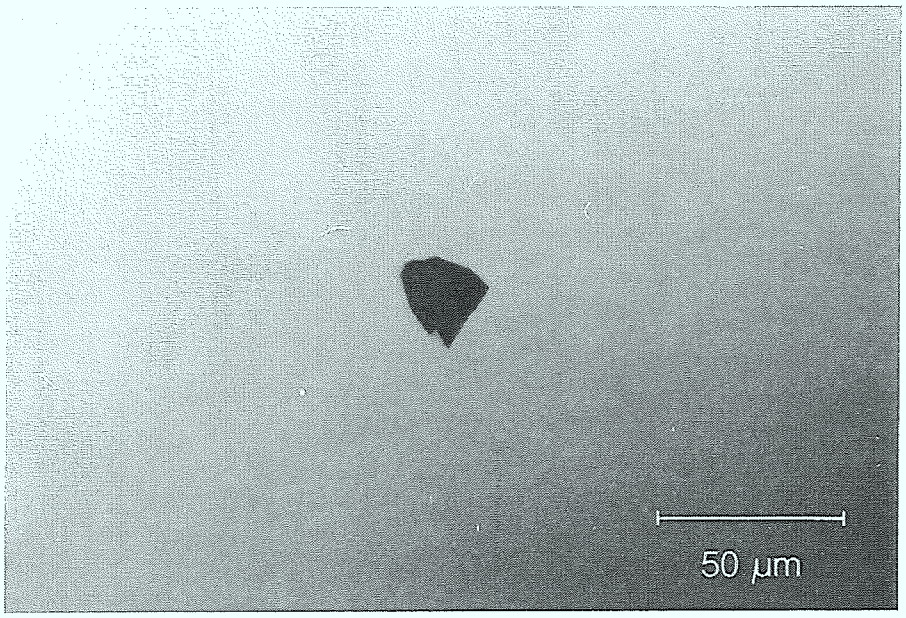



**Abbildung E.13:** Probe 4-2, Galliumoxidausscheidung ($Ga_2O_3$). (Kap. 6.4.3)

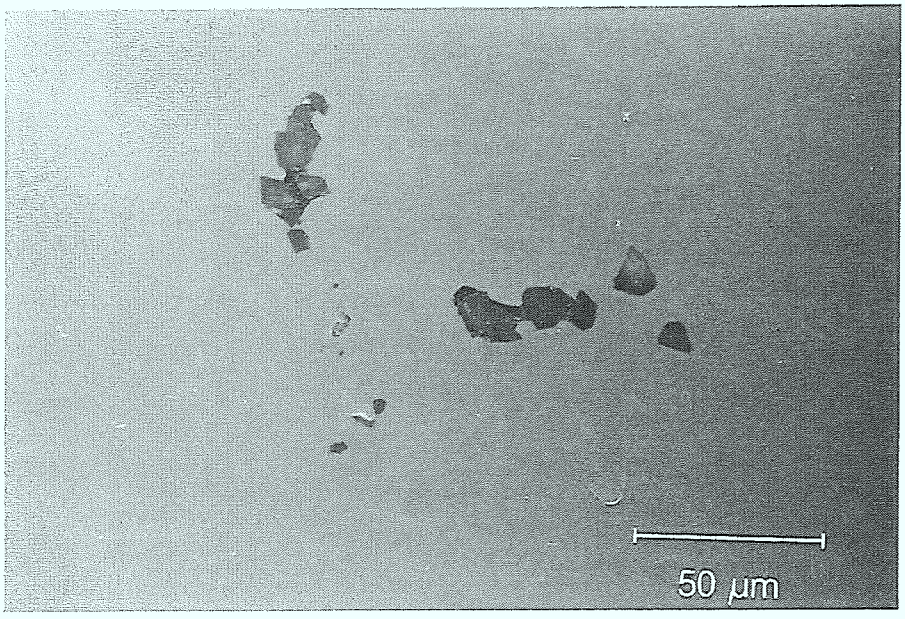



**Abbildung E.14:** Probe 6-2, Galliumoxidausscheidungen ($Ga_2O_3$). (Kap. 6.4.3)

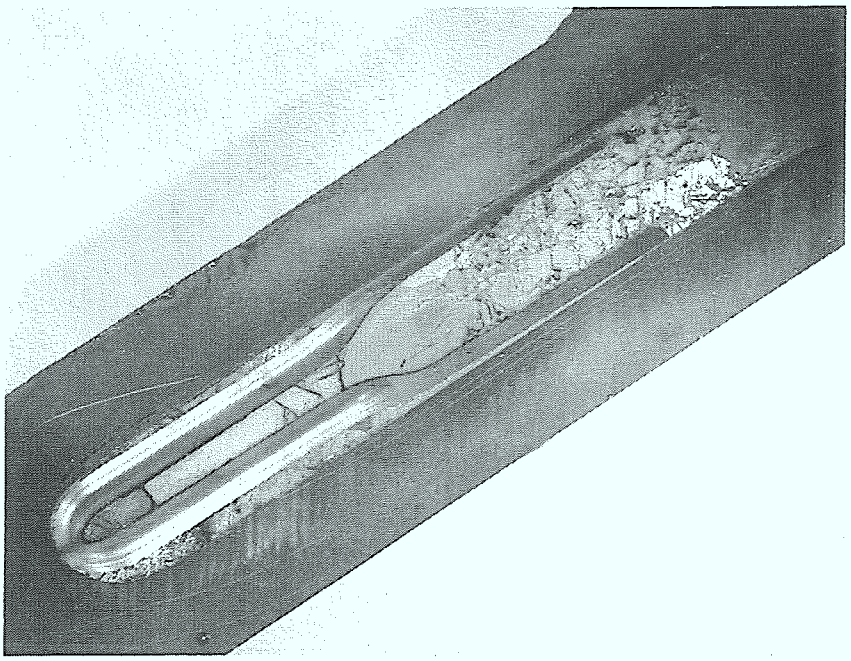


**Abbildung E.15:** Probe 19-1 mit Impfkristall und Tiegel im Längsschnitt, geschliffen (2.5-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.2)

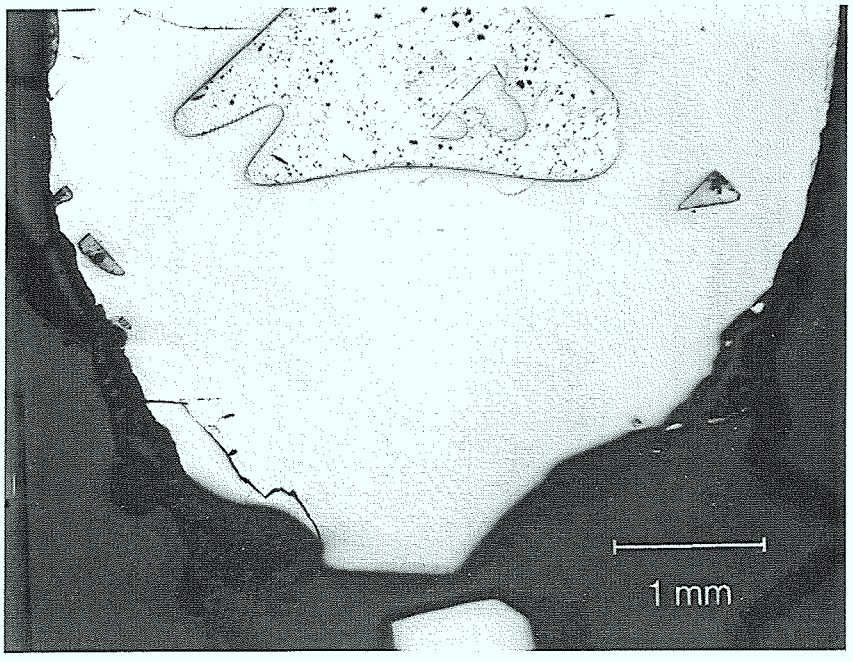



**Abbildung E.16:** Probe 18-1, Versuch mit Impfkristall, unterer Teil der Probe. Am unteren Bildrand ist der durch den Einbettvorgang leicht versetzte Impfkristall zu sehen. (Kap. 6.4.2)

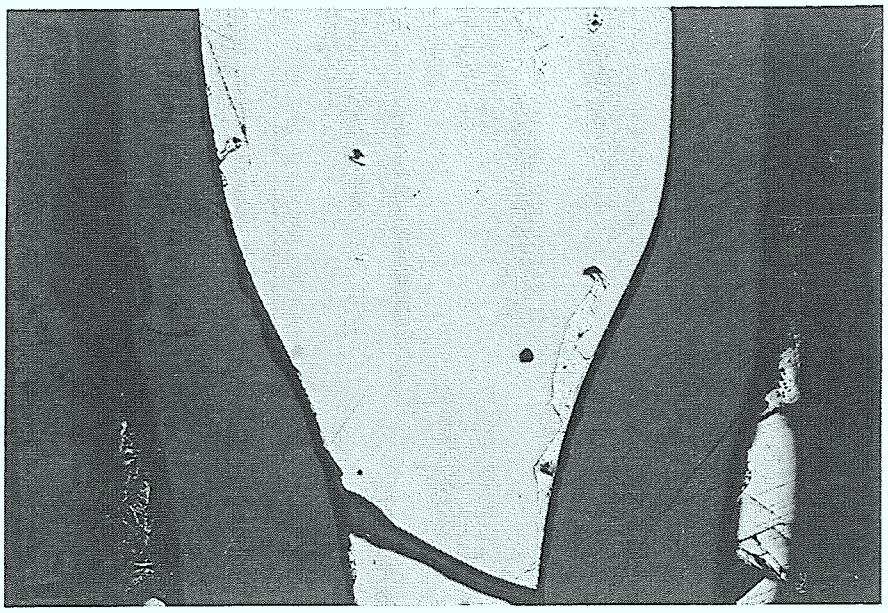


**Abbildung E.17:** Probe 19-1, Oberteil, GaAs–Kristall mit Tiegel, poliert. Am unteren Bildrand ist eine Spalte zu sehen, die vermutlich bei hohen Temperaturen entstanden ist (16-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.2)

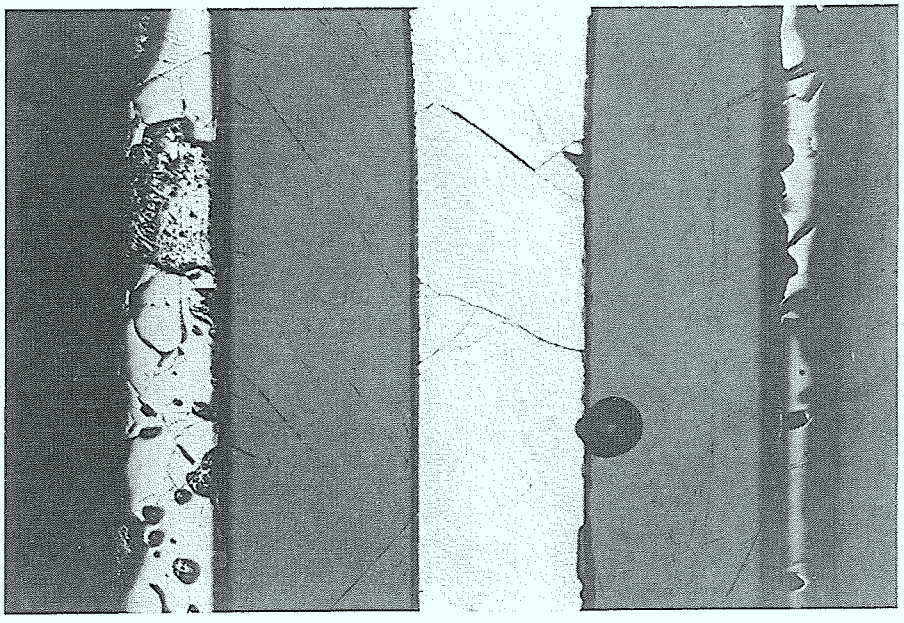


**Abbildung E.18:** Probe 19-1, Unterteil, Impfkristall mit Tiegel, poliert. Die Risse sind im Gegensatz zu dem aus Abb.E.17 beim Aufsägen der Ampulle entstanden (16-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.2)

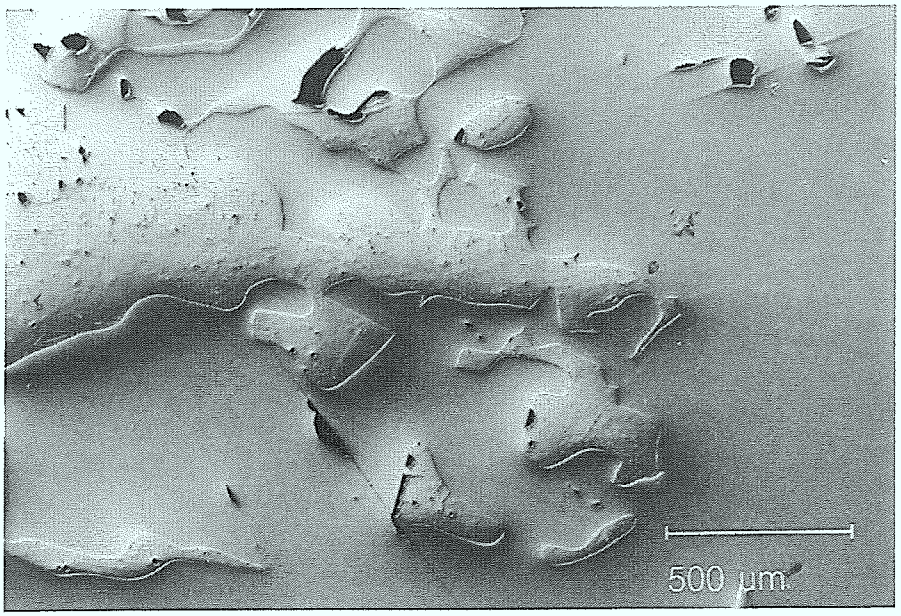



**Abbildung E.19:** Probe 4-1, Bereich des Phasengemisches GaAs – eutektische Phase, geschliffen und mit 0.25$\mu$m–Diamantpaste poliert, im Interferenzkontrast aufgenommen. (Kap. 6.4.4)

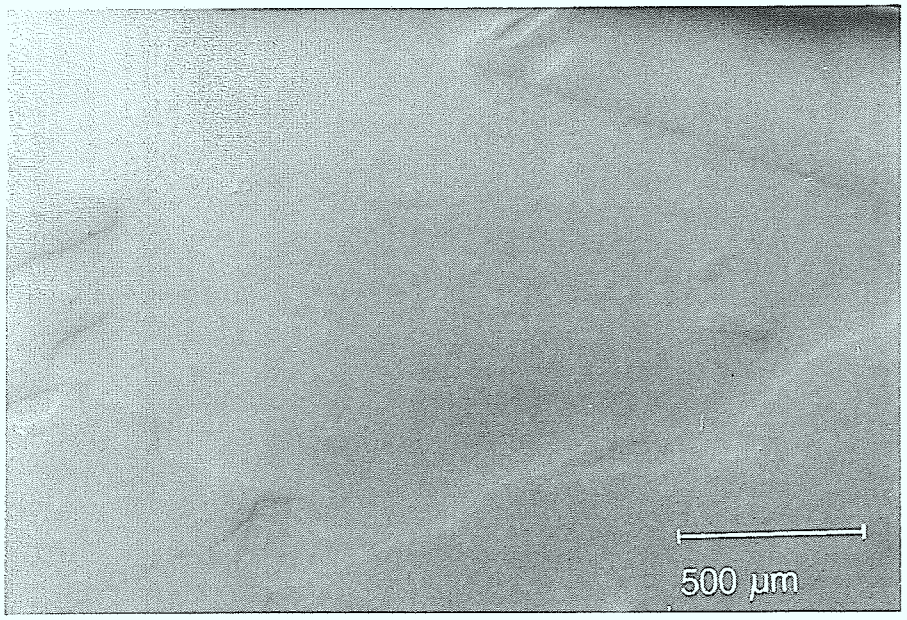



**Abbildung E.20:** Probe 4-1, GaAs–Bereich, geschliffen und mit 0.25$\mu$m–Diamantpaste poliert, im Interferenzkontrast werden die Korngrenzen sichtbar. (Kap. 6.4.4)

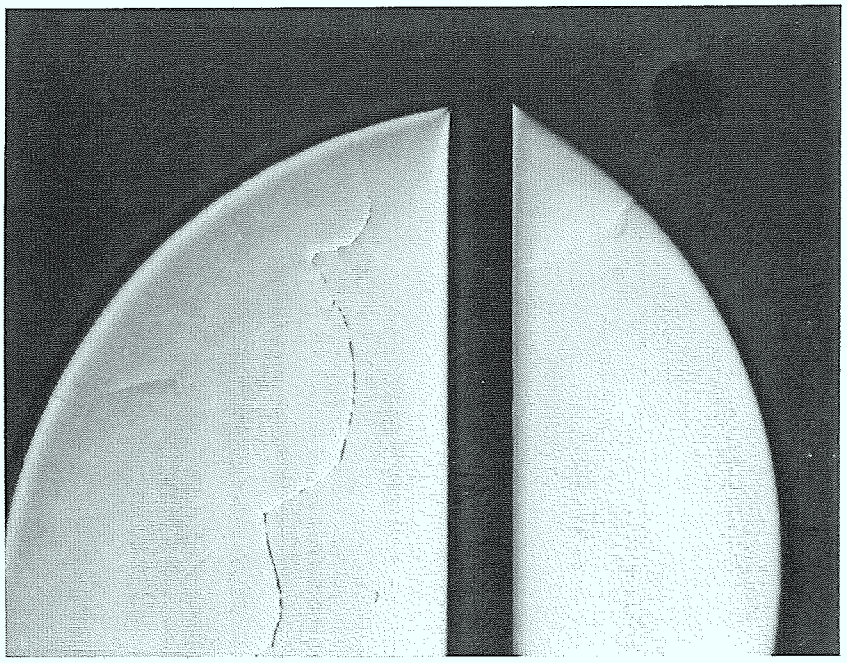


**Abbildung E.21:** Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, Ausschnitt 1. (Kap. 6.4.4)

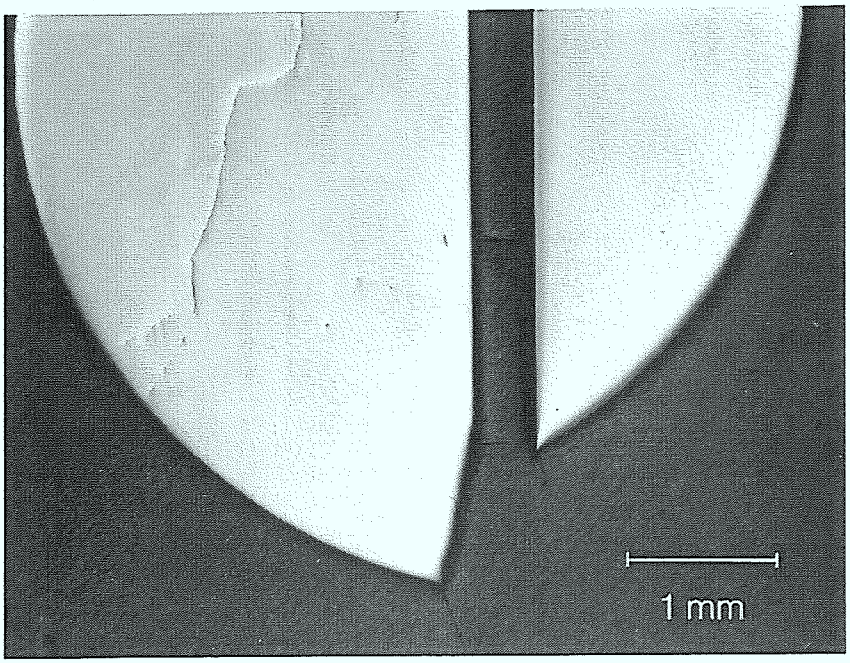



**Abbildung E.22:** Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, Ausschnitt 2. (Kap. 6.4.4)

**Abbildung E.23:** Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, und geätzt ($HNO_3 : H_2O$ 2:3, 45 Sekunden bei 70° C), Ausschnitt 1 (21-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.4)

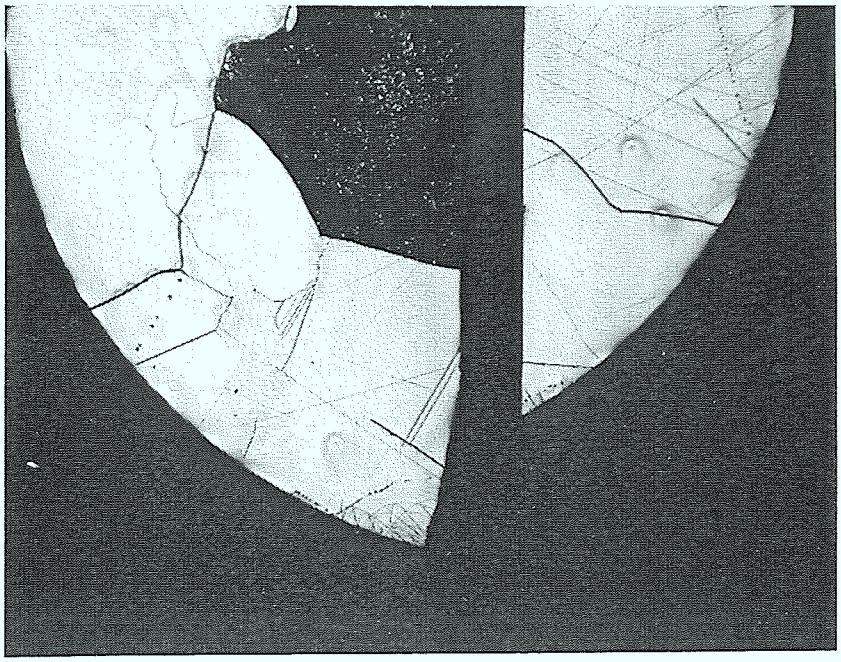


**Abbildung E.24:** Probe 7-1-1, 7-2-1, Querschnitte der Probenhälften, poliert, und geätzt, Ausschnitt 2 (21-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.4)

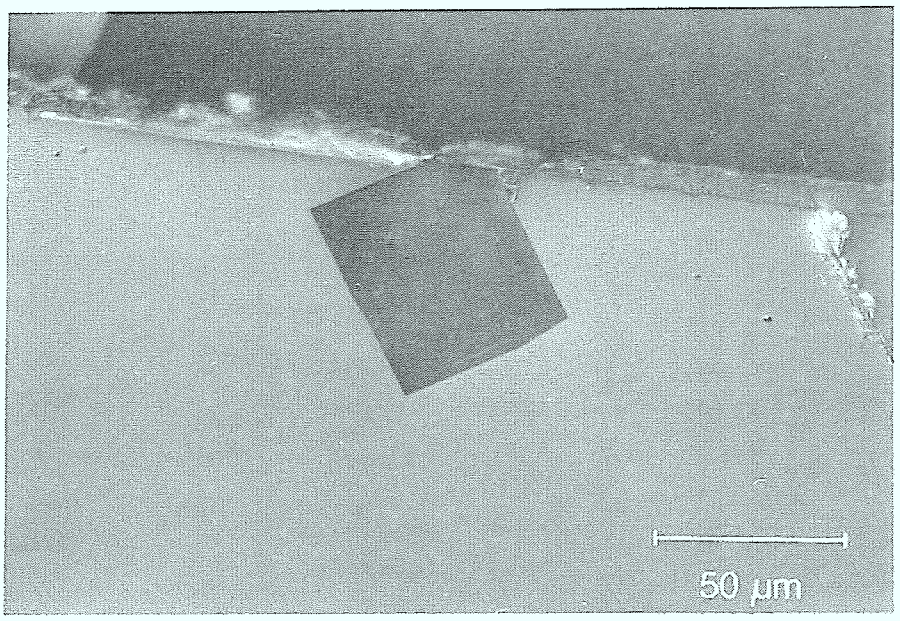



**Abbildung E.25:** Probe 6-2, Galliumoxidausscheidung ($Ga_2O_3$) am Probenrand. (Kap. 6.4.5)

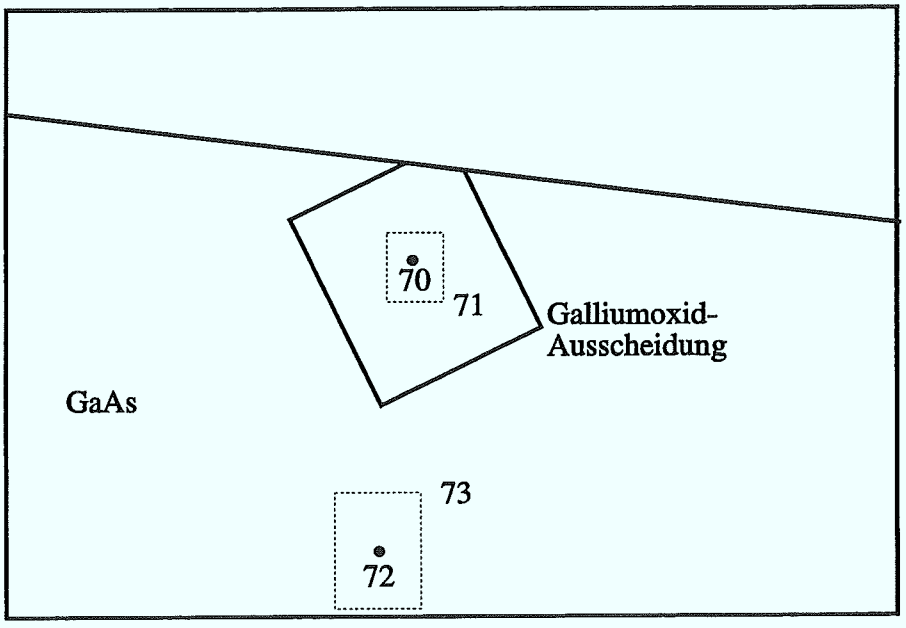



**Abbildung E.26:** Probe 6-2, schematische Darstellung der Meßstellen in Abb. E.25, Nr. 70 und 72 Punktmessungen, Nr. 71 und 73 Flächenmessungen. Kap. 6.4.5

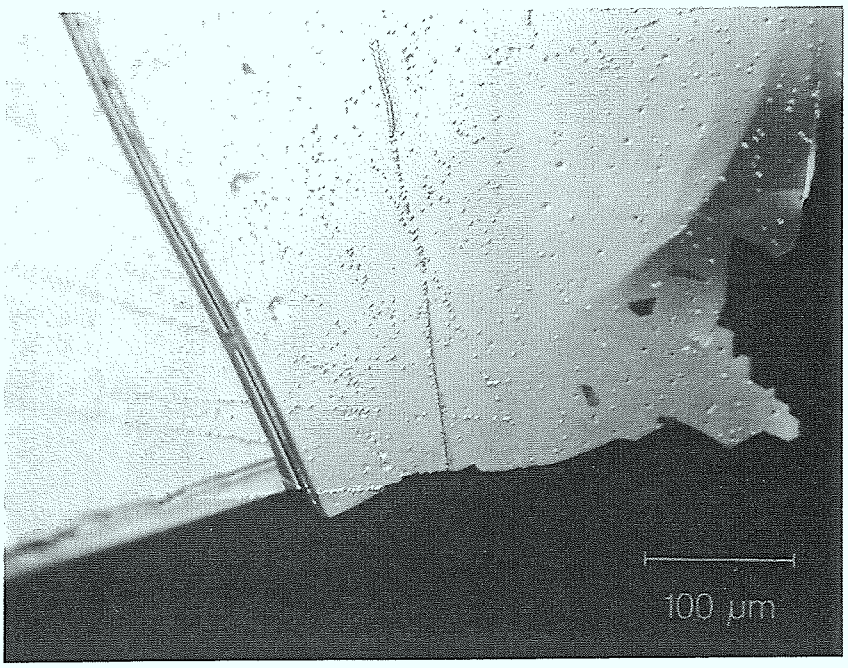



**Abbildung E.27:** Probe 31-6, lichtmikroskopische Aufnahme der perforierten TEM–Probe im Interferenzkontrast, Innenlochkante. (Kap. 6.4.6)

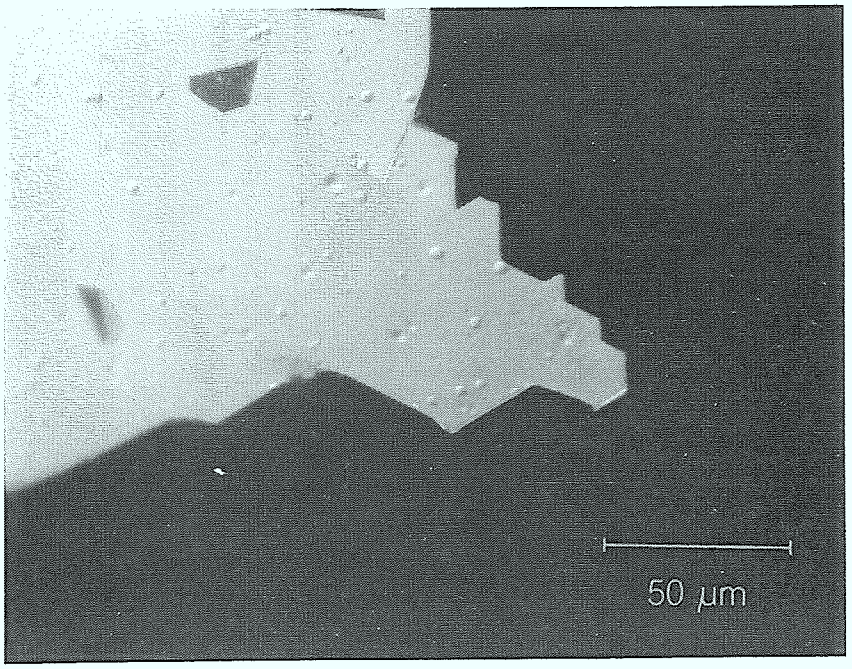



**Abbildung E.28:** Probe 31-6, lichtmikroskopische Aufnahme der perforierten TEM–Probe im Interferenzkontrast, Innenlochkante, Ausschnitt aus Abbildung E.27. (Kap. 6.4.6)

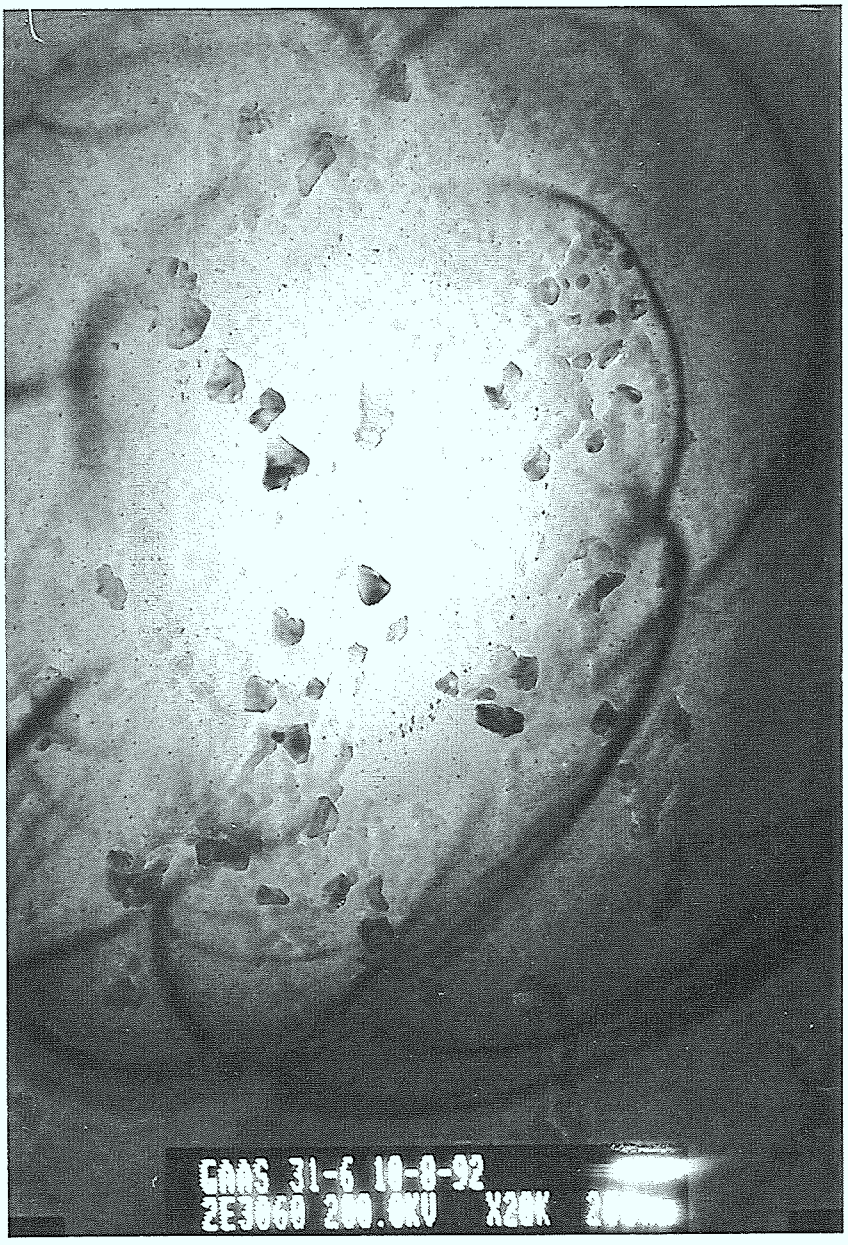



**Abbildung E.29:** Probe 31-6, facettierte Arsenausscheidungen im TEM (20000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

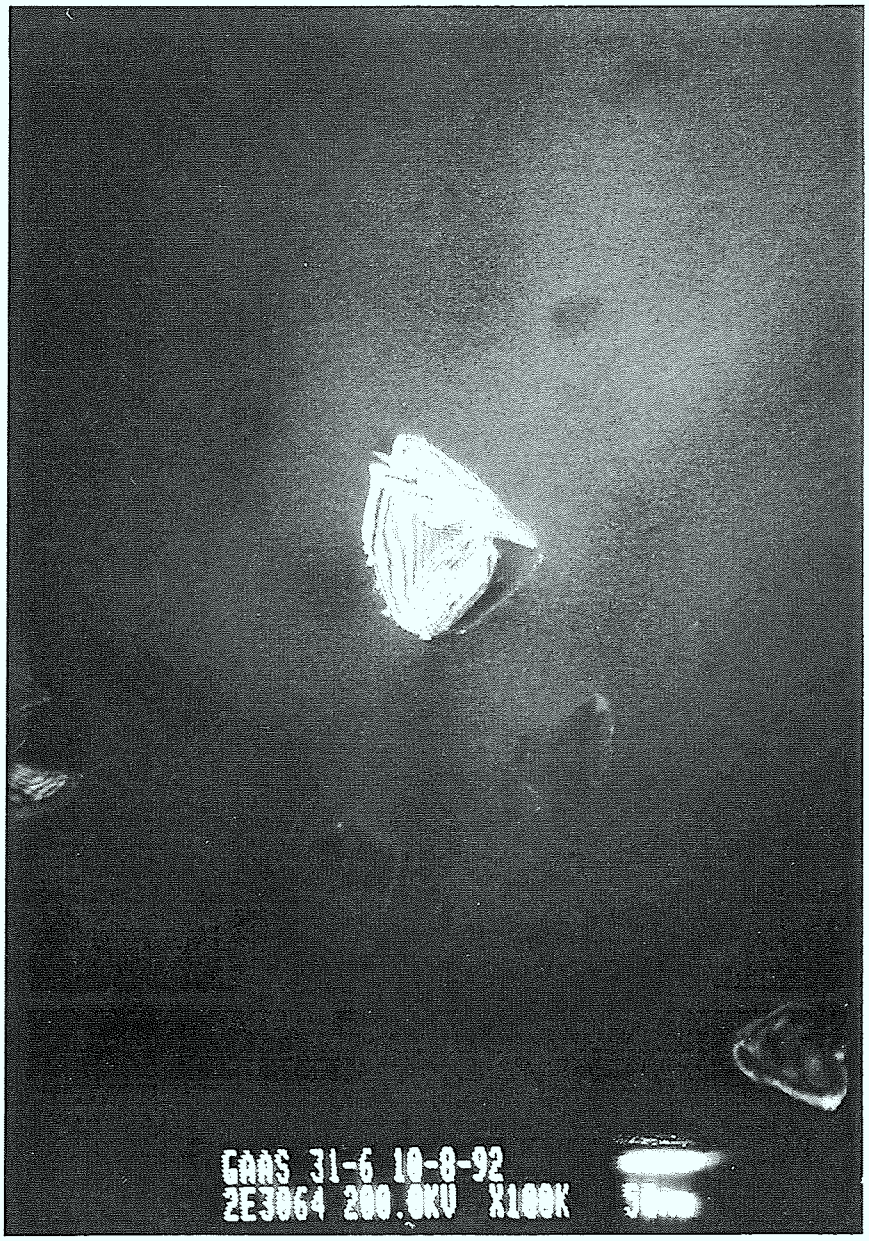



**Abbildung E.30:** Probe 31-6, facettierte Arsenausscheidungen im TEM (100000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

**Abbildung E.31:** Probe 31-3, dünne Arsenausscheidung im TEM (150000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

**Abbildung E.32:** Probe 31-3, Spannungsfeld einer Arsenausscheidung im TEM (15000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

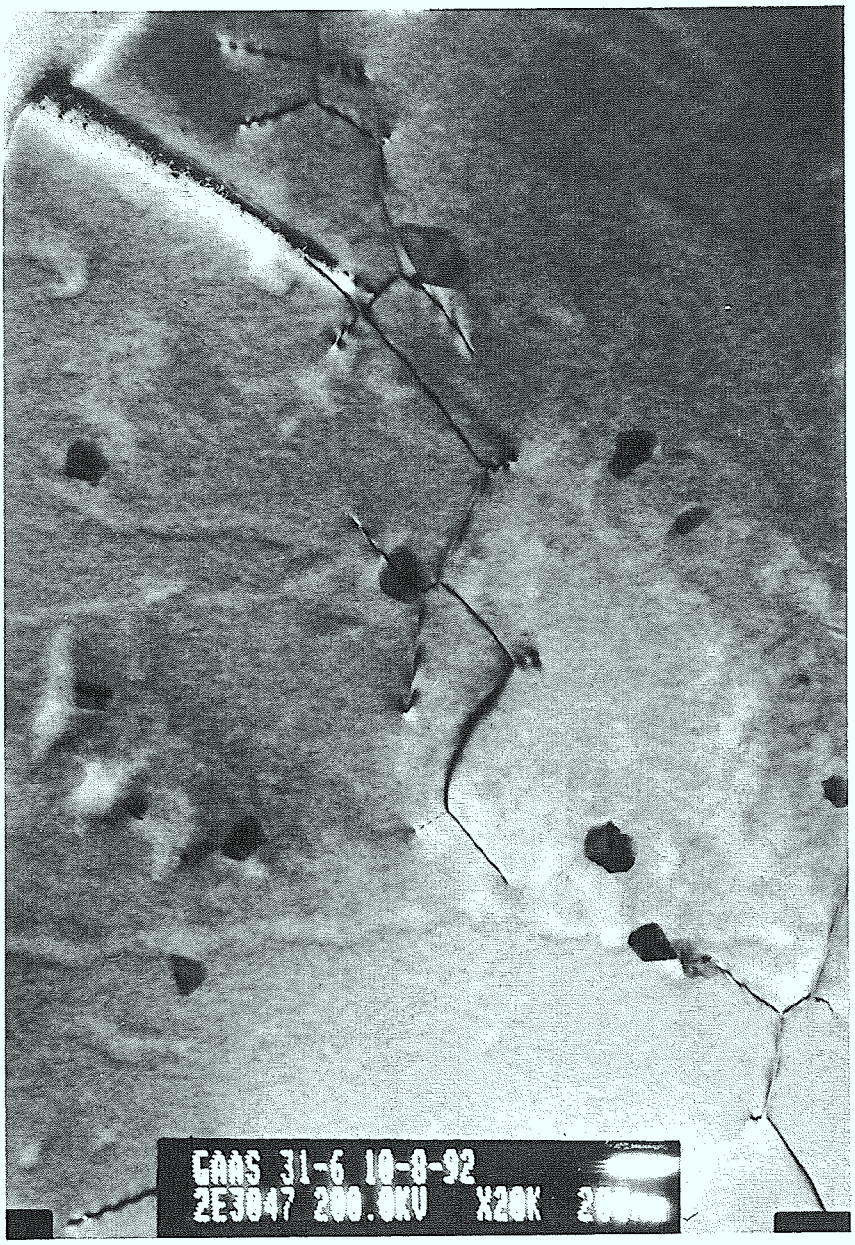



**Abbildung E.33:** Probe 31-6, Arsenausscheidungen mittlerer Größe entlang von Versetzungen (20000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

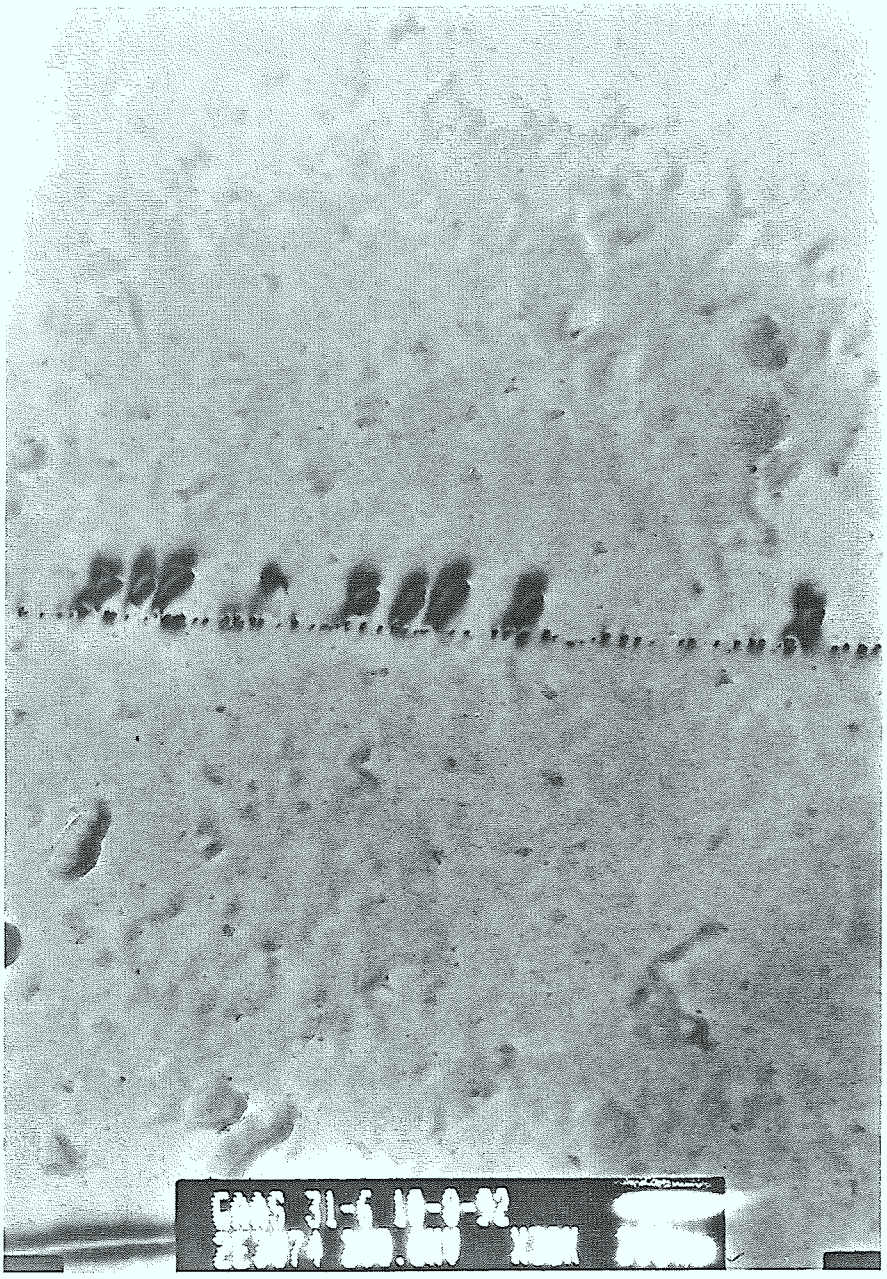


**Abbildung E.34:** Probe 31-6, Arsenausscheidungen mittlerer Größe entlang einer Versetzung (30000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

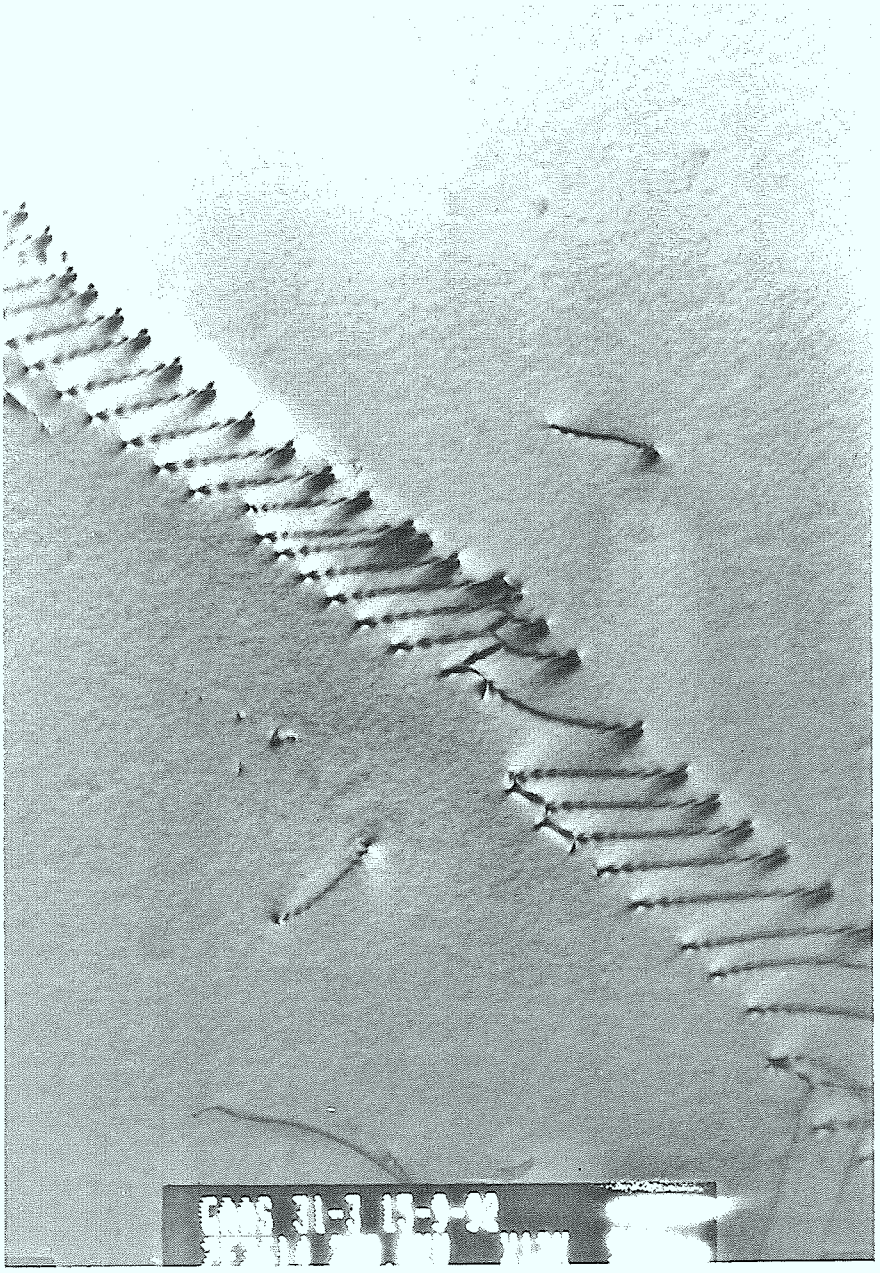


**Abbildung E.35:** Probe 31-3, Kleinwinkelkorngrenze im GaAs, entstanden durch geklettterte Versetzungen (12000-fache Vergrößerung). (Kap. 6.4.6)

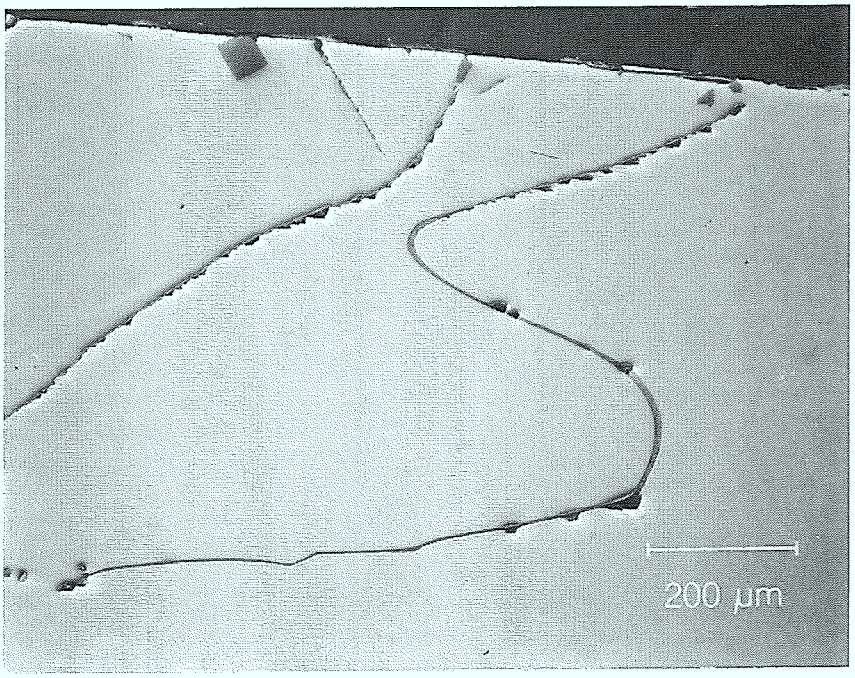



**Abbildung E.36:** Probe 6-2, in den vom Rand der Probe ausgehenden Rissen hat sich Galliumoxid gebildet (siehe auch Abbildung E.25). (Kap. 6.4.11)

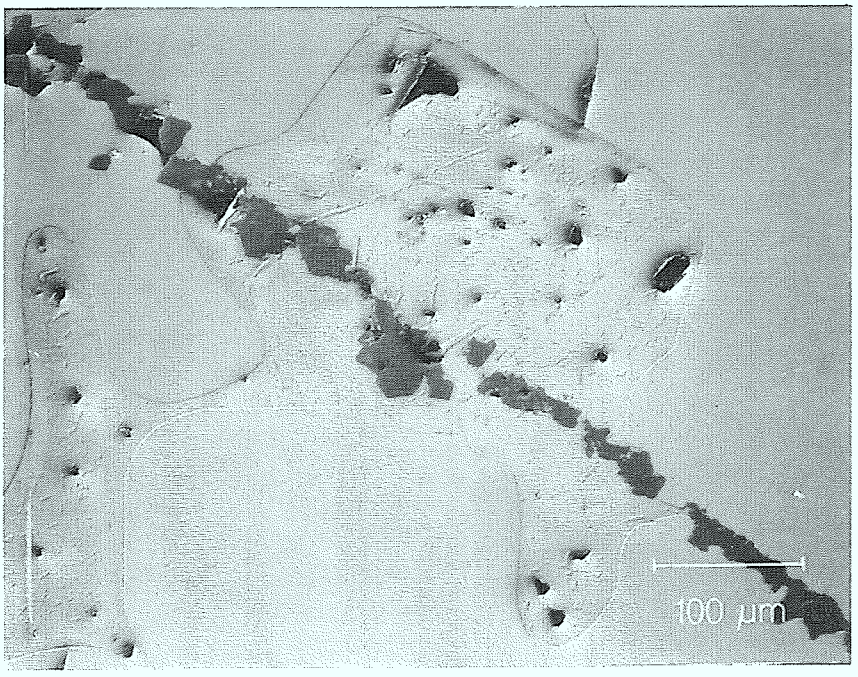



**Abbildung E.37:** Probe 6-2, entlang vieler Risse, in denen sich Galliumoxid gebildet hat, ist der GaAs–Matrix das Gallium entzogen worden. Übrig bleibt eine As–reiche Phase. (Kap. 6.4.11)

**Abbildung E.38:** Probe 6-2, in dieser Abbildung sind die vier Phasen nebeneinander zu sehen, so wie sie in der Probe 6 in weiten Bereichen gefunden wurden: GaAs–Matrix, Eutektikum (untere Bildmitte), As–reiche Phase (halbkreisförmig), nach oben hin begrenzt von Galliumoxidausscheidungen. (Kap. 6.4.11)

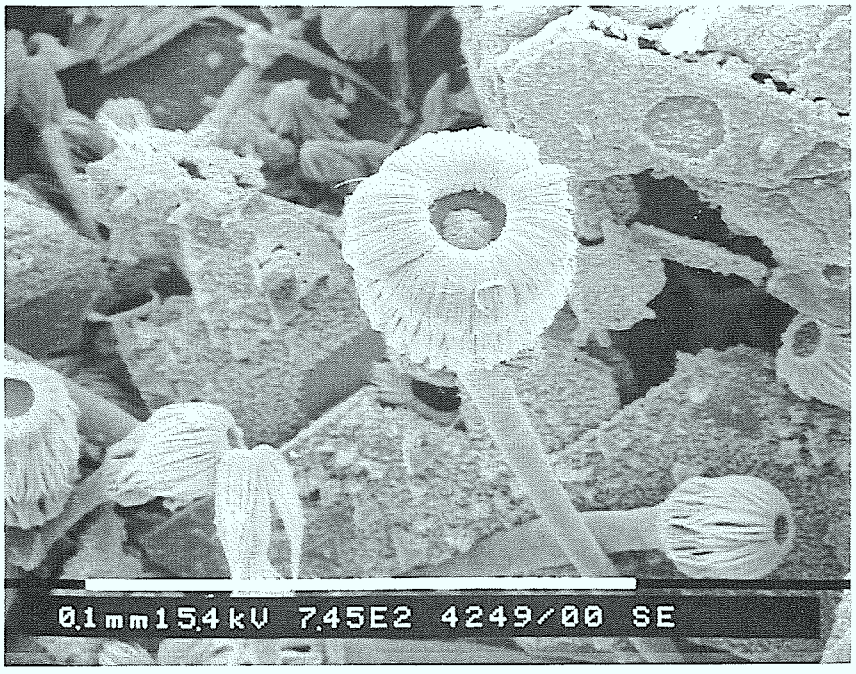



**Abbildung E.39:** Erstarrte Ga-As-Si Schmelze, Strukturen auf der Oberfläche (1). (Kap. 6.4.11)

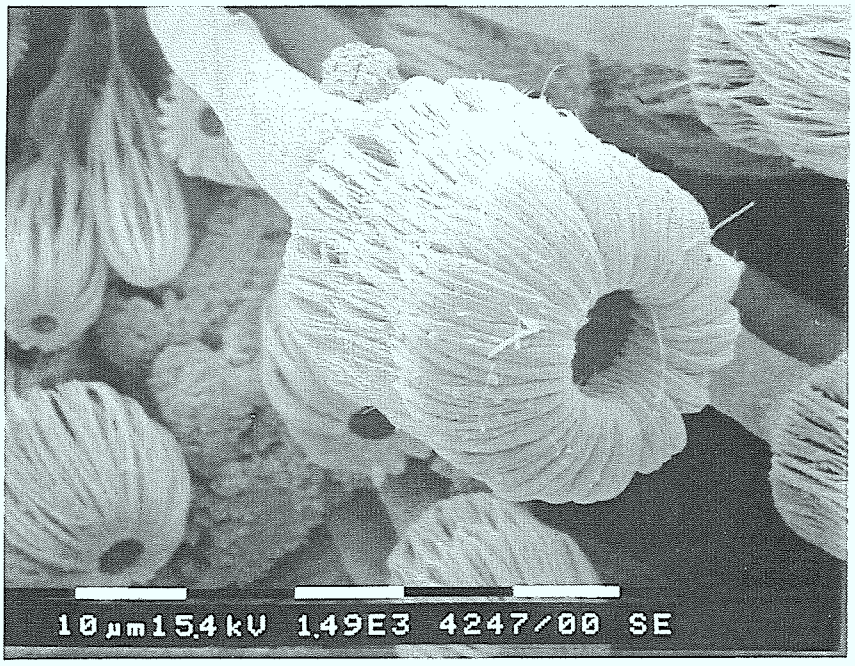



**Abbildung E.40:** Erstarrte Ga-As-Si Schmelze, Strukturen auf der Oberfläche (2). (Kap. 6.4.11)

**Abbildung E.41:** Erstarrte Ga-As-Si Schmelze, Strukturen auf der Oberfläche (3). (Kap. 6.4.11)

# F. Danksagung

Für die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit möchte ich mich bei Prof. Helmut Wenzl bedanken, der stets diskussionsbereit war und immer ein offenes Ohr für alle Fragen hatte.

Gleiches gilt für Dipl.-Ing. Abdul Fattah, dessen Hilfe und unermüdlicher Einsatz speziell bei der Durchführung der Experimente unentbehrlich war.

Frau Dr. Dagmar Gerthsen vom Institut für Mikrostrukturforschung im Forschungszentrum Jülich gilt mein besonderer Dank für die hervorragenden Analysen und Photographien am Transmissionselektronenmikroskop.

Frau Evi Würtz gebührt mein Dank für die Unterstützung bei der Arbeit am Licht- und Rasterelektronenmikroskrop, desgleichen Dipl.-Phys. Michael Noack für die zahlreichen Hallmessungen, Dipl.-Ing. Bruno Bischof für die Stöchiometrieanalysen, H. Holzbrecher von der Zentralabteilung für Chemische Analysen für die Untersuchungen der Proben mit der Ionenmikrosonde sowie Frau Dorothe Henkel für Berechnungen zur Defektthermodynamik.

Herrn Giovanni D'Orsaneo und den Mitarbeitern der Werkstatt für Glastechnik danke ich für den stets prompten Service beim Herstellen und Schließen der Quarzglasampullen.

Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich meinem neuen Arbeitgeber GTT–Technologies, Herzogenrath, hier speziell Bob Fullerton-Batten und Dr. Klaus Hack, der die Beendigung dieser Doktorarbeit in jeder Hinsicht unterstützt hat.

Auch möchte ich den anderen Doktoranden, besonders Frau Anke Altmann, Martin Otte, Achim Dahlen und Ralf Naeven für die zahllosen großen und kleinen Diskussionen danken, die viel zu einem guten Arbeitsklima beigetragen haben.

Vor allem aber gilt mein Dank meiner Frau Alexia, die in den letzten Jahren durch meine Beschäftigung mit dieser Arbeit so manche Entbehrung hat in Kauf nehmen müssen, die mich aber ungeachtet dessen niemals mit weniger als Ihrer ganzen Kraft unterstützt hat.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

**Jül-3231**
**Mai 1996**
ISSN 0944-2952