

# **Defect Engineering**

## **Kontrollierte Einflußnahme auf anwendungsbezogene Defekte in SI-LEC-GaAs unter Berücksichtigung von für Bauelemente relevanten Substratparametern**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

### **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von **Dipl.-Phys. (Univ.) Thomas Steinegger**

geboren am 23. Juni 1963 in Heimenkirch

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen R. Niklas, Freiberg  
Dr. rer. nat. Wolfgang Jantz, Freiburg  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Albrecht Winnacker, Erlangen

Tag der Verleihung: 9. November 2001



*In Liebe  
Stefanie gewidmet,  
die mir Joel und Philine geschenkt hat*





---

# Vorwort

Anlässlich der Jubiläumsausgabe des Magazins *Electronics* im Jahre 1965 veröffentlichte Intel-Mitbegründer Gordon E. Moore das sogenannte *Moore's Law*. "Die Dichte der integrierten Schaltungen verdoppelt sich alle 24 Monate. Deren Leistungsfähigkeit wächst stetig und exponentiell an." [224] Dieses die Entwicklung der gesamten Hochtechnologie widerspiegelnde Gesetz ist die mikroelektronische Ausprägung des beschleunigten technischen, ökonomischen und sozialen Wandels unserer Gesellschaft, der zu einem stetig wachsenden Innovationsdruck, zu kürzeren Produktionslaufzeiten und häufig zu einer höheren Komplexität der Produktionsprozesse führt. Gleichzeitig erweitert sich durch diesen Wachstumsprozeß das nutzbare Wissen explosionsartig. Der Fortschritt gehorcht dem Potenzgesetz. Weiterentwicklungen verzweigen sich exponentiell. Unter diesen Voraussetzungen resultiert die technologische Kompetenz aus einer interdisziplinären Kreativität und aus der Fähigkeit, vernetzt zu denken und zu handeln. Es gilt, durch Grundlagenforschung Kenntnisse zu erarbeiten, die, auf die Praxis angewandt, zur Optimierung des Wissens, des inzwischen wichtigsten Produktionsfaktors, führen.

Auf längere Sicht betrachtet gelten auch bei dieser Wissenstransformation Darwins Prinzipien der Evolution: Abwandlung, Wettbewerb und Auslese. Das Zusammenwirken von Mutation und Selektion – also Versuch und Irrtum – ist längst nicht mehr nur als Entwicklungsprinzip der Natur anerkannt. Die Auslese der Forschungsobjekte bemißt sich neben dem Bedarf an der Funktionsfähigkeit und vor allem an der Wirtschaftlichkeit. Hieraus resultiert die Notwendigkeit eines erweiterten Informationssystems, das eine schnelle und effektive Rückmeldung über den Grad der Kompatibilität zwischen Anforderungsprofil und Leistungsprofil von Forschungsergebnissen sicherstellt und das damit als Schnittstelle zwischen grundlagen- und praxisorientierter Entwicklung dient. Die technologische Kompetenz setzt also ein evolutionsstrategisches *Knowledge Engineering* voraus. Dies gewinnt angesichts der immer kürzer werdenden Konjunkturzyklen des Halbleitermarkts um so mehr an Bedeutung.

Bei der Optimierung des Quotienten aus Funktionseinheiten und Flächeneinheiten in der Mikroelektronik steht nicht im Vordergrund, wie klein etwas gemacht wird, sondern wie etwas klein gemacht werden kann. Da die Performance der Bauelemente ein Fingerprint der Substratdefekte ist und somit eine natürliche Wechselwirkung zwischen der Substrat- und der Bauelementetechnologie besteht, ergeben sich hieraus permanent steigende Ansprüche an die Halbleitermaterialien. Der Einsatz von Halbleitersubstraten mit maßgeschneiderten elektrischen, optischen, naßchemischen und mechanischen Eigenschaften trägt maßgeblich zur Verbesserung der Leistungsparameter der Bauelemente bei. Über die reine Defektkontrolle hinaus werden die vorsätzliche und kontrollierte Erzeugung und Manipulation der Defekte

fokussiert, um die gewünschten Eigenschaften in den Halbleitermaterialien und somit auch in den Bauelementen zu erzeugen. Aus diesem Blickwinkel heraus werden Defekte nicht mehr nur als Sonde zur Charakterisierung, als Vehikel zur Passivierung, als determinierende Störstelle in bezug auf den Kompensationsmechanismus oder schlicht als problematische Komponente betrachtet, sondern stellen selbst einen Teil der Lösung von Aufgabenstellungen dar. *Defect Engineering* bedeutet somit den zielgerichteten Eingriff auf die Bauelementarchitektur. Dem Erkennen und Verstehen der Defektreaktionen und Defektwechselwirkungen sowie den davon abzuleitenden Designregeln unter Berücksichtigung der Mikro- und Makrohomogenität kommt eine Schlüsselrolle beim *Defect Engineering* in der Halbleiterzüchtung, in der Prozessierung und in der Bauelementetechnologie zu.

Die vorliegende Dissertation "*Defect Engineering* - Kontrollierte Einflußnahme auf anwendungsbezogene Defekte in SI-LEC-GaAs unter Berücksichtigung von für Bauelemente relevanten Substratparametern" trägt den beiden dargelegten Aspekten Rechnung. Der Prozeßschritt der thermischen Nachbehandlung während der SI-GaAs-Einkristallzüchtung ist hierbei das Werkzeug, mit dem die Parameter des komplexen Systems von Defekten in SI-GaAs definiert variiert werden. Die Untersuchung der durch Wärmebehandlungen generierten Defektreaktionen und Defektwechselwirkungen dient der Gewinnung von Grundlagenkenntnissen, die für die Applikationen des *Defect Engineerings* unter den Bedingungen der hochintegrierten, industriellen GaAs-IC-Produktion genutzt werden können.

*Das ewig Unbegreifliche an der Welt ist ihre Begreiflichkeit.*

*- aus A. Einstein in "Physik und Realität" [70] -*

---

# Thesen

1. Eine grundlegende Voraussetzung, die Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung von Konzentration, Verteilung und Arrangement der Defekte EL2, EL6,  $V_{\text{Ga}}$  sowie des As-Präzipitatensembles in SI-LEC-GaAs zu untersuchen, ist die konzeptionelle und methodische Weiterentwicklung defektsensitiver Nachweistechiken. Der in dieser Arbeit entwickelten Hilfskonstruktion zur statistischen Bewertung der Größenverteilung des As-Präzipitatensembles nach dem Ort der Präzipitatbildung kommt hierbei eine Schlüsselposition zu.
2. Eine weitere Bedingung ist die Berücksichtigung der zur Passivierung führenden Wechselwirkungen des Verunreinigungselements Cu mit den Defekten EL2 und EL6 unter Einbeziehung der benutzten Charakterisierungsmethoden. Sowohl die gewonnenen Erkenntnisse zur bevorzugten Diffusion des Cu entlang der Versetzungen, zur Koagulation des elektrisch inaktiven Cu-Anteils um das Versetzungsnetzwerk, zur Existenz von mehr als nur zwei Cu-korrelierten Energieniveaus in der Bandlücke sowie die Entwicklung einer Methode, den elektrisch aktiven Anteil des inkorporierten Cu in GaAs zu bestimmen, als auch die Festlegung eines Gültigkeitsbereichs, innerhalb von dem Messungen zur Bestimmung der konzentrationsproportionalen Meßgröße der Defekte vorgenommen werden dürfen, fundamentieren die Interpretation der Defektreaktionen und der zu beobachtenden wechselseitigen Defektkorrelationen.
3. Die Ladungsträgerlebensdauer, als ein wesentliches Güte Merkmal für die Performance der Bauelemente, wird durch das die 0.8 eV-Lumineszenzemission bedingende und erstmals eindeutig mit dem Defekt EL6 identifizierte Rekombinationszentrum determiniert und durch mindestens ein weiteres Rekombinationszentrum beeinflusst.
4. Die atomare Struktur des die Ladungsträgerlebensdauer-determinierende Rekombinationszentrums EL6 ist mit  $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  bzw. mit einer davon möglichen Strukturvariation, wie z.B.  $V_{\text{Ga}} - \text{As}_i - V_{\text{As}}$ , und die des weiteren Zentrums mit  $\text{As}_i$  bestimmt.
5. Entgegen der bisher gebräuchlichen Betrachtungsweise zeigen die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit eindeutig, daß bei der Bildung und bei der Annihilation sowie bei der Verteilung der Defekte EL2, EL6,  $V_{\text{Ga}}$  und der As-Präzipitate wechselseitige Korrelationen bestehen, die sowohl durch strukturelle Defekte als auch durch die Inkorporation von Dotierelementen, deren Atomradien deutlich kleiner sind als die der Hauptkomponenten Ga und As, wesentlich beeinflusst werden.

6. Von grundsätzlicher Bedeutung ist der experimentelle Befund der metastabilen Bildung und des Wachstums der As-Präzipitate während der Unterkühlungsphase und des nachfolgenden Auflösungsprozesses in der Ausscheidungsphase einer Wärmebehandlung, die sich durch eine Temperatur von 1453 K in der Homogenisierungsphase und von 1323 K in der Ausscheidungsphase auszeichnet. Er stellt die bisher veröffentlichten Forschungsergebnisse zum Stabilitätsgebiet im GaAs-Phasendiagramm in bezug auf Lage und Form in Frage.
7. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Defekt-Transformations-Modell ermöglicht, die kausale Interdependenz zwischen der Größen- bzw. der Dichteverteilungen des As-Präzipitatensembles und der Konzentrationen der intrinsischen Defekte EL2 und EL6 auf der Basis des Denkansatzes zu beschreiben, daß die As-korrelierten Defekte EL2 ( $As_{Ga}$ ) und EL6 ( $As_{Ga}V_{As}$ ) mit den sich in der ersten Koordinationssphäre befindenden As-Atomen bereits wachstumsfähige Keime einer As-Ausscheidung bilden.
8. Das zweite, in diesem Zusammenhang geschaffene und auf der Relaxation des Kristallgitters bei Inkorporation mit dem Dotierelement C basierende Gitterrelaxations-Modell erklärt die katalytische Wirkung dieses Elements auf den Bildungs- und Annihilationsmechanismus der Defekte EL2, EL6 und der As-Präzipitate.
9. Die Umsetzung der erarbeiteten experimentellen Ergebnisse und die Adaption der daraus entwickelten Modelle bedeutet die Anwendung des Prinzips des *Defect Engineerings* in SI-GaAs.

---

# Abstract

In the course of the work annealing experiments were carried out with SI-LEC-GaAs to investigate the possibilities and the limits of manipulating the defects EL2, EL6,  $V_{\text{Ga}}$  and the As precipitates with respect to their concentration, volume distribution and spatial arrangement. Therefore the conceptual and methodical further development of characterization techniques to study the defects – in particular to evaluate statistically the volume distribution and the density distribution of the As precipitate ensemble by using the Laser Scattering Tomography – was an elementary prerequisite. The defect interaction with the impurity Cu passivating the defects EL2 and EL6 was included in the analysis of the defect reactions and the reciprocal defect correlations both generated by the different annealing processes. Especially the carrier lifetime was integrated in the realized investigation as an essential reference parameter important for devices. The implementation of the results means to practice the main principle of the defect engineering in SI-GaAs.

Cu-contaminated SI-GaAs was analysed referring to the diffusion mechanism and the compensation mechanism including the Infrared-Absorption-Measurement, Photoluminescence-Emission-Spectroscopy and Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy as the methods of characterization predominantly used. Doing this insights about the preferred diffusion of Cu along the dislocations in the bulk, the coagulation of the electrically inactive part of Cu around the dislocation network and the existence of more than two Cu-correlated levels in the band gap of GaAs were discovered. Furthermore, a simple and safe method was developed to determine the electrical active part of the incorporated Cu. By fixing the area of validity within the measurements can be taken which determine the concentrated proportional measured value of defects the requirement for the interpretation and the validity of the models to describe the interdependence between the As precipitates and the As-correlated defects EL2 and EL6 was created.

The results of the time resolved and the time integrated Photoluminescence-Emission-Spectroscopy and the comparison with the results of the Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy verify that the recombination center which causes the 0.8 eV luminescence emission band and determines the carrier lifetime is the defect EL6 and that not less than one other recombination center has an influence on the carrier lifetime. The atomic structure of the nonradiative recombination center EL6 can be identified by  $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  respectively by one of its possible structure variations. The other recombination center which affects the carrier lifetime is determined by  $\text{As}_i$ . The carrier lifetime can be manipulated by thermal treatment.

Reciprocal defect correlations can be found out between the defects EL2, EL6,  $V_{\text{Ga}}$  and the As precipitates during their formation, their annihilation and their distribution. Influencing factors therefore are structural defects as well as the incorporation of doping elements with an atomic radius smaller than the atomic radius of the principle components Ga and As. The Defect-Transformation-Model explaining the causally determined interdependence between the volume distribution respectively the density distribution of the As precipitate ensemble and the concentration of the defects EL2 and EL6 is based on the approach that the As-correlated defects EL2 ( $\text{As}_{\text{Ga}}$ ) and EL6 ( $\text{As}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$ ) create already stable nuclei of the As precipitates with the As atoms existing in the first co-ordination shell. The Lattice-Relaxation-Model facilitates the interpretation that the doping element C has a catalytic effect on the formation mechanism and the annihilation mechanism of the defects EL2, EL6 and the As precipitates.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>v</b>
<b>Thesen</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation für die Beschäftigung mit Defekten in Galliumarsenid . . . . .	1
1.2 Aufgabenstellung und Gliederung . . . . .	4
<b>2 A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindung GaAs</b>	<b>8</b>
2.1 Eigenschaften des GaAs . . . . .	8
2.1.1 Kristallstruktur . . . . .	9
2.1.2 As-Stöchiometrieabweichung . . . . .	9
2.2 Defekte in GaAs . . . . .	10
2.2.1 Defektbildung . . . . .	11
2.2.2 Versetzungen . . . . .	12
2.2.3 As-Ausscheidungen . . . . .	13
2.2.4 Electron Level No. 2 und Electron Level No. 6 . . . . .	17
2.3 Störstellenmodell für das SI-GaAs . . . . .	21
<b>3 Methodische Grundlagen</b>	<b>24</b>
3.1 Positron-Annihilations-Spektroskopie . . . . .	24
3.1.1 Prinzip . . . . .	24
3.1.2 Trapping-Modell . . . . .	25
3.1.3 Identifikation der Ga-Leerstelle . . . . .	26
3.1.4 Meßbedingungen und Meßfehler . . . . .	27
3.2 Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy . . . . .	28
3.2.1 Prinzip . . . . .	28

3.2.2	Bewertungsmodell für die Photostromtransiente . . . . .	28
3.2.3	Identifikation des Defekts EL6 . . . . .	30
3.2.4	Meßbedingungen und Meßfehler . . . . .	31
3.3	Emissionsspektroskopie . . . . .	32
3.3.1	Prinzip . . . . .	32
3.3.2	Generation und Rekombinationsprozesse . . . . .	33
3.3.3	Photolumineszenzspektrum einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe . . . . .	37
3.3.4	Meßbedingungen und Meßfehler . . . . .	39
3.4	IR-Absorptionsmessung . . . . .	39
3.4.1	Prinzip . . . . .	39
3.4.2	Zach-Winnacker'sche 3-Wellenlängen-Methode . . . . .	40
3.4.3	Diskussion des Photoionisationsquerschnitts $\sigma_p^0$ . . . . .	41
3.4.4	Diskussion des Beitrags der Streuung bei der Konzentrationsbestimmung des EL2 <sup>0</sup> . . . . .	42
3.4.5	Meßbedingungen und Meßfehler . . . . .	44
3.5	Laser-Scattering-Tomography . . . . .	44
3.5.1	Prinzip . . . . .	44
3.5.2	Bewertungskonzept der Streubilder . . . . .	45
3.5.3	Hilfskonstruktion zur statistischen Bewertung der Streubilder nach dem Ort der Präzipitatbildung . . . . .	46
3.5.4	Meßbedingungen und Meßfehler . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Versuchsanordnungen und Charakterisierungsbedingungen</b>	<b>49</b>
4.1	Auswahl der Probenkörper . . . . .	49
4.2	Temperatur-Zeit-Regime der Wärmebehandlung . . . . .	50
4.3	Probenpräparation und Charakterisierungsbedingungen . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Darstellung, Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zur Inkorporation von Cu in SI-GaAs</b>	<b>53</b>
5.1	Cu-Diffusionsexperiment . . . . .	53
5.1.1	Phänomenologische Betrachtung . . . . .	54
5.1.2	Atomistische Betrachtung . . . . .	56
5.2	Widerstandsverteilung und Lage des Fermi-Niveaus . . . . .	57
5.2.1	Kompensationsmechanismus . . . . .	58
5.2.2	Vergleich zwischen dem Kompensationsmodell und dem Meßergebnis . . . . .	60
5.3	IR-Transmissionsmessung . . . . .	61
5.3.1	Einfluß des Cu auf die Konzentrationsbestimmung des EL2 . . . . .	61
5.3.2	Wechselwirkung des Cu mit dem Versetzungsnetzwerk . . . . .	62



5.4	LHe-Photolumineszenz . . . . .	64
5.4.1	Cu bedingte Photolumineszenzemission . . . . .	64
5.4.2	Identifikation der Cu-korrelierten Lumineszenzemission bei $h\nu = 1.36 \text{ eV}$ . . . . .	65
5.4.3	Korrelation der Lumineszenzemission des Cu mit der Widerstandsverteilung . . . . .	67
5.5	Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy . . . . .	69
5.5.1	Cu-korrelierte Defekte im PICTS-Spektrum . . . . .	70
5.5.2	Identifikation der Cu-korrelierten Haftstellen . . . . .	71
5.5.3	Wechselwirkung des Cu mit dem Defekt EL6 . . . . .	74
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Inkorporation von Cu in SI-GaAs . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Darstellung, Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zu den Ladungsträgerlebensdauer-Experimenten</b>	<b>77</b>
6.1	Nichtstrahlendes Rekombinationszentrum . . . . .	77
6.1.1	Rekombinationsmechanismus . . . . .	78
6.1.2	Identifikation des lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums . . . . .	79
6.1.3	Wirkung der thermischen Nachbehandlung . . . . .	80
6.1.4	Weitere lebensdauerbeeinflussende Rekombinationszentren . . . . .	81
6.2	Identität des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums . . . . .	83
6.2.1	Negierung des Defekts EL2 als das nichtstrahlende Rekombinationszentrum . . . . .	83
6.2.2	Verifizierung des Defekts EL6 als das nichtstrahlende Rekombinationszentrum . . . . .	85
6.2.3	Atomare Struktur des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums EL6 . . . . .	86
6.2.4	Identität der weiteren lebensdauerbeeinflussenden Rekombinationszentren . . . . .	86
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Ladungsträgerlebensdauer-Experimenten . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Darstellung, Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zu den Wärmebehandlungs-Experimenten</b>	<b>89</b>
7.1	Strukturdefekte und deren Wechselwirkung mit dem Antisite EL2 . . . . .	89
7.1.1	Bildung von strukturellen Defekten . . . . .	90
7.1.2	Wechselwirkung der Versetzungsdichte mit dem Antisite EL2 . . . . .	90
7.2	Morphologie und kristallographische Struktur des As-Präzipitatensembles . . . . .	91
7.3	Darstellung der Ergebnisse zur Wechselwirkung der As-Präzipitate mit den Defekten EL2 und EL6 . . . . .	93
7.3.1	Wärmebehandlungsregime A . . . . .	93
7.3.2	Wärmebehandlungsregime B . . . . .	95
7.3.3	Wärmebehandlungsregime C . . . . .	96
7.3.4	Wärmebehandlungsregime D und E . . . . .	98
7.3.5	Wärmebehandlungsregime F . . . . .	101

7.4	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse . . . . .	103
7.4.1	Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der As-Ausscheidungen . . . . .	103
7.4.2	Temperatur-Zeit-Abhängigkeit des EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen . . . . .	107
7.4.3	Vergleich mit dem TTT-Diagramm nach H. Wenzl et al. bzw. nach J.L. Weyher et al. . . . .	110
7.5	Bestimmung der Gesamtkonzentration der im As-Präzipitatensemble enthaltenen As-Atome . . . . .	112
7.6	Defekt-Transformations-Modell . . . . .	114
7.6.1	Konzept . . . . .	114
7.6.2	Verifikation . . . . .	116
7.7	Gitterrelaxations-Modell . . . . .	117
7.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Wärmebehandlungs-Experimenten . . . . .	120
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Perspektive</b>	<b>122</b>
	<b>Abkürzungen, Symbole und Indizes</b>	<b>125</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>165</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>167</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>169</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>171</b>

---

# Kapitel 1

## Einführung

Die in der Natur nicht vorkommende intermetallische III-V-Verbindung Galliumarsenid wurde erstmals in den 50iger Jahren des letzten Jahrhunderts von H. Welker in dem Allgemeinen Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke in Erlangen synthetisiert. In seinen Arbeiten “Über neue halbleitende Verbindungen“ [337, 338] weist der Autor auf die günstigen kristallographischen und elektrischen Eigenschaften von GaAs hin. Der direkte Übergang zwischen Valenzband und Leitungsband, die größere Bandlücke sowie die deutlich höhere Elektronenbeweglichkeit zeichnen GaAs im Vergleich zu dem den Halbleitermarkt dominierenden Silizium aus. Aufgrund der hohen Fertigungskosten wurden Bauelemente auf der Basis des Substrats GaAs in den 80iger Jahren des letzten Jahrhunderts ausschließlich im militärischen Bereich der Radartechnologie und Telekommunikation sowie für digitale Schaltkreise der ultraschnellen bzw. der Computer der fünften Generation eingesetzt [352].

Nicht zuletzt dem Boom der drahtlosen Kommunikation und des elektronischen Datentransfers des ausgehenden zwanzigsten bzw. zu Beginn des einundzwanzigsten Jahrhunderts verdanken das Substrat GaAs sowie hierauf prozessierte Strukturen und Applikationen, daß GaAs inzwischen aus seiner “ökologischen Nische“ [356] herausgetreten ist und sich zu einem *multibillion dollar market* entwickelt hat. Weltweite Zuwachsraten von 24 % (1999) [296] für den SI-GaAs-Wafermarkt bzw. 48 % (1999) [73] für den GaAs-Bauelementemarkt sowie die Prognose des jährlichen Marktwachstums von über 30 % bis 2004 [296] unterstreichen die wirtschaftliche Relevanz, die dem Substrat GaAs heutzutage zukommt.

### 1.1 Motivation für die Beschäftigung mit Defekten in Galliumarsenid

Bei der Realisierung des von den beiden Nobelpreisträgern H. Kroemer und Zh.I. Alferov 1957 bzw. 1963 unabhängig voneinander vorgeschlagenen Prinzips der Halbleiterheterostrukturen [5, 167, 168, 169] ist das als Basismaterial benutzte GaAs von entscheidender Bedeutung. Mit der Entwicklung des ersten integrierten GaAs-Schaltkreises (IC) [316] im Jahre 1974 hat GaAs einen beispiellosen Siegeszug angetreten. Neben den Laser- und Lumineszenzdioden sind heute die GaAs-Applikationen MESFET, HEMT und HBT von besonderer Relevanz. Aufgrund des hohen Brechungsindex und der Transparenz im Wellenlängenbereich von 1 bis 12  $\mu\text{m}$  ist hochreines GaAs außerdem besonders geeignet für

optische Komponenten wie Fenster oder Linsen für Hochleistungs-CO<sub>2</sub>-Laser oder andere IR-optische Anwendungen [39].

Die Leistungsparameter der auf dem Substrat GaAs prozessierten Bauelemente, wie z.B. die Schwellspannung  $V_{th}$  einer FET-Struktur, werden wesentlich durch die Substrateigenschaften und somit in erster Linie durch den Defekthaushalt des GaAs beeinflusst. Die Schwellspannung entspricht der anliegenden Gatespannung, bei der die Verarmungszone den leitenden Kanal zwischen Source und Drain abschnürt. Gemäß der Beziehung [301]

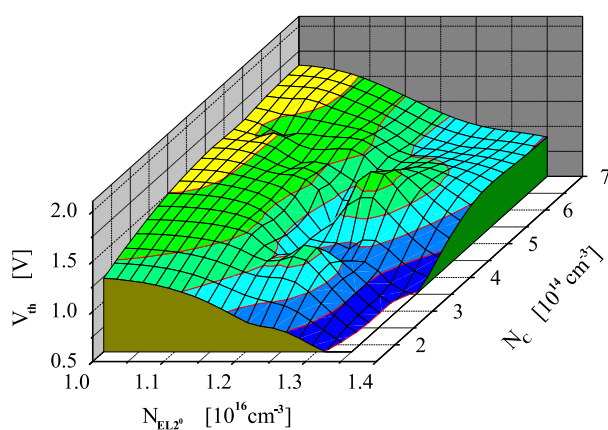
$$V_{th} \simeq V_{bi} - \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{W_{eff}} dz z \rho_e(z) \quad (1.1)$$

ist somit die Schwellspannung der FET-Struktur durch die Raumladungsdichte  $\rho_e(z)$  im Kanal mit seiner effektiven Tiefe  $W_{eff}$  bestimmt. Hierbei wird das *built-in*-Potential  $V_{bi}$  durch die realisierte Schottkybarriere vorgegeben.  $\varepsilon$  ist die dielektrische Konstante des Substrats GaAs.

Die Raumladungsdichte  $\rho_e(z)$  wird ihrerseits durch die ionisierten Defekte des Substrats im Bereich des Kanals gemäß

$$\rho_e(z) = e (N_{im}^+ - N_A^- - N_{DA}^- + N_D^+) \quad (1.2)$$

festgelegt [350], wobei  $e$  die Elementarladung ist. Demzufolge ist mit der Beziehung (1.1) die Schwellspannung einer FET-Struktur mit n-leitendem Kanal durch die Konzentrationen der ionisierten implantierten Donatoren  $N_{im}^+$  und der flachen ionisierten Donatoren  $N_D^+$  des Substrats GaAs sowie durch die Konzentration seiner flachen ionisierten Akzeptoren  $N_A^-$  und tiefen ionisierten Akzeptoren  $N_{DA}^-$  definiert. Konzentrationsinhomogenitäten bzw. -variationen eines flachen Akzeptors, wie z.B. des Dotierelements C, von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  führen bereits bei einer effektiven Tiefe eines MESFET-Kanals von 200 nm zu einer Veränderung der Schwellspannung von 30 mV [350]. Simulationen von R. Anholt et al. [10] zeigen eindrucksvoll die unmittelbare Wirkung bei Variation der Konzentrationen der Hintergrundstörungen - also der Elemente C und Cr sowie des Defekts EL2 - auf das Profil der Elektronendichte im leitfähigen Kanal sowie auf die Schwellspannung eines mit Hilfe der Ionenimplantation hergestellten MESFETs.



**Abb. 1.1:** Abhängigkeit der Schwellspannung  $V_{th}$  eines JFET mit n-leitendem Kanal von der Konzentration des intrinsischen Defekts EL2 sowie des Dotierelements C [165].

In Abb. 1.1 ist des weiteren dazu beispielhaft die Abhängigkeit der Schwellspannung  $V_{th}$  von der Konzentration des intrinsischen Defekts EL2 und des Dotierelements C dargestellt [165]. Grundlage bildet hier eine Analyse der Bauelementefertigung auf der Basis der typischen Teststruktur des JFET mit n-leitendem Kanal. Mit der Erhöhung der Konzentration des EL2 bzw. des Elements C verringert bzw. erhöht sich die Schwellspannung  $V_{th}$ . Bereits Konzentrationsvariationen von  $1.02 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $1.33 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für den EL2 und  $1.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bis  $6.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  für das Element C haben Veränderungen in der Schwellspannung  $V_{th}$  von bis zu 1 V zur Folge.

Die korrespondierenden Proportionalitäten zwischen dem Schichtwiderstand  $\rho_S$ , dem Leckstrom  $I_L$ , dem Source-Drain-Strom  $I_{DS}$  und der Schwellspannung  $V_{th}$  einer FET-Struktur einerseits sowie die Konzentration der tiefen Störstellen andererseits wurden unter Berücksichtigung der Versetzungsdichte bereits von den Arbeitsgruppen S. Akai et al. [1], H.Ch. Alt et al. [7] und S. Miyazawa et al. [217, 218, 219] untersucht. Ebenso beeinflusst die Größe und die Verteilung der As-Präzipitate des Substrats GaAs wesentlich die Charakteristik der Hochfrequenzbauelemente [204, 205, 242, 363, 364].

Neben den elektrischen Parametern, wie der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerbeweglichkeit, ist auch die Lebensdauer der sich im Nichtgleichgewicht befindenden Überschlußladungsträger ein wesentliches Gütemerkmal für die Performance der auf dem Substratmaterial GaAs realisierten Strukturen und Applikationen [149, 237]. Aufgrund der negativen Wirkung des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums (NRRC) auf die Lumineszenzeffizienz und wegen der durch die NRRC bedingten allmählichen Degradation der Bauelemente sind die lebensdauerbestimmenden NRRC von besonderem Interesse für die Technologieentwicklung. Dies gilt sowohl für die mittels Ionenimplantation direkt in das Substratmaterial prozessierten als auch auf Epilayern hergestellten - insbesondere optoelektronischen - Bauelemente [18, 142, 143].

Strukturen und Applikationen, bei denen das Substratmaterial bewußt oder unbewußt mit Cu dotiert wurde, zeigen deutliche *Trapping*- und Degradationserscheinungen in ihrer Antwortfunktion. Diese Effekte dominieren bei Temperaturen unterhalb von 300 K und sind aufgrund der größeren Bandlücke von größerer Evidenz für GaAs- als für Si- oder Ge-Applikationen [23, 227, 135]. Die Kompensation sowohl der flachen als auch der tiefen Defekte in GaAs durch die Inkorporation des Cu führt aufgrund der Bildung von Cu-Defektkomplexen zur Reduktion der semi-isolierenden Eigenschaft des GaAs.

Mit dem Prozeßschritt des Glühens wurde ursprünglich nur der Zweck verfolgt, die inneren Spannungen des massiven GaAs-Einkristalls abzubauen und somit die mechanische Bearbeitbarkeit zu gewährleisten. Erst zu Beginn der 80iger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde gezeigt, daß mit Hilfe der thermischen Nachbehandlung gezielt Einfluß auf die streng mit der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks korrelierten elektrischen Inhomogenitäten genommen und eine Verbesserung der lateralen Verteilung der Substratparameter erreicht werden kann [273, 274]. Inzwischen sind mehrstufige Wärmebehandlungsprozeduren entwickelt worden, die die Homogenität der elektrischen, optischen und naßchemischen Eigenschaften sowohl auf der makroskopischen als auch auf der mesoskopischen Längenskala garantieren [132, 158, 174, 295, 173]. Dies ist letztlich eine ökonomische Forderung, da der Einsatz von Bauelementen und ICs auf der Basis des Substrats GaAs nicht nur von der hohen Leistungsfähigkeit, sondern vor allem durch die Ausbeute bei der Herstellung und der homogenen Verteilung der Leistungsparameter der Bauelemente bestimmt wird.

Mit steigender Reinheit des Substrats GaAs, der Vielfalt der Bauelemente und deren Variationen sowie der Forderung nach der Erhöhung der Bauelementelebensdauer [128] wird zunehmend die Aufgabenstellung an die Substrathersteller herangetragen, GaAs-Substrate mit konkreten Defektkonfigurationen zu liefern. Hier setzt das Prinzip des *Defect Engineerings* an, d.h. die gezielte Einflußnahme auf die Konzentration, die Verteilung und das Arrangement des Defektinventars mit Hilfe einer geeigneten Wärmebehandlung.

Das bereits seit Jahrzehnten praktizierte intrinsische *Gettering* in der Si-Technologie ist eines der besten Beispiele für das *Defect Engineering* [283]. Ein angemessenes Wissen und Verstehen der Defektreaktionen ermöglicht ein *Tayloring* dieser Reaktionen bei der Bauelementherstellung.

Motivation und Ziel dieser Arbeit ist es, Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung von Konzentration, Verteilung und Arrangement der Defekte EL2, EL6 sowie der As-Ausscheidungen durch das Prinzip des *Defect Engineerings* mittels thermischer Nachbehandlung zu untersuchen. Dies beinhaltet nicht nur das *Tayloring* der defektinduzierten Materialeigenschaften des LEC-SI-GaAs, sondern auch die Kenntnis über die Wechselwirkung mit dem Verunreinigungselement Cu sowie die Identifikation der Ladungsträgerlebensdauer bestimmenden Rekombinationszentren.

## 1.2 Aufgabenstellung und Gliederung

B.H. Yang et al. [365, 366] beobachteten bei ihren DLTS-Untersuchungen an GaAs:Si:Cu, daß mit Zunahme der Diffusionstemperatur des Cu von 773 K auf 923 K die Konzentration des EL2 um mehr als zwei Größenordnungen gegenüber der Cu-freien Probe fällt und die Konzentration des EL6 unter die Nachweisgrenze reduziert wird. Dabei gehen sie von einer Variation in der Cu-Konzentration von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  auf  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aus. Auf diese Beobachtung weisen auch andere Arbeitsgruppen hin. So schließen Z.-Q. Fang et al. [80] bei ihren TSC-Messungen an VGF-SI-GaAs aus der Existenz zweier zusätzlicher Peaks im Spektrum in Verbindung mit einem deutlich geringeren Dunkelstrom, daß bei der Inkorporation von Cu die Konzentration des EL2 verringert wird. Bei diesen Experimenten wurde extrinsisch aus dem EL2-Niveau angeregt. F.M. Vorobkalo et al. [322] zeigen in ihrer Arbeit, daß die Lumineszenzintensität bei  $h\nu = 680 \text{ meV}$  bzw.  $630 \text{ meV}$  im PL-Spektrum, die der Emissionsbande des  $\text{EL2}^0$  bzw.  $\text{EL2}^+$  entspricht, bei einer Konzentration von  $N_{\text{Cu}} \simeq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  unter die Nachweisgrenze des Detektors gedrückt wird [106, 107, 153]. Die Passivierung des Antisites EL2 durch die Inkorporation von Cu konnte auch indirekt mit Hilfe der optischen Absorption nachgewiesen werden [76, 80, 225, 226]. Gemeinsam haben diese Arbeiten, daß sie von der Vorstellung ausgehen, daß Cu den As-Antisite  $\text{As}_{\text{Ga}}$  durch das Ersetzen des As-Atoms mit einem Cu-Atom und/oder durch die Bildung eines  $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{-X}$ -Komplexes in einen elektrisch inaktiven Zustand überführt. H.S. Leipner et al. [183, 184], R. Leon et al. [190] und L.M. Morgulis et al. [229] berichten von der Bildung metallischer Cu-Ga- und Cu-As-Dekorationspräzipitate.

Als ursächliche Wirkung für den lateralen Kontrast in der PL-Intensität bei BB-Anregung wurde zu Beginn der 80iger Jahre neben der Variation der freien Ladungsträgerlebensdauer auch die Möglichkeit der lateralen Modifikation des Kompensationsprozesses diskutiert [136, 137, 305, 344], d.h. die inhomogene Konzentrationsverteilung der tiefen Störstellen - insbesondere des EL2 - und der flachen Akzeptoren. Untersuchungen zur zeitaufgelösten Lumineszenzemission, die Lumineszenz-Spektroskopie tiefer Störstellen sowie die Messungen der Elektronentemperatur bei der Gegenüberstellung mit DSL- und LST-Topogrammen trugen zur Klärung darüber bei, daß die inhomogene, mit dem Versetzungsnetzwerk korrespondierende Verteilung eines oder mehrere NRRC den Kontrast der BB-Lumineszenzintensität und somit auch die Ladungsträgerlebensdauer determiniert [186, 222, 232, 333]. Daß ein optisch aktives

Zentrum auch die elektrischen Eigenschaften des GaAs beeinflusst, wird hierbei i.a. stillschweigend vorausgesetzt.

Die Arbeitsgruppe um Y. Otoki <sup>[175, 247, 249]</sup> demonstriert, daß durch die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1423 K mit einer Haltezeit von zwölf Stunden und ein daran anschließendes Abkühlen auf 1173 K mit einer Haltezeit von sechsunddreißig Stunden die Konzentration des intrinsischen Defekts EL2 deutlich gegenüber dem as-grown-Zustand des LEC-GaAs-Einkristalls abgesenkt werden kann. Hierbei deutet sich eine thermodynamische Gleichgewichtskonzentration des EL2 mit etwa  $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  an. Dieser Befund deckt sich insofern nicht mit den Untersuchungen von B.-T. Lee et al. <sup>[181]</sup>, als die Konzentrationsabsenkungen bei einer zweiundsiebzigstündigen Wärmebehandlung unter  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ohne Erreichen einer thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration möglich ist. Ferner wird mit Hilfe der LST gezeigt, daß sich die durch die As-Ausscheidungen verursachte Höhe der Streuintensitäten mit der Konzentration des EL2 antikorrelativ verhält <sup>[175, 247, 249]</sup>. Eine Beschreibung der Phasenübergänge der As-Ausscheidungen sowie die Bildung des As-korrelierten Punktdefekts EL2 bietet das hypothetische und an die Metallurgie angelehnte *Time-Temperature-Transformation*-Diagramm von J.L. Weyher et al. <sup>[347]</sup>.

Im Anbetracht dieser Überlegungen stellen sich die folgenden Kernfragen für die Beurteilung der möglichen Beeinflussung von Konzentration, Verteilung und Arrangement der As-Ausscheidungen sowie der As-korrelierten Defekte EL2 und EL6 (vgl. Abschnitt 2.2.4). Sie umreißen die Aufgabenstellung und dienen gleichzeitig als Leitfaden für die vorliegende Arbeit.

- Ist die von der Arbeitsgruppe Y. Otoki <sup>[175, 247, 249]</sup> bzw. von B.-T. Lee et al. <sup>[181]</sup> beobachtete Abnahme der EL2-Konzentration mit der Haltezeit durch die Passivierung mit dem Element Cu erklärbar bzw. wie beeinflusst die Cu-Inkorporation die Meßergebnisse?
- Welcher Defekt determiniert den lebensdauerbestimmenden Rekombinationsprozeß der Ladungsträger?
- Ist die Zeitabhängigkeit der Konzentration des As-korrelierten Defekts EL2 auch auf den ebenfalls As-korrelierten Defekt EL6 übertragbar?
- Besteht der von der Arbeitsgruppe Y. Otoki <sup>[175, 247, 249]</sup> dargelegte Zusammenhang zwischen der Ausscheidungsichte und der Konzentration des EL2 auch bei weiteren Temperaturen bzw. bei Verlängerung der Haltezeit?
- Welchen Einfluß hat ein Dotierelement (zum Beispiel das Element C) bzw. die Veränderung der Stöchiometrieabweichung auf die Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der As-Ausscheidungen sowie der Defekte EL2 und EL6?
- Stimmen die im Rahmen dieser Arbeit erlangten experimentellen Befunde mit dem hypothetischen *Time-Temperature-Transformation*-Diagramm von J.L. Weyher et al. <sup>[347]</sup> überein bzw. worin besteht der kausale, sich gegenseitig bedingende Zusammenhang zwischen den As-Ausscheidungen und den As-korrelierten Defekten EL2 und EL6?

Auf der Basis dieser Fragestellungen gliedert sich die vorliegende Arbeit neben der Einführung in zwei Bereiche. Im ersten Teil, der die Kapitel 2 bis 4 umfaßt, werden die Grundlagen zur Interpretation der Resultate gelegt, die dann im zweiten Teilbereich mit den Kapiteln 5 bis 7 beschrieben und analysiert werden. Das abschließende Kapitel 8 ist der Zusammenfassung der Ergebnisse gewidmet.

Zentrale Themen des zweiten Kapitels sind die Definition wesentlicher Begriffe sowie die Darstellung einiger, für diese Arbeit entscheidender theoretischer Konzepte und grundlegender Ergebnisse zu den Defekten in GaAs. Im anschließenden Kapitel werden die Grundlagen zu den hauptsächlich benutzten Charakterisierungsmethoden beschrieben sowie die Meßergebnisse in bezug auf ihren Informationsgehalt diskutiert. Das Kapitel 4 dient der Darlegung der Probenauswahl und der Beschreibung der Temperatur-Zeit-Regime für die Wärmebehandlung sowie der Schilderung der Probenpräparation und der Charakterisierungsbedingungen.

Hierauf aufbauend folgt die Darstellung, Diskussion und Interpretation der experimentellen Resultate in den nachfolgenden Kapiteln, wobei sich diese nach den jeweiligen Themenschwerpunkten gliedern.

Das Kapitel 5 dient der Beantwortung der Frage, inwieweit die Inkorporation von Cu die Aussagekraft der im Abschnitt 7.3 protokollierten Meßergebnisse und Korrelationen beeinträchtigt. Der Nachweis der Wechselwirkung des Cu mit den Defekten EL2 und EL6 mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit herangezogenen Untersuchungsmethoden sowie das Wissen über die Funktionsweise dieser Wechselwirkung ist neben dem Aspekt der Vermeidung maßgeblich für die Interpretation und die Gültigkeit der Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den As-Ausscheidungen und den As-korrelierten Defekten EL2 und EL6. Des weiteren wird auf der Grundlage der publizierten Forschungsarbeiten zu den Wechselwirkungen des Cu mit den extrinsischen und intrinsischen Defekten des GaAs eine Auswahl an Denkansätzen zur Interpretation und zur näheren Bestimmung der strukturellen Identität der Cu-korrelierten Niveaus in der GaAs-Bandlücke analysiert.

Kapitel 6 thematisiert die Untersuchungen des Defekts EL6 im Hinblick auf den lebensdauerbestimmenden Rekombinationsprozeß der Nichtgleichgewichtsladungsträger. Die Resultate der an ausgewählten Proben durchgeführten zeitintegrierten bzw. zeitaufgelösten Photolumineszenz-Untersuchungen werden beschrieben und damit in Beziehung gesetzt. Aussagen zur strukturellen Identität des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums sowie zur Wirkung einer Wärmebehandlung im Kontext der publizierten Forschungsergebnisse vervollständigen das Kapitel.

Dem Kapitel 7 ist die explizite Beschreibung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Volumen- und Dichteverteilungen der As-Ausscheidungen sowie der Konzentrationen der Defekte EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen gewidmet. Ergänzend werden Ergebnisse zur Wechselwirkung der Versetzungsbildung und der Bildung des Defekts EL2 sowie zur Morphologie und kristallographischen Struktur der As-Ausscheidungen dargelegt. Die zum ersten Mal realisierte statistische Auswertung der Ergebnisse zur Ausscheidungsbildung und zum Ausscheidungswachstum ermöglicht eine präzise Bestimmung der Konzentration der in den As-Präzipitaten enthaltenen As-Atome. Die Diskussion und Interpretation der Korrelationen und Wechselwirkungen zwischen den As-Ausscheidungen und den Defekten EL2, EL6 sowie den Ga-Leerstellen bildet das Fundament für das in Abschnitt 7.6 bzw. 7.7 entwickelte Modell der Defekt-Transformation bzw. der Gitterrelaxation.



Die vorliegende Arbeit wurde während der Tätigkeit als Forschungs- und Entwicklungsingenieur bei der Freiburger Compound Materials GmbH erstellt. Ein Teil der experimentellen Resultate entstand dabei in Zusammenarbeit mit kooperierenden Forschungseinrichtungen der Freiburger Compound Materials GmbH. Bei der Darlegung der methodischen Grundlagen bzw. der experimentellen Ergebnisse wird im einzelnen darauf hingewiesen.

Diese erstmals in dieser Form durchgeführten Untersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Einflußnahme auf Dichte, Verteilung und Arrangement der As-Ausscheidungen und der Defekte EL2, EL6 sowie auf deren Korrelationen liefern einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis für die Physik der Defektwechselwirkungen und Defektreaktionen. Die vorliegende Arbeit bietet somit die Adaption und die Plattform für technologische Applikationen des *Defect Engineerings*.

---

## Kapitel 2

# A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindung GaAs

Für das Verständnis der Eigenschaften des GaAs und insbesondere für die Bildung des Defektinventars ist es notwendig, die Züchtungsverfahren zu betrachten. Die Verfahren zur Herstellung von massiven GaAs-Einkristallen lassen sich u.a. nach der Art und Weise der Temperaturführung während des Kristallwachstums klassifizieren. Beim Czochralski-Verfahren wird der Einkristall mit Hilfe eines Impfkristalls aus der Schmelze gezogen. Aufgrund des hohen Dampfdrucks des As und der daraus resultierenden Verarmung der GaAs-Schmelze an dieser flüchtigen Komponente, muß ein Abdampfen derselben unterbunden werden. Nach der Art der technologischen Realisierung wird von der Liquid-Encapsulated- (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abdeckung der Schmelze), Full-Encapsulated- (vollständige Einkapselung der Schmelze und des Kristalls), Vapor-Pressure-Controlled- (As-Partialdruck in der Inertgasatmosphäre) sowie von der *Hot-Wall*-Technik (externe As-Quelle) gesprochen. Die jeweilige Methode bedingt eine in ihrer Stärke sich stark unterscheidende Krümmung der Temperaturfelder, die kausal auf die Versetzungsbildung wirkt. Unter dem Vertikal- bzw. Horizontal-Bridgman-Verfahren wird die gerichtete Erstarrung der Schmelze ausgehend von einer Tiegelverjüngung verstanden. Diese Verfahrensgruppe beinhaltet auch die Variante des *Gradient-Freeze*, bei der die Bewegung der Schmelzpunktisotherme im Gegensatz zum klassischen Bridgman-Verfahren durch die externe Temperaturführung ohne mechanische Bewegung des Kristalls erfolgt. Von derzeit großem wirtschaftlichem Interesse ist das mit einer typischen Versetzungsdichte von  $10^4$  bis  $10^5$  cm<sup>-2</sup> gekennzeichnete LEC-Verfahren. Dabei gewinnen das VCZ- und das VB/VGF-Verfahren aufgrund der für spezielle Applikationen, wie z.B. HBT, benötigten Substrate mit geringeren Restspannungen und kleineren Versetzungsdichten zunehmend an Bedeutung [91, 270, 272]. Der Vollständigkeit halber seien die epitaktischen Methoden der Liquid-Phase-, Vapour-Phase- und Molecular-Beam-Epitaxy zur Herstellung von GaAs-Schichtstrukturen erwähnt.

### 2.1 Eigenschaften des GaAs

Die halbleitende A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindung GaAs zeichnet sich durch eine hohe Elektronenbeweglichkeit ( $8500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bei 300 K), durch einen relativ großen Bandabstand (1.424 eV bei 300 K) sowie einen direkten Übergang zwischen Valenzband und Leitungsband aus [32, 279]. Diese festkörperphysikalischen

Charakteristiken machen GaAs zum idealen Substrat für Hochfrequenz-, Hochtemperatur- und strahlungsresistente Applikationen optoelektronischer und mikroelektronischer ICs.

### 2.1.1 Kristallstruktur

GaAs kristallisiert in der Zinkblendestruktur, wobei die Koordination zwischen den Atomen tetraedersymmetrisch erfolgt, d.h. sowohl Ga als auch As ist symmetrisch mit vier Atomen der anderen Elementspezies umgeben (Abb. 2.1). Das Kristallgitter besteht aus den beiden kubisch flächenzentrierten Ga- und As-Untergittern, die gegeneinander um den Translationsvektor  $a \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right)$  verschoben sind und eine Gitterkonstante  $a$  von  $5.65325 \text{ \AA}$  bei 300 K besitzen [32, 279]. Die kovalente Bindung zwischen dem As- und Ga-Atom besitzt aufgrund der größeren Elektronegativität des fünfwertigen As "ionischen" Charakter. Die dadurch bedingte Verschiebung des Schwerpunkts der Valenzelektronen hin zu dem As-Atom führt zu erhöhten Bindungskräften und zu piezoelektrischen Eigenschaften [329].

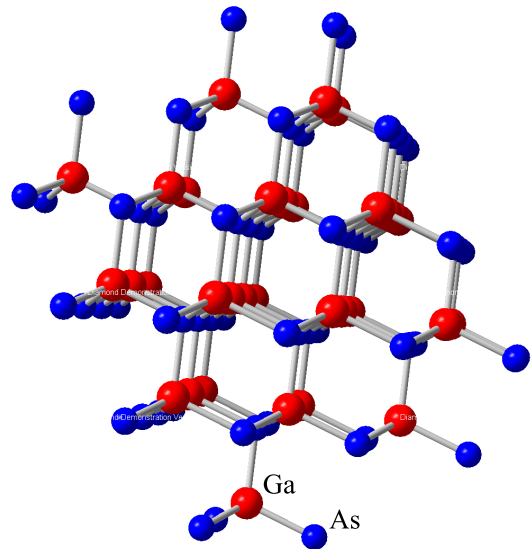
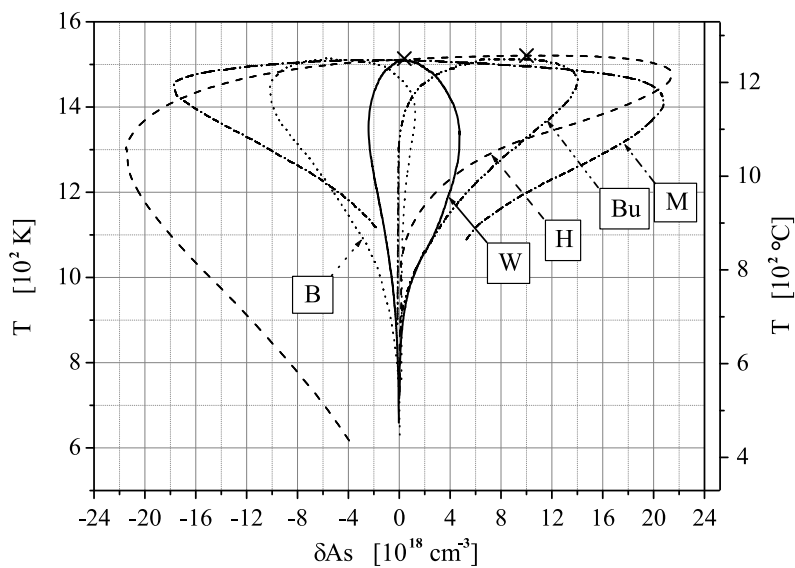


Abb. 2.1: Kristallgitter-Strukturtyp Zinkblende der  $A^{III}B^V$ -Verbindung GaAs.

### 2.1.2 As-Stöchiometrieabweichung

Das System Ga-As besteht aus den beiden entarteten eutektischen Teilsystemen Ga(As)-GaAs und GaAs-As(Ga), wobei im binären Phasendiagramm Ga-As nur die Liquiduskurve und der Schmelzpunkt des reinen Ga als gesichert angesehen wird. Charakteristisch für dieses binäre III-V-System ist das Auftreten nur einer kongruent schmelzenden Verbindung und die Existenz eines Berthollids. So ist das System gekennzeichnet durch eine nahezu vollständige Mischbarkeit in der flüssigen, aber einer nur begrenzten Löslichkeit der Komponenten in der festen Phase des GaAs. Hierbei wird der in der kristallinen Verbindung  $Ga_{1-x}As_x$  thermodynamisch erlaubte Bereich der Zusammensetzung auch als Homogenitätsbereich oder Stabilitätsgebiet bezeichnet und ist über die mögliche Stöchiometrieabweichung  $s = 1 - 2x$  definiert. Der As-Molenbruch ist mit  $x$  bezeichnet.

Je nach Randbedingung der auf der Minimierung der freien Enthalpie basierenden thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen unterscheidet sich die Form und die Lage des Stöchiometriebereichs des festen GaAs, und somit die Aussagekraft in bezug auf die kristalline Phase. Da die Stöchiometrieabweichung durch die Defekte realisiert wird, ist die Randbedingung durch den Grad der Berücksichtigung der einfachen Punktdefekte - wie die Schottky- und Frenkel-Fehlordnung sowie die Antistrukturdefekte (vgl. Abschnitt 2.2.1) - und der in ihrer Höhe veranschlagten freien Enthalpien zur Defektbildung definiert. Im Gegensatz zum Elementhalbleiter Si ist die Gleichgewichtskonzentration eines GaAs-Defekts nicht nur durch die freie Bildungsenthalpie, sondern auch durch die Stöchiometrieabweichung bestimmt. Die Defektkonzentration, die Kristallstöchiometrie und die Partialdampfdrücke der Spezies  $As$ ,  $As_2$ ,  $As_3$ ,  $As_4$



**Abb. 2.2:** Gegenüberstellung der auf thermodynamischen Berechnungen basierenden Bereiche der möglichen stöchiometrischen Zusammensetzungen des kristallinen GaAs nach B) G.M. Blom et al. [35], Bu) E. Buhrig et al. [43], H) D.T.J. Hurle [138], M) A.N. Morozov et al. [231] und W) H. Wenzl et al. [339, 340, 342, 343]. Der kongruente Schmelzpunkt ist mit dem Symbol ( $\times$ ) markiert.

und Ga in der den Kristall umgebenden Gasphase während der Einkristallzüchtung bedingen sich gegenseitig [12, 343]. Defektkomplexbildung, Defekttagglomerationen oder defektkinetische Prozesse werden bei diesen thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen nicht berücksichtigt.

Abb. 2.2 zeigt eine Gegenüberstellung der von B) G.M. Blom et al. [35], Bu) E. Buhrig et al. [43], H) D.T.J. Hurle [138], M) A.N. Morozov et al. [231] und W) H. Wenzl et al. [339, 340, 342, 343] berechneten Homogenitätsbereiche. Hierbei wurde der von den Autoren i.d.R. benutzte Stöchiometrieparameter  $s$  durch den Parameter der As-Stöchiometrieabweichung  $\delta As$  ersetzt. Mit Ausnahme von G.M. Blom et al. [35], die bei ihren Betrachtungen einen zur Erklärung der semi-isolierenden Eigenschaften notwendigen tiefen Donator bzw. Akzeptor nicht miteinbeziehen, kamen die Autorengruppen zu dem Ergebnis, daß bereits aus einer stöchiometrischen Schmelze ein As-reicher GaAs-Kristall kristallisiert. Unterstützend wirken hierbei zusätzlich die coulometrischen Ga-Bestimmungen von O. Oda et al. [242]. Der kongruente Schmelzpunkt ( $\times$ ) liegt dementsprechend auf der As-reichen Seite des Phasendiagramms. Es sei darauf hingewiesen, daß die maximal mögliche Löslichkeit des As in einem nur kleinen Temperaturbereich von 1322 K bis 1423 K sich doch um mehr als eine Größenordnung unterscheiden kann. Es gibt Tendenzen in der aktuellen Forschungsentwicklung, die auf eine maximale As-Stöchiometrieabweichung im Größenbereich von nur  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hindeuten [146, 239].

## 2.2 Defekte in GaAs

Defekte in chemisch reinen, nicht mit Fremdatomen dotierten Halbleitern werden im Gegensatz zu den extrinsischen als intrinsische Defekte bezeichnet. Allgemein werden Defekte hinsichtlich ihrer Dimensionalität im Kristallgitter geordnet. Punktdefekte sind dabei atomare Fehlordnungen mit oder ohne Beteiligung eines Fremdatoms X, wie z.B.  $V_{As}$ ,  $As_{Ga}$  und  $X_{Ga}$ . Während eine eindimensionale Störung

im Wirtsgitter Stufen- und Schraubenversetzungen bedingt, gehören Zwillings- und Korngrenzen sowie Phasengrenzflächen zu den zweidimensionalen Störungen. Die Ausscheidung einer zweiten kristallinen oder amorphen Phase, wie z.B. die As-Präzipitate in GaAs, sowie Hohlräume und Partikel werden als dreidimensionale Defekte oder als Volumendefekte bezeichnet.

Das charakteristische Energieniveau eines Defekts in der Bandlücke bildet ein weiteres Unterscheidungskriterium. Flache Akzeptoren bzw. Donatoren sind nahe dem Valenzband bzw. dem Leitungsband lokalisiert, deren Wellenfunktionen sich weit über den Kern des Defekts hinaus erstrecken. Es sind hierbei bis zu etwa 5000 Atome involviert. Ein Beispiel hierfür ist der extrinsische, als Einfachakzeptor wirkende Kohlenstoff  $C_{As}$  mit seinem Energieniveau  $E_{VB} + 27 \text{ meV}$ . Im Gegensatz dazu ist die Wellenfunktion eines tiefen Defekts auf zirka fünf Atome der Umgebung des Defektkerns beschränkt. Der doppel-donorisch wirkende und etwa in der Mitte der GaAs-Bandlücke sitzende intrinsische Defekt EL2 ( $EL2^{0/+}$  mit  $E_{CB} - 750 \text{ meV}$  bzw.  $EL2^{+}/++$  mit  $E_{VB} + 520 \text{ meV}$  [335]) sei beispielhaft genannt.

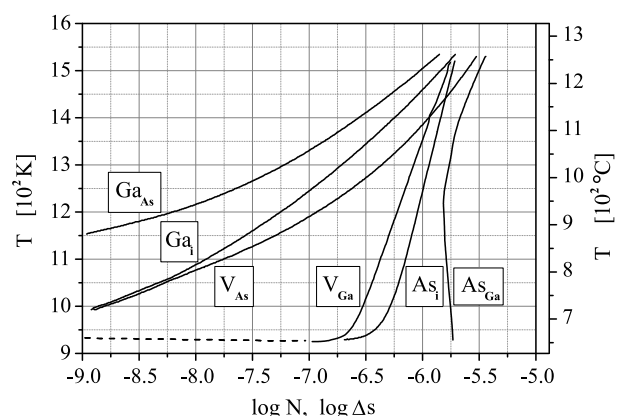
## 2.2.1 Defektbildung

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, werden die intrinsischen atomaren Fehlernordnungen im thermodynamischen Gleichgewicht zur Minimalisierung der freien Enthalpie benötigt. Diese thermischen Fehlernordnungen werden hierbei grundsätzlich differenziert nach einer

- Schottky – Fehlernordnung, mit der Bildung der Leerstellen  $V_{As}$  bzw.  $V_{Ga}$ , und einer
- Frenkel – Fehlernordnung, mit der Bildung der Zwischengitter-Leerstellen-Paare  $As_i$  und  $V_{As}$  bzw.  $Ga_i$  und  $V_{Ga}$ , sowie einer
- Antistruktur – Fehlernordnungen, bei dem ein Atom das jeweils andere Untergitter besetzt ( $Ga_{As}$  bzw.  $As_{Ga}$ ).

Bei den thermodynamischen Berechnungen ist die Minimierung der freien Enthalpie eines massiven Kristalls bei Berücksichtigung seiner Defekte gleichbedeutend mit dem Massenwirkungsgesetz einer quasi-chemischen Reaktion zwischen den beteiligten Defektspezies [343]. Auf der Grundlage dieser quasi-chemischen Defektbildungsreaktionen beschreibt H. Wenzl et al. [340, 341, 343] die Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentrationen bei ausschließlicher Berücksichtigung von Frenkel-, Schottky- und Antisite-Fehlernordnungen.

Bei einer positiven As-Stöchiometrieabweichung  $\delta As$  determiniert die Konzentration des interstitiellen As, die der  $V_{Ga}$ -Leerstellen sowie



**Abb. 2.3:** Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht bei einem Stöchiometrieparameter  $s = -3,6 \cdot 10^{-6}$  ( $\delta As = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) [340].

insbesondere die Konzentration des Antistrukturdefekts  $As_{Ga}$  die Konzentration der anderen möglichen Defekte. Erst bei Temperaturen oberhalb von 1400 K werden die intrinsischen Punktdefekte  $Ga_i$ ,  $V_{As}$  und  $Ga_{As}$  von vergleichbarer Größenordnung in ihren Konzentrationen gebildet. In Abb. 2.3 ist dazu stellvertretend die Temperaturabhängigkeit der Punktdefektkonzentrationen bei einem Stöchiometrie-parameter  $s$  von  $-3.6 \cdot 10^{-6}$  ( $\delta A_s = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) dargestellt [340]. Weitergehende Vorstellungen zur Defektbildung andersartiger Fehlorderungen des GaAs werden auf der Grundlage dieses Konzepts als Komplexe oder Agglomerate dieser Punktdefekte betrachtet, deren Konzentrationen mit der Abnahme der Temperatur zunehmen. Die Verifikation dieses Modells bei Berücksichtigung des Defektkomplexes  $As_{Ga} - As_i$  führt zu einer im Vergleich zum reinen Antistrukturdefekt  $As_{Ga}$  deutlich höheren potentiellen Konzentration im Festkörper GaAs.

Molekular-dynamische Berechnungen zu den Bildungsenergien der Punktdefekte im thermodynamischen Gleichgewicht von S.B. Zhang et al. [373] und J.E. Northrup et al. [240] unterstützen obiges Resultat. Der Antistrukturdefekt  $As_{Ga}$  hat im Vergleich zu den anderen möglichen Fehlorderungen die niedrigste Bildungsenergie. Die Bildungsenergie eines *As-split-interstitial*<sup>1</sup> ist von vergleichbarer Höhe [179].

Aus der Beobachtung, daß mit Anstieg der As-Stöchiometrieabweichung eine Erhöhung der Masse der Einheitszelle einhergeht, wird ferner die Dominanz der  $As_i$  in As-reichen GaAs durch die Massendichte-Gitterparameter-Messungen von V.T. Bublik et al. [42] gefolgert. Konzentrationen im Größenbereich von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  werden diskutiert, wobei bei deren Interpretation zu beachten ist, daß die Möglichkeit der Bildung von As-Ausscheidungen von den Autoren nicht berücksichtigt wird (vgl. Abschnitt 7.2).

### 2.2.2 Versetzungen

Die im obigen Abschnitt umrissene Analyse der Defektbildung von H. Wenzl et al. [340, 341, 343] ist unter den Voraussetzungen gültig, daß das System durch eine konstante Stöchiometrieabweichung gekennzeichnet ist und die Neutralitätsbedingung gilt. Gedankliche Hilfsmittel sind bei diesem Defektbildungsmodell die strukturellen Fehlorderungen in der entsprechend hohen Dichte. Die Versetzungen wirken in dem Wenzl'schen Konzept [340, 341, 343] als Quellen und als Senken für die Defekte und bedingen somit die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen.

Neben der spannungsinduzierten Bildung von Versetzungen kann die Kondensation von intrinsischen Punktdefekten, wie Zwischengitteratomen und Leerstellen, sowie die Bildung von Ausscheidungen und Einschlüssen beim Abkühlprozeß nach der Züchtung Ursache für die Erzeugung von Versetzungsringen sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn sich die Leerstellen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden bzw. wenn Matrix und Ausscheidungen unterschiedliche Volumina oder thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Thermische Spannungen und thermische Fluktuationen tragen wesentlich zur Versetzungsmultiplikation bei [280]. Die Verteilungen der Versetzungsdichte, die einhergehen mit

---

<sup>1</sup>Ein *As-split-interstitial* ist ein As-Komplex, bei dem sich zwei As-Atome ein As-Gitterplatz teilen.

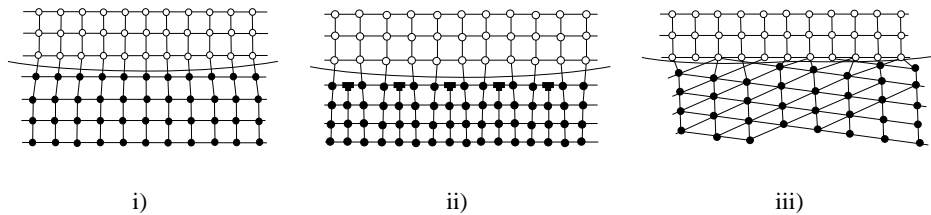
der Größenverteilung der Versetzungszellen, sind durch die beiden folgenden, LEC-typischen Charakteristiken gekennzeichnet. Die Versetzungsdichte entlang der Durchmesserlinie eines Wafers weist ein W-Profil mit einer in der Mitte und am Waferrand höheren Dichte bzw. kleinerem Zelldurchmesser sowie eine vierzählige Symmetrie über der gesamten Waferfläche auf. Die LEC-typische zelluläre Substruktur mit einem mittleren Durchmesser von etwa  $500 \mu\text{m}$  entsteht durch dynamische Polygonisation nahe der Grenzfläche zwischen flüssig und fest <sup>[48, 157]</sup>.

Bei Versetzungen mit Stufencharakter sind typischerweise freie, nicht abgesättigte Bindungen (*dangling bonds*) existent, die Energieniveaus in der Bandlücke hervorrufen und somit die elektrischen Transporteigenschaften beeinflussen sowie Rekombinationszentren bilden können. Ein auf der Identifikation des Akzeptors "Versetzung" mit den *dangling bonds* basierendes theoretisches Konzept wurde bereits 1954 von W.T. Read <sup>[264]</sup> diskutiert. T. Ishida et al. <sup>[141]</sup> untersuchten streßinduzierte Versetzungen in GaAs und zeigen, daß diese einerseits als Elektronenhaftstellen mit den Energieniveaus  $E_{CB} - 720 \text{ meV}$  und  $E_{CB} - 650 \text{ meV}$  sowie andererseits auch als Löcherhaftstellen mit einem Energieniveau bei etwa  $E_{VB} + 400 \text{ meV}$  wirken.

Mit der Wechselwirkung zwischen den atomaren und strukturellen Fehlordnungen der Versetzung setzten sich erstmals A.H. Cottrell und B.A. Bilby <sup>[51]</sup> auseinander. Der Kern einer Versetzung bedingt die Verformung des Kristallgitters. Durch das bevorzugte Anlagern der intrinsischen Defekte und der extrinsischen Atome an die Versetzungen wird das resultierende Spannungsfeld abgebaut. Die Aktivierungsenergie dieses Diffusionsprozesses wird im wesentlichen durch die elastischen Wechselwirkungsenergien aufgrund der Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Atomgrößen und dem Verzerungsfeld sowie durch die Wechselwirkungen mit der durch die Versetzung hervorgerufenen Bandverbiegung und mit den *dangling bonds* bestimmt <sup>[96]</sup>. Dieser Anlagerungsbereich um die Versetzungslinie mit einer erhöhten Konzentration an Punktdefekten wird als Cottrell-Wolke bzw. Cottrell-Atmosphäre bezeichnet. Sie trägt neben den nicht abgesättigten Bindungen der eingeschobenen Netzebenen zur elektrischen Aktivität der Versetzungen bei.

### 2.2.3 As-Ausscheidungen

Die retrograde Form der Ga- bzw. der As-Löslichkeitskurve bestimmt die Bildung und den strukturellen Typ der durch die Stöchiometrieabweichung bedingten Mikrodefekte und Ausscheidungen <sup>[231]</sup>. Die Existenz von Ausscheidungen in der GaAs-Matrix wurde zuerst von D.J. Stirland et al. <sup>[293]</sup> an GaAs:Cr nachgewiesen und für das SI-GaAs von P.D. Augustus et al. <sup>[14]</sup> bestätigt. Grundsätzlich wird hierbei nach dem Ort der Ausscheidungsbildung unterschieden. Ausscheidungen, die sich entlang der Versetzungslinie bilden, werden mit dem Begriff der Dekorationspräzipitate, Ausscheidungen innerhalb des zellulären Versetzungsnetzwerks mit dem Begriff Matrixpräzipitate belegt.



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung des Bereichs um die Phasengrenzfläche zwischen einer i) kohärenten, ii) semikohärenten bzw. iii) inkohärenten Ausscheidung (○) und der sie umgebenden Matrix (●).

Der mit dem Wachstum der Ausscheidungen einhergehende Grad der Veränderung der kristallographischen Struktur erlaubt eine weitere Klassifikation. Wie in Abb. 2.4 schematisch dargestellt, ist eine Ausscheidung entweder

- i) kohärent, wenn die beiden Phasen dieselben Kristallstrukturen und -orientierung, aber unterschiedliche Gitterkonstanten besitzen,
- ii) semikohärent, wenn die beiden Phasen dieselben Kristallstrukturen und -orientierung besitzen, sich die Gitterkonstanten aber so stark unterscheiden, so daß nicht alle Gitterebenen fortgesetzt werden können, oder
- iii) inkohärent, wenn sowohl die kristallographische Struktur als auch die Gitterorientierung der beiden Phasen sich vollständig voneinander unterscheiden.

Die mit der Bildung einer Grenzfläche verbundene Energieerhöhung des Systems nimmt von i) nach iii) zu.

Die Abkühlung einer Festkörperlösung unter die Gleichgewichtstemperatur sowie die dadurch verursachte Übersättigung führen zu einem Phasenübergang und zur Bildung einer zweiten Phase. In diesem Zusammenhang wird zwischen der Keimbildung, dem Keimwachstum und dem Teilchenwachstum unterschieden.

### Keimbildung und Keimwachstum

Ist mit dem Verlauf der Zustandsänderung die Neubildung einer Phase verbunden, so entstehen zunächst durch die Zusammenlagerung weniger Atome extrem kleine lokale Gebiete dieser Phase, die als Keime bezeichnet werden. Der Keimbildungsvorgang in einer "ungestörten" übersättigten Matrix in der sich spontan in einem Volumenelement ein Keim bildet, wird als homogene Keimbildung bezeichnet. Im Unterschied dazu erfolgt bei der heterogenen Keimbildung der Keimbildungsvorgang an einer Störung in der Matrix bzw. an einer sonst unbeteiligten weiteren Phase. In einer übersättigten Festkörperlösung können dies Kristallgitterfehler, Segregate, Einschlüsse, Voids, Mikrodefekte oder mechanische Inhomogenitäten an der Oberfläche sein.

Bei der theoretischen Betrachtung der homogenen Keimbildung, basierend auf den klassischen Arbeiten von M. Volmer et al. <sup>[320]</sup> und R. Becker et al. <sup>[27]</sup>, wird einerseits die Form des Keims durch die Mi-



nimierung der freien Bildungsenergie, bestehend aus der Energie der Phasengrenze, der Deformationsenergie und der Gitterverformungsenergie, sowie andererseits die Größe des Keims durch die thermodynamische Bedingung der Stabilität bestimmt. Im isotropen Fall führt die Minimierung der Oberflächenenergie zur energetisch günstigsten Form der Kugel. Mit  $r$  als der Radius des Keims ist infolgedessen die Änderung der freien Energie durch

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

gegeben <sup>[53]</sup>. Hierbei ist  $\Delta G_v$  die Änderung der freien Energie pro Volumeneinheit und  $\sigma$  die spezifische freie Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Die freie Energie  $W$  für die Bildung eines stabilen Keims mit dem kritischen Keimradius  $r_c$  ist dann mittels

$$\left. \frac{\partial_r (\Delta G)}{\right|_{r=r_c}} = 0 \quad (2.2)$$

bestimmbar. Wachstumsfähige Keime, für die  $r \geq r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$  gilt, stabilisieren das System und senken seine Gesamtenergie.

Die begünstigte heterogene Keimbildung entlang der Versetzungen wird durch die beschleunigte Diffusion im Spannungsfeld der Versetzungen sowie durch die Reduktion der Aktivierungsenergie der Keimbildung aufgrund des Beitrags der elastischen Kräfte des Verzerrungsfelds der Versetzungen verursacht <sup>[53]</sup>. Unter der Annahme einer inkohärenten, zylinderförmigen Ausscheidung mit dem Radius  $r$  entlang einer Schraubenversetzung mit einem Burgersvektor  $\vec{b}$  gibt J.W. Cahn <sup>[44]</sup> für die Änderung der freien Energie pro Einheitslänge der Versetzung die Beziehung

$$\Delta G = -\pi r^2 \Delta G_v + 2\pi r^2 \vartheta - \frac{1}{4\pi} b^2 \mu \ln \frac{r}{r_0} \quad (2.3)$$

an. Die beiden ersten Terme dieser Beziehung entsprechen den der Beziehung (2.1) unter Berücksichtigung, daß die Energie auf die Einheitslänge bezogen wird. Der dritte Term spiegelt den Energiebeitrag wider, der durch das Volumen einer Ausscheidung die elastische Verzerrungsenergie der Versetzungen reduziert.  $\mu$  kennzeichnet das elastische Verzerrungsmodul und  $r_0$  den Radius, bis zu dem die zugrundegelegte lineare Elastizitätstheorie Gültigkeit besitzt.

Die Keimbildungsrate  $\vartheta_K$ , d.h. die Anzahl der wachstumsfähigen Keime pro Zeiteinheit und pro Einheitsvolumen, ist sowohl für eine homogene kugelförmige als auch für eine heterogene zylinderförmige Ausscheidung proportional zu den Aktivierungsenergien der Diffusion  $U_A$  und Keimbildung  $W$  <sup>[53]</sup>

$$\vartheta_K \sim \exp\left(-\frac{U_A + W}{k_B T}\right). \quad (2.4)$$

Mit zunehmender Unterkühlung  $\Delta T$  nimmt einerseits die thermodynamische Triebkraft ( $\Delta G$ ) zu, so daß die Diffusionswege kürzer werden. Andererseits wird die Diffusionsgeschwindigkeit sehr schnell kleiner (Arrhenius-Funktion). Die Keimbildungsarbeit  $W$  wird somit mit zunehmender Unterkühlung  $\Delta T$  geringer, während die Aktivierungsenergie  $U_A$  ansteigt. So ist die Abhängigkeit der Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  von der Unterkühlung  $\Delta T$  zunächst durch einen quadratischen Anstieg gekennzeichnet, der dann in eine lineare Abhängigkeit übergeht. Bei weiterer Unterkühlung sinkt die Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  nach Überschreiten eines Maximums wieder ab (Abb. 7.9).

## Ostwaldreifung

Während die Keimbildung und das Keimwachstum durch das Bilden eines Ausscheidungsvolumens aus einem übersättigten Mischkristall bis zum Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung der Matrix charakterisiert ist, hat das Stadium des Ausscheidungswachstums bzw. der Ostwaldreifung <sup>[246]</sup> den Abbau des Konzentrationsgradienten zwischen den großen und kleinen Ausscheidungen durch Umlösevorgänge zur Folge. Triebkraft ist hierbei die Tendenz zur Verringerung der Grenzflächenenergie und somit der Gesamtenergie des Systems.

Grundsätzlich ist beim Ausscheidungswachstum zwischen einem reaktionskontrollierten und einem diffusionskontrollierten Wachstum zu unterscheiden. Beim reaktionskontrollierten Prozeß ist die Phasenumwandlung wesentlich langsamer als die Diffusion der abgelösten Atome weg von der Ausscheidung bzw. als die Diffusion der Atome zur Inkorporation hin zur Ausscheidung. Die umgekehrten Reaktionsverhältnisse kennzeichnen das diffusionskontrollierte Wachstum.

Die klassische Theorie zur Behandlung der Ostwald-Reifung wurde von I.M. Lifhitz, V.V. Slyozov und C. Wagner <sup>[193, 327]</sup> entwickelt. Die Beschreibung des Präzipitatensembles erfolgt hierbei mit Hilfe des mittleren Radius  $R(t)$  des Ensembles, der Präzipitatchichte  $N_{PP}(t)$  sowie der asymmetrischen Radienverteilungsfunktion  $f(R, t)$ . Diese Funktion  $f(R, t)$  charakterisiert die Anzahl der Ausscheidungen zum Zeitpunkt  $t$ , deren Radius im Intervall  $[R, R + \delta R]$  liegt. Voraussetzung für die Eignung der LSW-Theorie zur Beschreibung des Ausscheidungswachstums sind die folgenden wesentlichen Punkte <sup>[328]</sup>.

1. Die Bildung von Präzipitatkeimen ist abgeschlossen. Weitere Reaktionsmechanismen neben dem Umlösevorgang zwischen den Ausscheidungen existieren nicht.
2. Das betrachtete System ist eine extrem verdünnte Festkörperlösung, so daß das Gesamtvolumen des Präzipitatensembles  $V_{PP} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dR R^3 f(R, t)$  im Vergleich zu dem Volumen der Matrix in 1. Ordnung vernachlässigbar ist.
3. Das Gesamtvolumen des Präzipitatensembles  $V_{PP}$  ist annähernd konstant.

Das wesentliche Ergebnis der LSW-Theorie für das (diffusionskontrollierte) Präzipitatwachstum aufgrund der Ostwald-Reifung eines Präzipitatensembles besteht darin, daß der mittlere Radius  $R(t)$  gemäß  $t^{\frac{1}{3}}$  zunimmt, während die Präzipitatchichte  $N_{PP}(t)$  mit  $t^{-1}$  und die Übersättigung mit  $t^{-\frac{1}{3}}$  abnimmt. Abweichungen hiervon sowie insbesondere der Übergang von einer asymmetrischen zu einer symmetrischen Form der Radienverteilungsfunktion  $f(R, t)$  sind ein deutliches Indiz, daß der Volumenanteil des Präzipitatensembles nicht mehr vernachlässigbar und der Prozeß der Keimbildung nicht abgeschlossen ist und daß außerdem weitere Korrelationen zwischen den Präzipitaten bestehen, die über den Umlösevorgang hinausgehen <sup>[328]</sup>.

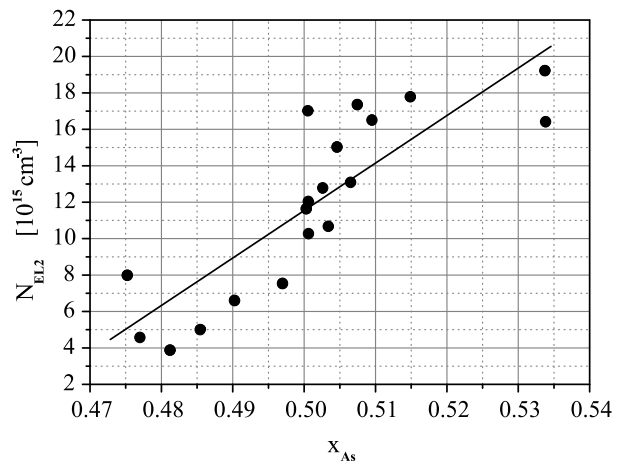
## 2.2.4 Electron Level No. 2 und Electron Level No. 6

Die inzwischen gebräuchliche Nomenklatur der intrinsischen Defekte in GaAs basiert auf der Katalogisierung derselben von G.M. Martin et al. [201] und A. Mitonneau et al. [214] anhand zweier, DLTS-Untersuchungen zugrundeliegender Arrhenius-Plots. Hierbei wird grundsätzlich nach der Lage in der Bandlücke zwischen einem Elektronen-trap (*Electron Level*) und einem Löcher-trap (*Hole Level*) differenziert und innerhalb dieser Störstellengruppen durchnummeriert. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das *Electron Level No. 2* (EL2) und das *Electron Level No. 6* (EL6).

### Abhängigkeit der EL2- und der EL6-Konzentration von der As-Stöchiometrieabweichung

Neben der Abhängigkeit der Präzipitatdichte und der Größenverteilung der As-Ausscheidungen von der As-Stöchiometrieabweichung [97, 297] ist zusätzlich ein kausaler Zusammenhang zwischen der As-Stöchiometrieabweichung und der Konzentration der intrinsischen Defekte und somit über den Kompensationsmechanismus wirkend eine Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften des Substrats festzustellen. So begründen sowohl D.E. Holmes et al. [134] als auch T. Inada et al. [139] die Zunahme der Konzentration des Antistrukturdefekts EL2 um nahezu eine ganze Größenordnung mit der Erhöhung des As-Molenbruchs  $x_{As}$  von 0.47 auf 0.53 (Abb. 2.5).

Des weiteren zeigt sich die Stöchiometrieabhängigkeit auch in bezug auf die Konzentration des intrinsischen Defekts EL6 in LEC- und HB-Substraten [200, 303]. Wie die Konzentration des Antisites EL2 wird auch für die des EL6 eine Zunahme mit der Vergrößerung der As-Stöchiometrieabweichung beobachtet. Unter der Voraussetzung, daß das die 0.8 eV-Lumineszenzemission bedingende Zentrum mit dem Eigendefekt EL6 identifiziert wird (vgl. Abschnitt 6.1.2), bestätigt dies die Arbeit von T. Kikuta et al. [154].



**Abb. 2.5:** Abhängigkeit der Konzentration des Antistrukturdefekts EL2 von der As-Stöchiometrieabweichung [134].  $x_{As}$  kennzeichnet den As-Molenbruch in der GaAs-Schmelze.

### Atomare Struktur des intrinsischen Defekts EL2

Die Grundlage des in Abschnitt 7.6 dargestellten Defekt-Transformations-Modells ist neben der Korrelation der Größenverteilung der As-Ausscheidungen mit der Konzentration des EL2 dessen atomare Struktur  $As_{Ga}$ . Aus diesem Grund und zur Vervollständigung der Ausführungen zu den methodischen Grundlagen des Nachweises des Defekts EL2 mittels IR-Absorption sei auf den aktuellen Stand der Forschungsergebnisse zur atomaren Struktur des EL2 hingewiesen. Literaturrecherchen offenbaren eine Vielfalt von möglichen Strukturkonfigurationen. Mit Ausnahme von M. Taniguchi et al. [303, 304] und K. Wada et al. [325], die den intrinsischen Defekt EL2 mit einem As-Cluster in Beziehungen setzen,

haben die Arbeiten gemeinsam, daß die Autoren von der Vorstellung eines Antisites  $\text{As}_{\text{Ga}}$  als Basisbaustein für die strukturelle Identität ausgehen. Neben den Strukturmodellen

- $\text{As}_{\text{Ga}}$  in Verbindung mit einem flachen Akzeptor (wie z.B.  $\text{Ga}_{\text{As}}$ ,  $\text{B}_{\text{As}}$  oder C) [30, 61, 71, 72],
- $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}$  [368],
- $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$  [75, 177],
- $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$  [83, 326] und
- $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}\text{As}_i\text{V}_{\text{As}}$  [213],

haben sich in den letzten Jahren die beiden strukturellen Vorstellungen

- $\text{As}_{\text{Ga}}\text{As}_i$  [24, 25, 207, 265] und
- $\text{As}_{\text{Ga}}$  [55, 56, 57, 148]

durchgesetzt. Basierend auf den überzeugenden Argumenten von J. Dabrowski et al. [55, 56, 57], die selbstkonsistente Berechnungen zu den elektronischen und strukturellen Eigenschaften mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie durchführen, sowie von F. Wirbeleit et al. [360, 361], die Simulationsbetrachtungen zu den Symmetrieeigenschaften von Kernspin-Resonanz-Spektren vornehmen, wird die atomare Natur des intrinsischen Defekts EL2 mit  $\text{As}_{\text{Ga}}$  identifiziert.

### **Metastabilität des Antistrukturdefekts EL2**

Die Bestrahlung einer SI-GaAs-Probe bei tiefen Temperaturen ( $T \leq \text{LN}_2$ ) mit Photonen im Spektralbereich des nahen Infrarots - insbesondere mit einer Wellenlänge von  $1.06 \mu\text{m}$  - bewirkt den metastabilen sowie elektrisch wie optisch inaktiven Zustand des Zentrums EL2. Durch einen thermischen Aktivierungsprozeß kann der Defekt EL2 wieder in seinen ursprünglichen Zustand überführt werden [216, 324]. Die charakteristische Erhöhung der Positronenlebensdauer ist als sicheres Indiz zu werten, daß sich der metastabile Zustand des EL2 durch die strukturelle Beteiligung einer Ga-Leerstelle auszeichnet [162, 163].

### **Atomare Struktur des intrinsischen Defekts EL6**

Ein wesentliches Element der in Abschnitt 6.2.3 dargestellten Schlußfolgerung zur atomaren Struktur des Defekts EL6 bildet der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten experimentellen Ergebnisse zu den Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Größenverteilung der As-Präzipitate sowie der intrinsischen Defekte EL2 und EL6 mit dem aktuellen Stand der Forschungsergebnisse. Diese Gegenüberstellung und die Tatsache, daß in Abschnitt 6.2.2 erstmals eindeutig die Identität des die 0.8 eV-Lumineszenz bedingenden Zentrums mit dem Defekt EL6 deduziert wird, sind Begründungen dafür, daß in diesem Abschnitt die in der Literatur diskutierten Vorstellungen zu dem die 0.8 eV-Lumineszenzbedingenden Zentrum sowie zu dem intrinsischen Defekt EL6 ausführlich dargestellt werden.

Mit Ausnahme der frühen PL-Untersuchungen von M. Tajima et al. [305, 306] und J. Windscheif et al. [351], die Mikrodefekte (Mikropräzipitate, Leerstellenkomplexe, Versetzungs-Loops etc.) bzw. den Antisite  $As_{Ga}$  als ursächliche Wirkung für die 0.8 eV-Lumineszenzbande sehen, zeigt die Durchsicht der Literatur, daß die Autoren von der Vorstellung eines  $As_{Ga}$ - bzw. Leerstellen-dominierten Defektkomplexes ausgehen. Da in diesem Zusammenhang wie auch beim Antisite EL2 die Begriffe der EL6-Familie bzw. -Gruppe<sup>2</sup> gebraucht werden, wird eine eindeutige Zuordnung erschwert. Trotz der Komplexität lassen sich die publizierten Forschungsergebnisse nach fünf Strukturkonfigurationen ordnen.

$V_{Ga} - V_{As}$ : Die gängigste und am ausführlichsten diskutierte atomare Struktur ist das von Z.-Q. Fang et al. [75] vorgeschlagene Defektmodell der Doppelleerstelle. Hierbei werden die DLTS-Spektren einer as-grown und einer bei 1073 K wärmebehandelten n-leitenden HB-GaAs-Probe verglichen. Diese Gegenüberstellung zeigt eine Verringerung der Konzentration des EL6 bei gleichzeitiger Zunahme der des EL2. Die As-Stöchiometrieabweichung ist Begründung dafür, daß die intrinsischen Defekte EL2 und EL6 als  $V_{Ga}$ -assoziierte Punktdefekte betrachtet werden. In Anlehnung an die PA-Arbeit von S. Dannefaer et al. [58], die den Nachweis erbringen, daß bei einer Verunreinigungskonzentration von kleiner als  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  die Leerstellen bevorzugt in Form von Doppelleerstellen auftreten, identifizieren Z.-Q. Fang et al. [75] den Defekt EL6 mit der Struktur  $V_{Ga} - V_{As}$ . Der Dotand mit seiner Konzentration von kleiner als  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  wird hierbei als Verunreinigung interpretiert. Die Verringerung der EL6-Konzentration mit Zunahme der Wärmebehandlungszeit wird durch die Wechselwirkungen mit anderen Defekten bzw. Verunreinigungen und der Bildung stabiler Komplexe erklärt, wie z.B.  $V_{Ga} - V_{As} + As_i \rightarrow As_{Ga} - V_{As}$  (EL2) und  $V_{Ga} - V_{As} + Cu_i \rightarrow Cu_{Ga} - V_{As}$ .

Die Arbeitsgruppen um W. Fengmei et al. [83] (PICTS), S.-K. Min et al. [213] (DLTS) und C.V. Reddy et al. [265] (DLTS) bedienen sich des Konzepts der Doppelleerstelle  $As_{Ga} - V_{As}$ , um die durch Langzeittemper- bzw. RTA-Experimente hervorgerufenen Defektbeziehungen zwischen der EL6-Gruppe, der EL2-Familie und weiteren intrinsischen Punktdefekten zu erklären.

$V_{Ga} - As_i$  bzw.  $V_{Ga} - X$ : Wärmebehandlungsexperimente im Temperaturbereich von 583 bis 643 K an LT-MBE-GaAs veranlassen J. Darmo et al. [62] zur Aussage, daß basierend auf dem Vergleich mit den 0.8 eV-PL-Untersuchungen von P.W. Yu et al. [370, 371] die atomare Struktur des EL6 mit dem Paardefekt  $V_{Ga} - As_i$  korrespondiert. Die Argumentation von J. Darmo et al. [62] impliziert, daß das LT-GaAs durch einen As-Überschuß von etwa  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  charakterisiert ist und ausschließlich die Punktdefekte  $As_{Ga}$ ,  $V_{Ga}$ ,  $As_i$  und deren Kombinationen existieren. Da bei Temperaturen von etwa 600 K nur das interstitielle As die diffundierende Spezies ist [265], sind einzig Defektreaktionen der Art  $As_{Ga} - As_i$  und  $V_{Ga} - As_i$  möglich. Die Bildung des Paardefekts  $V_{Ga} - As_i$  wird hierbei durch die Coulombanziehung hervorgerufen. Deren direkte Rekombination wird durch eine Potentialbarriere unterdrückt, die das auf dem Zwischengitterplatz sitzende  $As_i$  von der Gallium-Leerstelle trennt [56]. Da der Defektkomplex  $As_{Ga} - As_i$  deutlich tiefer in der Bandlücke liegen müßte und sich außerdem der Rückgang in der Konzentration des EL6 mit

<sup>2</sup>Hierunter wird eine Familie oder Gruppe bestehend aus mehreren Defekten verstanden, die sich in ihren Aktivierungsenergien sowie auch in ihren atomaren Strukturen nur geringfügig unterscheiden.

steigender Temperatur durch die Ausdiffusion der Ga-Leerstellen erklärt, erfolgt die letztendliche Zuordnung des EL6 zu der Struktur  $V_{Ga} - As_i$ .

K. Mojejko-Kotlińska et al. [223] kommen zu dem Ergebnis, daß eine Ga-Leerstelle an den Defekten der EL6-Gruppe beteiligt ist, da aufgrund der As-reichen Züchtungsbedingungen ein Reservoir an  $V_{Ga}$  zur Defektbildung zur Verfügung steht. Bei RTA-Behandlung ohne Zugabe von As reduziert sich demzufolge dieses  $V_{Ga}$ -Reservoir deutlich, so daß die Konzentration der  $V_{Ga}$ -assoziierten Defekte drastisch abnehmen müßte. Dieser Vorgang spiegelt sich in den DLTS-Spektren wider.

**As<sub>Ga</sub> – X:** M. Levinson [192] untersucht die Symmetrie des Defekts EL6, der sich aufgrund der nicht zu beobachtenden Aufspaltung oder Verbreiterung im Spektrum durch eine hohe Gittersymmetrie auszeichnet, mit Hilfe von DLTS- und Photoionisationsmessungen unter uniaxialer Deformation. Der Autor postuliert das Modell eines Defektkomplexes bestehend aus einem Antisite  $As_{Ga}$  in Verbindung mit einem oder mehreren flachen Zentren, die den hohen Energiebetrag des Frank-Condon-Shifts bedingen [45]. Derartige Gitterrelaxationen sind nach G.B. Bachelet et al. [17] für einen isolierten Antisite  $As_{Ga}$  nicht zu erwarten. Unterstützt wird diese Hypothese durch die nur geringen Unterschiede der mittels DLOS bestimmten Photoionisationsquerschnitte des EL2 und des EL6 [45], wenn eine Beteiligung eines  $As_{Ga}$  an der Struktur des EL2 vorausgesetzt wird.

**As<sub>Ga</sub> – As<sub>i</sub> bzw. As<sub>i</sub> – X:** In Anlehnung an das Defektmodell eines  $As_{Ga} - V_{Ga}$  für den EL2 verbinden K. Yasutake et al. [368] die Struktur  $As_{Ga} - As_i$  mit dem EL6 und begründen damit die im folgenden erläuterten experimentellen Befunde (PICTS und PHETS). Bei einer isothermen Wärmebehandlung von 16 Stunden steigt in vollständiger Parallelität die Konzentration des EL2 und die des EL6 bis zu einer Temperatur von etwa 1273 K, um nach Überschreiten dieses Punkts wiederum deutlich abzufallen. Die Durchmesserlinie quer über einen Wafer zeigt eine W-förmige Verteilung der EL2- und der Versetzungsdichte sowie eine M-Form der EL6-Konzentration. Das Besetzen der durch die Versetzungsbewegung generierten  $V_{Ga}$  mit den in ihrer Konzentration durch die As-Stöchiometrieabweichung definierten  $As_i$  verstehen K. Yasutake et al. [368] als Basisreaktion für die Bildung des EL2 bzw. des EL6. Die Konzentration des interstitiellen As ist dementsprechend in der Umgebung der Versetzungen gering sowie die der  $V_{Ga}$  und  $As_{Ga}$  hoch. Sie bewirken die Korrelation des EL2 bzw. die antikorrelative Abhängigkeit des EL6 mit dem Versetzungsnetzwerk. Die Konformität des Anstiegs der Konzentration des EL2 und des EL6 bis zu einer Temperatur von etwa 1273 K wird durch das Auflösen der As-Präzipitate in Verbindung mit einer Erhöhung der Versetzungsdichte erklärt, die mit einer Vergrößerung des  $As_i$ -,  $V_{Ga}$ - und  $As_{Ga}$ -Angebots einhergeht.

N.M. Haegel et al. [119] folgern die Beteiligung eines  $As_i$  an der Defektstruktur des EL6 aus der Beobachtung, daß nach einer Wärmebehandlung die Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzbande in Richtung der Probenoberfläche stärker abnimmt und durch die Ausdiffusion des As zu begründen ist.

**V<sub>As</sub> – X, As<sub>Ga</sub> – V<sub>As</sub> bzw. V<sub>Ga</sub> – As<sub>i</sub> – V<sub>As</sub>:** Eine einstündige Wärmebehandlung bei 1073 K, bei der die LEC-GaAs-Probe einer <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -Bestrahlung ausgesetzt wird, bildet die Grundlage

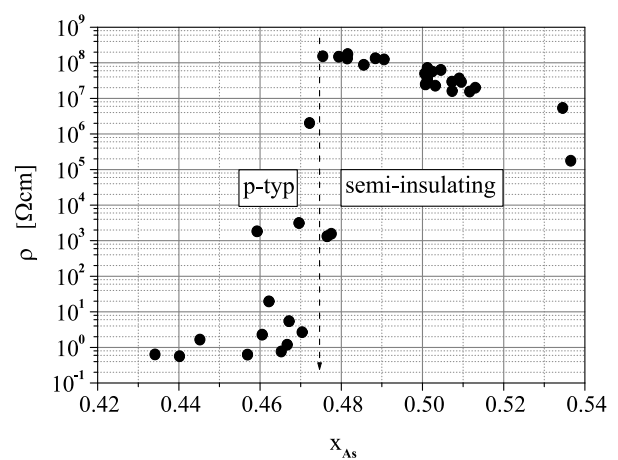
der Interpretation von T. Hashizume et al. [125]. Sie erklären die im Vergleich zur unbestrahlten Probe höhere Reduktion der Konzentration des EL6 mit dessen größeren Beweglichkeit, die von den durch  $\gamma$ -Bestrahlung erzeugten As-Frenkeldefekten hervorgerufen wird, und schließen daraus, daß der Defekt EL6 nicht aus einem isolierten  $V_{As}$  und/oder  $As_i$  bestehen kann.

Die Berechnung der Trapping-Rate  $\kappa$  für die As-Leerstellen der Positronenlebensdauer-Messungen nach der Photonenbestrahlung von VGF-, HP- und LP-LEC-SI-GaAs und der Vergleich der Peakhöhen in den TSC-Spektren sind Ausgangspunkt für die Feststellung von Z.-Q. Fang et al. [78], daß eine eindeutige Korrelation zwischen dem dem EL6 zugeordneten TSC-Peak  $T_5$  und der  $V_{As}$  existiert. Die Beteiligung des Bausteins  $As_{Ga}$  an dem Defektkomplex EL6 wird aus IR-Quenching-Experimenten geschlossen, die durch eine nahezu analoge Dynamik des Bleich- und Rückkehrvorgangs des TSC-Peaks  $T_5$  im Vergleich zur Metastabilität des EL2 mit seiner Antisite-Struktur  $As_{Ga} - X$  gekennzeichnet sind [77, 79]. Die Verifikation bei Variation der Energie, der Intensität und der Bestrahlungsdauer der anregenden IR-Strahlung sowie bei angelegten, sich in ihrer Höhe unterscheidenden elektrischen Feldern fundamntiert die Vorstellung, daß der Defekt EL6 mit dem  $As_{Ga} - V_{As}$ -Komplex oder einer seiner strukturellen Varianten, wie z.B.  $V_{Ga} - As_i - V_{As}$ , verknüpft ist [81]. Zur Erklärung der Zunahme der Peakhöhe des  $T_5$  durch die Veränderung der Photonenenergie von 0.9 auf 1.2 eV werden die photoneninduzierte Transformationen  $V_{Ga} \rightarrow As_{Ga} - V_{As}$  bzw.  $V_{Ga} \rightarrow V_{Ga} - As_i - V_{As}$  vorgeschlagen.

Durch die Annahme, daß der EL6 der Defektconfiguration  $As_{Ga} - V_{As}$  entspricht, konnten T. Wosinski et al. [362] die sich in den DLTS-Spektren des n-leitenden GaAs bei angelegten Ultraschallschwingungen widerspiegelnden Defekttransformationen zwischen dem EL6 einerseits und den Defekten EL3, EL5 und EL18 andererseits erklären.

## 2.3 Störstellenmodell für das SI-GaAs

Wie in Abb. 2.6 dargestellt, ist der Übergang von mittelohmigem ( $\rho \in [10^4, 10^6] \Omega\text{cm}$ ), p-typ GaAs zu semi-isolierendem GaAs - charakterisiert durch einen spezifischen Widerstand von  $\rho > 10^7 \Omega\text{cm}$ , einen n-Leitungstyp, eine Ladungsträgerdichte von  $n < 10^8 \text{cm}^{-3}$  und eine Hallbeweglichkeit von  $\mu_n > 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  sowie durch ein in der Mitte der Bandlücke gepinntes Fermi-Niveaus  $\varepsilon_F$  - festgelegt mit einem As-Molenbruch  $x_{As}$  in der Schmelzzusammensetzung von 0,475 [134, 157]. Voraussetzung hierfür ist die Existenz eines tiefen, etwa in der Mitte der Bandlücke sitzenden Defekts, der in seiner Konzentration die Konzentrationen der anderen Defekte determiniert. Wurde



**Abb. 2.6:** Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der As-Stöchiometrieabweichung [134, 157].  $x_{As}$  kennzeichnet den As-Molenbruch der GaAs-Schmelze.

dies früher durch die Dotierung mit dem Element Cr (Akzeptor) realisiert, so wird seit den 90iger Jahren des letzten Jahrhunderts der intrinsische Defekt EL2 (Donator) genutzt.

Diesen elektrischen Eigenschaften liegt ein Prozeß zugrunde, der auf der elektrisch kompensatorischen Wirkung des elektrisch dominanten Zentrums EL2 mit den anderen elektrisch aktiven flachen und tiefen Zentren basiert. Die gebundenen Elektronen und Löcher der flachen Donatoren und flachen Akzeptoren werden zu dem tiefen Niveau des EL2 transferiert, wobei ein thermisch bedingter Übergang zum Leitungs- oder Valenzband unwahrscheinlich ist <sup>[197]</sup>. Die Ionisation des EL2 gemäß



kennzeichnet diesen Mechanismus. Die semi-isolierende Eigenschaft ist dann durch die Relation

$$N_D < N_A < N_D + N_{EL2} \quad (2.6)$$

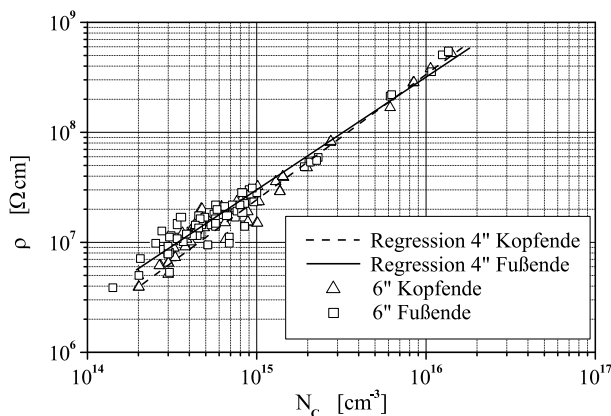
bestimmt. Dabei versteht sich  $N_A$  bzw.  $N_D$  als die Summe der Konzentrationen aller flachen Akzeptoren bzw. Donatoren. Mit der Bedingung für die Ladungsneutralität ( $n + N_A^- = p + N_D^+ + N_{EL2}^+$ ) ist die Ladungsträgerkonzentration mit

$$n = N_{CB} \frac{N_{EL2}}{(N_A - N_D) - 1} \exp\left(-\frac{E_{EL2}}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

gegeben. Bezugspunkt zur Bestimmung des energetischen Differenzbetrags  $E_{EL2}$  ist in dieser Terminologie das Leitungsband mit einer effektiven Zustandsdichte  $N_{CB}$ . Berücksichtigt wurde hier ferner die Fermi-Dirac-Statistik sowie aufgrund der semi-isolierenden Eigenschaft die Näherung  $n \gg p$  mit  $p \simeq 0$  und die Annahme, daß sowohl die flachen Akzeptoren  $N_A$  als auch die flachen Donatoren  $N_D$  vollständig ionisiert sind. Infolgedessen ist der spezifische elektrische Widerstand mit Hilfe der Beziehung

$$\rho = \frac{1}{e n \mu_n} \quad (2.8)$$

bestimmbar. Diese Betrachtungsweise spiegelt das vereinfachte 3-Niveau-Modell des Kompensationsprozesses von G.M. Martin et al. <sup>[202]</sup> wider. Das exakte, auf der Verallgemeinerung der Neutralitäts-



**Abb. 2.7:** Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der Konzentration des Elements C <sup>[91]</sup>.

bedingende Kompensationsmodell von D.C. Look <sup>[194, 196, 197]</sup> wird im Zusammenhang mit der Inkorporation des Elements Cu diskutiert (vgl. Abschnitt 5.1).

Der wichtigste Vertreter der flachen Akzeptoren ist das als Widerstandsregulativ wirkende Element C mit typischen Konzentrationen im Bereich von  $10^{14}$  bis  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Abb. 2.7 zeigt dazu beispielhaft die experimentell ermittelte Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der Konzentration des Elements C <sup>[91]</sup>. Defekte, deren Konzentrationen unterhalb  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  liegen, werden i.d.R.



bei der Betrachtung der Kompensationsverhältnisse nicht berücksichtigt. Des weiteren werden aufgrund des vernachlässigbar geringen Beitrags zum Kompensationsprozeß die Versetzungen (vgl. Abschnitt 2.2.2) ebenso wie die wegen ihres metallischen Charakters als Schottky-Barriere wirkenden As-Ausscheidungen <sup>[195,334]</sup> nicht mit einbezogen. Basierend auf der Analyse des SI-GaAs-Defekthaushalts von D.C. Look <sup>[197]</sup> sind die kompensationsrelevanten Defekte auf die vier energetischen Bänder um die Niveaus  $E_{CB} - 150 \text{ meV}$ ,  $E_{CB} - 400 \text{ meV}$ ,  $E_{CB} - 750 \text{ meV}$  und  $E_{VB} + 100 \text{ meV}$  zu begrenzen.

---

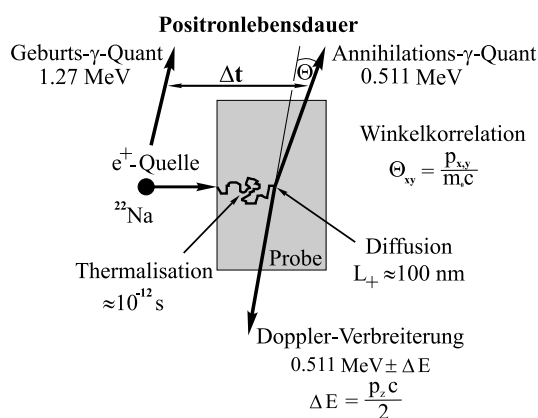
## Kapitel 3

# Methodische Grundlagen

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend eingesetzten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der durch die Wärmebehandlung veränderten Defektkonstellationen. Einer Beschreibung der Meßprinzipien, der zugrundeliegenden Auswertungsstrategien und der Diskussion des jeweils zu erwartenden Informationsgehalts folgen Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Meßwerte und zu den Meßfehlern. Ferner wird im Zusammenhang mit der erstmals durchgeführten statistischen Bewertung der Größenverteilung des As-Präzipitatensembles eine methodische Weiterentwicklung vorgestellt. Vervollständigt werden die Ausführungen durch die Erläuterung von Begriffen und Zusammenhängen, die für die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sowie deren Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung bedeutend sind.

### 3.1 Positron-Annihilations-Spektroskopie

#### 3.1.1 Prinzip



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung des Nachweises leerstellenartiger Defekte mittels PA unter Berücksichtigung experimenteller Variationen [163].

Die in Abb. 3.1 schematisch dargestellte Methode der PA-Spektroskopie ist ein Verfahren zum direkten Nachweis von Defekten, die ein offenes Volumen besitzen, wie z.B. negativ geladene Leerstellen, von Ausscheidungen sowie von negativ geladenen Defekten, wie z.B. dem akzeptorartigen Dotand C. Dazu wird die Probe in der Sandwich-Anordnung mit Positronen eines  $\beta^+$ -aktiven Isotops bestrahlt. In der vorliegenden Realisierung der Versuchsanordnung diente das Nuklid  $^{22}\text{Na}$  aufgrund der gleichzeitigen Emission eines  $\gamma$ -Quants mit der Energie 1.275 MeV, die den Beginn der Positronenlebensdauer messung kennzeichnet, als Positronenquelle. Der Prozeß der Thermalisierung, d.h. die Wechselwirkung der Positronen mit den Elektronen und Phononen

bei Eintritt in den Festkörper, ist durch eine Thermalisierungsweglänge von einigen  $10 \mu\text{m}$ , eine Thermalisierungszeitspanne von einigen ps und durch die Abgabe der kinetischen Energie charakterisiert.

Nach der Thermalisation führt das Positron aufgrund seiner verbleibenden thermischen Energie und der positiven Atomrümpfe eine diffusive Bewegung vorwiegend im Zwischengitter aus. Nach einer endlichen Zeitspanne zerstrahlt das Positron mit einem Elektron unter Emission zweier nahezu kollinear  $\gamma$ -Quanten, die jeweils eine Energie von 511 keV besitzen. Ein typischer Wert für die Diffusionsweglänge in defektfreiem GaAs ist mit etwa 200 nm gegeben. Dementsprechend liefert das Positronenlebensdauerspektrum ein Abbild der Volumeneigenschaften des Kristalls.

Befinden sich leerstellenartige Defekte im Kristall, so werden die Positronen während des Diffusionsprozesses eingefangen. Die vormals vollständig delokalisierte Wellenfunktion des Positrons ist nahe am Atomrumpf des Defekts bzw. am offenen Volumen der Leerstelle lokalisiert. Das attraktive Defektpotential zeichnet sich durch eine im Vergleich zur defektfreien Konstellation geringere absolute Elektronendichte aus, so daß die mittlere Lebensdauer der dort gebundenen Positronen erhöht ist. Die defektbedingte Erhöhung der Positronenlebensdauer, bestimmt durch das Start- bzw. Stop-Ereignis der Positronenemission bzw. -annihilation, ist charakteristisch für den spezifischen Defektyp T. Die Trapping-Rate  $\kappa_T$  ist direkt proportional zu seiner Konzentration  $N_T$ , so daß gilt

$$\kappa_T = \mu_T N_T. \quad (3.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\mu_T$  kennzeichnet den defektspezifischen und temperaturabhängigen Trapping-Koeffizient<sup>1</sup>, der durch eine unabhängige Referenzmessung bestimmt wird.

Die methodischen Variationsmöglichkeiten der PA-Spektroskopie nutzen das Prinzip der Energie- und Impulserhaltung des Elektron-Positron-Paares während des Annihilationsprozesses. Bei der Dopplerverbreiterungs-Spektroskopie kann dabei die durch den leerstellenartigen Defekt veränderte Verteilung des Impulses  $\vec{p}$ , die zu einer Winkelabweichung  $\Theta$  von der Kolinearität der beiden  $\gamma$ -Quanten führt, über die Dopplerverbreiterung  $\pm \delta E = c \frac{p_z}{2}$  zum Nachweis und zur Identifikation genutzt werden [163].

### 3.1.2 Trapping-Modell

Das kinetische Trapping-Modell bildet die Grundlage der Analyse des Positronenlebensdauerspektrums und letztendlich die Basis für die Bestimmung der Defektkonzentrationen. Es beschreibt das Trapping der Positronen, deren thermisches Detrapping sowie die letztendliche Annihilation. Das Positronenlebensdauerspektrum besteht aus exponentiellen Zerfallstermen, die durch die Anzahl der Defektypen sowie einen Term für das defektfreie Volumen bestimmt werden und entsprechend ihren Intensitäten gewichtet sind. Die numerische Zerlegung des Spektrums in seine Lebensdauer- und Intensitätskomponenten liefert die Identifikation des leerstellenartigen Defektyps sowie die Bestimmung seiner Konzentration [163]. Voraussetzung für die Anwendung des Trapping-Modells ist eine homogene Defektverteilung sowie die Unabhängigkeit der Defekte voneinander [37, 94].

<sup>1</sup>Eine Ausnahme bilden die neutralen Leerstellen. Hier ist der Trapping-Koeffizient temperaturunabhängig und die Trapping-Wahrscheinlichkeit geringer.

Wird bei der Bewertung des Positronenlebensdauerspektrums die mittlere Positronenlebensdauer eingeführt, so erhöht dies die statistische Sicherheit der Defektidentifikation und der Konzentrationsbestimmung bei Extraktion aus dem Positronenlebensdauerspektrum <sup>[163]</sup>. Die mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{av}$  spiegelt den Schwerpunkt des Spektrums wider und ist durch die Beziehung

$$\tau_{av} = \left(1 - \sum_{i=1}^k \eta_i\right) \tau_b + \sum_{i=1}^k \eta_i \tau_i \quad (3.2)$$

bestimmt. Hierbei beschreibt  $\tau_b$  die Positronenlebensdauer eines defektfreien Probenvolumens und  $\eta_i$  den Annihilationsanteil der  $k$  möglichen Positronenfallen. Die Existenz von leerstellenartigen Defekten ist eindeutig durch die Relation  $\tau_{av} > \tau_b$  gekennzeichnet.

Die einfachste und in der Praxis am häufigsten genutzte Variante des Trapping-Modells zeigt die ausschließliche Dominanz einer einzigen tiefen Positronenfalle, d.h. eine negativ geladene Leerstelle V. Das Positronenlebensdauerspektrum ist dementsprechend durch zwei Komponenten definiert. Die Konzentration des Defekts V ist also durch

$$\mu_V N_V = \frac{1}{\tau_b} \frac{\tau_{av} - \tau_b}{\tau_V - \tau_{av}} \quad (3.3)$$

und die Trapping-Rate somit über die Beziehung (3.1) bestimmbar. Im Gegensatz dazu besitzen komplexere Positronenlebensdauerspektren bzw. kinetische Trapping-Modelle keine analytische Lösung der ihnen zugrundeliegenden Ratengleichungen <sup>[163]</sup>. Die mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{av}$  ist somit prinzipiell durch die numerische Auswertung des Spektrums zu ermitteln.

Bei SI-GaAs, insbesondere bei C-dotierten Substraten, ist neben einer geringen Leerstellenkonzentration das konkurrierende Trapping an ionisierten Akzeptoren - wie an der flachen Positronenfalle  $C_{As}^-$  - zu erwarten. Aus dieser Überlegung folgt, daß neben der Existenz von negativen Ionen I auch die Temperaturabhängigkeit des Positronen-Trappings -  $T^{-\frac{1}{2}}$  bei negativ geladenen Defekten - berücksichtigt werden muß. Begründet ist die Temperaturabhängigkeit der Positronenlebensdauer durch die Gitterausdehnung und der damit verbundenen Positronen-Phononen-Kopplung <sup>[260]</sup>. Die mittlere Positronenlebensdauer ist dann bestimmbar durch die Beziehung

$$\tau_{av} = \{1 - \eta_I(T) - \eta_V(T)\} \tau_b + \eta_I(T) \tau_I + \eta_V(T) \tau_V. \quad (3.4)$$

Bei der Bewertung der Positronenlebensdauerspektren sind in diesem Zusammenhang des weiteren die durch den Ladungszustand des Defekts bedingte Entstehung von schwach gebundenen Rydberg-Zuständen sowie das exponentiell mit der Temperatur ansteigende thermische Detrapping aus den Rydberg-Zuständen und aus denen des negativen Ions zu beachten <sup>[29]</sup>. Diese schwach gebundenen Rydberg-Zustände resultieren aus der Superposition des attraktiven Coulomb-Potentials zwischen einem Positron und dem negativ geladenen Defekt mit dem eigentlichen Defektpotential.

### 3.1.3 Identifikation der Ga-Leerstelle

Theoretische Berechnungen zur Positronenlebensdauer in defektfreiem GaAs liefern Werte zwischen 225 bis 235 ps <sup>[3, 258]</sup>. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den experimentellen Arbeiten von K. Saarinen

et al. [276] und C. Le Berre et al. [29] ( $\tau_b = 230$  ps bei RT) sowie S. Dannefaer et al. [59, 60] ( $\tau_b = 220$  ps bei RT). Hierbei dient p-leitendes GaAs als Referenzmaterial, da in diesem Substrattyp Leerstellen oberhalb der Nachweisgrenze mit  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  nicht detektiert werden.

Unrelaxierte Leerstellen<sup>2</sup> vorausgesetzt, ermitteln M.J. Puska et al. [258] sowohl für die Einfachleerstelle  $V_{\text{Ga}}$  als auch für die  $V_{\text{As}}$  eine theoretische Positronenlebensdauer im Bereich von 260 bis 270 ps. Diese wären somit nicht mit Hilfe der Positron-Lebensdauer-Spektroskopie unterscheidbar. Unter Berücksichtigung der Lage in der Bandlücke ordnen K. Saarinen et al. [277] diesem Lebensdauerwert die Ga-Leerstellen zu. Hierbei benutzen K. Saarinen et al. [277] das Argument, daß die Ga-Leerstelle negative Ladung trägt, während eine As-Leerstelle positiv geladen ist. Bei Photonenbestrahlung mit einer Energie von 1.42 eV binden diese As-Leerstellen wiederum Elektronen, so daß diese in einen neutralen oder negativen Zustand übergehen und somit ebenfalls ein charakteristisches Positronentrap bilden.

Ergänzend sei zum einen erwähnt, daß die im Rahmen dieser Arbeit nicht benutzte Dopplerkoinzidenz-Spektroskopie die grundsätzliche Unterscheidung zwischen den beiden Untergittern ermöglicht [2, 3, 102] und zum anderen, daß die Positronenlebensdauer der Doppelleerstelle  $V_{\text{Ga}} - V_{\text{As}}$  durch einen rechnerischen Wert von 320 ps bestimmt ist [259].

### 3.1.4 Meßbedingungen und Meßfehler

Mit den Werten  $\tau_b$  von 230 ps bzw.  $\tau_V$  von 260 ps ist die Nachweisgrenze der Bestimmung der Ga-Leerstellenkonzentration in GaAs mit  $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  festgelegt. Da die Trapping-Koeffizienten mit einem 50 %igen Fehler behaftet sind, gilt dies auch für die Absolutwerte der Konzentrationsangaben der leerstellenartigen Defekte. Im Gegensatz dazu ist der relative Fehler der PA-Messung, der die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen definiert, durch den Fehler der mittleren Positronenlebensdauer  $\delta\tau_{av} = \pm 0.5$  ps bestimmt. Aufgrund der für SI-GaAs zu erwartenden geringen Leerstellenkonzentration sowie der bei tiefen Temperaturen ( $< 50$  K) um eine Größenordnung höheren Sensitivität wurden für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probenserien temperaturabhängige Messungen im Bereich von 30 K bis 500 K durchgeführt. Als Referenzsubstrat zur Festlegung der "defektfreien" Positronenlebensdauer  $\tau_b$  wurde p-leitendes GaAs benutzt, das durch eine aus Wiederholungsmessungen bestimmte mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{av}(300\text{K}) = 229.5$  ps charakterisiert ist. Jedes Positronenlebensdauer-spektrum ist durch  $3 \cdot 10^6$  Ereignisse gekennzeichnet, so daß der statistische Fehler der Lebensdauerbestimmung bei 0.25 ps liegt. Der systematische Fehler der Meßanordnung ist mit 0.75 ps bestimmt.

Die quantitative Auswertung erfolgt unter Annahme der Existenz einer Monoleerstelle ( $\tau_V = 260$  ps) und eines negativen Ions. Hierbei wurde die defektspezifische Lebensdauer  $\tau_I$  mit  $\tau_b$  gleichgesetzt und die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_b$  durch die Gitterausdehnung berücksichtigt. Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen zu gewährleisten, wurden die sonstigen Parameter konstant gehalten. Dies gilt insbesondere für die Bindungsenergie der Positronen in den Rydberg-Zuständen. Letztlich wurde zur Bestimmung der Defektkonzentrationen für die Einfachleerstellen der Trapping-Koeffizient  $\mu_V = 4.51 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  bzw. für die negativen Ionen  $\mu_I = 1.13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  benutzt.

<sup>2</sup>Hierbei wird die durch die Existenz einer Leerstelle hervorgerufene Gitterrelaxation nicht berücksichtigt.

Die Aussagekraft der Positronenlebensdauerspektren erfährt eine Beschränkung durch die Tatsache, daß mit der PA-Spektroskopie lediglich ein Nachweis und eine Quantifizierung der leerstellenartigen Defekte möglich ist. Prinzipiell kann die PA-Spektroskopie eine eindeutige Identifizierung der atomaren Struktur jedoch aus methodischen Gründen nicht liefern. Den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Auswertungen der Positronenlebensdauerspektren wurde ein kinetisches Trapping-Modell zugrundegelegt, das die Ga-Leerstelle als tiefe und das  $C_{As}^-$ -Ion als flache Positronenfalle einbezieht, da die PA-Untersuchungen ohne Photonenbestrahlung erfolgt und die Signatur eines negativen Ions ausschließlich bei den C-dotierten Probenserien vorliegt.

Die experimentelle Ermittlung der in Kapitel 7 dargestellten Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Ga-Leerstellenkonzentration (Abb. 7.4 v) und 7.7 ix)) bzw. der  $C_{As}^-$ -Ionenkonzentration (Abb. 7.7 x)) erfolgte in Zusammenarbeit mit der Fachgruppe *Oberflächen- und Grenzflächenphysik* an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg <sup>[101]</sup>.

## 3.2 Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy

### 3.2.1 Prinzip

Die Methode der Strom-Transienten-Spektroskopie beruht auf der Messung der Leitfähigkeit einer SI-GaAs-Probe und der Analyse der Relaxationsprozesse der durch wiederholte optische Anregung generierten Ladungsträger bei Variation der Probentemperatur. Die Photonenanregung der Ladungsträger bei tiefen Temperaturen kann hierbei sowohl intrinsisch ( $h\nu > \epsilon_G$ ) als auch extrinsisch ( $h\nu < \epsilon_G$ ) erfolgen. Die sich im Nichtgleichgewicht befindenden Ladungsträger relaxieren neben der Rekombination über ein Rekombinationszentrum durch das Besetzen der Defektzentren in der Bandlücke. Während bei der intrinsischen Anregung die PICTS-Messung die Oberflächeneigenschaften einer Probe widerspiegelt, gibt diese bei extrinsischer Anregung auf eine tiefe Haftstelle die Volumeneigenschaften wieder. Die daran anschließende optische oder thermische Entleerung der Defektzentren in das Leitungs- und in das Valenzband erzeugt eine bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustands für den Defekt charakteristische Stromtransiente <sup>[36, 196]</sup>.

### 3.2.2 Bewertungsmodell für die Photostromtransiente

Die Photostromtransiente ist in ihrer allgemeinen Form durch die Summation der exponentiellen Zerfallsterme und des Dunkelstroms bestimmt. Darstellbar ist sie als Funktion der freien Ladungsträgerdichten und durch die Elektronendichte des aktiven Traps <sup>[38]</sup>. Unter der Annahme, daß eine Wechselseitigkeit nur zwischen einer tiefen Störstelle und dem Leitungsband besteht sowie ausschließlich die Stromtransiente durch die Emission von Elektronen eines aktiven Traps bestimmt wird, ist diese durch die Proportionalität

$$I(t) \sim \tilde{\mu}_n \tau_n n_T e^{-e_n t} \quad (3.5)$$

gegeben.  $e_n$  ist die temperaturabhängige Emissionsrate,  $\tilde{\mu}_n$  die Driftbeweglichkeit im Nichtgleichgewicht,  $\tau_n$  die Elektronenlebensdauer sowie  $n_T$  die Konzentration des aktiven zur Photostromtransiente beitragenden Defekts. Hierbei ist  $n_T$  nicht zwangsläufig die Gesamtkonzentration  $N_T$  des Defekts  $T$  in der Probe.

Wird nun die zur Bewertung der Stromtransiente verwendete Zwei-Fenster-Technik, d.h. die Auswertung der Stromtransiente an zwei definierten Zeitintervallen, und die erstmals von O. Yoshie et al. [374] praktizierte Normierung auf den Photostrom  $I_{PC}$  berücksichtigt, so wird das Meß-Signal

$$\frac{I_{PICTS}}{I_{PC}} = e_n n_T \frac{e^{-e_n t_1} - e^{-e_n t_2}}{\alpha \Phi R} \quad (3.6)$$

ausschließlich durch die Emissionsrate  $e_n$  und durch die Konzentration  $n_T$  des Traps  $T$  determiniert [368].  $\Phi$  beschreibt hierbei den Photonenfluß während der Anregung,  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten des GaAs sowie  $R$  den Reflexionsgrad der Probe. Die Anwendbarkeit der Normierung setzt die Kongruenz von  $\tilde{\mu}_n$  und  $\tau_n$  in beiden Prozessen voraus. Unter der Annahme der Gültigkeit dieser Voraussetzung wird die Photostromtransiente nicht mehr durch die nur schwer zugänglichen Parameter der lokalen Driftbeweglichkeit und der lokalen Elektronenlebensdauer sowie der konkreten Realisierung der Kontaktierung zwischen Probe und Meßperipherie bestimmt.

Der defektspezifische Peak im PICTS-Spektrum ist durch die Differentiation

$$\partial_{e_n} \left( \frac{I_{PICTS}(T_m)}{I_{PC}} \right) \Big|_{e_m} = 0 \quad (3.7)$$

gegeben, wobei  $e_m = \sigma_m v_{th} N_{CB} \exp(-\frac{\varepsilon_A}{k T_m})$  die thermische Emissionsrate der Elektronen aus dem betreffenden Trap bei der charakteristischen Temperatur  $T_m$  im Spektrum ist.  $\sigma_m$  gibt den Einfangsquerschnitt,  $v_{th}$  die thermische Geschwindigkeit der Elektronen und  $N_{CB}$  die effektive Zustandsdichte im Leitungsband wieder. Die Wahl der Größe des Zeitfensters bei Anwendung der Zwei-Fenster-Technik bestimmt hierbei die charakteristische Temperatur  $T_m$  im PICTS-Spektrum und die Intensität des PICTS-Signals. Die Störstellenidentifikation erfolgt über die trapcharakteristische Aktivierungsenergie  $\varepsilon_A$ , die demzufolge mit Hilfe eines Arrhenius-Plots  $\frac{T_m^2}{e_m}$  vs.  $\frac{1}{T_m}$  ermittelt wird. Bei ausschließlicher Kenntnis der Aktivierungsenergien ist hinsichtlich der Interpretation zu beachten, daß nicht zwischen einem Elektronentrap und einem Löchertrap unterschieden werden kann, da sowohl der Elektronenstrom im Leitungsband als auch der Löcherstrom im Valenzband die gleiche Polarität besitzen und zum Photostrom beitragen [368].

Besitzt dieses einfache Auswertungsmodell Gültigkeit, so kann das PICTS-Signal  $\frac{I_{PICTS}}{I_{PC}}$  aufgrund seiner mit der Gesamtkonzentration  $N_T$  des analysierten Defektes  $T$  bestehenden Relation

$$\frac{I_{PICTS}}{I_{PC}} \sim v N_T \quad (3.8)$$

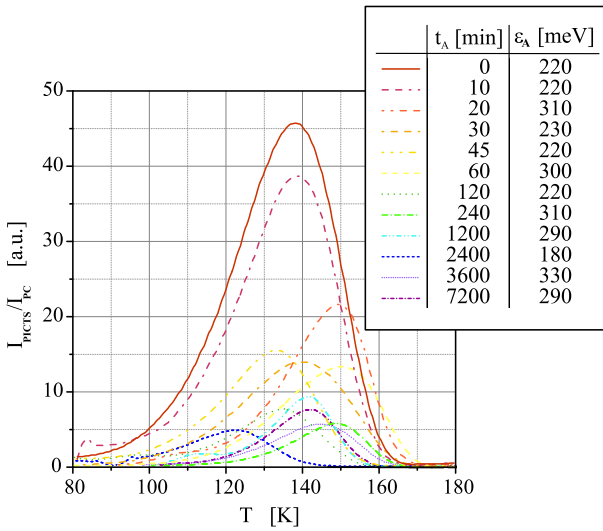
zur direkten Bestimmung der Konzentration  $n_T$  des aktiven zur Photostromtransiente beitragenden Defekts herangezogen werden. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit ist, daß der Besetzungsgrad

$$v = \frac{n_T}{N_T} \quad (3.9)$$

innerhalb der Probenserie nahezu konstant gehalten werden kann. Eine experimentelle Verifikation erfährt diese Bedingung durch die Gültigkeit der von G. Zychowitz <sup>[379]</sup> vorgeschlagenen  $ID$ -Normierung<sup>3</sup>  $\frac{I_{PICTS}}{I_{PC}} \cdot ID \simeq const$  bei Variation des Initial Delay  $ID$ .

Ist der Photonenfluß  $\Phi$  und der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  bekannt und wird die Vielfachreflexion an den Grenzflächen der Proben berücksichtigt, lassen sich darüberhinaus für die Konzentration  $n_T$  absolute Werte angeben <sup>[171, 198]</sup>. Grundsätzlich sind die auf diese Weise ermittelten Konzentrationsangaben für die besetzten Zustände eines Zentrums nur unter den oben genannten Einschränkungen gültig.

### 3.2.3 Identifikation des Defekts EL6



**Abb. 3.2:** Normierte PICTS-Spektren der Probenserie 45971 im Temperaturbereich von 80 bis 180 K <sup>[115]</sup>.

$\epsilon_A^{EL6}$  stimmen nur teilweise mit den als charakteristisch erachteten Werten von 300 bis 340 meV überein. So lassen sich die bei der Auswertung der PICTS-Spektren ermittelten Aktivierungsenergien in zwei weitere Bereiche -  $\epsilon_{A,i}^{EL6} \in [140, 180]$  meV und  $\epsilon_{A,i}^{EL6} \in [220, 240]$  meV - gliedern. Wie aus der Abb. 3.2 offensichtlich zu entnehmen ist, spiegelt sich dies auch in den charakteristischen Temperaturen  $T_{m,i}^{EL6}$  wider. Hierbei ist keine eindeutige Systematik festzustellen, die die Existenz einer EL6-Gruppe oder -Familie begründen könnte, so daß die Veränderung der Haltezeit  $t$  während der thermischen Nachbehandlung eine geringfügige strukturelle und somit energetische Variation des Defekts bedingen würde.

Die sich teilweise - insbesondere bei kurzen Haltezeiten (Abb. 3.2) - abzeichnende auffällige Asymmetrie in der Peakform deutet zudem auf eine Transientenüberlagerung energetisch benachbarter Haftstellen gemäß dem Superpositionsprinzip hin. Eine Multi-Transienten-Analyse nach dem von M. Pavlović et al. <sup>[254, 255]</sup> vorgeschlagenen Prinzip der Fouriertransformation würde zur defektspezifischen Separation

<sup>3</sup>Das Initial Delay  $ID$  ist die Zeitkonstante, die mittels Relation die Zeitintervalle der Transientenauswertung bei der Multi-Fenster-Technik definiert.



der Transienten führen. Die direkte Verifikation der Hypothese der Existenz einer EL6-Gruppe bzw. der Überlagerung weiterer energetisch benachbarter Traps, wie z.B. das  $Cu_A$ -Niveau mit einer charakteristischen Temperatur  $T_m^{Cu_A} \simeq 130$  K (vgl. Abschnitt 5.4), wäre möglich. Die stattdessen im Rahmen dieser Arbeit an ausgewählten Proben durchgeführten numerischen Anpassungen an die experimentell ermittelten PICTS-Transienten bei Berücksichtigung bis zu drei weiteren defektspezifischen und Gauß-förmigen Peaks ändert nicht den Trend in der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit des Defekts EL6 (Abb. 7.4 iv)).

### 3.2.4 Meßbedingungen und Meßfehler

Die Anwendung der  $ID$ -Normierung, die insbesondere bei kurzen Haltezeiten  $t$  der Wärmebehandlung nur ungenügend erfüllt ist, weist auf ein nicht vollständiges Besetzen der Haftstellen hin. Dies wird augenscheinlich durch die experimentell realisierte Anregung der Elektronen aus dem  $EL2^0$ -Niveau verursacht, da speziell bei kurzen Haltezeiten  $t$  die  $EL2^0$ -Konzentration von vergleichbarer Größenordnung wie die des Defekts EL6 ist (Abb. 7.4 iv) und 7.7 viii) sowie Abschnitt 7.4.2). Die Dichte der angeregten Elektronen reicht nicht aus, um alle Haftstellen vollständig zu besetzen. Demzufolge müßte unter der Voraussetzung eines konstanten Besetzungsgrades  $v = const.$  gemäß Beziehung (3.9) bei der Interpretation der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten des Defekts EL6 seine tatsächliche Konzentration bei kurzen Haltezeiten ( $t \leq 60$  min) nach oben korrigiert werden.

Eine weitere Beschränkung der Interpretation ist durch eine methodische Begrenzung in Betracht zu ziehen. Die durch die Wärmebehandlung hervorgerufene Reduktion in der Antisite-Konzentration  $EL2^0$  (Abb. 7.4 iii) und 7.7 vi)) und der damit verknüpfte Übergang zum p-leitenden Charakter des Meßobjekts verursachen eine Gleichrichtung der Kontaktierung. Unter Nutzung des von J.J. Winter et al. [358, 359] dargelegten, auf der Analyse des Leitwerts  $\sigma$  und des Hallkoeffizientens  $R$  basierenden Diagramms zur Bestimmung des Bereichs der Mischleitung<sup>4</sup> gilt dies insbesondere für Proben der Probenserien 45971 und 42619 (Tab. 4.1), die durch den as-quenched-Zustand bzw. durch die Haltezeiten  $t < 60$  min und  $t > 2400$  min charakterisiert sind sowie für Proben, bei denen eine potentielle Cu-Inkorporation durch die Ausdiffusion der Verunreinigung Cu aus der  $SiO_2$ -Glühampulle [92, 117, 309] nicht auszuschließen ist (vgl. Abschnitt 5.4).

Die Probenpräparation und Meßanordnung bei der Untersuchung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten des Defekts EL6 während der thermischen Nachbehandlung unterliegen den nachfolgenden Bedingungen. Vor dem Aufbringen der Kontaktierung wurde die aus der Wafermitte gebrochene Probe mit der  $3 \times 6$  mm<sup>2</sup> Geometrie einer weiteren Lapp- und Ätzprozedur ( $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  im Verhältnis 4:1:1;  $t = 3$  min) unterzogen. Eine RTA-Anordnung (673 K,  $t = 4$  min) unter Formiergasatmosphäre diente zur Realisierung der ohmschen, bandartigen Sn-Kontakte zwischen Probe und Meßperipherie. Der Signalabgriff wurde mittels Golddrähten und Leitsilber bewerkstelligt.

<sup>4</sup>Der Übergang von einem n- zu einem mischleitenden Charakter der Probe ist bestimmt durch  $\rho \simeq 2 \cdot 10^8$   $\Omega$ cm und  $\mu_n \simeq 5000$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [358, 359].

Jeweils vier Proben wurden auf dem Kühlteller des Stickstoffkryostaten befestigt und großflächig mit Photonen der Energie 1.3 eV bestrahlt. Hierbei betrug die Länge des Anregungsimpulses 40 ms bzw. 10 ms. Der Meßbereich des PICTS-Spektrums erstreckte sich über einen Temperaturbereich von 80 K bis 380 K mit einer quasistatischen Temperaturführung ( $\partial_t T = 5 \frac{K}{min}$ ). Die Stromtransiente wurde mehrfach über einen Zeitraum von 500 ms bzw. 50 ms mit einer Auflösung von 0.1 ms aufgezeichnet und eine mittlere Transiente gebildet. Die Transientenauswertung erfolgte mit Hilfe einer Zwei-Fenster-Technik, die durch die beiden Zeitintervalle  $[1 \cdot ID, 4.6 \cdot ID]$  und  $[5.2 \cdot ID, 8.8 \cdot ID]$  mit einem Initial Delay  $ID \in \{0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50\}$  ms festgelegt ist.

Durch die flächige Beleuchtung der  $3 \times 6 \text{ mm}^2$ -Probengeometrie spiegelt die Peakhöhe bzw. die durch das PICTS-Signal umschlossene Fläche eines Peaks im PICTS-Spektrum die Defektkonzentration gemittelt über die durch das Versetzungsnetzwerk vorgegebene zelluläre Substruktur wider. Wegen der nicht eindeutigen Bestimmbarkeit der Integrationsgrenzen für die Ermittlung des Peakinhalts sowie der nur in erster Ordnung zu beobachtenden Gauß-ähnlichen Peakform (Abb. 3.2) wurde die Höhe des Peaks als Referenz der relativen Defektkonzentration und zur Analyse der thermischen Stabilität des Defekts herangezogen.

Wiederholungsmessungen zur Reproduzierbarkeit der charakteristischen Peaktemperatur, der Aktivierungsenergie und der PICTS-Signalintensität unter Berücksichtigung der Kontaktierung, der Probenposition auf dem Kühlteller sowie der ID-Normierung legten den relativen Fehler von 20 % für den Meßwert der normierten Peakhöhe des dem Defekt EL6 zugeschriebenen PICTS-Signals fest. Trotz der geschilderten, in der Methodik begründeten Beschränkungen werden die Aussagekraft der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der EL6-Konzentration (Abb. 7.4 iv) und 7.4 viii) sowie die daraus entwickelten und in Abschnitten 7.4.2, 7.6 und 7.7 dargelegten Schlußfolgerungen nicht beeinträchtigt.

Die experimentelle Ermittlung der in Kapitel 7 dargestellten Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Defektkonzentration des EL6 (Abb. 7.4 iv) und 7.7 viii) sowie die Untersuchungen zur Inkorporation von Cu (Abschnitt 5.5.1) erfolgte in Kooperation mit der Fachgruppe *Elektrische Charakterisierung* an der TU Bergakademie Freiberg <sup>[115, 379, 380]</sup>.

## 3.3 Emissionsspektroskopie

### 3.3.1 Prinzip

Die Emission elektromagnetischer Strahlung eines Festkörpers nach erfolgter Energieabsorption, die durch die Bildung von angeregten Zuständen zur Erhöhung der potentiellen Energie des Festkörpers führt, wird als Lumineszenz bezeichnet. Lumineszenz ist die Emission, die die Planck'sche Strahlung des Festkörpers übersteigt, dessen angeregten Zustände eine minimale Lebensdauer von mindestens  $10^{-9}$  s haben. Ist die Zeitdauer der Emission nach Ende der Anregung kürzer, so wird diese als Fluoreszenz bezeichnet. Die Phosphoreszenz ist durch eine deutlich langsamer abklingende Emission gekennzeichnet.

Die Emissionsspektroskopie ist ein analytisches Hilfsmittel zur Identifikation intrinsischer und extrinsischer Störstellen. Die optische Antwortfunktion, d.h. die zeitintegrierte Lumineszenzintensität sowie deren spektrale Verteilung, ist charakteristisch für die am strahlenden Rekombinationsprozeß beteiligten Defekte und kann als der individuelle Fingerprint eines spezifischen GaAs-Defekthaushalts angesehen werden. Die zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie mit ihren Lumineszenzabklingmessungen liefert Informationen über die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den angeregten Zuständen und dem Grundzustand.

### 3.3.2 Generation und Rekombinationsprozesse

#### Photogeneration der Ladungsträger

Der Methode der Photolumineszenz ist immanent, daß die Anregung freier Elektronen und Löcher durch die Absorption von Photonen erfolgt, deren Energie  $h\nu$  i.a. größer ist als der Energiebetrag  $\varepsilon_G$  zwischen Valenz- und Leitungsband der zu untersuchenden Probe. Dementsprechend besitzen die Elektron-Loch-Paare auch kinetische Energie, wobei der Anteil der Elektronen aufgrund der größeren Bandkrümmung und der geringeren Zustandsdichte des Leitungsbands größer ist als der der Löcher. Dabei dient vor allem seiner hohen Zustandsdichte entsprechend das *Heavy-Hole-Subband* des Valenzbands als Elektronenreservoir. Da die photogenerierten Ladungsträger nicht lokalisiert sind und dem thermischen Gleichgewichtszustand mit dem Kristallgitter entgegenstreben, relaxieren diese zu den Bandkanten.

Der Relaxationsvorgang ist durch die Thermalisation der angeregten Elektronen und Löcher mit sich selbst sowie durch die Emission von longitudinal-optischen und akustischen Phononen gekennzeichnet, so daß die Ladungsträgerverteilung schon nach kurzer Zeit, verglichen mit der Zeitspanne der Rekombination der Elektronen und Löcher miteinander, ein thermisches Gleichgewicht mit dem Gitter bildet. Für das Substrat GaAs ist der Zeitraum, in dem die ersten beiden Thermalisationsstufen ablaufen, kleiner als 100 ps, wohingegen die dritte auf der ns-Zeitskala stattfindet und normalerweise mit dem Rekombinationsvorgang der Elektronen und Löcher konkurriert [253].

Durch die schnellen Streuprozesse während der Thermalisation tauschen die Ladungsträger Energie mit anderen Ladungsträgern der gleichen Sorte aus, so daß sich thermische Gleichverteilungen bilden, deren Temperaturen höher sind als die Temperatur des sie umgebenden Gitters. Aus diesem Grund werden die Ladungsträger auch als heiße Ladungsträger bezeichnet. Hierbei besitzen die Elektronen und Löcher i.d.R. unterschiedliche Quasi-Gleichgewichtsverteilungen. Zur Charakterisierung des durch die Elektron-Elektron-Streuung erlangten quasi-thermischen Gleichgewichts des Elektronengases im Leitungsband wurde der Begriff der Elektronentemperatur  $T_e$  geprägt.

In den Arbeiten von Z.M. Wang et al. [331, 332, 333] wird der Zusammenhang zwischen der Elektronentemperatur  $T_e$  und der Elektronenlebensdauer  $\tau_e$  hergestellt. Die durch die Erhöhung der Anregungsdichte des Lasers bedingte Steigerung der Elektronendichte und die damit verbundene Zunahme der Häufigkeit der Elektron-Elektron-Streuung wird durch die Debye-Abschirmung begrenzt, so daß die Elektronentemperatur  $T_e$  einem Grenzwert entgegenstrebt. In dieser Konstellation wird  $T_e$  im wesent-

lichen durch die Elektronenlebensdauer  $\tau$  determiniert. Hierbei bedeutet die Abnahme der Elektronentemperatur  $T_e$  eine Zunahme der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  und umgekehrt [26, 284, 314, 315]. Meßtechnisch kann die Elektronentemperatur  $T_e$  aus dem exponentiellen hochenergetischen Teil der Intensitätsverteilung des freien Exzitons ( $X^0$ ) oder des Leitungsband-Akzeptor-Übergangs ( $e, A^0$ ) ermittelt werden.

Des weiteren diffundieren die Ladungsträger während des Thermalisationsprozesses aufgrund des sich ausbildenden Dichtegradienten und tragen somit neben dem Rekombinationsvorgang zur Reduktion der Ladungsträgerdichte bei [253, 372]. So ist z.B. unter der Annahme einer konstanten Quanteneffizienz bei der Generation der Elektron-Loch-Paare, d.h. ein absorbiertes Photon generiert genau ein Elektron-Loch-Paar, die laterale Abhängigkeit der Generationsrate der Ladungsträger durch das Beer'sche Gesetz gegeben [253].

### Rekombination

Ist das Gleichgewicht eines physikalischen Systems gestört (d.h.  $np \neq n_i^2$ ), hat das System prinzipiell das Bestreben, in seine Gleichgewichtsbedingung (d.h.  $np = n_i^2$ ) zurückzukehren. Die Rekombination der thermalisierten Elektronen und Löcher erfolgt unter Beachtung des Pauli-Verbots sowie der Impuls- und Energieerhaltung. Grundsätzlich werden Rekombinationsschemata der Interbandübergänge nach der Phononenbeteiligung am Rekombinationsvorgang in strahlende bzw. in nichtstrahlende Prozesse klassifiziert sowie anhand des Bändermodells des Festkörpers dargestellt und erörtert.

Bei Vernachlässigung von Effekten zweiter Ordnung, wie z.B. die Rekombination über die *dangling bonds* oder die durch Gitterverzerrungen bedingten Energieniveaus in der Bandlücke, ist die Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  in einem Halbleiter allein durch die Summe der strahlenden ( $\tau_r$ ) und nichtstrahlenden ( $\tau_{nr}$ ) Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.10)$$

bestimmt. Die Dynamik der Rekombinationsprozesse kann mit Hilfe der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden. Im Gegensatz zur zeitintegrierten Emissionsspektroskopie, bei der eine stationäre Nichtgleichgewichtsverteilung an den Ladungsträgern erzeugt wird, erfolgt hierbei die Anregung mit einem kurzen Laserimpuls.

### Strahlende Übergänge

Die strahlenden Übergänge werden hinsichtlich der beteiligten Niveaus und Zentren unterschieden. Beim *Band-to-Band*-Übergang ( $e,h$ ) rekombinieren die freien Elektronen des Leitungsbandes mit den Löchern des Valenzbandes, wobei für das Substrat GaAs die Rekombination aufgrund der direkten Bandlücke vorwiegend am Punkt  $\vec{k} = \vec{0}$  des Impulsraums erfolgt. Die Lumineszenzintensität des BB-Übergangs ist durch das Produkt aus der Dichte der Elektronen im Leitungsband und der Löcher im Valenzband mit

$$I_{BB} \sim np \quad (3.11)$$

gegeben. Die Roosbroeck-Shockley-Beziehung <sup>[268]</sup>

$$I_{\text{BB}}(\nu) \sim \begin{cases} \sqrt{h\nu} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) & \forall h\nu > \varepsilon_G \\ 0 & \forall h\nu \leq \varepsilon_G \end{cases} \quad (3.12)$$

gibt die spektrale Abhängigkeit der BB-Emissionsintensität wieder.

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den photogenerierten Elektronen und Löchern bewirken einen gebundenen, Wasserstoff-ähnlichen Zustand, der mit dem Begriff des freien Exzitons (X) belegt wird. Hinsichtlich der Wechselwirkungsreichweite wird in Frenkel- bzw. Wannier-Mott-Exzitonen unterschieden. Bei den Frenkel-Exzitonen erstreckt sich die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung über eine und bei den Wannier-Mott-Exzitonen über mehrere Gitterkonstanten. Gemäß des Coulomb-Potentials  $U(\vec{r}) \sim \frac{e^2}{\epsilon r}$  sind die Frenkel-Exzitonen somit stärker gebunden als die Wannier-Mott-Exzitonen. Über die Van-der-Waals-Wechselwirkung kann sich das Exziton sowohl an einen neutralen als auch an einen ionisierten Donator oder Akzeptor<sup>5</sup> binden. Die Bindungsstärke ist hierbei durch das Verhältnis der effektiven Massen des beteiligten Elektron-Loch-Paars definiert. Da die durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung hervorgerufene Anziehung des Exzitons an die Störstelle die Energie des Exzitons senkt, ist die Bindung der Exzitonen an neutralen Störstellen besonders effizient.

Die Berücksichtigung der Störstellenniveaus in der Bandlücke als mögliche Rekombinationskanäle führt zu der Klasse der Störstelle-Band-Übergänge bzw. der Donator-Akzeptor-Paarübergänge. Die strahlenden Störstelle-Band-Übergänge werden je nach Rekombination der Ladungsträger mit den an Akzeptoren gebundenen Löchern oder an Donatoren gebundenen Elektronen in Leitungsband-Akzeptor ( $e, A^0$ ) und Donator-Valenzband-Übergänge ( $D^0, h$ ) unterteilt. Handelt es sich hierbei um Dotierelemente, so werden die Übergänge aufgrund der Integration des Donators bzw. Akzeptors in die Kristallmatrix auch als *free-to-bound*-Übergänge bezeichnet. Die spektrale Abhängigkeit der Leitungsband-Akzeptor-Lumineszenzintensität  $I_{(e,A)}$  kann mit der einfachen, auf der Behandlung des Akzeptorniveaus als Wasserstoff-ähnliche Störstelle fußenden Theorie von D.M. Eagles <sup>[69]</sup> mit

$$I_{(e,A)}(h\nu) \sim \sqrt{\frac{h\nu - \varepsilon_G + \varepsilon_A}{k_B T}} \exp\left(-\frac{h\nu - \varepsilon_G + \varepsilon_A}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

angegeben werden. Dabei charakterisiert  $\varepsilon_A$  die Aktivierungsenergie des Akzeptors. Entsprechendes gilt auch für die Donator-Valenzband-Übergänge. Aufgrund der lokalisierten Störstellen können die elektronischen Zustände an das Gitter ankoppeln. Die Wechselwirkung des Donators bzw. Akzeptors mit den Gitterschwingungen des Kristalls - vor allem mit dem optischen Zweig des Frequenzspektrums - führt zur Existenz der an die betreffende Störstelle gebundenen longitudinal-optischen Phononen-Replikation im PL-Spektrum. Nach P.T. Landsberg <sup>[180]</sup> gilt für die Rekombinationsrate  $g_{(e,A^0)}$  bzw.  $g_{(D^0,h)}$  des Übergangs Leitungsband-Akzeptor ( $e, A^0$ ) bzw. Donator-Valenzband ( $D^0, h$ ) die Proportionalität

$$g_{(e,A^0)} \sim n N_A \quad \text{bzw.} \quad g_{(D^0,h)} \sim p N_D. \quad (3.14)$$

<sup>5</sup>Beispiele für ein an einen Akzeptor gebundenes Exziton sind die  $C_0$ - und  $F_0$ -Linien. Hierbei ist die  $C_0$ -Emissionslinie bei 1.5026 eV bzw. die  $F_0$ -Linie bei 1.4832 eV mit den Akzeptorniveaus des Cu bei  $E_{\text{VB}} + 150$  meV bzw.  $E_{\text{VB}} + 450$  meV verknüpft. Dabei ist die Zuordnung zu den beiden Ionisationsstufen des  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  nicht unumstritten (vgl. Abschnitt 5.4.2).

Bei Betrachtung der Donator-Akzeptor-Paarübergänge wird impliziert, daß die unbesetzten Donatoren positiv und die besetzten Akzeptoren negativ gegen das Kristallgitter wirken. Durch die Rekombination der an den Donatoren gebundenen Elektronen mit den Akzeptor-gebundenen Löchern gemäß  $D^0 + A^0 \rightarrow D^+ + A^- + h\nu$  werden diese in den neutralen Zustand überführt. Die Intensität der strahlenden Donator-Akzeptor-Rekombination wird neben den Ionisationsenergien des Donator-Akzeptor-Paares durch das Coulomb-Feld bestimmt und zeigt wie die Übergangswahrscheinlichkeit eine Abstandsabhängigkeit.

Bei dieser Auflistung der strahlenden Übergänge handelt es sich um eine Auswahl der wichtigsten Übergänge sowie eine ausschließliche Betrachtung der Single-Level-Rekombination. Dies gilt ebenso für die nachfolgend dargelegten nichtstrahlenden Rekombinationsmöglichkeiten.

### Nichtstrahlende Übergänge

Die Rekombination über tiefliegende Störstellen in der Bandlücke kann zwar auch unter Beteiligung von Photonenemission erfolgen, wird aber zur Gruppe der nichtstrahlenden Übergänge gezählt. Dabei resultiert aus der Rekombination über eine tiefe Störstelle eine starke Gitterankopplung. Dieser Mechanismus ist im Detail weitgehend ungeklärt.

Die Statistik der Rekombinationsvorgänge über Rekombinationszentren bei Berücksichtigung nur eines energetischen Niveaus kann mit Hilfe des Shockley-Read-Hall-Modells beschrieben werden <sup>[122, 286]</sup>. Die Rekombination über die Zwischenstation eines Rekombinationszentrums wird hierbei in die vier separaten Vorgänge - Elektroneinfang, Elektronemission, Locheinfang sowie Lochemission - zerlegt und isoliert betrachtet. Der SRH-Mechanismus teilt somit die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und dem Rekombinationszentrum in die beiden Teilprozesse Leitungsband-Rekombinationszentrum und Rekombinationszentrum-Valenzband ein, wobei bei jedem dieser Rekombinationsschritte die Energieabgabe in Form von Photonen oder Phononen erfolgen kann. Dabei wird der statistische Prozeß mit Hilfe von Ratengleichungen beschrieben.

Die Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  im SRH-Modell ist proportional zu den Einfangsquerschnitten der Elektronen  $\sigma_n$  bzw. Löcher  $\sigma_p$  sowie umgekehrt proportional zur Konzentration  $N_T$  des Rekombinationszentrums

$$\tau = \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} \frac{1}{v_{th} N_T}. \quad (3.15)$$

Hierbei ist  $v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}$  die thermische Geschwindigkeit und  $m^*$  die effektive Masse der jeweiligen Ladungsträgersorte. Bei starker Anregung, d.h.  $n_{exc} \simeq p_{exc} \gg N_T$ , ist die zeitliche Änderung der Ladungsträgerdichte  $n$  durch die Ratengleichung

$$\partial_t n = -\frac{n}{\tau} \quad (3.16)$$

bestimmt. Durch Integration ergibt sich demzufolge für die zeitliche Änderung der Elektronendichte  $n(t)$  ein exponentieller Verlauf der Form  $n(t) = n_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$  mit  $n_0 = n_{exc}$ . Hierbei kennzeichnet  $n_{exc}$  die Dichte der angeregten Elektronen und  $p_{exc}$  die der angeregten Löcher. Somit ist das Abklingen

der Intensität des BB-Übergangs bei einem SRH-getriebenen Rekombinationsprozeß gemäß Beziehung (3.11) durch

$$I_{BB}(t) \sim e^{-\frac{2t}{\tau}} \quad (3.17)$$

determiniert. Der BB-Übergang zerfällt somit exponentiell mit einer Zeitkonstanten, deren Höhe der Hälfte der Elektronenlebensdauer entspricht.

Eine weitere Klasse der nichtstrahlenden Rekombination ist der Auger-Prozeß, der durch die Übertragung der bei der Rekombination des Elektrons mit einem Loch freigesetzten Energie an einen weiteren Ladungsträger charakterisiert ist.

### Intensität der zeitintegrierten Lumineszenzemission

Die zeitintegrierte Lumineszenzintensität des BB-Übergangs ist durch die Proportionalität

$$I_{BB} \sim n_{exc}^2 \tau \quad (3.18)$$

sowie die eines Band-Akzeptor-Übergangs durch die Relation

$$I_{(e,A)} \sim n_{exc} N_T \tau \quad (3.19)$$

bestimmt [188, 189, 271]. Diese Proportionalität ist auch für die 0.68 eV- und 0.8 eV-bedingten Lumineszenzbanden gültig, da es sich hierbei ebenso um die Rekombination zwischen einem freien Ladungsträger und einem an eine Störstelle gebundenen Ladungsträger handelt [154, 188].

### 3.3.3 Photolumineszenzspektrum einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe

Die PL-Spektroskopie betrachtet die strahlenden Rekombinationskanäle der photogenerierten Elektron-Loch-Paare. Die zeitintegrierte PL-Intensität ist demzufolge das Abbild des im Kristall vorhandenen Störstelleninventars, wobei sich der Informationsgehalt auf strahlende Übergänge sowie aufgrund der sehr starken Absorption bei Grundgitteranregung auf oberflächennahe Schichten beschränkt. Angaben zu der Konzentration einer Störstelle lassen sich nur durch die Normierung auf eine Meßgröße, i.d.R. die BB-Lumineszenzintensität, gewinnen und haben deswegen nur vergleichenden Charakter. Der Informationsgewinn zu den nichtstrahlenden Übergängen und den Rekombinationszentren beschränkt sich im wesentlichen auf die Quanteneffizienz der Lumineszenz sowie auf die Lebensdauer der Ladungsträger.

In Abb. 3.3 ist ein typisches Spektrum der zeitintegrierten Photolumineszenz einer wärmebehandelten Standard-SI-GaAs-Probe dargestellt. Das Lumineszenzspektrum wird klar von dem über den Kompensationsmechanismus wirkenden Widerstandregulativ C mit seinen Emissionslinien (e, C<sup>0</sup>), (D<sup>0</sup>, C<sup>0</sup>), (e, C<sup>0</sup>)-LO und (D<sup>0</sup>, C<sup>0</sup>)-LO dominiert. Die mit dem intrinsischen Defekt EL6 identifizierte 0.8 eV-Bande (vgl. Abschnitt 6.2.2) zeigt eine extrem schwache Lumineszenzemission mit großer Halbwertsbreite. Die Frage, ob es sich hierbei um einen Leitungsband-Störstelle- oder einen Störstelle-Valenzband-Übergang handelt, steht noch offen. Die Klassifikation des Spektrums in Abb. 3.3 ist in der Tab. 3.1

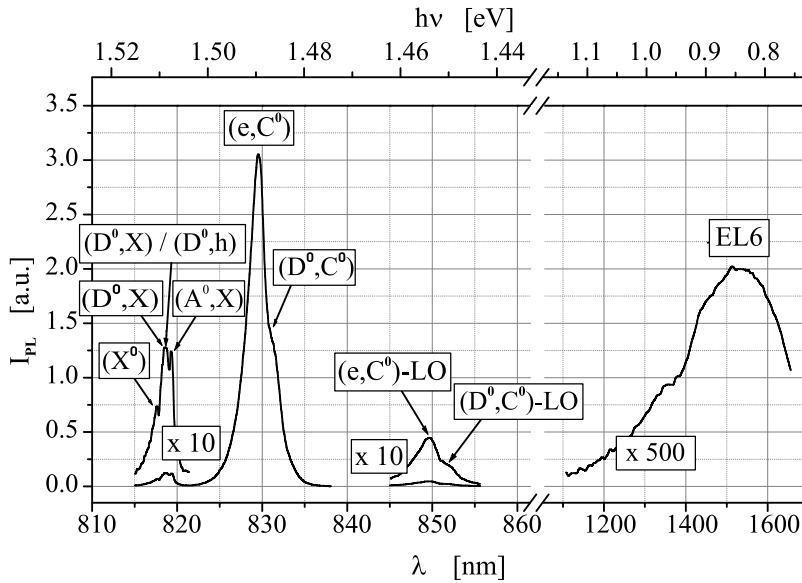


Abb. 3.3: Typisches Photolumineszenz-Spektrum einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe [46, 47].

$h\nu$ [eV]	$\lambda$ [nm]	Klassifikation	Bemerkung	
1.5192	816.115	(e, h)	Grundzustand	
1.5153	818.216	(X <sup>0</sup> )		
1.5141	818.864	(D <sup>0</sup> , X)		
1.5133	819.297	(D <sup>+</sup> , X) oder (D <sup>0</sup> , h)		
1.5128 - 1.5122	819.568 - 819.893	(A <sup>0</sup> , X)		
1.4935	830.160	(e, C <sup>0</sup> )	vgl. Abb. 5.8 sowie Abschnitt 5.4	
1.489	832.668	(D <sup>0</sup> , C <sup>0</sup> )		
1.4573	847.183	(e, C <sup>0</sup> )-LO		
1.4528	849.807	(D <sup>0</sup> , C <sup>0</sup> )-LO		
1.356	910.472	(e, Cu <sup>0</sup> )?		
1.320	935.303	(e, Cu <sup>0</sup> )-1LO?		
1.284	961.526	(e, Cu <sup>0</sup> )-2LO?		
0.93	1327.53	(e, EL2 <sup>2+</sup> )		vgl. Abschnitt 6.2.2
0.80	1543.25	EL6		
0.68	1815.59	(EL2 <sup>0</sup> , h)		
0.63	1959.68	(e, EL2 <sup>+</sup> )		
0.63	1959.68	EL3-korreliert	Identifikation mit (oc) O <sub>As</sub> [151]	

Tab. 3.1: Übersicht über die wesentlichen Photolumineszenz-Emissionslinien in GaAs bei LHe-Temperatur [150, 253].

zusammengefaßt und durch die Auflistung der Emissionslinien des als Doppeldonor wirkenden Antisites EL2 sowie der Emissionsbanden des Sauerstoff-korrelierten Defektes EL3 und der extrinsischen Störstelle Cu mit seinen LO-Phononenreplikationen<sup>6</sup> ergänzt.

<sup>6</sup>Hierbei ist die Verknüpfung der Cu-korrelierten Emissionslinie bei 1.356 eV - einschließlich der beiden LO-Phononenreplikationen - mit dem Übergang  $e + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^- + h\nu$  nicht unumstritten (vgl. Abschnitt 5.4.2).



### 3.3.4 Meßbedingungen und Meßfehler

Den in den Abschnitten 5.4.1, 5.4.3, 6.1.3 und 6.2.2 dargestellten Ergebnissen zur Inkorporation des Cu in GaAs bzw. zur Identifikation der 0.8 eV-Lumineszenzbande mit dem Defektkomplex EL6 liegen PL-Untersuchungen zugrunde, die in Kooperation mit der Abteilung *Analytik und Zuverlässigkeit* des Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg durchgeführt wurden [19, 21, 22].

Zum prinzipiellen Aufbau der Meßanordnung sei auf M. Baeumler et al. [20] verwiesen. Die Anregung erfolgte oberhalb des Bandabstands mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{exc} = 514$  nm bei einer Proben temperatur von 2 K. Der Ar<sup>+</sup>- bzw. Ti-Saphir-Laser besitzt eine Laserleistung von 85 mW und einen Fokussdurchmesser von 63  $\mu$ m. Das Lumineszenzsignal wurde mit einem 1m Monochromator spektral zerlegt (Auflösung 3 nm) und mittels LN<sub>2</sub>-gekühltem Ge-Detektor nachgewiesen.

Die Untersuchungen zur Ladungsträgerlebensdauer (Abschnitt 6.1.1 und 6.1.2) sowie die Messung, die dem in Abb. 3.3 dargestellten Photolumineszenzspektrum einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe zugrundeliegt, erfolgte in Kooperation mit der Gruppe *Ultrakurzzeit-Spektroskopie* des Instituts für Angewandte Photophysik an der TU Dresden [46, 47].

Die grundsätzliche Beschreibung der Meßanordnung und der Meßbedingungen ist in der Diplomarbeit von T.W. Canzler [47] dargelegt. Für die Messungen zur zeitintegrierten Photolumineszenz wurde ein Argon-Krypton-Laser als Anregungsquelle ( $\lambda_{exc} = 488$  nm, Anregungsleistung 14 mW), ein LHe-Kryostat mit xy-Verschiebetisch für die Probenaufnahme (Proben temperatur 10 K) sowie ein 64 cm-Spektrometer (Gitter mit 1200 Linien/mm bzw. 150 Linien/mm) in Kombination mit einem Ge-Detektor und einem Einzelphotonenzähler als Detektionssystem benutzt. Der Meßfehler der in Abb. 3.3 dargestellten Übergänge (außer die Emissionsbande bei etwa 0.8 eV) ist mit 0.2 nm bestimmt. Ein Argon-Ionen-Laser gepumpter Titan-Saphir-Laser ( $\lambda_{exc} = 745$  nm, Repetitionsrate 80 MHz) wurde zur Untersuchung der zeitaufgelösten Photolumineszenz eingesetzt und dabei die Ausgangsleistung von 600 mW auf eine mittlere Leistung von 5 mW abgeschwächt. Zur Detektion diente ein 25 cm-Spektrometer (Gitter mit 150 Linien/mm) mit einer Streak-Kamera, die eine maximale Zeitauflösung von 5 ps besitzt. Die Proben temperatur betrug bei dieser Meßanordnung 20 K.

## 3.4 IR-Absorptionsmessung

### 3.4.1 Prinzip

Die optische Absorptionsmessung beruht auf der Absorption von Photonen  $h\nu$  aus dem Energiespektrum, so daß ein Übergang von einem Energieniveau in ein höheres stattfindet. Die Transparenz des Substratmaterials GaAs im Spektralbereich des nahen Infrarots ermöglicht somit den Nachweis tiefliegender Zentren. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  in seiner allgemeingültigen Darstellung ist über die Beziehung

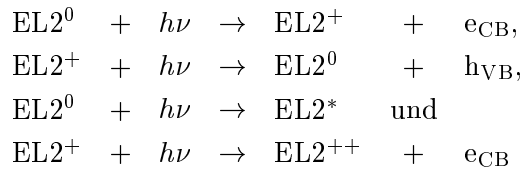
$$\alpha(h\nu) = \gamma N_T [\sigma_n^0 f + \sigma_p^0 (1 - f)] \quad (3.20)$$

direkt mit der Konzentration  $N_T$  des photonenabsorbierenden Zentrums verknüpft. Hierbei ist  $\sigma_n^0$  bzw.  $\sigma_p^0$  der Photoionisationsquerschnitt der Elektronen bzw. der Löcher und  $f$  die Fermifunktion, die die

Besetzung des Niveaus widerspiegelt. Bereits 1981 demonstrierte G.M. Martin <sup>[203]</sup> mit Hilfe der metastabilen Eigenschaft des EL2 seine Dominanz im IR-Absorptionsspektrums des SI-GaAs. Daß der zentrale Bereich dieser Absorption mit einer Feinstruktur beginnt, die aus der Null-Phononen-Linie bei 1.039 eV und ihren Phononenreplikationen besteht, konnten M. Kaminska et al. <sup>[147]</sup> zeigen.

### 3.4.2 Zach-Winnacker'sche 3-Wellenlängen-Methode

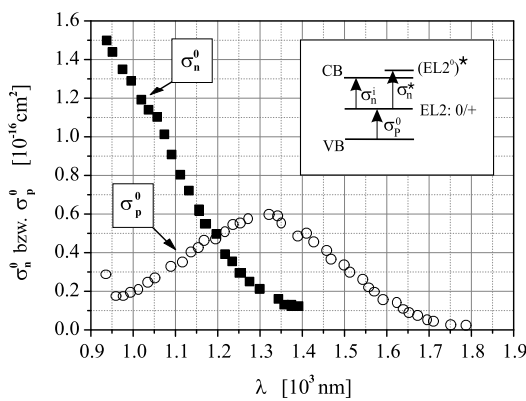
Mit Hilfe von TDH-Messungen an SI-GaAs läßt sich eindeutig die Bindung des Fermi-Niveaus an die Umgebung des EL2<sup>0</sup> bzw. EL2<sup>+</sup> zeigen. Folglich sind nur die beiden Ionisationsstufen des Defekts EL2 bei der Absorptionbetrachtung zu berücksichtigen, die durch die Übergänge



mit den entsprechenden Absorptionsquerschnitten  $\sigma_n^i$ ,  $\sigma_n^*$ ,  $\sigma_p^0$  und  $\sigma_n^0$  charakterisiert sind <sup>[376]</sup>. Hierbei kennzeichnen die Indizes <sup>0</sup>, <sup>+</sup> und <sup>++</sup> den neutralen Ladungszustand bzw. die beiden möglichen Ladungszustände sowie der Index \* den angeregten Zustand des Doppeldonators EL2 (Insert Abb. 3.4). Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_n^0$  kann aufgrund seines im Vergleich zu den anderen Absorptionsquerschnitten nur geringfügigen Beitrags zur Absorption im betrachteten Spektralbereich vernachlässigt werden <sup>[245]</sup>. Infolgedessen bestimmt die Beziehung

$$\alpha(\text{EL2}, \lambda, T) = (\sigma_n^i + \sigma_n^*) N_{\text{EL2}^0} + \sigma_p^0 N_{\text{EL2}^+} \quad (3.21)$$

den optischen Absorptionskoeffizienten des SI-GaAs im Spektralbereich des nahen IR <sup>[357, 375, 376]</sup>.



**Abb. 3.4:** Spektrale Abhängigkeit der optischen Absorptionsquerschnitte  $\sigma_n^0$  und  $\sigma_p^0$  bei RT <sup>[289]</sup>. Insert: Absorptionsbedingte Übergänge des Defekts EL2.

Grundlage der Betrachtungen bilden die von P. Silverberg et al. <sup>[289]</sup> publizierten und auf Photokapazitätsmessungen bei RT sowie bei LN<sub>2</sub>-Temperatur beruhenden Elektronen- und Löcher-Absorptionsquerschnitte  $\sigma_n^0$  bzw.  $\sigma_p^0$  in SI-GaAs (Abb. 3.4). Diese zeichnen sich durch eine asymmetrische und entgegengerichtete spektrale Abhängigkeit aus. Berücksichtigt wird ferner, daß die Summe aus dem Ionisationsquerschnitt  $\sigma_n^i$  und dem *Intracentre*-Absorptionsquerschnitt  $\sigma_n^*$  in einer ersten Näherung durch den Elektronen-Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_n^0$  gegeben ist <sup>[355]</sup>.

Die Messung der Transmission bei Berücksichtigung der Mehrfachreflektion bei zwei verschiedenen Wellenlängen bzw. bei derjenigen Wellenlänge, die eine Kongruenz der beiden Absorptionsquerschnitte  $\sigma_n^0$  und  $\sigma_p^0$  aufweist, ermöglicht somit die Bestimmung der EL2<sup>0</sup>- und der EL2<sup>+</sup>-Konzentration bzw. der Gesamtkonzentration des Defekts EL2 <sup>[375, 376]</sup>.

In Abb. 3.5 ist ein typisches  $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$  großes EL2<sup>0</sup>-Absorptionstopogramm einer i) undotierten (Probserie 45971) bzw. ii) C-dotierten (Probserie 45456) SI-GaAs-Probe dargestellt. Beide bei RT erstellten Topogramme bilden das in zellulärer Substruktur angeordnete Versetzungsnetzwerk ab und zeichnen sich infolgedessen durch eine im Vergleich zum Zellinneren höhere EL2<sup>0</sup>-Konzentration an den Zellwänden aus. Hierbei kennzeichnet der Kontrast hell-dunkel die Konzentrationsverteilung hoch-niedrig. Bemerkenswert ist, daß sich insbesondere bei Inkorporationskonzentrationen des Elements C, die größer als  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  sind, im Zellinneren weitere Unterstrukturen abbilden. Wie aus der Durchmesserlinie der Abb. 2.4 i) und ii) ersichtlich ist, zeichnen sich diese saumartigen Konturen durch einen Anstieg in der Konzentration des EL2<sup>0</sup> aus.

### 3.4.3 Diskussion des Photoionisationsquerschnitts $\sigma_p^0$

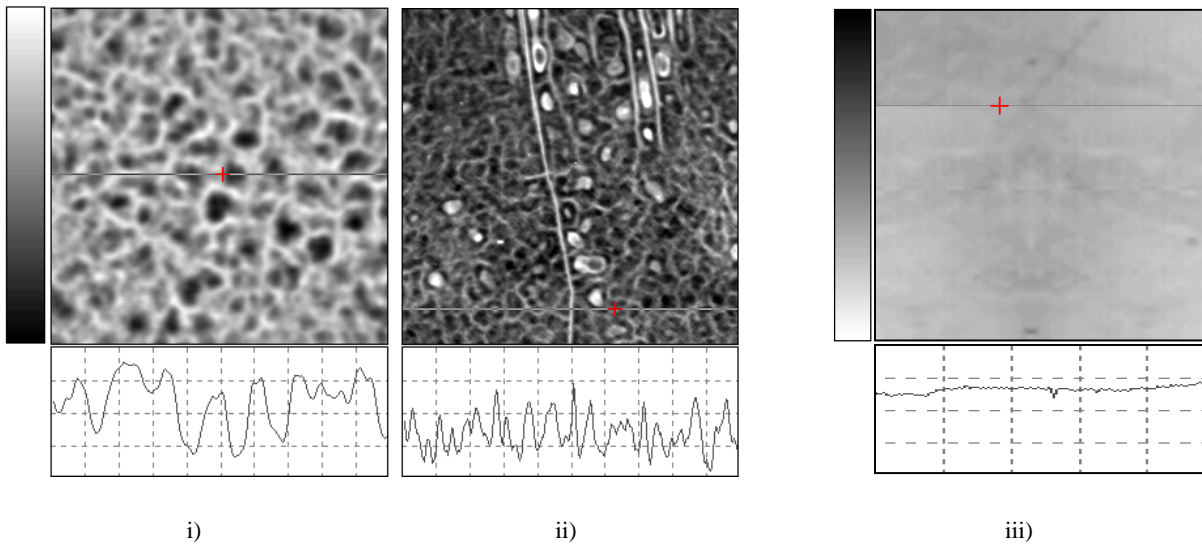
Von grundlegender Bedeutung für die Aussagekraft der in Abschnitt 7.3 dargestellten Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der EL2-Konzentration und der davon abgeleiteten Korrelationen sowie für die Standfestigkeit des Defekt-Transformations-Modells (Abschnitt 7.6) bzw. des Modells der Gitterrelaxation (Abschnitt 7.7) ist die Frage, ob die von P. Silverberg et al. [289] ermittelten Absorptionsquerschnitte korrekt sind.

Aktuelle Forschungsergebnisse geben Hinweise darauf, daß insbesondere der Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_p^0$  des einfach ionisierten Zustands des EL2 noch einer Verifikation bedarf. Weitgehend akzeptiert ist die Vorstellung, daß die Konzentration des EL2<sup>+</sup> mit der teilweisen Kompensation des tiefen Donators EL2 durch den flachen Akzeptor C bestimmt ist. Das vereinfachte Zwei-Niveau-Modell erfordert somit die Gleichheit von  $N_{\text{EL2}^+}$  und  $N_C$ . Dies steht im deutlichen Widerspruch zu den auf der Basis der ZachWinnacker'schen 3-Wellenlängen-Methode [357, 375] durchgeführten IR-Photoabsorptionsmessungen bei Variation der C-Konzentration ( $N_C \in [10^{15}, 10^{16}] \text{ cm}^{-3}$ ) von M. Suemitsu et al. [298]. Für die Konzentration des EL2<sup>+</sup> wurde die Beziehung  $N_{\text{EL2}^+} = 0.3 N_C$  bestimmt.

Des weiteren verdichten sich mit den im Zusammenhang mit der Kalibrierung des benutzten EL2-Absorptionstopographen (vgl. Abschnitt 3.4.5) angestellten Untersuchungen die Hinweise, daß der Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_p^0$  korrigiert werden muß. Sechs Probenserien wurden einer Transmissionsmessung bei  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  bzw.  $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$  unterzogen, die sich hinsichtlich ihrer C-Konzentration ( $N_C \in [10^{14}, 10^{16}] \text{ cm}^{-3}$ ) und der Probendicke ( $d \in [50, 5000] \mu\text{m}$ ) unterschieden. Das Anpassen der analytischen Darstellung der Transmission

$$T(d) = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.22)$$

an die experimentell bestimmten Werte bei Variation der Probendicke  $d$  ermöglicht die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und infolgedessen auch die Bestimmung der Konzentrationen der beiden Ladungszustände des EL2 gemäß der Beziehung (3.21). Hierbei zeigte sich, daß die auf diese Weise ermittelten Werte für die Konzentration  $N_{\text{EL2}^+}$  völlig im Widerspruch zu der Beziehung  $N_{\text{EL2}^+} = N_C$  stehen [28]. Vergleichsmessungen bei Variation der C-Konzentration unter Nutzung der Methoden der IR-Transmission, der Null-Phononen-Absorption, der ESR und MCDA sowie die Durchführung von Bleichexperimenten der IR-Absorption deuten darauf hin, daß einerseits die Gesamtkonzentration des



**Abb. 3.5:** Typisches RT-EL2<sup>0</sup>-Absorptionstopogramm der Größe  $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$  einer i) undotierten (Probserie 45971) bzw. ii) C-dotierten (Probserie 45456) SI-GaAs Probe. iii) Ausschnitt der Größe  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  aus dem LN<sub>2</sub>-Transmissionstopogramm ( $\lambda = 1024.1 \text{ nm}$ ) einer unter Photonenbestrahlung gebleichten SI-GaAs Probe. Hierbei kennzeichnet der Kontrast hell-dunkel die Absorptionsverteilung des EL2<sup>0</sup> hoch-niedrig bzw. die Transmissionsintensität niedrig-hoch. Das beigefügte Kurvenbild entspricht der Durchmesserlinie über den Querschnitt des Topogramms.

EL2 mit Zunahme der C-Konzentration anwächst und andererseits der Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_p^0$  von P. Silverberg et al. [289] etwa um den Faktor 3 zu hoch ist [166].

Obwohl die Bestimmung der Konzentration des EL2<sup>+</sup> und der Gesamtkonzentration des EL2 für die Diskussion der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der EL2<sup>0</sup>-Konzentration und des Ausscheidungsgrads des As-Präzipitatensembles bei Variation der C-Konzentration hilfreich gewesen wäre, wurde aufgrund des unzureichenden allgemeinen Kenntnisstands hinsichtlich des Photoionisationsquerschnitts  $\sigma_p^0$  darauf verzichtet.

### 3.4.4 Diskussion des Beitrags der Streuung bei der Konzentrationsbestimmung des EL2<sup>0</sup>

Die Gegenüberstellung der EL2<sup>0</sup>-Absorptionstopogramme und der auf dem Prinzip der Rayleigh-Streuung basierenden LST-Topogramme legt aufgrund der annähernd deckungsgleichen Strukturvariationen die Folgerung nahe, daß die IR-Absorptionsmessung durch die Streuung an dem As-Präzipitatensemble beeinflusst sein könnte. Basierend auf dem Vergleich der spektralen Abhängigkeiten zwischen dem Streuquerschnitt einer dekorierten Versetzungslinie [244] und des Differenz-Absorptionskoeffizienten beantwortet F.X. Zach [376] diese Frage dahingehend, daß aufgrund der nicht zu beobachtenden Kausalität zwischen den beiden Meßgrößen der Beitrag des Streuanteils zum Kontrast des EL2<sup>0</sup>-Absorptionstopogramms nur von untergeordneter Bedeutung sein kann. Hierbei ist der Differenz-Absorptionskoeffizient durch die Subtraktion der experimentell an Probenpositionen mit hoher bzw. geringer Absorption bestimmten Absorptionskoeffizienten festgelegt.

Die Metastabilität des Defekts EL2 in Verbindung mit streutheoretischen Betrachtungen kann einen Beitrag zur grundsätzlichen Klärung des Problems liefern. Die Abb. 3.5 iii) zeigt einen  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  großen Ausschnitt eines Transmissionstopogramms ( $\lambda = 1024.1 \text{ nm}$ ) einer bei LN<sub>2</sub>-Temperatur unter Photonenbestrahlung mit einer 150 W Niederspannungshalogenlampe gebleichten SI-GaAs-Probe. Bei Betrachtung des Topogramms fällt auf, daß zwar einerseits der deutlich zellartige Kontrast aufgehoben ist, sich aber andererseits eine dunkle, rudimentäre, an das Versetzungsnetzwerk erinnernde Feinstruktur abzeichnet. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Arbeiten von M.S. Skolnick et al. [290] und J.P. Fillard et al. [85, 86]. Die Bleichtopogramme zeigen ein noch erkennbares fragmentarisches Abbild des ursprünglichen EL2<sup>0</sup>-Absorptionstopogramms bei Temperaturen oberhalb von 12 K bzw. bei Photonenbestrahlung mit einer Energie, die um mehr als 60 meV kleiner ist als der Bandabstand. In Zusammenhang hiermit erklären sich die verbleibenden Strukturen in dem Kontrastbild Abb. 3.5 iii) einerseits durch die insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 60 K zu berücksichtigende, optisch induzierte Rücktransformation aus dem metastabilen in den stabilen Zustand des EL2 [88], sowie andererseits durch die aufgrund des Spannungsfelds der Gitterdefekte hervorgerufene Änderung des Brechungsindex und somit durch die als optische Phasenobjekte wirkende Versetzungslinien [230].

Eine prinzipielle, auf streutheoretischen Betrachtungen basierende Erklärung findet sich in der Arbeit von T. Ogawa [243]. Die Grundlage des *Resonance-Scattering-Models* bildet dabei die Gegenüberstellung der analytischen Beschreibung des differentiellen Streuquerschnitts

$$\Omega \sim \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2} \quad (3.23)$$

eines Elektrons, das im Potential eines elektronischen Zentrums - wie z.B. des Defekts EL2 - mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und dem Dämpfungsfaktor  $\gamma$  schwingt, und des Absorptionskoeffizienten

$$\alpha \sim \frac{\gamma\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2}. \quad (3.24)$$

Hierbei wird ein Wasserstoff-ähnliches Defektmodell und die komplexe Darstellung der dielektrischen Funktion zugrundegelegt. Infolgedessen kann ein Wasserstoff-ähnliches Zentrum nur dann sowohl mit der IR-Absorption als auch der IR-Streuung nachgewiesen werden, wenn die Resonanzbedingung  $\omega \simeq \omega_0$  erfüllt ist.  $\omega$  ist die Frequenz des eingestrahelten Lichts. Die Verringerung der Temperatur  $T \rightarrow 0\text{K}$  entspricht der Grenzwertbildung  $\gamma \rightarrow 0$ , so daß der Streuquerschnitt durch den Limes  $\Omega \rightarrow 1$  bzw. der Absorptionskoeffizient durch  $\alpha \rightarrow 0$  gekennzeichnet ist. Der Prozeß des Bleichens der IR-Absorption beruht also auf der Anregung der sich im Grundzustand befindenden Elektronen in höhere Zustände. Die nach dem Bleichvorgang noch verbleibenden Kontrastrudimente in dem Transmissionstopogramm erklären sich deshalb durch die Streuung des Laserstrahls an diesen angeregten Elektronen gemäß der Thomson'schen Streuung sowie durch die Streuung an den als Mie- oder Rayleigh-Streuer wirkenden Zentren, die nicht zur Absorption beitragen. Beispiele solcher Zentren sind Gitterdefekte, Segregate, Einschlüsse, Voids und Mikrodefekte.

Quintessenz dieser Überlegungen und Betrachtungen ist somit die Feststellung, daß die mögliche Beeinflussung der auf der IR-Absorption beruhenden EL2<sup>0</sup>-Werte durch Streuphänomene von vernachlässigbarer Ordnung ist. Ergänzend sei bemerkt, daß der Nachweis und die Detektion von Defekten und Ausscheidungen basierend auf dem Prinzip der Partikelstreuung eindeutig sensitiver ist als die Absorption.

### 3.4.5 Meßbedingungen und Meßfehler

Zur Bestimmung der Konzentration des Defekts EL2 wurde in der vorliegenden Arbeit ein auf dem Prinzip der Zach-Winnacker'schen 3-Wellenlängen-Methode <sup>[357, 375]</sup> basierendes photometrisches Durchlicht-Makroskop benutzt, das am Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik entwickelt wurde <sup>[140, 350]</sup>. Eine 100 W Xenon-Niedervoltlampe diente zur Beleuchtung der Probe. Die Wellenlängenselektivität des EL2-Absorptionstopographs wurde mit einer IR-Filterbank realisiert, die aus einem Neutralfilter für die integrale Absorptionsbestimmung von 1000 bis 1700 nm und drei IR-Interferenzfiltern besteht. Diese haben die mittleren Wellenlängen 1046.1 nm, 1200 nm bzw. 1300 nm zur Bestimmung der Konzentration des EL2<sup>0</sup>, des EL2<sup>+</sup> bzw. der Gesamtkonzentration EL2<sub>tot</sub>. Ein weiterer IR-Interferenzfilter diente der Bestimmung des Streulichts bei 1553 nm. Die IR-Interferenzfilter zeichnen sich durch eine mittlere Halbwertsbreite von 10 nm aus. Eine CCD-Zeilenkamera aus 256 p-i-n-InGaAs-Photoelementen mit einem Elementabstand von 50 μm dient zur Detektion des transmittierten Anteils der eingestrahnten Photonenintensität. Die laterale Auflösung ist mit 30 × 30 μm<sup>2</sup> bestimmt.

Die in Abschnitt 7.3 dargestellten Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten zur EL2<sup>0</sup>-Konzentration beziehen sich auf ein bei RT erstelltes EL2<sup>0</sup>-Absorptionstopogramm der Größe 7.5 × 7.5 mm<sup>2</sup>, das bei einer Schrittweite von 30 μm durch eine 256 × 256 große Datenmatrix gekennzeichnet ist. Der Meßwert der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration ist der Mittelwert über 65536 Meßpunkte und demzufolge die Defektkonzentration gemittelt über die durch das Versetzungsnetzwerk vorgegebene zellulare Substruktur. Basierend auf den Absorptionsquerschnitten von P. Silverberg et al. <sup>[289]</sup> dient die entgegengerichtete spektrale Abhängigkeit des  $\sigma_n^0$  und des  $\sigma_p^0$  (Abb. 3.4) als Rechtfertigung, die Konzentration des EL2<sup>0</sup> mit Hilfe der Näherung

$$N_{EL2^0} \simeq \frac{\alpha(\lambda = 1046.1 \text{ nm, RT})}{\sigma_n^0} \quad (3.25)$$

zu berechnen. Umfangreiche Wiederholungsmessungen zur Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse und zur Stabilität des IR-Transmissionsaufbaus legen den statistischen Fehler der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration mit 4 % fest <sup>[114]</sup>.

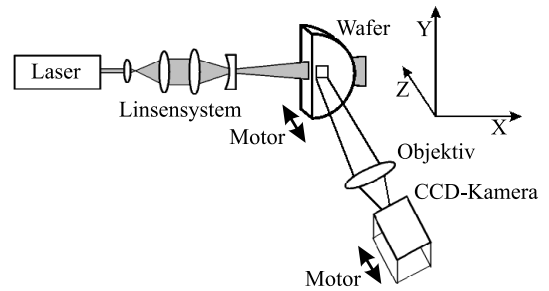
## 3.5 Laser-Scattering-Tomography

### 3.5.1 Prinzip

Die auf dem Tyndall-Effekt <sup>[317]</sup> beruhende Methode der Laser-Scattering-Tomography ist ein Verfahren zum unmittelbaren Nachweis von As-Ausscheidungen in GaAs und bietet mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten konzeptionellen Erweiterung die Möglichkeit, erstmals Aussagen zur Größenverteilung, Arrangement und Dichte des Präzipitatensembles sowie zu dessen ausgeschiedenen Gesamtvolumen zu treffen. Abb. 3.6 zeigt die schematische Darstellung der LST-Anordnung. Der aufgeweitete Strahl eines Nd:YAG-Lasers (cw, 1 W, 1064 nm) wird durch ein anamorphotisches Linsensystem auf die Probe gerichtet und hat eine Halbwertsbreite von etwa 15 μm. Die vertikale Auffächerung erlaubt bei

Gebrauch einer CCD-Matrixkamera ( $688 \times 512$  Pixel, 8 Bit,  $\Gamma = 1$ ) in Verbindung mit einer Mikroskopoptik die gleichzeitige Aufnahme des zweidimensionalen Streubilds (x-y-Ebene) bei Bestrahlung der Probe.

Um Informationen über die Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten in Verbindung mit den Ortsabhängigkeiten der As-Ausscheidungen zu erhalten, ist es notwendig, ein dreidimensionales Abbild der Verteilung des Präzipitatensembles zu bewerten. Die Erweiterung der Detektionsfläche (x-y-Ebene) auf ein Detektionsvolumen (x-y-z-Quader), das über die Breite des Laserstrahls hinausgeht, wird mit Hilfe des aus der Dunkelfeld-Mikroskopie <sup>[291]</sup> bekannten Prinzips der bewußten Defokussierung des Laserstrahls <sup>[64]</sup> realisiert. Damit verbunden ist aufgrund der begrenzten Tiefenschärfe des Objektivs eine Verringerung der Abbildungsschärfe der Streuobjekte. Die Integration der Streuintensitäten ist infolgedessen nur über sehr geringe Tiefen  $\Delta z$  möglich. Dieser Nachteil wird durch die Integration der Streuintensitäten bei Bewegung der Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit in z-Richtung bei ortsfest positionierter Laserstrahlebene ausgeglichen. Die damit - insbesondere aufgrund des hohen GaAs-Brechungsindex - bedingte Verschiebung der Schärfeebene der CCD-Kamera wird durch ihre korrektive Bewegung erreicht. Diese Prozedur wird als Tiefenintegration bezeichnet. Das Ergebnis ist ein bewertbares zweidimensionales Abbild einer dreidimensionalen Präzipitatverteilung. Diese methodische Vorgehensweise gewährleistet somit nicht nur, daß alle Präzipitate mit gleicher Intensität des Laserstrahls bestrahlt werden, sondern auch die optimale Schärfe der Abbildung <sup>[64, 234, 235]</sup>. In Abb. 3.7 i) ist ein typisches tiefenintegriertes Streubild der Präzipitatverteilung einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe dargestellt.



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung der LST-Anordnung zum Nachweis von As-Präzipitaten in GaAs sowie zur statistischen Untersuchung deren Größe und Verteilung <sup>[64, 234, 235]</sup>.

### 3.5.2 Bewertungskonzept der Streubilder

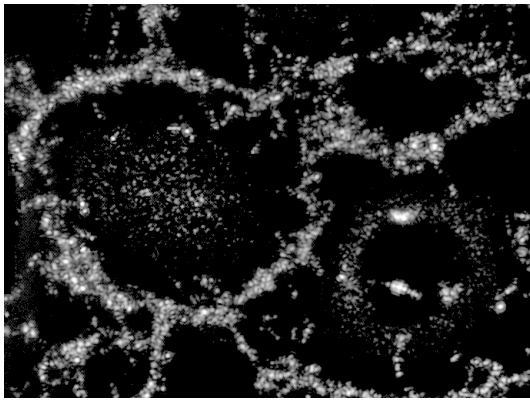
Die Basis der quantitativen Auswertung der Streubilder bildet die Rayleigh'sche Theorie des Himmelsblaus <sup>[263]</sup>. Die Intensität des an einem submikroskopischen, kugelförmigen Partikel gestreuten Lichts ist durch die Proportionalität

$$I \sim E_0 \frac{V^2}{\lambda^4} \quad (3.26)$$

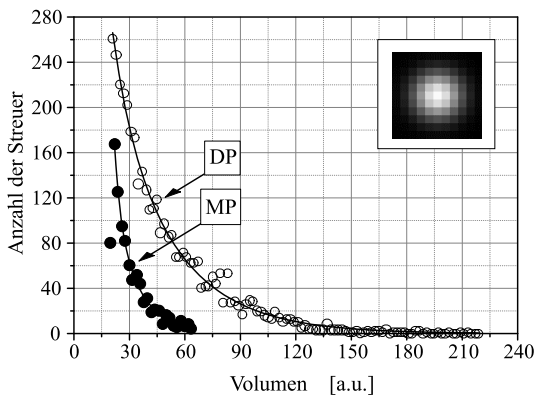
bestimmt. Hierbei ist  $E_0$  die Bestrahlungsstärke des Streuers,  $V$  das Volumen des Streukörpers und  $\lambda$  die Wellenlänge der eingestrahlten Photonen. Voraussetzung ist neben der Kugelform des Streuers, die die Streusymmetrie gewährleistet, daß für die Teilchendurchmesser  $d_{pp}$  die Relation

$$d_{pp} \ll \lambda \quad (3.27)$$

erfüllt ist. Eine nicht zu große Teilchendichte gewährleistet, daß die Streulichtemissionen der einzelnen Streuer sich gegenseitig nicht beeinflussen.



i)



ii)

**Abb. 3.7:** i) Typisches tiefenintegriertes Streubild der Präzipitatverteilung einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe. ii) Volumenverteilung der As-Präzipitate nach dem Ort der Agglomeration unterschieden. Hierbei kennzeichnet DP die entlang des Versetzungsnetzwerks ausgeschiedenen Dekorationspräzipitate und MP die innerhalb des zellularen Versetzungsnetzes gebildeten Matrixpräzipitate. Inset: Die zur Subtraktion benutzte Gaußmatrix der Intensitätsverteilung eines Streuers. (Meßvolumengröße  $1314 \times 973 \times 40 \mu\text{m}^3$ ; Kontrast wurde zur besseren Darstellbarkeit geschärft.)

Durch die Anwendung des Konzepts der Tiefenintegration unterscheidet sich die Bestrahlungsstärke  $E_0$  der einzelnen Streuer des Streuensembles <sup>[64]</sup> und ist somit nicht durch einen konstanten Wert gekennzeichnet (Beugungsbegrenzung in z-Richtung, Abb. 3.6). Die inhomogene Verteilung der Laserintensität kann dennoch korrigiert werden, da infolge der Bewegung der Probe durch den Laserstrahl alle Streuer mit der gleichen Geschwindigkeit über das gaußförmige Laserprofil bewegt werden und da das Integral der Bestrahlungsstärke  $E_0$  über die Integrationszeit für alle Streuer gleich ist <sup>[64]</sup>. Das zu der Intensität  $I$  des Streulichts proportionale und in der CCD-Kamera abgebildete Signal  $S$  ist somit durch die Relation

$$S \sim V^2. \quad (3.28)$$

gegeben.

Aufgrund der Beugungsbegrenzung und des Abbildungsfehlers bilden sich die punktförmigen Einzelstreuer als ausgedehnte Objekte auf der CCD-Kamera ab. Infolgedessen wird das Streubild durch eine die optischen Abbildungseigenschaften kennzeichnende Funktion determiniert. Diese Gerätefunktion ist durch die Gaußverteilung

$$S(r) = S_0 \exp \left[ -\frac{2 \left\{ (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 \right\}}{\omega_0^2} \right] \quad (3.29)$$

mit konstanter Halbwertsbreite  $\omega_0$  bestimmt (Insert Abb.3.7). Demzufolge ist das detektierte Streubild als eine Verteilung von Gaußfunktionen zu interpretieren, deren Höhen durch das Präzipitativolumen definiert sind.

### 3.5.3 Hilfskonstruktion zur statistischen Bewertung der Streubilder nach dem Ort der Präzipitatbildung

Um nun die Bildung der As-Präzipitate auch bezüglich ihres Ausscheidungsorts untersuchen zu können, wird zu einer Hilfskonstruktion bei der Auswertung der Streubilder gegriffen. Dabei wird die Tatsache genutzt, daß die Ausscheidungen entlang des Versetzungsnetzwerks aufgrund der heterogenen Keimbildung deutlich größer sind als die innerhalb der Versetzungszellen. Dazu wird eine Binarisierungsschwelle für das Streusignal  $S$  eingeführt (Abb. 3.8 ii)). Oberhalb dieses Grenzwerts werden die Streuer der Gruppe der Dekorationspräzipitate und unterhalb der der Matrixpräzipitate zugeordnet. Die Dilatierung



(Abb. 3.8 iii)) des Originalstreubilds mit einer von dem Operator definierten Fläche führt somit zu zwei getrennten Streubildern (Abb. 3.8 iv)), die nicht nur hinsichtlich der Größenverteilung der Präzipitate, sondern auch in bezug auf die heterogene bzw. homogene Ausscheidungsbildung analysiert werden können.

Zur Auswertung der einzelnen Streubilder wird folgender einfacher numerischer Algorithmus herangezogen:

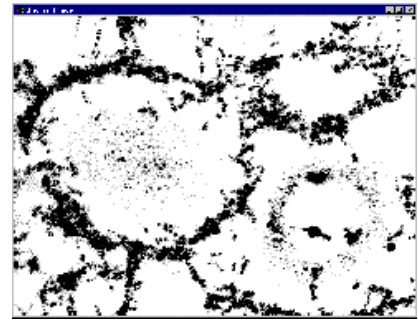
1. Suche die maximale Streuintensität  $S_{max}$  im Streubild, d.h. den größten Streuer.
2. Speichere diesen Maximalwert und die Koordinaten  $x, y$  des Streuers.
3. Berechne die Gaußverteilung  $S(r)$  zu der Intensität  $S_{max}$ .
4. Subtrahiere die Intensitätsverteilung  $S(r)$  des Streuers aus dem Bild.
5. Wiederhole diese Prozedur bis zu einem vom Operator definierten Abbruchkriterium.

Infolgedessen liegt als Resultat eine Liste mit den Koordinaten  $x$  und  $y$ , den Maximalwerten  $S_{max}$  sowie gemäß der Beziehung (3.28) die volumenproportionale Größe  $V$  aller Streuer vor.

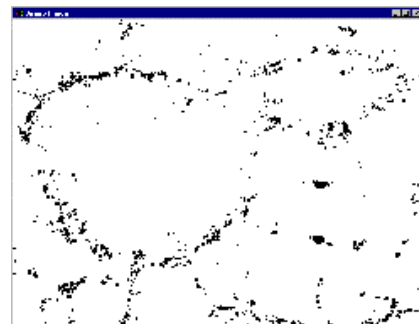
Die Abb. 3.7 ii) zeigt beispielhaft die auf diese Weise bestimmten Histogramme der Dekorations- bzw. Matrixpräzipitate des in Abb. 3.7 i) dargestellten Präzipitatensambles. Hierbei ist die Anzahl der Streuer in einer Größenklasse mit der Schrittweite 2 gegen das relative Volumen  $V$  aufgetragen. Charakteristisch für alle untersuchten Probenreihen ist die exponentielle Größenverteilung sowohl für die Dekorations- als auch die Matrixpräzipitate.

### 3.5.4 Meßbedingungen und Meßfehler

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde einheitlich über die Bruchkante des Wafers eingestrahlt und senkrecht dazu über die (100)-Wafertoberfläche die Verteilung der Streuintensität des Präzipitatensambles aufgenommen. Die Integrationstiefe bzw. das Integrationsvolumen wurden für die analysierten Probenreihen einheitlich mit  $40 \mu\text{m}$  bzw. mit  $5.114 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  festgelegt sowie Integrationszeiten bis zu 5 s gewählt. Die für jede Probe bzw.



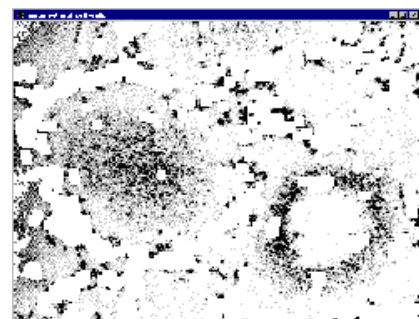
i) Streubild der DP und MP



ii) Binarisierung



iii) Dilatation



iv) Streubild der MP

**Abb. 3.8:** Darstellung der Hilfskonstruktion zur statistischen Bewertung der Streubilder nach den DP bzw. MP. (Kontrast wurde zur besseren Darstellbarkeit geschärft.)

für jeden Ausscheidungstyp optimal realisierten Abbildungsbedingungen durch die Variation der Laserleistung und der Integrationszeit wurden bei der Bewertung durch die zwischen den Größen bestehende Linearität berücksichtigt und auf Standardwerte normiert.

Daß die Analyse der Streubilder auf der Grundlage des Rayleigh-Gesetzes (3.26) - oder mit Hilfe der Mie'schen Beugungstheorie für kleine Teilchen <sup>[87]</sup> - durchgeführt werden kann, ist damit zu rechtfertigen, daß der Durchmesser der Präzipitate in LEC-SI-GaAs stets kleiner als 200 nm ist. Die Konturen der beobachteten As-Ausscheidungen können eindeutig der Kugel- bzw. der Oktaederform zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 7.2). Der mit der Zunahme der Teilchengröße zu erwartende Mie-Effekt, d.h. die Beugung des Lichts in Vorwärtsrichtung, ist somit zu vernachlässigen.

Bei der Betrachtung weiterer möglicher Fehlerquellen ist grundsätzlich zwischen den subjektiven, durch den Operator bedingten und den methodischen Fehlern zu unterscheiden. Die vom Operator definierte Größe und Form der Fläche zur Dilatierung des Originalstreubilds wurde durch einen auf Bildverarbeitung basierenden Vergleich zwischen dem Originalstreubild und dem mittels Hilfskonstruktion gewonnenen Abbild der Streuintensitäten sowie durch das Erstellen eines Negativbilds anhand der Ergebnisliste überprüft. Gleiches gilt für das Abbruchkriterium des Bewertungsalgorithmus, das gleichzusetzen ist mit der unteren Nachweisgrenze der Methode. Der Beitrag der optisch als Phasenobjekte wirkenden undekorierten Versetzungen <sup>[230]</sup> wurde ebenso vernachlässigt wie die mögliche absorptionsbedingte Abschwächung der Streuintensität gemäß der Proportionalität  $e^{-\alpha x}$ . Hierbei kennzeichnet  $x$  die Position und  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten.

Bei der Darstellung der Größenverteilungen der DP und der MP wurde einheitlich für alle Probenreihen eine Schrittweite von 2 a.u. für die Größenklassen der Volumenhistogramme festgelegt.

Der Vergleich mit den Resultaten der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen TEM-Untersuchungen (vgl. Abschnitt 7.2) erlaubt die untere Nachweisgrenze der realisierten LST-Anordnung auf mindestens 20 nm abzuschätzen. J.P. Fillard <sup>[87]</sup> gibt die grundsätzliche methodische Nachweisgrenze mit 1 nm an.

Grundlage der in Abschnitt 7.3. dargestellten Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Größen- und Dichteverteilungen der As-Ausscheidungen sowie des Gesamtvolumens der Präzipitatensembles ist die kooperative experimentelle Ermittlung und Bewertung der LST-Streubilder mit der Arbeitsgruppe *Charakterisierung* des Instituts für Kristallzüchtung in Berlin.

---

## Kapitel 4

# Versuchsanordnungen und Charakterisierungsbedingungen

Neben der Auswahl der zur Untersuchung der Defektwechselwirkung bei der thermischen Nachbehandlung verwendeten Probenkörper und der Darlegung der Versuchsbedingungen ist die Beschreibung der benutzten Temperatur-Zeit-Regime der Wärmebehandlungen zentrales Thema des vierten Kapitels. Des Weiteren werden die Charakterisierungsbedingungen zur Bewertung der jeweiligen Defektkonstellationen sowie die Probenpräparation geschildert.

### 4.1 Auswahl der Probenkörper

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Grundlagenuntersuchungen wurden ausschließlich kommerzielle, nach der LEC-Methode gezogene 4''-SI-GaAs-Einkristalle genutzt, wobei jeder dieser Einkristalle vor der Probenpräparation einer standardmäßigen einstufigen bzw. zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen wurde <sup>[132]</sup>. Außerdem wurde eine Ausgangscharakterisierung hinsichtlich der Kohlenstoffkonzentration  $N_C$ , des spezifischen Widerstands  $\rho$ , der Versetzungsdichte  $epd$  und der EL2<sup>0</sup>-Konzentration  $N_{EL2^0}$  vorgenommen. Tab. 4.1 ii) zeigt die Zuordnung der Konzentrationswerte des Kohlenstoffs und der Werte des spezifischen Widerstands für den Kopf- bzw. den Fußbereich des Kristalls zu den jeweiligen Probenreihen. Alle im Rahmen dieser Arbeit benutzten massiven Einkristalle zeichnen sich durch eine mittlere Versetzungsdichte zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  sowie durch eine mittlere EL2<sup>0</sup>-Konzentration zwischen  $1.15 \cdot 10^{16}$  und  $1.35 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  aus. Um den Einfluß der As-Stöchiometrieabweichung als einen entscheidenden Parameter für die Defektbildung und -wechselwirkung zu untersuchen, wurde neben den Mitteldruck-Probenreihen (MD) zusätzlich eine Niederdruck-Probenreihe (ND) zur Analyse herangezogen. Hierbei bezieht sich die deutlich über dem As-Dampfdruck liegende Druckangabe auf den Inertgasgegendruck in der LEC-Einkristallzüchtungsanlage, der in Verbindung mit der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abdeckschmelze das Entweichen der flüchtigen As-Spezies reguliert und somit die Funktion der Stöchiometrieontrolle übernimmt <sup>[9, 95]</sup>. Dementsprechend weisen die ND-Probenzylinder eine im Vergleich zu den restlichen Probenreihen geringere As-Stöchiometrieabweichung auf.

Zur Herstellung der Probenkörper wurden die massiven Einkristalle in Scheiben mit einer Dicke von 35 mm zerlegt. Aus diesen Scheiben wurden auf einem Kreis bei der Position  $\frac{r}{2}$  des Scheibenradius  $r$  die Probenzylinder mit einem Durchmesser von 22 mm ausgebohrt. Folglich kann zumindest eine annähernd gleich große und in der Form ähnlich ausgebildete zellulare Substruktur des Vernetzungsnetzwerks bei der Interpretation der Wärmebehandlungsexperimente zugrundegelegt werden.



**Abb. 4.1:** Bild einer typischen Anordnung zur thermischen Nachbehandlung der Probenkörper gekennzeichnet durch eine SiO<sub>2</sub>-Glühampulle, zwei SI-GaAs-Probenkörper sowie durch die As-Zuwaage.

Wie in Abb. 4.1 illustriert, erfolgte die Glühung der GaAs-Probenzylinder in einer geschlossenen und evakuierten SiO<sub>2</sub>-Glühampulle ( $d = 46$  mm,  $l = 320$  mm) unter einer As-Atmosphäre, die einen As-Partialdruck von  $10^5$  Pa bei einer Temperatur von  $T = 1423$  K hat. Je nach Aufgabenstellung wurde jeweils eine undotierte mit einer C-dotierten Probe bzw. ein Exemplar des MD- mit einem des ND-SI-GaAs oder mit einem Referenzstück kombiniert, so daß eine direkte Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

Davon abweichend wurde für spezielle Zielsetzungen, wie z.B. für das in Kapitel 5 dargestellte Cu-Diffusionsexperiment, andere Probengeometrien benutzt bzw. weitere Versuchsanordnungen realisiert. Diese werden jeweils im konkreten Zusammenhang beschrieben.

## 4.2 Temperatur-Zeit-Regime der Wärmebehandlung

Wie die Tab. 4.1 i) zeigt, können die in der vorliegenden Arbeit benutzten Temperatur-Zeit-Regime der thermischen Nachbehandlung in die folgenden vier Phasen eingeteilt werden. Die Homogenisierungsphase bei 1453 K dient der Auflösung der As-Ausscheidungen sowie der Cottrell'schen Atmosphären der intrinsischen Defekte und der extrinsischen Atome, so daß eine homogene Gleichgewichtsverteilung hergestellt wird. Diese Nivellierung der durch die unterschiedlichen thermischen Historien der Proben bedingten Ausgangszustände gewährleistet somit die direkte Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Versuchsergebnissen. Der Abkühlvorgang mit einer gegebenen Abkühlrate  $\partial_t T$  während der Unterkühlungsphase bedingt die Übersättigung des Mischkristalls GaAs und sorgt für die Bildung von As-Keimen. Die daran anschließende Ausscheidungsphase ist gekennzeichnet durch das Wachstum der As-Ausscheidungen, die Bildung weiterer Präzipitatkeime sowie die insbesondere in dieser Phase der Wärmebehandlung ausgeprägten Wechselwirkungen der As-Ausscheidungen mit weiteren Defektypen. Das freie Abschrecken des Probenkörpers auf RT in der Konservierungsphase dient dem Erhalten der jeweiligen Defektkonstellationen in der Ausscheidungsphase. Hierbei ist dieser Abschreckvorgang durch eine maximal erreichbare Abkühlrate  $\partial_t T_{max}$  von etwa  $-100 \frac{K}{min}$  bis zu einer Temperatur von etwa 1173 K sowie durch eine Zeitspanne von etwa 30 min bis zum Erreichen der RT bestimmt.

i)		ii)									
Phase	Homogenisierung	Unterkühlung	Ausscheidung	Konservierung	Probenserie	Typ	$N_C$ [ $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ]		$\rho$ [ $10^7 \Omega \text{ cm}$ ]		
Regime							K	E	K	E	
A	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\downarrow$ RT und $\nearrow$ 1073 K, $52 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 1073 K, $t \in [10, 7200]$ min	$\downarrow$ RT	45971 42619	MD ND	4.3 7.4	6.2 6.7	1.3 2.6	1.2 5.8	
B	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\searrow$ 1323 K, $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 1323 K, $t \in [30, 7200]$ min	$\downarrow$ RT	45460 II 45348 II	MD MD	6.7 72.0	6.9 45.0	4.5 25.3	3.9 13.0	
C	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\searrow$ 1223 K, $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 1223 K, $t \in [30, 7200]$ min	$\downarrow$ RT	45460 I 45348 I	MD MD	6.7 72.0	6.9 45.0	4.5 25.3	4.0 13.0	
D	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\searrow$ 1073 K, $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 1073 K, $t \in [10, 7200]$ min	$\downarrow$ RT	45970 45456	MD MD	6.6 75.1	4.4 68.0	1.3 28.3	1.4 25.1	
E	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\searrow$ 1073 K, $-12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 1073 K, $t \in [30, 7200]$ min	$\downarrow$ RT	45462 II 26000 II	MD MD	9.2 61.1	7.9 74.5	3.5 16.9	2.2 23.1	
F	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\searrow$ 873 K, $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 873 K, $t \in [30, 7200]$ min	$\downarrow$ RT	45462 I 26000 I	MD MD	9.2 61.1	7.9 74.5	3.5 16.9	2.2 23.1	
M	$\nearrow$ 1453 K, $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ; und $\rightarrow$ 1453 K, 20 h	$\searrow$ 1223 K, $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	$\rightarrow$ 1223 K, $t = 1800$ min	$\downarrow$ RT	25038	MD	4.3	17.8	0.9	5.0	
K	$\nearrow$ 1453 K, $3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ ;		$\rightarrow$ 1423 K, $t = 1200$ min	$\searrow$ RT, $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$	25711 I	MD		5.0		2.5	

**Tab. 4.1:** i) Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit zum Studium der Defektwechselwirkungen herangezogenen Wärmebehandlungsregime. Die Pfeile symbolisieren die vier möglichen Prozessschritte.  $\nearrow$  bzw.  $\searrow$  bedeuten die Erwärmung bzw. die Abkühlung der Probe mit einer bestimmten Temperaturrate.  $\rightarrow$  versinnbildlicht das Halten der Probe auf einer gleichbleibenden Temperatur.  $\downarrow$  steht für den freien Abschreckvorgang der Probe. ii) Zuordnung der Probenserien zu den Wärmebehandlungsregimen mit den substratcharakteristischen Parametern Kohlenstoffkonzentration  $N_C$  und spezifischer Widerstand  $\rho$ . K bzw. E definieren die Messposition am Kopf bzw. Ende des massiven GaAs-Einkristalls vor der Fertigung der Probenzylinder. Alle Probenserien zeichnen sich durch eine ursprünglich mittlere Versetzungsdichte zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  sowie eine mittlere  $\text{EL}2^0$ -Konzentration zwischen  $1.15 \cdot 10^{16}$  und  $1.35 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  aus und wurden vor der Fertigung der Probenzylinder einer einstufigen bzw. zweistufigen thermischen Nachbehandlung unterzogen [132]. Sämtliche Messungen wurden bei RT durchgeführt und weisen einen Meßfehler von 7 % für die Kohlenstoffbestimmung (LVM), von 5 % für den spezifischen Widerstand (Van der Pauw-Methode mit einer  $27 \times 27 \text{ mm}^2$  Geometrie) sowie von 4 % für die IR-Absorptionsmessung auf. ND (Niederdruck) bzw. MD (Mitteldruck) charakterisieren die Inertgasatmosphäre in der Anlage während der LEC-GaAs-Einkristallzüchtung.

Die Bedingungen der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Temperatur-Zeit-Regime sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt und mit der jeweiligen Probenserie sowie der sie charakterisierenden Ausgangsspezifikationen in Beziehung gesetzt. Die Wärmebehandlungsregime A bis F dienen dem Studium der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der As-Präzipitate und deren Wechselwirkungen mit den Defekten EL2, EL6 sowie den Ga-Leerstellen. Das Regime M wurde zur Erschließung der Abhängigkeiten zwischen der Versetzungskonzentration und dem Antisite EL2 herangezogen, um somit den Parameter *epd* einzubeziehen und die Randbedingung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der EL2-Konzentration diskutieren zu können. Zur Beantwortung der Frage, inwieweit die Inkorporation von Cu die Aussagekraft der im siebten Kapitel protokollierten Meßergebnisse und Korrelationen beeinträchtigt, wurde das Regime K benutzt. Bei der Durchführung der einzelnen Regime wurde darauf geachtet, daß die vorgegebenen Temperaturen monoton erreicht und die Temperatur-Zeit-Profile während des Übergangs von einer Phase in die nächste nicht durch Temperatursprünge verfälscht wurden. Ein Thermoelement zur Temperaturmessung, positioniert direkt neben der Ampulle und dem Probenkörper, diente zur Kontrolle.

### 4.3 Probenpräparation und Charakterisierungsbedingungen

Die Probenzylinder wurden nach der jeweiligen Wärmebehandlung in einen 1300  $\mu\text{m}$  sowie fünf weitere 830  $\mu\text{m}$  starke Wafer getrennt. Anschließend erfolgte eine Standard-Ätz- sowie eine Standard-Doppelseiten-Polierprozedur. Die Wafer zur Bestimmung der Versetzungsdichte und des spezifischen Widerstands haben somit eine Dicke von 1000  $\mu\text{m}$ . Die nachfolgenden Wafer, die zur Untersuchung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der As-Präzipitate und deren Wechselwirkungen mit den Defekten EL2, EL6 sowie den Ga-Vakanzen herangezogen wurden, besitzen eine Dicke von 625  $\mu\text{m}$ .

Die Charakterisierungsbedingungen zur Bewertung der jeweiligen Defektkonstellationen sind wie folgt umrissen. Aufgrund der zu erwartenden Erzeugung von strukturellen Defekten durch die vor allem während des Abkühlvorgangs hohen Temperatur-Zeit-Gradienten (vgl. Abschnitt 7.1.1 und 7.1.2) wurden die Charakterisierungsmessungen generell nur in der Mitte des 22 mm großen Wafers durchgeführt. Des weiteren wurden die LST, die IR-Absorptionsmessungen sowie die PL-, PICTS- und PA-Untersuchungen an aufeinanderfolgenden Wafers durchgeführt. Dies bedingt eine geringfügige, aber dennoch zu beachtende Individualität der jeweiligen Messungen. Dies ist bei der Diskussion und Interpretation des direkten Vergleichs der Meßergebnisse zu beachten.

---

## Kapitel 5

# Darstellung, Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zur Inkorporation von Cu in SI-GaAs

Kupfer stellt das am häufigsten vorkommende Übergangsmetall in III-V-Verbindungshalbleitern dar. Es ist aufgrund seiner komplexen Natur in bezug auf die Wechselwirkung mit Atomen derselben Teilchensorte, mit weiteren extrinsischen, aber auch intrinsischen Störstellen und seiner Lage in der Bandlücke seit den 50iger Jahren des letzten Jahrhunderts Gegenstand intensiver Studien. Als mögliche Quelle der Inkorporation des Cu wird hierbei die Ausdiffusion aus der SiO<sub>2</sub>-Glühampulle [92, 117, 309] diskutiert. Die Diffusion von Cu in GaAs kann sowohl über einen schnellen interstitiellen Prozeß, als auch über einen langsamen substitutionellen Mechanismus erfolgen [311]. Seine Löslichkeitsgrenze in undotiertem GaAs geben R.N. Hall et al. [123] mit  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei 1373 K bzw. mit  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bei 773 K an. Dies wird durch die Arbeiten von J. Blanc et al. [33] und R.A. Roush et al. [269] bestätigt. Des weiteren ist die Löslichkeit des Cu eine Funktion des Verhältnisses der Dichte der freien Löcher (oder Elektronen) zur Dichte der intrinsischen Ladungsträger bei der Temperatur und zum Zeitpunkt  $t = 0 \text{ s}$  der Diffusion. Sie ist aber unabhängig von den spezifisch inkorporierten Akzeptoren bzw. Donatoren [123] (Fermi-Level-Effekt). Seiner Komplexität entsprechend kann Cu sowohl als strahlendes als auch als nichtstrahlendes Rekombinationszentrum wirken. Trotz der zahlreichen Lumineszenz- z.B. [153, 261], Photoleitfähigkeits- z.B. [365, 366, 380] und Halleffektmessungen z.B. [6, 100, 190] sowie Untersuchungen an Cu-dotierten pn-Übergängen z.B. [89, 227] kann bis zum heutigen Zeitpunkt kein einheitliches, schlüssiges Bild von der Rolle des Cu in GaAs gezeichnet werden.

### 5.1 Cu-Diffusionsexperiment

Das nachfolgend beschriebene Diffusionsexperiment ist die Basis für die hiermit im Zusammenhang stehenden Erkenntnisse. Die Stirnseite eines aus einem SI-GaAs-Einkristall gefertigten Probenzylinders ( $d = 40 \text{ mm}$ ,  $l = 51 \text{ mm}$ ) wurde flächendeckend mit einer CuCl<sub>2</sub>-Lösung benetzt und anschließend einer

Wärmebehandlung nach dem Regime K (Tab. 4.1) unterzogen. Die Ausgangssituation ist durch eine flächige Cu-Belegung von  $N_{Cu(0,0)} = (3.5 \pm 0.35) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  charakterisiert. Soweit nicht anders beschrieben, wurden die Cu-Konzentrationen mit Hilfe der AES bestimmt.

### 5.1.1 Phänomenologische Betrachtung

Die Diffusion einer Teilchensorte in einem Festkörper ist eine statistische Bewegung im Kristallverbund. Dieser Diffusionsprozeß wird durch die Wechselwirkung mit den Atomen der gleichen Atomsorte und/oder anderen dem Kristallverbund angehörenden Atomen getragen, mit der ein Teilchentransport sowie die Änderung des chemischen Potentials  $\mu$  verbunden ist<sup>[233]</sup>. Die phänomenologische Beschreibung des durch den Diffusionsprozeß bedingten Teilchenflusses  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  ist durch

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\underline{\underline{D}} \vec{\nabla} N(\vec{r}, t) + \frac{\underline{\underline{D}}}{k_B T} N(\vec{r}, t) \sum_l \vec{F}_l \quad (5.1)$$

bestimmt, wobei der Tensor 2-ter Stufe  $\underline{\underline{D}}$  der Diffusionstensor und  $N(\vec{r}, t)$  die Volumenkonzentration ist. Der zweite Term in der Gleichung beschreibt den Einfluß äußerer elektrischer Kraftfelder  $\vec{F}_l$  und/oder mechanischer Spannungen auf die Teilchenbewegung. Unter der Annahme einer isotropen Diffusion, des Nichtvorhandenseins äußerer Kräfte sowie der Ladungsneutralität im Kristall reduziert sich der Diffusionstensor  $\underline{\underline{D}}$  zu einem Skalar  $D$  und die allgemeine makroskopische Beschreibung des Diffusionsprozesses (5.1) zu dem ersten Fick'schen Gesetz

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} N(\vec{r}, t). \quad (5.2)$$

Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung  $\partial_t N(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)$  ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz

$$\partial_t N(\vec{r}, t) = D \vec{\nabla}^2 N(\vec{r}, t). \quad (5.3)$$

Die experimentell realisierte Anordnung ist dadurch gekennzeichnet, daß durch die Benetzung an einer der beiden Stirnflächen des SI-GaAs-Zylinders eine erschöpfliche Cu-Quelle vorliegt, die als Reservoir für den Diffusionsprozeß in das Volumen des Probenkörpers dient. Außerdem muß die Berechnung des Diffusionsprofils unter Berücksichtigung des diffusiven Abtrags an Cu-Atomen erfolgen. Bei Reduktion des Diffusionsraums auf eine Dimension ist das Diffusionsproblem durch die Differentialgleichung

$$\partial_x^2 N_{Cu}(x, t) = \frac{1}{D_{Cu}(T)} \partial_t N_{Cu}(x, t) \quad (5.4)$$

mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$N_{Cu}(x, 0) = 0, \quad N_{Cu}(\infty, t) = 0 \quad \text{und} \quad \left. \partial_x N_{Cu} \right|_{x=0, t} = -N_{Cu}(0, 0) \delta(t),$$

darstellbar<sup>[145]</sup>, wobei  $\delta(t)$  die Dirac'sche  $\delta$ -Funktion<sup>1</sup> ist. Unter der Annahme, daß die Verschiebungslänge des Diffusionsinterfaces kleiner oder gleich der Diffusionslänge ist - d.h.  $v_{Cu} t \leq \sqrt{D_{Cu} t}$  mit  $v_{Cu}$

<sup>1</sup>Sei  $f(x)$  eine im Punkt  $x = x_0$  erklärte Funktion, so ist die Distribution  $\delta(x)$  durch  $\int dx f(x) \delta(x - x_0) \equiv \delta_{x_0} [f(x)] = f(x_0)$  definiert.



ist die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche in Diffusionsrichtung -, so kann die Lösung der Anfangs- und Randwertaufgabe (5.4) mit

$$N_{Cu}(x, t) = \frac{N_{Cu}(0, 0)}{\sqrt{\pi D_{Cu}(T)t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{Cu}(T)t}} \cdot \left[ 1 - \beta t + \frac{\beta \sqrt{\pi} x t}{2\sqrt{D_{Cu}(T)t}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Cu}(T)t}} \right) e^{\frac{x^2}{4D_{Cu}(T)t}} \right] \quad \text{für } vt \leq \sqrt{D_{Cu}(T)t} \quad (5.5)$$

angegeben werden <sup>[145]</sup>. Hierbei ist  $\beta \equiv \frac{F}{N_{Cu}^{tot}} (\dot{n}_{solid} - \dot{n}_{gas})$  und  $\operatorname{erfc}$  die komplementäre Gauß'sche Fehlerfunktion<sup>2</sup>. Die Größe  $F$  ist die Belegfläche,  $N_{Cu}^{tot}$  die Anzahl der verdampfungsfähigen,  $\dot{n}_{solid}$  die Anzahl der pro Zeit und Flächeneinheit abgedampften bzw.  $\dot{n}_{gas}$  die der kondensierten Cu-Atome. Ein dynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt, d.h.  $\dot{n}_{solid} = \dot{n}_{gas}$ , reduziert sich die Lösung auf

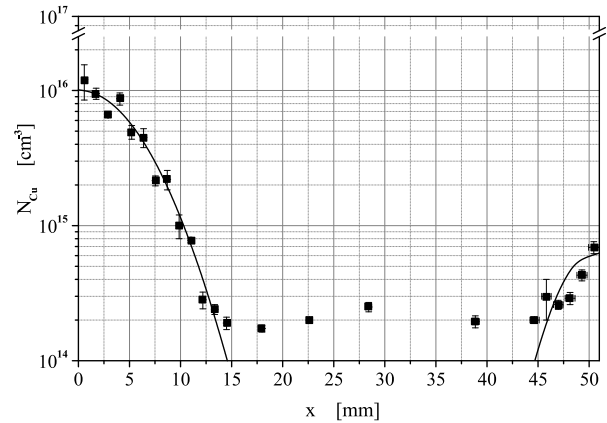
$$N_{Cu}(x, t) = \frac{N_{Cu}(0, 0)}{\sqrt{\pi D_{Cu}(T)t}} e^{-\frac{x^2}{4D_{Cu}(T)t}}. \quad (5.6)$$

Sie beschreibt die durch die Diffusion hervorgerufene Konzentrationsverteilung der Teilchensorte Cu im Festkörper GaAs ohne Einbeziehung etwaiger Wechselwirkungen der Cu-Atome mit den dem Kristallverbund angehörenden intrinsischen Defekten EL2 und EL6.

Die Linearisierung  $\tilde{y} = a\tilde{x} + b$  der Beziehung (5.6) liefert unter Berücksichtigung der mit AES ermittelten Konzentrationsverteilung des Cu eine Abschätzung für dessen Diffusionskoeffizienten  $D_{Cu}$  bei der im Diffusionsexperiment verwendeten Glühzeit  $t = 7.2 \cdot 10^4$  s. Hierbei ist

$$\tilde{y} = 4t \ln \left( \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \frac{N_{Cu}(0, 0)}{N_{Cu}(x, t)} \right) \quad \text{und} \quad \tilde{x} = x^2.$$

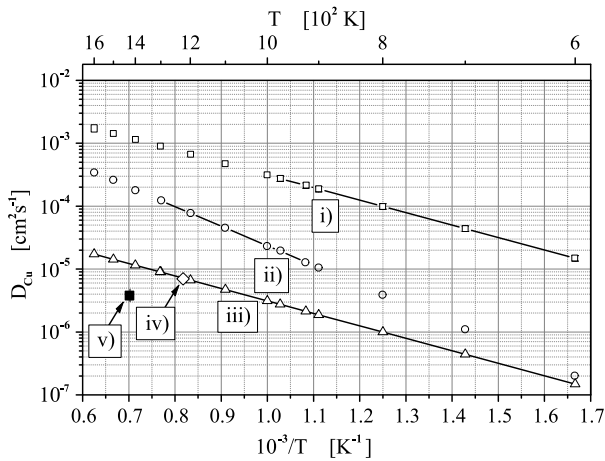
Für  $D_{Cu}(1423K)$  ergibt sich somit durch das Bilden der Inversen der Geradensteigung  $a$  ein Wert von  $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  mit einem relativen Fehler von 14 %. Basierend auf diesem Ansatz zeigt Abb. 5.1 den Vergleich zwischen der mit AES bestimmten und der unter Nutzung der Linearisierung der Beziehung (5.6) zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten  $D_{Cu}$  berechneten Konzentrationsverteilung  $N_{Cu}(x, 7.2 \cdot 10^4 \text{ s})$  des inkorporierten Cu.



**Abb. 5.1:** Vergleich zwischen dem mit AES bestimmten und dem durch die Linearisierung der Beziehung (5.6) bestimmten Cu-Diffusionsprofil längs der Zylinderachse.

In Abb. 5.2 ist der aus dem Diffusionsexperiment ermittelte Diffusionskoeffizient  $D_{Cu}(1423K)$  denen von R.N. Hall et al. <sup>[123]</sup>, S. Griehl <sup>[111]</sup>, M. Herms <sup>[131]</sup> und C.E. Third et al. <sup>[308]</sup> gegenübergestellt. Die sich abzeichnenden Abweichungen spiegeln die komplexe Natur des Cu bei der Diffusion in einem Verbindungshalbleiter wieder. So ist der Diffusionsprozeß unter anderem abhängig von der Konzentration der inkorporierten Teilchensorte. Diese Abhängigkeit reicht von dem Einfluß der Lage des Fermi-

<sup>2</sup>Die Beziehung  $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y d\zeta e^{-\zeta^2}$  definiert die komplementäre Gauß'sche Fehlerfunktion.



**Abb. 5.2:** Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_{Cu}(T)$  nach i) R.N. Hall et al. [123], ii) S. Griehl [111], iii) M. Herms [131] und iv) C.E. Third et al. [308] sowie v) die aus der Linearisierung der Beziehung (5.6) unter Nutzung der mittels AES bestimmten Konzentrationsverteilung  $N_{Cu}(x, 7.2 \cdot 10^4 s)$  basierenden Diffusionskonstante  $D_{Cu}(1423K)$ . Die geschlossene bzw. offene Datenreihe geben den untersuchten bzw. extrapolierten Temperaturbereich wieder.

Niveaus in der Bandlücke (Abb. 5.4 b)), über die durch das Fermi-Niveau bedingte Konzentration an ionisierten Punktdefekten [287] bis hin zur direkten Auswirkung auf das Diffusionsprofil durch die spezifische Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Eine phänomenologische Beschreibung des letztgenannten ist durch

$$D_{eff} = D_S \left( \frac{N(x)}{N_S} \right)^\gamma \quad (5.7)$$

gegeben [336]. Die Größe  $D_S$  kennzeichnet den Diffusionskoeffizienten bzw.  $N_S$  die Konzentration an der Probenoberfläche. Der Parameter  $\gamma$  definiert explizit die spezifische Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Für  $\gamma >$  bzw.  $< 0$  wird dieser bei Abnahme der Inkorporationskonzentration kleiner bzw. größer. Den oben beschriebenen Fall des konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten erhält man für  $\gamma = 0$ .

Die Diskrepanz zwischen den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten und den von S. Griehl [111] publizierten Diffusionskoeffizienten ist dadurch begründet, daß zwar in beiden Fällen das gleiche Ausgangsmaterial - SI-GaAs mit einer C-Konzentration im mittleren Bereich von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  - und die gleiche Vorgehensweise bei der Abschätzung des Diffusionskoeffizienten gewählt wurden, sich die Inkorporationskonzentrationen des Cu aber um mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Aus der Tatsache, daß bei einer Inkorporationskonzentration von  $N_{Cu} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  der Diffusionskoeffizient größer ist als der bei  $N_{Cu} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , folgt nach der Beziehung (5.7), daß für den elementspezifischen Parameter  $\gamma$  für die Diffusion von Cu in SI-GaAs gilt  $\gamma < 0$ .

### 5.1.2 Atomistische Betrachtung

Der Übergang von dem skizzierten makroskopischen Bild zur mikroskopischen Beschreibung des Diffusionsmechanismus ist notwendig, um die in Abb. 5.2 dargestellten Abweichungen bezüglich des Diffusionskoeffizienten sowie die Wechselwirkungen mit den intrinsischen Punktdefekten zu diskutieren. Bei der atomistischen Betrachtung können die möglichen Diffusionsmechanismen im wesentlichen in drei Gruppen eingeteilt werden.

- Beim rein interstitiellen Diffusionsmechanismus werden im Zwischengitter gelöste Atome ohne Beteiligung weiterer dem Kristallverbund angehörender Atome oder Defekte nur im Zwischengitter transportiert.

- Durch den Leerstellenmechanismus tauscht ein dem regulären Kristallverbund angehörendes bzw. ein substitutionell gelöstes Atom den Gitterplatz mit der benachbarten Leerstelle.
- Die für die Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Halbleitern wichtigste Gruppe ist die der substitutionellen-interstitiellen Diffusionsmechanismen. Unterschieden wird zwischen dem Frank-Turnball-Mechanismus <sup>[93]</sup>, bei dem die Wechselwirkung Zwischengitter-Gitter über eine Leerstelle erfolgt, und dem Kick-Out-Mechanismus <sup>[109]</sup>. Ein interstitielles Atom stößt ein dem regulären Kristallverbund angehörendes auf einen Zwischengitterplatz und nimmt dessen Position ein.

Ausgangspunkt der Überlegungen von R.N. Hall et al. [1964] ist, daß die Diffusion von Cu in GaAs ein rein durch den Frank-Turnball-Mechanismus getriebener Prozeß ist. Demzufolge beschreiben sie den effektiven Diffusionskoeffizient durch die Beziehung

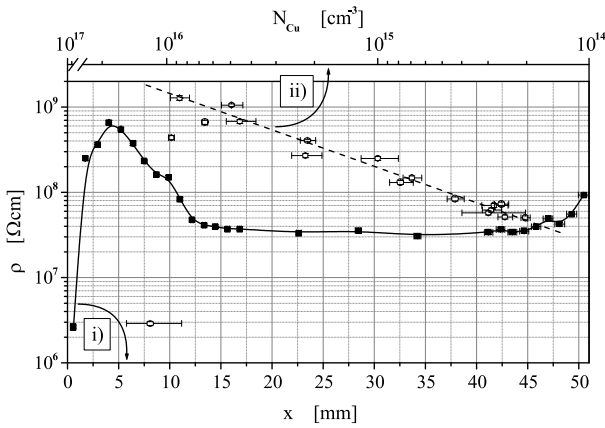
$$D_{Cu,eff} = D_{Cu,i} \cdot \left( \frac{1}{1 + \alpha} \right) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{N_{Cu,s}^{eq}}{N_{Cu,i}^{eq}} \left( \frac{n}{n_i} \right)^3. \quad (5.8)$$

Hierbei kennzeichnet  $D_{Cu,i}$  den Diffusionskoeffizienten des interstitiellen Cu. Die Größe  $\alpha$  spiegelt das Verhältnis des substitutionell zu dem des interstitiell gelösten Cu im Gleichgewichtszustand wider. Ebenso wird die Dichte der freien Elektronen  $n$  zur Dichte der intrinsischen Ladungsträger  $n_i$  ins Verhältnis gesetzt (Fermi-Level-Effekt). Die in der Arbeit angegebenen Daten zur Temperaturabhängigkeit des Cu-Diffusionskoeffizienten gehen auf Tracer-Diffusionsuntersuchungen an p-leitendem GaAs:Zn zurück. Unter diesen Rahmenbedingungen ist  $\alpha \ll 1$  und der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{Cu,eff} \simeq D_{Cu,i}$ , der deshalb nicht zum direkten Vergleich der Cu-Diffusionskoeffizienten herangezogen werden kann. Wie bei dem gewählten Diffusionsexperiment vorliegend, ist bei undotierten n-leitenden Proben  $\alpha > 1$  und der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{Cu,eff}$  deutlich kleiner als der interstitielle Diffusionskoeffizient  $D_{Cu,i}$ . Bei der substitutionellen Cu-Diffusion ist somit die Reichweite kürzer als bei dem interstitiellen Prozeß.

Im Rahmen des Fehlers bei nur einem Datenpunkt steht der mit  $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  geschätzte Diffusionskoeffizient  $D_{Cu}(1423K)$  in Übereinstimmung mit den aus Glühexperimenten an SI-GaAs-Wafern bestimmten Werten von M. Herms <sup>[131]</sup> und C.E. Third et al. <sup>[308]</sup> (Abb. 5.2 iii) bis iv)). Da die Diffusion in Halbleitern aufgrund der Wechselwirkung mit den intrinsischen und extrinsischen Defekten i.a. nicht den Fick'schen Gesetzen (5.2) und (5.3) genügt, ist das ermittelte Ergebnis unter der Randbedingung kleiner Inkorporationskonzentrationen des Cu gültig.

## 5.2 Widerstandsverteilung und Lage des Fermi-Niveaus

In Abb. 5.3 i) ist die Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstands  $\rho$  längs der Probenachse dargestellt. Gemessen wurde mittels der Van der Pauw-Methode <sup>[252]</sup> an einer  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ -Geometrie bei RT. Deutlich erkennbar ist die Zunahme des Widerstands  $\rho$  bis  $8 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$  bei steigender Inkorporation des Cu bis  $N_{Cu} \simeq 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (Abb. 5.3 ii)). Nach Überschreiten einer Konzentration von  $N_{Cu} > 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erfolgt die Abnahme des spezifischen Widerstands  $\rho$  um mehr als zwei Größen-



**Abb. 5.3:** i) Mittels Van der Pauw-Methode bestimmte Verteilung des spezifischen Widerstands  $\rho$  längs der Probenachse eines an der Stirnseite mit  $N_{Cu(0,0)} = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  belegten und nach dem Regime K wärmebehandelten SI-GaAs-Zylinders. ii) Abhängigkeit des Widerstands  $\rho$  von der mit AES ermittelten Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$ .

ordnungen und ein Umschlag des Leitungstyps, d.h. aus dem n-leitenden wird ein hochohmiges p-leitendes Substrat. Die Voraussetzung der semi-isolierenden Eigenschaft [202]

$$N_D < N_A < N_D + N_{EL2} \quad (5.9)$$

ist nicht mehr erfüllt. Dabei verstehen sich  $N_A$  bzw.  $N_D$  als die Summe der Konzentrationen aller flachen Akzeptoren bzw. Donatoren. Eine Möglichkeit sowohl den Einbau der extrinsischen Störstelle Cu als Akzeptor als auch die Verschiebung des vormals am Energieniveau des  $EL2^{0/+}$  gepinnten Fermi-Niveaus bei Zunahme der Cu-Konzentration in Richtung des Valenzbands zu zeigen, besteht im (graphischen) Lösen der Gleichung für die Ladungsneutralität (Shockley-Diagramm) [285].

## 5.2.1 Kompensationsmechanismus

Die Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe des Martin'schen 3-Niveau-Modells wird immer dann unzulänglich, wenn weitere Defekte einbezogen werden müssen, deren energetische Lage nicht mehr als flach bezeichnet werden kann und die die Lage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke dominieren. Dieses Konzept erweitert D.C. Look [194, 196, 197], indem eine beliebige Anzahl an Defekten zugelassen sowie die verschiedenen Ladungs- und Anregungszustände berücksichtigt werden. Die Ladungsneutralität in ihrer allgemeinsten Beschreibung ist dann durch die Beziehung

$$n = p + \sum_{k,l=0,m}^{l=D_k+l_{Ak}} (l_{Dk} - l) n_{klm} \quad (5.10)$$

bestimmt. Hierbei ist für die  $k$ -te Störstelle die Anzahl der möglichen Donatorübergänge durch  $Dk$  und der möglichen Akzeptorübergänge durch  $Ak$  festgelegt. Die Indizes  $l$  und  $m$  identifizieren die geladenen bzw. die angeregten Zustände des  $k$ -ten Defekts, wobei  $l \in [0, \dots, l_k]$  und  $m \in [0, \dots, m_{kl}]$ .

Sei  $N_k$  die totale Konzentration und  $n_{klm}$  die Konzentration des Zustands  $lm$  der  $k$ -ten Störstelle, dann läßt sich der Besetzungsfaktor durch

$$\frac{n_{klm}}{N_k} = \frac{1}{1 + \sum_{l',m' \neq l,m} \frac{g_{kl'm'}}{g_{klm}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{klm} - \varepsilon_{kl'm'} - (l-l')\varepsilon_F}{k_B T}\right)} \quad (5.11)$$

darstellen. Die Besetzungsstatistik wird hierbei durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion und durch den Entartungsfaktor  $g_{klm}$  des Defektzustands  $klm$

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{1 + g_{klm} e^{\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)}}$$

berücksichtigt. Den Energien  $\varepsilon_{klm}$  und der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  dienen in dem Formalismus (5.11) die Bandkante ( $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone) des Valenzbands  $E_{VB} = \varepsilon_0 = 0$  als Bezugsniveau.

Zur Verifikation und zur Simulation ( $T = 300$  K) des oben dargestellten experimentellen Ergebnisses werden die angeregten Zustände der Störstellen vernachlässigt und der Störstellenhaushalt auf die nachfolgenden Defekte reduziert (Tab. 5.1).

**EL2:** Der Eigendefekt besitzt die donatorischen Übergänge  $EL2^{0/+}$  und  $EL2^{+/++}$ . Ihre energetischen Niveaus werden mit  $\varepsilon_{EL2^{0/+}} = 690$  meV und  $\varepsilon_{EL2^{+/++}} = 900$  meV unterhalb der Leitungsbandkante angesetzt. Bei der Simulation wird von einer Defektkonzentration  $N_{EL2} = 1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ausgegangen. Die mögliche Passivierung durch die Inkorporation des Cu im eingangs beschriebenen Sinne wird nicht berücksichtigt.

**Kohlenstoff:** Der flache Einfachakzeptor  $C_{As}$  mit seinem Energieniveau  $E_{VB} + 27$  meV trägt mit einer Konzentration von  $N_C = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  zum Kompensationsprozeß bei.

**Flache Donatoren:** Typische Vertreter sind  $Si_{Ga}$  und  $S_{As}$ . Sie werden mit einer Konzentration von  $N_{\sum Si, S, \dots} = 1.0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  und dem energetischen Niveau  $E_{CB} - 6$  meV berücksichtigt.

**Flache Akzeptoren:** Mögliche Kandidaten sind  $Zn_{Ga}$  und  $Mg_{Ga}$ . Sie werden dem energetischen Niveau  $E_{VB} + 30$  meV zugeordnet und ihre Konzentration mit  $N_{\sum Zn, Mg, \dots} = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  geschätzt.

**Kupfer:** Cu wird in dieser Simulation als Einfachakzeptor mit einem Energieniveau von  $E_{VB} + 155$  meV behandelt (vgl. Abschnitt 5.3 und 5.4.) Das Variationsintervall der Konzentration  $N_{Cu}$  ist durch  $[10^{14}, 10^{17}] \text{ cm}^{-3}$  gegeben.

Die Gleichung (5.10) vereinfacht sich hierdurch unter Zuhilfenahme von (5.11) auf die Form

$$n = p + \frac{2 N_{EL2}}{1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_F}{k_B T}} + \frac{g_2}{g_0} e^{-\frac{\varepsilon_2 - 2\varepsilon_F}{k_B T}}} + \frac{N_{EL2}}{1 + \frac{g_0}{g_1} e^{-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{k_B T}} + \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_F}{k_B T}}} \quad (5.12)$$

$$+ \frac{N_D}{1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_F}{k_B T}}} - \frac{N_{C_{As}}}{1 + \frac{g_0}{g_1} e^{-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{k_B T}}} - \frac{N_A}{1 + \frac{g_0}{g_1} e^{-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{k_B T}}} - \frac{N_{Cu}}{1 + \frac{g_0}{g_1} e^{-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{k_B T}}}.$$

Die Lage des Fermi-Niveaus  $\varepsilon_F$  bezogen auf die Valenzbandkante ist somit durch das numerische Lösen dieser Gleichung bestimmbar. Die dazu notwendige Elektronen- und Löcherkonzentration ergibt sich aus den Beziehungen

$$n = N_{CB} e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_G}{k_B T}} \quad \text{bzw.} \quad p = N_{VB} e^{\frac{-\varepsilon_F}{k_B T}},$$

wobei die effektiven Zustandsdichten durch

$$N_{CB} = 2 \sqrt[3]{\frac{2\pi m_{me}^* k_B T}{h^2}} \quad \text{bzw.} \quad N_{VB} = 2 \sqrt[3]{\frac{2\pi m_{mh}^* k_B T}{h^2}}$$

und  $\varepsilon_G$  durch den Bandabstand zwischen Leitungsband und Valenzband bestimmt sind. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der Konzentration  $N_{Cu}$  der Cu-Inkorporation ist somit mit Hilfe der Beziehung

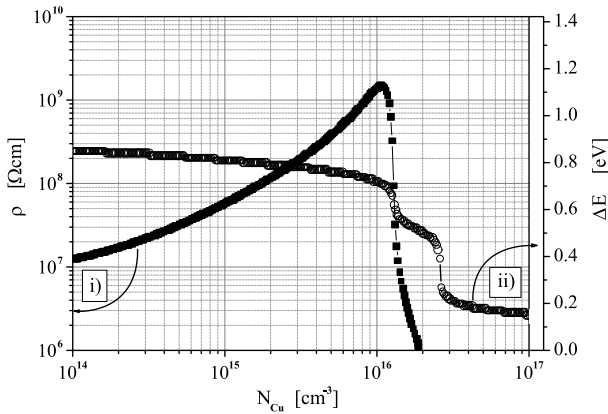
$$\rho = \frac{1}{e} \frac{1}{n \mu_n + p \mu_p}. \quad (5.13)$$

ermittelbar.

$k$	Störstelle		Störstellenparameter				$N_k$ [cm <sup>-3</sup> ]
	$Dk$	$Ak$	$l$	$g_{klm}$	Übergang	$\varepsilon_{klm} - \varepsilon_{kl'm'}$ [meV]	
EL2	2	0	2	1	(0/+)	732	$1.3 \cdot 10^{16}$
			1	2	(+/++)	522	
			0	1			
C <sub>As</sub>	0	1	1	1	(-/0)	27	$5.0 \cdot 10^{14}$
$\sum$ Si, S, ...	1	0	1	1	(0/+)	1416	$1.0 \cdot 10^{14}$
			0	2			
$\sum$ Zn, Mg, ...	0	1	1	1	(-/0)	30	$2.5 \cdot 10^{14}$
			0	4			
Cu <sub>Ga</sub>	0	1	1	1	(-/0)	155	[ $10^{14}, 10^{17}$ ]
			0	4			

**Tab. 5.1:** Zusammenfassung der Störstellenparameter für das Kompensationsmodell bei Inkorporation von Cu in SI-GaAs bei RT. Berücksichtigt ist hierbei sowohl die Temperaturabhängigkeit der Ionisationsenergien des EL2 [202] als auch die der Bandlücke  $\varepsilon_G$  [312].

## 5.2.2 Vergleich zwischen dem Kompensationsmodell und dem Meßergebnis



**Abb. 5.4:** i) Der nach (5.14) berechnete spezifische Widerstand  $\rho$  sowie ii) die nach (5.12) berechnete Lage des Fermi-Niveaus  $\varepsilon_F$  in der Bandlücke in Abhängigkeit der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$ . ( $\Delta E$  kennzeichnet den energetischen Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und der Valenzbandkante.)

$\rho$  von der Inkorporationskonzentration des Cu deutet auf eine Übereinstimmung hin. Das Widerstandsmaximum ist in beiden Fällen bestimmt durch  $N_{Cu} \simeq 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Der errechnete maximale Widerstandswert mit  $\rho = 1.5 \cdot 10^9 \text{ } \Omega\text{cm}$  ist um den Betrag  $2.5 \cdot 10^8 \text{ } \Omega\text{cm}$  höher als der mit Hilfe des Halleffekts ermittelte. Nach Überschreiten einer Inkorporationskonzentration von  $N_{Cu} > 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ist der Verlauf durch  $\rho_{AES} = \rho_{\text{Kompensationsmodell}}$  gekennzeichnet. Die Simulation zeigt außerdem, daß sich bei  $N_{Cu} \ll 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  das Fermi-Niveau wie erwartet in der Umgebung des EL2<sup>0/+</sup>-Energieniveaus befindet. Erst nach dessen vollständiger Kompensation mit  $N_{Cu} \simeq 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  sinkt das Fermi-Niveau mit zunehmender Inkorporationskonzentration auf das Akzeptorniveau des Cu mit  $\varepsilon_{Cu} = 155 \text{ meV}$  ab, wobei sich in der  $\varepsilon_F(N_{Cu})$ -Abhängigkeit ein Plateau in der Umgebung des EL2<sup>+/++</sup>-Übergangs mit  $\varepsilon_{EL2+/++} = 522 \text{ meV}$  für  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} < N_{Cu} < 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bildet.

In Abb. 5.4 ist das Ergebnis der Simulation für  $T = 300 \text{ K}$  dargestellt. Die von D.C. Look [196, 197] publizierten Entartungsfaktoren  $g_{klm}$  wurden zur Bestimmung der Lage des Fermi-Niveaus zugrundegelegt (Tab. 5.1). Die Berechnung  $\rho(N_{Cu})$  erfolgt unter der Annahme einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit ( $\mu_n = 8500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ) und unter Berücksichtigung von  $n\mu_n \gg p\mu_p$ , so daß gilt:

$$\rho \simeq \frac{1}{e} \frac{1}{n \mu_n}. \quad (5.14)$$

Der Vergleich der experimentell ermittelten und der mit Hilfe des Kompensationsmodells berechneten Abhängigkeit des spezifischen Widerstands

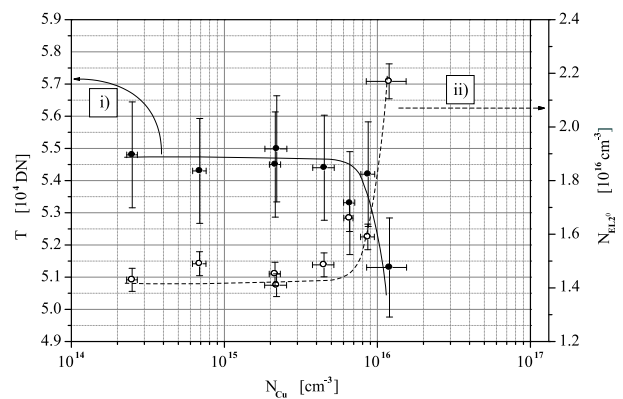
Bei dieser Simulation wurde die mögliche Passivierung des intrinsischen Defekts EL2 durch Cu nicht integriert. Je stärker das inkorporierte Cu den Antistrukturdefekt  $As_{Ga}$  in den elektrisch inaktiven Komplex  $Cu_{Ga}As_{Ga}$  überführt, desto geringer ist der Beitrag von Cu und  $As_{Ga}$  zum Kompensationsprozeß, so daß das Fermi-Niveau nicht am Cu-Niveau, sondern in der Umgebung des C-Niveaus gepinnt ist.

## 5.3 IR-Transmissionsmessung

Mit der spektralen Abhängigkeit der Photoionisation an p-leitenden GaAs:Cu-Proben ( $N_{Cu} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) setzte sich erstmals die Arbeitsgruppe um F. Willmann [31, 353] auseinander. Das IR-Anregungsspektrum zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 8200 \text{ nm}$ , die der durch die 1s-2p bzw. 1s-Kontinuums-Übergänge bedingten Absorption zugeordnet wurde. Die Interpretation der Feinstruktur weist darauf hin, daß das damit verbundene Cu-Zentrum - ein Akzeptor mit dem Energieniveau  $E_{VB} + 150 \text{ meV}$  - eine im Vergleich zum Wirtsgitter niedrigere Symmetrie besitzen muß. F. Willmann et al. [353] ziehen hieraus den Schluß, daß dieses Zentrum nicht nur durch  $Cu_{Ga}^-$  beschrieben werden kann, sondern auch eine mögliche Verbindung mit weiteren Gitterdefekten berücksichtigt werden muß.

### 5.3.1 Einfluß des Cu auf die Konzentrationsbestimmung des EL2

In Abb. 5.5 i) ist die Wirkung der kontinuierlichen Erhöhung der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  bis zu einem Wert von  $1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  auf den mittleren Transmissionsgrad  $T$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1046.1 \text{ nm}$  und die daraus ii) ermittelte mittlere Konzentration des  $EL2^0$  dargestellt. Mit Zunahme der Cu-Inkorporation bis zu einer Konzentration von  $N_{Cu} \simeq 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ist eine Abnahme der Transmission im Subprozent-Bereich und nach Überschreiten dieses Werts ein ausgeprägter Abfall zu beobachten. Der dazugehörige Meßwert der  $EL2^0$ -Konzentration verhält sich entsprechend der Relation  $N_{EL2^0} \sim \frac{1}{T}$ .

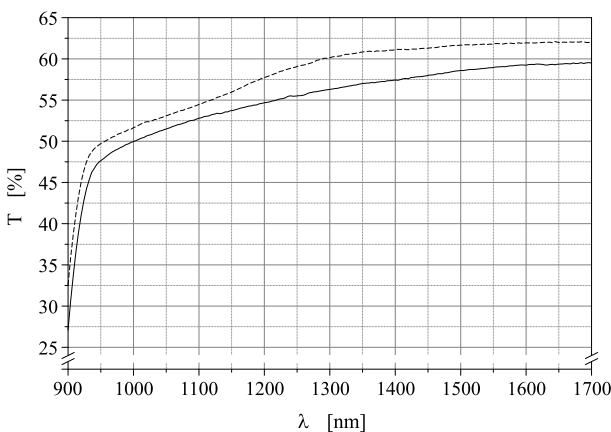


**Abb. 5.5:** i) Gemessener mittlerer Transmissionsgrad  $T$  (—) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1046.1 \text{ nm}$  und die hieraus ii) berechnete mittlere  $EL2^0$ -Konzentration (---) in Abhängigkeit der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$ . (DN kennzeichnet die Einheit *digital numbers*.)

Demzufolge kann die mögliche Passivierung des Antisites EL2 durch die Inkorporation von Cu mit Hilfe der IR-Absorptionsmessung nicht bestätigt werden, da die Passivierung des EL2 aufgrund der damit verbundenen Konzentrationsverringerung die Erhöhung des Transmissionsgrads zur Folge haben müßte. Im völligen Gegensatz zum aktuellen Stand der Forschung müßte das Ergebnis als eine Cu-katalytische Erhöhung der Konzentration  $N_{EL2^0}$  interpretiert werden. Die optische Absorptionsmessung auf der Grundlage der Zach-Winnacker'schen 3-Wellenlängen-Methode ist somit als Meßwerkzeug zum direkten Nachweis der Passivierung des EL2 durch die Inkorporation von Cu ungeeignet. Die Bestim-

mung der Konzentration  $N_{EL20}$  mit dieser Meßvorschrift ist somit ab einer Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  von  $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  nicht mehr zulässig.

Dementsprechend schließen W.J. Moore et al. [225, 226], die das IR-Transmissionsspektrum eines as-grown-SI-GaAs-Wafers dem eines mit Cu verunreinigten gegenüberstellen, aus der Existenz der typischen Cu-absorptionsbedingten Feinstruktur und aus der Bilanzierung aller am Kompensationsmechanismus beteiligter Defekte sowie aus der Lage des Fermi-Niveaus am Akzeptor C die Passivierung des elektrisch aktiven Defekts EL2.



**Abb. 5.6:** Vergleich der spektralen Abhängigkeit der Transmission  $T(\lambda)$  zwischen einer undotierten (- - -) und einer mit  $N_{Cu} = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dotierten GaAs-Probe (—).

Die ursächliche Wirkung des abrupten Anstiegs in der optischen Absorption oberhalb einer Cu-Inkorporationskonzentration von  $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ist in den durch die freien Ladungsträger bedingten Intradbandübergängen des Leitungsbands - Übergänge der freien Elektronen vom  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone in höhere Zustände des k-Raums - zu sehen. Diese optisch-assistierten Übergänge führen zu einer breitbandigen Grundabsorption, deren Intensität von der Inkorporationskonzentration abhängt [120]. Wie in Abb. 5.6 deutlich zu erkennen ist, ist der Transmissionsgrad  $T(\lambda)$  der mit  $N_{Cu} = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Probe und mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $n = 3.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich gegenüber der Cu-freien Probe ( $n = 2.0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ) um 3 - 5 % niedriger.

### 5.3.2 Wechselwirkung des Cu mit dem Versetzungsnetzwerk

Bei der bislang geführten Diskussion zur Diffusion des Cu in GaAs (Abschnitt 5.1) wurde die Existenz von Versetzungen nicht berücksichtigt. Die obigen Erkenntnisse zur IR-Transmissionmessung ermöglichen, mit Hilfe der Transmissionstopographie Hinweise zum Diffusionsmechanismus des Cu unter Einbeziehung der sich in zellularen Substrukturen anordnenden Versetzungen zu geben.

Das typische Transmissionstopogramm einer Cu-freien SI-GaAs-Probe zeichnet sich dadurch aus, daß die Transmission im Bereich der Zellwände im Vergleich zum Zellinneren deutlich geringer ist (vgl. Abschnitt 3.4.2). In Abb. 5.7 ist der Betrag der mittleren Differenz der Transmission zwischen Zellwand (ZW) und Zellinnerem (ZI) - d.h.  $\delta T = |T_{ZW} - T_{ZI}|$  - in Abhängigkeit der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  dargestellt. Mit der Erhöhung der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  des Cu ist im Bereich der Zellwände im Vergleich zum Zellinneren eine stärkere Verringerung der Transmission verbunden und



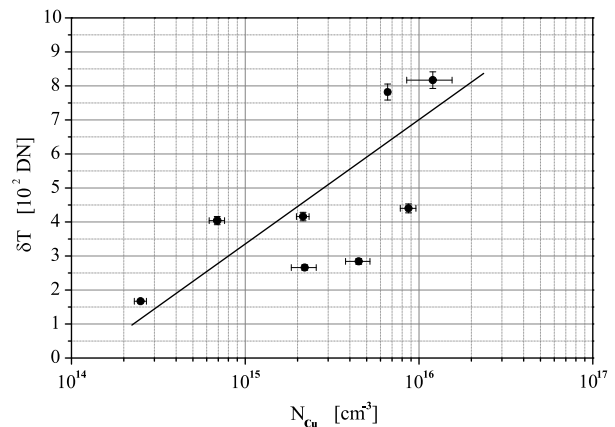
bewirkt infolgedessen die Vergrößerung des Transmissionsunterschieds  $\delta T$ . Diese Beobachtung kann als ein sicheres Indiz gewertet werden, daß die Diffusion des Cu bevorzugt entlang der Versetzungen in das Volumen erfolgt und/oder mit der Inkorporation des Cu auch das Bilden von Cu-Ausscheidungen entlang der Versetzungswände verbunden ist.

Das dargelegte Resultat steht im Gegensatz zu den Tracer-Diffusionsuntersuchungen von D.A. MacQuistan et al. [262], die keinen Einfluß des Versetzungsnetzwerks auf den Diffusionsmechanismus des Cu beobachten. Interpretiert wird dies von den Autoren zum einen mit einer zu geringen Leerstellenkonzentration an den Versetzungen, über die die Diffusion erfolgen könnte, und zum anderen durch das sich Ausbilden von länglichen, kanalförmigen Cu-Ausscheidungen, die nicht mit dem Versetzungsnetzwerk korrelieren und als schneller Transportvehikel für die Cu-Diffusion zur Verfügung stehen.

Dementgegen untermauern jedoch zahlreiche Arbeitsgruppen [111, 112, 183, 184, 190, 210, 211, 229, 275] das obige Ergebnis. Der mittlere Durchmesser der Cu-Ausscheidungen wird von R. Leon et al. [190] und L.M. Morgulis et al. [229] mit 0.2 bis 0.7  $\mu\text{m}$  angegeben sowie deren Dichte mit  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [190] bzw. mit  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [229] geschätzt. Der Ausscheidungsprozeß der zweiten Phase wird weniger durch die Temperatur und die Dauer der Wärmebehandlung als durch den Abkühlvorgang bestimmt [229]. L.M. Morgulis et al. [229] demonstrieren, daß die die Versetzungen dekorierenden Präzipitatkolonien längliche Körper mit einer Breite bis zu 0.5  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 5 - 10  $\mu\text{m}$  bilden und daß bis zu 4 % des Volumens der einzelnen Ausscheidung aus Cu-Atomen besteht. R. Leon et al. [190] berechnen aus Beugungsdiagrammen metallischer Cu-Präzipitate, daß die Struktur und Stöchiometrie mit  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  bestimmt ist. PA-Arbeiten an undotiertem bzw. Te-dotiertem GaAs:Cu von R. Krause-Rehberg et al. [164] weisen in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung die Bildung von akzeptorartigen Leerstellen-Clustern nach, die mindestens mit einem Cu-Atom dekoriert sind.

H.S. Leipner et al. [183, 184] beziehen bei ihren Betrachtungen zur Wechselwirkung des Cu mit den Versetzungsstrukturen und der Bildung von Cu-As-Präzipitaten in GaAs:Si zusätzlich die intrinsischen Punktdefekte mit ein. Hierbei sind diese abhängig von den thermischen Bedingungen der Cu-Diffusion. Das komplexe Verhalten des Cu wird durch die Cu-Diffusion bedingte Veränderung der lokalen Gleichgewichtsbedingungen der intrinsischen Punktdefekte erklärt. Der schnelle Kick-Out-Mechanismus kontrolliert hierbei die Ein- sowie Ausdiffusion des Cu. Die Reichweite der damit verbundenen Änderung der lokalen elektrischen Eigenschaften in der Umgebung einer Versetzung erstreckt sich auf einen Größenbereich von mehreren  $\mu\text{m}$ .

Einen weiteren Beitrag zur Interpretation der Diffusions- und Löslichkeitsstudien sowie zur Bildung und strukturellen Zusammensetzung der Cu-Ausscheidungen in GaAs liefert das auf Röntgen- bzw.



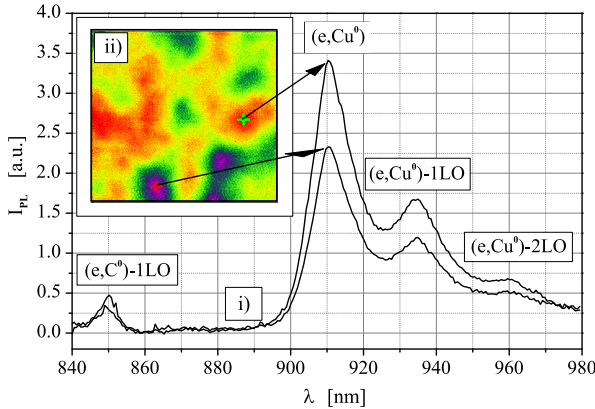
**Abb. 5.7:** Abhängigkeit des Betrags der mittleren Differenz der Transmission  $\delta T$  zwischen Zellwand  $T_{ZW}$  und Zellinnerem  $T_{ZI}$  von der Inkorporationskonzentration  $N_{\text{Cu}}$ . (DN kennzeichnet die Einheit *digital numbers*.)

Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse basierende ternäre Zustandsdiagramm des Systems Ga-As-Cu von M.B. Panish [251]. Diskutiert wird die Bildung der Phasen  $\text{CuGa}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}$  und  $\text{Cu}_8\text{As}$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Ga-As-Cu-System und der Temperatur.

## 5.4 LHe-Photolumineszenz

Wie in Abschnitt 3.3 bereits dargelegt, ist die PL-Spektroskopie ein wichtiges analytisches Hilfsmittel zur Identifikation intrinsischer und extrinsischer Störstellen. Bei der Zuordnung der beobachteten Emissionsbanden zu den entsprechenden Defektspezies ist trotz der Vielzahl an veröffentlichten Untersuchungen noch keine abschließende allgemeine Übereinstimmung erreicht worden. Zur Konzentrationsverteilung der Defekte können, mit entsprechend großen Fehlern behaftet, nur relative oder vergleichende Angaben gemacht werden, obwohl die PL-Intensität direkt proportional zur Störstellenkonzentration ist, wie dies die Beziehung (3.19) im Fall des Band-Akzeptor-Übergangs zeigt. Dies erklärt sich aus der fehlenden Kenntnis über die Übergangswahrscheinlichkeiten der optischen Matixelemente. Erst durch die Kombination mit Ergebnissen weiterer Untersuchungsmethoden lassen sich genauere Aussagen zur Konzentrationsverteilung einer Störstelle treffen.

### 5.4.1 Cu bedingte Photolumineszenzemission



**Abb. 5.8:** i) Spektrale Abhängigkeit der PL-Intensität einer GaAs:Cu-Probe ( $N_{Cu}^{AES} = 9.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Hierbei ist nach dem Meßbereich Zellwand bzw. Zellinneres unterschieden. ii) Das entsprechende PL-Topogramm mit der Meßfeldgröße  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  für die Cu bedingte Emission bei  $\lambda = 912 \text{ nm}$ .

In Abb. 5.8 i) ist die spektrale Abhängigkeit der PL-Intensität im Bereich der Zellwand bzw. im Zellinneren einer GaAs:Cu-Probe dargestellt. Die mittlere Cu-Konzentration dieser Probe ist mit  $N_{Cu}^{AES} = 9.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Das Spektrum zeigt bei  $\lambda = 850 \text{ nm}$  die erste longitudinal-optische Phononen-Replikation des Leitungsband-Kohlenstoff-Übergangs  $(e, C^0) - 1\text{LO}$  sowie einen Cu- $(A^0)$ -Übergang bei  $\lambda = 912 \text{ nm}$  mit den beiden LO Phononen-Replikationen auf der niederenergetischen Seite. Der Cu-bedingte Übergang erfolgt hierbei über einen Leitungsband-(und/oder einen flachen Donator-) Akzeptor-Mechanismus [261].

Mit der Beziehung (3.13) läßt sich die Linienform eines Leitungsband-Akzeptor-Übergangs  $(e, A)$  und die Ionisierungsenergie des Akzeptors  $\varepsilon_A$  aus der abgeleiteten Beziehung für das Peakmaximum mit

$$h\nu = \varepsilon_G - \varepsilon_A + \frac{k_B T}{2} \quad (5.15)$$

angeben. Dabei steht der additive Term für die thermisch bedingte Verbreiterung und Verschiebung des Lumineszenzintensitäts-Peaks. Unter der Annahme, daß es sich bei dem Cu-Übergang um einen Leitungsband-Akzeptor-Übergang  $(e, \text{Cu}^0)$  handelt, ist mit den entsprechenden Werten,  $h\nu = 1.354 \text{ eV}$

und  $\varepsilon_G(2\text{K}) = 1.5192 \text{ eV}$ , die Ionisierungsenergie  $\varepsilon_A^{Cu}$  des beobachteten Übergangs bei einer Temperatur von  $T = 2\text{K}$  mit  $\varepsilon_A^{Cu} = 165 \text{ meV}$  bestimmt. Weitere Cu-korrelierte Störstellenbanden neben dem Cu-korrelierten Signal bei  $\lambda = 912 \text{ nm}$  wurden nicht festgestellt. Dies deckt sich mit der Beobachtung der Arbeitsgruppe um K.D. Glinchuk et al. [106, 107, 322].

Das Intensitätstopogramm mit der Meßfeldgröße von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  der Cu-charakteristischen Lumineszenzemission ( $\lambda = 912 \text{ nm}$ ) ist in Abb. 5.8 ii) dargestellt. Die mesoskopischen Intensitätsfluktuationen, mit einer höheren Lumineszenzintensität im Bereich der Zellwand, spiegeln das sich in zellulare Substruktur anordnende Versetzungsarrangement wider. Im Gegensatz zu den Ausführungen des Abschnitts 5.3.2 kann aus diesen Intensitätsunterschieden jedoch nicht unmittelbar der Hinweis abgeleitet werden, daß die Diffusion des Cu bevorzugt entlang der Versetzungen in das Volumen erfolgt und/oder sich Cu-korrelierte Ausscheidungen im Bereich der Versetzungen gebildet haben. Begündet ist dies dadurch, daß die zeitintegrierte Lumineszenzintensität eines Band-Akzeptor-Übergangs nicht nur proportional zur Defektkonzentration, sondern auch proportional zur Summe der strahlenden und nichtstrahlenden Ladungsträgerlebensdauer (Beziehung (3.19) und (3.10)) ist und sich die nichtstrahlenden Rekombinationszentren durch eine inhomogene Verteilung mit einer geringeren Konzentration im Bereich der Zellwände auszeichnen (vgl. Abschnitt 6.1.1 und 6.1.2). Infolgedessen wird die Lumineszenzintensität zumindest auch durch die laterale Variation des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums EL6 beeinflusst.

## 5.4.2 Identifikation der Cu-korrelierten Lumineszenzemission bei $h\nu = 1.36 \text{ eV}$

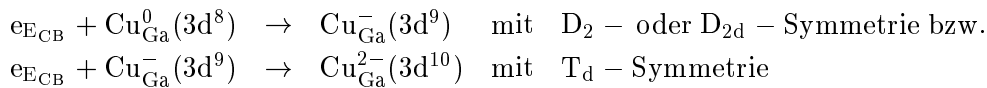
Die Existenz der Cu-korrelierten PL-Bande mit dem Intensitätsmaximum bei etwa  $h\nu = 1.36 \text{ eV}$  und die Zuordnung des Übergangs zu dem Cu-Akzeptorniveau  $E_{VB} + 155 \text{ meV}$  ist zwar weitgehend akzeptiert z.B. [104, 106, 107, 126, 127, 261, 308, 318, 322, 330], doch nicht völlig unumstritten. Das gleiche gilt für die damit verknüpfte Vorstellung eines isolierten substitutionellen  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ -Zentrums. Um weiteren Interpretationsmöglichkeiten gerecht zu werden, sei im folgenden ein Abriß der Diskussion dargelegt.

So bestimmen beispielsweise H.J. Queisser et al. [261] bei ihren Untersuchungen an undotiertem, n-leitendem GaAs das  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^-$ -Niveau mit  $E_{VB} + (155 \pm 2) \text{ meV}$  bei einer Temperatur von  $20 \text{ K}$  nach der Eindiffusion von Cu ( $N_{\text{Cu}} = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Dabei wird die Vorstellung von R.N. Hall et al. [123] aufgegriffen, daß Cu in n-typ GaAs als substitutioneller Doppelakzeptor wirkt, und die beobachtete PL-Bande als die erste Ionisationsstufe des Akzeptors  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^-$  identifiziert. Die Halbwertsbreite des PL-Peaks von mehreren meV wird mit der Phononenwechselwirkung (Franck-Condon-Shift) erklärt.

Die zweite Ionisationsstufe  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2-}$  mit ihrem Akzeptorniveau bei etwa  $E_{VB} + 450 \text{ meV}$  konnten H.J. Queisser et al. z.B. [261] nicht nachweisen. Sie begründen dies mit dem Abfall der Detektorempfindlichkeit im entsprechenden Spektralbereich. Gestützt wird diese konzeptionelle Vorstellung unter anderem von K. Sugiyama [300], der die beobachtete Emissionsbande bei  $1.01 \text{ eV}$  mit dem Doppelakzeptor

tor des substitutionellen Cu auf einem Ga-Platz identifiziert, sowie unter einem gewissen Vorbehalt<sup>3</sup> von A.G. Milnes<sup>[208, 209]</sup>, der auf der Grundlage der theoretischen Arbeit von A. Glodeanu<sup>[108]</sup> argumentiert.

Des weiteren konnte die Arbeitsgruppe um A.A. Gutkin<sup>[13, 15, 16]</sup> bei ihren Untersuchungen zur Cu-Symmetrie an GaAs:Cu unter uniaxialen Druck die beiden Lumineszenzbanden bei 1.36 und 1.02 eV beobachten und mit ihren Symmetriebetrachtungen



die Queisser'sche Vorstellung des substitutionellen Cu-Zentrums mit zwei möglichen Ionisationsstufen untermauern. Die Symbolik der Symmetrieklassen  $D_2$ ,  $D_{2d}$  und  $T_d$  kennzeichnet die Nomenklatur nach A. Schoenflies<sup>[199]</sup>. Hierbei ist die Elektronenkonfiguration des Cu im Grundzustand mit  $3d^{10}4s^1$  bestimmt. Substituiert das Atom Cu den Gitterplatz des Ga, so werden drei Elektronen zur kovalenten Bindung benutzt, so daß sich die ungebundene  $3d^8$ -Konfiguration bildet. Wirkt nun Cu als Doppelakzeptor, so führt dies zur geschlossenen  $3d^{10}$ -Schale. Die im Vergleich zum zweiten Übergang niedrigere Symmetrie des ersten wird mit dem Jahn-Teller-Effekt begründet.

Das Argument der Existenz der gebundenen Exzitonen - die  $C_0$ -Linie bei 1.5026 eV bzw. die  $F_0$ -Linie bei 1.4832 eV - sowie der gleichen Symmetrie der Emissionslinien und der Cu-Akzeptorniveaus benutzt F. Willmann et al.<sup>[354]</sup>, um die gebundenen Exzitonen den beiden Ladungszuständen des  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  tendenziell zuzuordnen. S. Griehl et al.<sup>[111, 112]</sup> weisen auf den Zusammenhang der Cu-Ausscheidungsbildung und der gleichzeitigen Reduktion der Intensitäten der beiden BE-Linien  $C_0$  und  $F_0$  hin.

Ferner sind Arbeiten<sup>[104, 330]</sup> zu den Akzeptor-assoziierten und gebundenen Exzitonen an Cu- und Li-dotierten bzw. Li-codotierten GaAs (ursprünglich SI-GaAs) zu nennen, die aufgrund der nichtbestätigten Korrelation zwischen der  $C_0$ -BE-Linie und der 1.36 eV-Lumineszenzbande sowie aus der wechselseitigen Beziehung zwischen den Cu- und Li-bedingten Übergängen ein von H.J. Queisser et al.<sup>[261]</sup> abweichendes Modell vorschlagen. Die mit dem Cu-Niveau bei  $E_{VB} + 156 \text{ meV}$  verbundene 1.36 eV-Bande wird durch den Übergang von dem einfach ionisierten zum zweifach ionisierten Ladungszustand des Akzeptors  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  verursacht. Eine Verbindung zwischen der im obigen Sinne diskutierten 1.02 eV-Bande und dem 450 meV-Akzeptorniveau des Cu wird nicht gesehen. Die Existenz eines weiteren Akzeptors mit unbekannter Symmetrie und Konfiguration wird gefolgert.

Die von dem Konzept des isolierten  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ -Zentrums abweichenden Strukturvorstellungen haben i.d.R. gemeinsam, daß die Cu-Akzeptorniveaus mit einem Cu-korrelierten Komplex identifiziert werden, dessen Basisbaustein ein  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  ist. So werden zum Beispiel als ursächliche Wirkung für die Emissionsbanden bei  $h\nu \simeq 1.36 \text{ eV}$  bzw.  $h\nu \simeq 1.00 \text{ eV}$  die  $V_{\text{As}}$ -assoziierten Defektkonfigurationen  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  und  $\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$ <sup>[74, 105, 321]</sup>,  $\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  und  $\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}$ <sup>[212]</sup> bzw.  $\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  und  $V_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$ <sup>[278]</sup> sowie  $V_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  und  $\text{Cu}_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$ <sup>[117]</sup> diskutiert. J. van de Ven et al.<sup>[318]</sup> stellen fest, daß ein  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  mit der

<sup>3</sup>A.G. Milnes<sup>[208, 209]</sup> betont die Möglichkeit, daß die Lumineszenzbande bei 1.36 eV auch durch den  $V_{\text{As}} - \text{Cu}_{\text{Ga}}$ - oder  $D_{\text{As}} - \text{Cu}_{\text{Ga}}$ -Komplex hervorgerufen werden könnte.

1.356 eV-Emissionsbande und die Zentren  $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$  und  $\text{Cu}_{\text{Ga}}(\text{V}_{\text{As}})_2$  mit der 1.347 eV- bzw. 1.31 eV-Lumineszenz verknüpft sind sowie ein weiterer unbekannter Cu – X-Defektkomplex der Emission bei 1.467 eV entspricht.

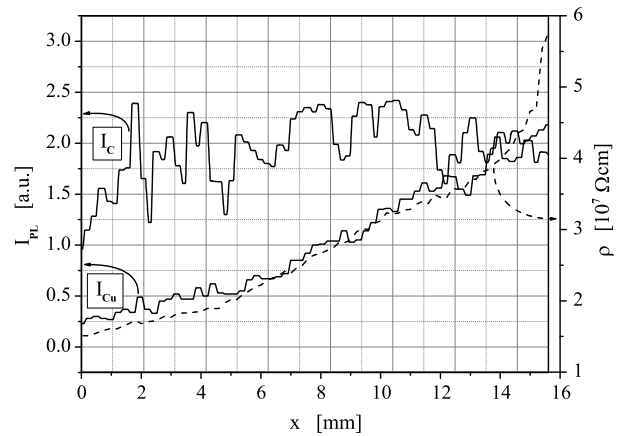
### 5.4.3 Korrelation der Lumineszenzemission des Cu mit der Widerstandsverteilung

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen an GaAs-Wafern, die aus einem mit Cu kontaminierten SI-GaAs-Einkristall getrennt wurden, weisen auf die direkte Proportionalität zwischen der Verteilung des spezifischen Widerstands  $\rho$  und der Cu-Lumineszenzintensität  $I_{\text{Cu}}$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 912 \text{ nm}$  hin [22]. Wie in Abb. 5.9 i) dargestellt, korreliert die radiale Abhängigkeit der Widerstandsverteilung  $\rho(x)$  mit einem Maximum am Waferand eindeutig mit der Lumineszenzintensitätsverteilung  $I_{\text{Cu}}(x)$  des Cu, während die Verteilung  $I_{\text{C}}(x)$  des Elements C um einen konstanten Mittelwert variiert. Diese strenge Korrelation zwischen der Cu-Lumineszenzemission und der Widerstandsverteilung kann zur Kalibrierung der Cu-Lumineszenzintensität und somit auch zur Schätzung der Konzentration des elektrisch aktiven Cu benutzt werden.

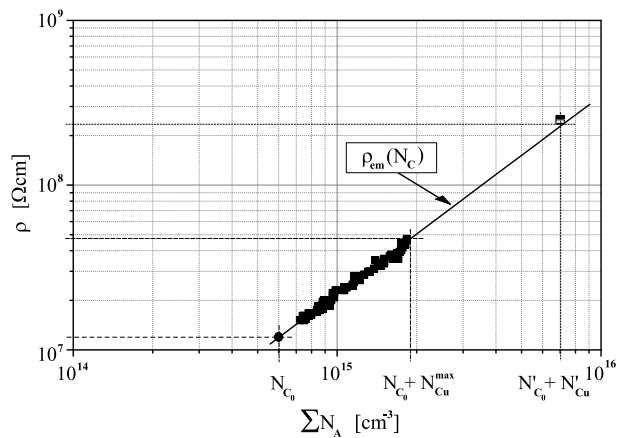
Ansatzpunkt ist hierbei der topographische Nachweis der Volumeninkorporation des Cu mittels optischer und elektrischer Methoden (PL und TDCM). Basis der Schätzung bildet das Kompensationsmodell und infolgedessen die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der Gesamtakzeptorkonzentration  $\sum N_A$  (vgl. Abschnitt 2.3 und 5.2). Diese  $\rho - \sum N_A$ -Abhängigkeit wird durch die aus Abb. 2.7 extrahierte, empirische  $\rho - N_C$ -Beziehung

$$\rho_{em}(N_C) \simeq 8.61 \cdot 10^{-11} N_C^{1,1609} \quad (5.16)$$

angenähert. Des weiteren wird eine im Mittel konstante Konzentration des Elements C mit  $N_{C_0} = (5.8 \pm 0.3) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  - bestimmt mittels LVM-Messung - angenommen und vorausgesetzt, daß das inkorporierte Cu einzig zur Widerstandserhöhung beiträgt.



i)



ii)

**Abb. 5.9:** i) Durchmesserlinie der Lumineszenzemission für den  $(e,C^0)$ -ILO- bzw. für den  $\text{Cu}(A^0)$ -Übergang sowie die Verteilung des spezifischen Widerstands  $\rho(x)$  eines Cu-kontaminierten SI-GaAs-Wafers [22]. ii) Bestimmung der Konzentration des elektrisch aktiven Cu unter Zuhilfenahme der empirischen  $\rho - N_C$ -Beziehung (5.16) für die in i) (geschlossene Symbole) bzw. für die in Abb. 5.8 (halbgeschlossenes Symbol) dargelegte GaAs:Cu-Probe.

Die Schätzung der Inkorporationskonzentration des elektrisch aktiven Cu erfolgt dann durch die Extraktion der sich entsprechenden Wertepaare  $\rho$  und  $I_{Cu}$  aus Abb. 5.9 i) sowie durch die Zuhilfenahme eines Skalierungsfaktors  $f$ . Wie in Abb. 5.9 ii) dargelegt, werden die Widerstandswerte  $\rho(N_{C_0} + f \cdot I_{Cu})$  durch die Wahl des Skalierungsfaktors  $f$  solange verschoben bis eine Deckungsgleichheit mit der empirischen Widerstandsgeraden  $\rho_{em}(N_C)$  besteht (geschlossene Symbole). Durch Ablesen der Gesamtakzeptorkonzentration von der Abszisse, bestehend aus der Konzentration des C und des Cu, wird dann durch die Differenzbildung die lokal inkorporierte Cu-Konzentration bestimmt. Die auf diese Weise ermittelte lokale Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  des elektrisch aktiven Cu variiert von  $0.17 \cdot N_{C_0}$  in der Wafermitte bis zu einem Wert von  $2.24 \cdot N_{C_0}$  am Wafertrand.

Für die im Zusammenhang mit Abb. 5.8 beschriebene Probe wurde durch Lumineszenz- und Widerstandsmessungen unter identischen Bedingungen ein  $N'_{Cu}/N'_{C_0}$ -Verhältnis von 14 ermittelt (Abb. 5.9 ii), halbgeschlossenes Symbol). Hieraus läßt sich folgern, daß nur etwa 74 % der mit Hilfe der AES bestimmten Inkorporationskonzentration des Cu von  $N_{Cu}^{AES} = (9.5 \pm 0.9) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  elektrisch aktiv ist. Demzufolge ist dies als ein weiterer Hinweis zu werten, daß der restliche Anteil in Form von Cu-Ausscheidungen in die GaAs-Matrix eingebaut wird. Hierbei ist nicht völlig auszuschließen, daß dies auch in Form weiterer Cu-korrelierter Defekte stattfindet, die mit Hilfe der Photolumineszenz nicht nachweisbar sind oder unter deren Nachweisgrenze liegen.

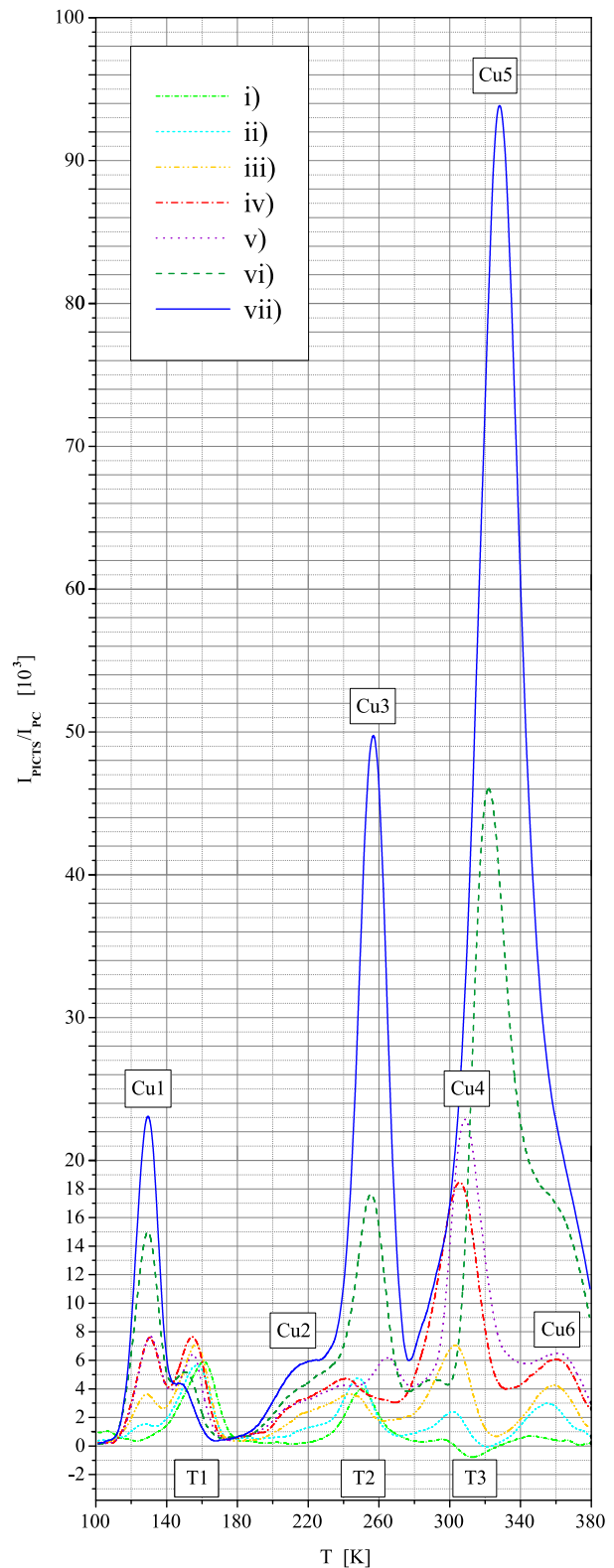
R. Leon et al. <sup>[190]</sup> ziehen aus dem Vergleich zwischen der mit Hilfe der SIMS bestimmten Cu-Konzentration und der mit TDH ermittelten Akzeptorkonzentration im p-leitenden GaAs:Cu die Schlußfolgerung, daß nur 3.5 % bis 16 % des inkorporierten Cu elektrisch aktiv ist. Bestätigt wird dies durch die PIXE-Spektren, die zeigen, daß nur ein kleiner Bruchteil der Cu-Atome substitutionell auf einem Gitterplatz sitzt, sowie durch TEM- bzw. HREM-Untersuchungen der hexagonal-förmigen Präzipitate. Hierbei wird gefolgert, daß die Höhe des elektrisch inaktiven Anteils von dem Abkühlprozeß während der Wärmebehandlung abhängig ist. Ferner beträgt das Verhältnis des elektrisch aktiven zum inaktiven Cu bei den von J. Blanc et al. <sup>[33]</sup> und R.N. Hall et al. <sup>[123]</sup> veröffentlichten Arbeiten etwa 1:9. Die Unterschiede zwischen den genannten Literaturwerten und dem im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Verhältnis des elektrisch aktiven zum inaktiven Cu erklärt sich aus den um mehr als zwei Größenordnungen differierenden Inkorporationskonzentrationen  $N_{Cu}$ .

Bei den obigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die Photolumineszenzemission des Cu bei  $\lambda = 912 \text{ nm}$ , dem Queisser'schen Konzept <sup>[261]</sup> entsprechend, mit der ersten Ionisationsstufe des substitutionellen Cu identifiziert werden kann. Wird hingegen die Emission mit der Vorstellung eines substitutionellen Doppelakzeptors verbunden, wie z.B. von R.N. Hall et al. <sup>[123]</sup> und Z.G. Wang et al. <sup>[330]</sup> favorisiert, so halbieren sich die Angaben zur Konzentration des elektrisch aktiven Cu. Die Abschätzung behält auch dann ihre Gültigkeit, wenn - wie von A.G. Milnes <sup>[208, 209]</sup> diskutiert - die beobachtete Lumineszenz-Bande dem (elektrisch aktiven!) Defektkomplex  $V_{As} - Cu_{Ga}$  bzw.  $D_{As} - Cu_{Ga}$  zugeschrieben wird.

## 5.5 Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy

Die Methode der Photolumineszenz ist ein rein optisch spektroskopisches Verfahren zur Charakterisierung der intrinsischen und extrinsischen Substrateigenschaften. Deshalb ist als Information eine rein energetische Antwortfunktion der strahlenden Übergänge zwischen den Bändern und den Störstellen zu erwarten. Aufgrund der fehlenden Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten der optischen Matrixelemente sowie der Tatsache, daß das nichtstrahlende Rekombinationszentrum EL6 (vgl. Abschnitt 6.2.2) im Mittelpunkt des Interesses steht, sind quantitative Aussagen zur Konzentration unter Einbeziehung der Wechselwirkung bei der Inkorporation des Cu mit großen Fehlern behaftet. Die gewonnenen Ergebnisse können in der Regel nur unterstützend bzw. bestätigend wirken (vgl. Abschnitt 3.3).

Demgegenüber haben elektrische Charakterisierungsverfahren - wie TSC oder PICTS - den Vorteil, daß zwischen der Konzentration eines Defekts und der Meßgröße eine direkte Verknüpfung besteht (vgl. Abschnitt 3.2). Die Spektren liefern somit in erster Ordnung ein realistisches Abbild des Defektinventars. Der verwendeten PICTS-Methode immanent ist die Voraussetzung der SI-Eigenschaft der GaAs-Probe sowie die Realisierung eines ohm'schen Kontakts zwischen Probe und Meßperipherie. Seine methodische Begrenzung findet das Verfahren in dem Übergang zum p-leitenden Charakter des Meßobjekts sowie in der Gleichrichtung der Kontaktierung. Unter Nutzung der Arbeiten von J.J. Winter et al. [358, 359] zur Bestimmung des Bereichs der Mischleitung (vgl. Abschnitt 3.2.4) wurde die zu untersuchende Probenserie auf die maximale Inkorporationskonzentration des Cu von  $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  begrenzt.



**Abb. 5.10:** Normierte PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Proben in Abhängigkeit der Inkorporationskonzentration des Cu [380] (Zunahme  $N_{Cu}$  von i) nach vii), Tab. 5.2).

### 5.5.1 Cu-korrelierte Defekte im PICTS-Spektrum

#	$N_{Cu}$ [ $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ]	Cu-korrelierte Defekte	Weitere Defekte
i)	$0.25 \pm 0.02$	Cu1?, Cu4?, Cu6?	T1, T2, T3
ii)	$0.69 \pm 0.07$	Cu1, Cu2, Cu4, Cu6	T1, T2, T3?
iii)	$2.20 \pm 0.36$	Cu1, Cu2, Cu4, Cu6	T1, T2?
iv)	$2.15 \pm 0.18$	Cu1, Cu2, Cu4, Cu6	T1, T2?
v)	$4.50 \pm 0.72$	Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu6	T1, T2?
vi)	$4.93 \pm 0.57$	Cu1, Cu2, Cu3, Cu5, Cu6	T1
vii)	$8.70 \pm 0.90$	Cu1, Cu2, Cu3, Cu5	T1

**Tab. 5.2:** Übersicht über die sich in den PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Probenserie abbildenden Haftstellen (Abb. 5.10) in Abhängigkeit der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$ .

Das Spektrum i) ist durch die Traps T1 und T2, die den intrinsischen Defekten EL6 und EL3 zugeordnet werden (Tab. 5.3), sowie durch einen in seiner Intensität schwach negativen Peak T3 charakterisiert. Bereits ab einer Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  von etwa  $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bilden sich deutlich die vier Cu-korrelierten Peaks Cu1, Cu2, Cu4 und Cu6 in Koexistenz mit den Traps EL6 und EL3 aus. Der Peak T3 hat in Vergleich zu i) an Intensität verloren. Die sich im Niedertemperaturbereich des Spektrums befindenden Traps Cu1 und Cu2 werden über den gesamten Variationsbereich der Cu-Inkorporation nachgewiesen und zeigen eine monotone Abhängigkeit in ihrer Konzentrationsverteilung (Peakhöhe  $\sim N_{Cu1, Cu2}$ , Abb. 5.11 i)).

In den Haftstellen Cu4 und Cu6, deren Konzentration ebenfalls mit der Inkorporationskonzentration des Cu skaliert, spiegelt sich eine gewisse Dynamik im Inkorporationsmechanismus des Cu wider. Ab einer Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  von etwa  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bildet das PICTS-Spektrum bei der Erhöhung von  $N_{Cu}$  eine Umgruppierung der Haftstellen Cu4 und Cu6 zugunsten der Traps Cu3 und Cu5 ab, die dann das gesamte Spektrum dominieren. Eine mögliche Begründung könnte die Tatsache sein, daß mit zunehmender Inkorporation des Cu nicht weitere Traps der Typen Cu4 bzw. Cu6 gebildet werden, sondern durch die Anlagerung weiterer Cu-Atome oder anderer Defekttypen, wie z.B. As-Leerstellen, die Defekte Cu3 und Cu5 gebildet werden. Eine weitere Erklärung könnte durch das Sättigungsverhalten der Defekte Cu4 und Cu6 in Verbindung mit einem bevorzugten Einbau der Cu-Atome als Defekttyp Cu3 und Cu5 gegeben sein. Die Überlagerung der einzelnen defektspezifischen Stromtransienten gemäß dem Superpositionsprinzip führt dann zur experimentell ermittelten Multitransiente. Letzteres könnte auch die nicht zu beobachtende Existenz des Peaks T2 im Spektrum ab einer Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  von  $(2.20 \pm 0.36) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  sowie die sich ausbildenden, haftstellenspezifischen Peakschultern begründen. Die Auswertung der Photoleitungstransienten mit Hilfe einer Multitransientenanalyse zur Separation der einzelnen Störstellenspezies, wie z.B. das von M. Pavlović et al. [254, 255] auf der Fouriertransformation basierende Simulationsmodul SIMPA, könnte zur weiteren Analyse des Inkorporationsmechanismus des Cu im SI-GaAs beitragen.

In Tab. 5.3 ist die Klassifikation der in den PICTS-Spektren abgebildeten Traps (Abb. 5.10) mit den entsprechenden Aktivierungsenergien zusammengefaßt. Die Aktivierungsenergie für die Haftstelle Cu2

In Abb. 5.10 sind die normierten PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Probenserie in Abhängigkeit der Inkorporationskonzentration des Cu dargestellt. Die Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  variiert von i)  $(2.5 \pm 0.02) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bis vii)  $(8.70 \pm 0.90) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Eine Übersicht der sich in den Spek-



kann aufgrund des nicht-gaußförmigen Verlaufs des PICTS-Signals nicht bestimmt werden. Die Zuordnung der Haftstellen ELX erfolgte hierbei auf der Grundlage der publizierten Forschungsergebnisse [63, 83, 201, 265, 368]. Die Klassifizierung der Cu-korrelierten Peaks Cu1 und Cu2 mit den charakteristischen Temperaturen  $T_m$  von 130 K und 215 K als die beiden Ionisationsstufen des  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  erfolgt in Übereinstimmung mit den beiden Autorengruppen B.H. Yang et al. [365, 366, 367] und K. Leosson et al. [191].

Es werden dabei die unterschiedlichen Zeitfenster der Transientenauswertung sowie die in Abschnitt 5.5.2 dargelegten auf der Durchsicht der publizierten Forschungsergebnisse basierende Argumente berücksichtigt. Die Diskrepanz bezüglich der Aktivierungsenergien erklärt sich dadurch, daß der Arrhenius-Plot der Haftstelle Cu1 keine eindeutig lineare Abhängigkeit zeigt. Dies könnte auf einen nicht-exponentiellen Verlauf der Transienten und/oder auf weitere, energetisch eng benachbarte und somit die Transienten überlagernde Haftstellen hindeuten [380]. In diesem Zusammenhang ist es üblich, die beiden Ionisationsstufen  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^-$  bzw.  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2-}$  als das  $\text{Cu}_A$ -Niveau mit einer Aktivierungsenergie  $\varepsilon_A = 150 - 170 \text{ meV}$  bzw. als das  $\text{Cu}_B$ -Niveau mit  $\varepsilon_A = 440 - 490 \text{ meV}$  zu bezeichnen z.B. [191, 190, 366].

Weitgehend akzeptiert ist inzwischen, daß der Defekt EL3 mit dem negativen U-Zentrum des (oc)  $\text{O}_{\text{As}}$  [151, 368] in Verbindung gebracht wird. Die PICTS-Untersuchungen von W. Fengmei et al. [83] bzw. die DLTS-Messungen von C.V. Reddy et al. [265] zeigen im Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ein ausgeprägtes U-Band<sup>4</sup>. Statt dessen wurde in Abhängigkeit der Wärmebehandlung bei nahezu gleichbleibenden Aktivierungsenergien ein Drift zu niedrigeren Temperaturen beobachtet. Der Peak T3 mit seinem negativen  $\frac{I_{\text{PICTS}}}{I_{\text{PC}}}$ -Verlauf wurde i.d.R. bei den vorgenommenen Untersuchungen nur bei niederohmigen und insbesondere bei GaAs:O-Proben beobachtet, deren Ladungsträgerdichte  $n$  größer als  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ist. Mit der Erhöhung der Dotierkonzentration des Sauerstoffs (d.h. mit der Zunahme der Ladungsträgerdichte  $n$ ) wird die Peakposition zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Das normierte PICTS-Signal nimmt mit seinem negativem Peakminimum weiter ab bis es schließlich das gesamte Spektrum dominiert [378]. S.R. Blight et al. [34] demonstrieren, daß die Existenz des Peaks T3 auch auf den Ladungsaustausch mit den Oberflächenzuständen der Probe zurückgeführt werden kann.

## 5.5.2 Identifikation der Cu-korrelierten Haftstellen

Gemäß dem Prinzip der thermischen Entleerung der Haftstellen liefert das PICTS-Verfahren zwar die Signatur der Haftstellen, d.h. der Informationsgehalt beschränkt sich auf die Aktivierungsenergie, auf die Emissionsrate und unter den entsprechenden Voraussetzungen auf die Angabe der Konzentration einer Haftstelle, bietet jedoch keinen direkten Hinweis auf die atomare Struktur der Störstelle. Erst die

<sup>4</sup>Die Bezeichnung U-Band bezieht sich auf den Begriff des U-Zentrums.

$T_m$ [K]	Terminus	$\varepsilon_A$ [meV]	Zugeordneter Defekttyp
130	Cu1	$285 \pm 15$	$\text{Cu}_{\text{Ga}}^-$ (bzw. $\text{Cu}_A$ )
155 - 163	T1	$305 \pm 35$	EL6
215	Cu2	n.a.	$\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2-}$ (bzw. $\text{Cu}_B$ )
250	T2	$760 \pm 50$	EL3
255	Cu3	$640 \pm 10$	?
300 - 310	Cu4	$870 \pm 20$	?
310 - 320	T3		Sauerstoff- korreliert ?
320	Cu5	$800 \pm 100$	?
355 - 365	Cu6	$900 \pm 100$	?

**Tab. 5.3:** Klassifikation der in den PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Probenserie abgebildeten Traps (Abb. 5.10) mit den entsprechenden Aktivierungsenergien  $\varepsilon_A$  [380].

Kombination mit anderen Charakterisierungsmethoden oder weiteren, durch die Manipulation des Defekthaushalts - wie z.B. die Kodotierung oder die Deformation - erlangten Informationen erlaubt es, Aussagen zur Defektkonfiguration zu treffen.

Bei der Diskussion der experimentell ermittelten Aktivierungsenergien der Störstellen bzw. bei dem Vergleich mit den entsprechenden energetischen Niveaus ist zu beachten, daß die einbezogenen Untersuchungsverfahren - mit Ausnahme der TDH-Methode - auf dem Prinzip des Nicht-Gleichgewichts beruhen. Wie G. Kühnel et al. <sup>[170]</sup> beispielhaft an der Differenz zwischen der mittels DLTS bestimmten Aktivierungsenergie des EL6 von 350 meV und den mit TDH gemessenen 130 meV diskutieren, sind Einflußfaktoren, wie die Temperaturabhängigkeit des Einfangsquerschnitts  $\sigma_n$ , bei der Interpretation der DLTS, TSC- und PICTS-Ergebnisse sowie bei dem Vergleich der durch die verschiedenen Charakterisierungsmethoden erlangten Meßergebnisse, wie z.B. die Korrelation mit einer optisch bestimmten Aktivierungsenergie <sup>[172]</sup>, für das gleiche Untersuchungsobjekt mit einzubeziehen. Neben dem thermisch aktivierten Ladungsträgererfang sind auch Effekte zweiter Ordnung, wie die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, zu berücksichtigen <sup>[312]</sup>. Ferner wird bei der Betrachtung des Relaxationsmechanismus impliziert, daß ausschließlich eine Wechselwirkung zwischen den Störstellen und dem  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone besteht. Bei der der Photolumineszenz zugrundeliegenden strahlenden Rekombination dürfen Phononen-assoziierte Prozesse nicht vernachlässigt werden. Desgleichen weist W.W. Harvey <sup>[124]</sup> mit seiner thermodynamischen Beschreibung der Störstellenionisation in Halbleitern auf die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie hin.

Die Literaturrecherche zu dem aktuellen Stand der Forschungsergebnisse offenbart neben dem Konzept des Doppelakzeptors Cu auf dem Ga-Platz eine Mannigfaltigkeit an Erklärungsansätzen für die Cu-korrelierten Defekte in GaAs. Die nachfolgend dargelegte Auswahl, die nicht auf transientenspektroskopische Methoden beschränkt wird, dient als Basis für eine mögliche Identifikation der Cu-korrelierten Peaks Cu3 bis Cu6 sowie für den Vorschlag weiterführender experimenteller Versuchsstrategien zur Klärung der strukturellen Identität der Cu-korrelierten Haftstellen Cu3, Cu4, Cu5 und Cu6.

### **Cu<sub>A</sub> und Cu<sub>B</sub>-Niveau**

Bereits das einfache, von A. Glodeanu <sup>[108]</sup> vorgeschlagene Helium-Modell zur Berechnung der Ionisationsenergien der zweiwertigen substitutionellen Cu-Störstelle Cu<sub>Ga</sub> liefert mit den Werten  $\varepsilon_1 = 171$  meV und  $\varepsilon_2 = 407$  meV eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den von H.W. Allison et al. <sup>[6]</sup>, St. Griehl et al. <sup>[111, 112]</sup> und R. Leon et al. <sup>[190]</sup> mit Hilfe der TDH bzw. von R. Leon et al. <sup>[190]</sup>, B.H. Yang et al. <sup>[366]</sup> und K. Leosson et al. <sup>[191]</sup> mittels DLTS bzw. CTS an p-leitenden GaAs:Cu bestimmten Aktivierungsenergien von 139 meV bis 170 meV für die erste und 440 meV bis 490 meV für die zweite Ionisationsstufe. Auch ein Wechsel des Untersuchungsobjekts zu SI-GaAs:Cu untermauert mit den Aktivierungsenergien von 140 meV bis 200 meV und 400 meV bis 480 meV das Konzept des Doppelakzeptors Cu <sup>[365]</sup> (DLTS) bzw. <sup>[153, 310, 367]</sup> (PICTS).

## Cu-korrelierte Komplexe

Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung des Cu mit den weiteren möglichen Dotierelementen, wie z.B. das häufig diskutierte Si oder Te, haben die Arbeiten zu den Cu-Komplexen in GaAs gemeinsam, daß es sich einerseits um Donator-assoziierte, andererseits aber vorwiegend um As-Leerstellen-assoziierte Cu-Komplexe handelt, deren Basisbaustein ein  $Cu_{Ga}$  ist z.B. [68, 80, 82, 113, 176, 278, 310, 323]. Eine Ausnahme bilden hierbei der von A.G. Milnes [208, 209] dem  $E_{VB} + 240$  meV-Niveau zugeordnete Cu-Cu-Paar-komplex sowie die Sauerstoff-korrelierten Cu-Störstellen.

S.S. Chiao et al. [52] diskutieren im Zusammenhang mit den photoelektronischen Eigenschaften des LPE-GaAs:Cu die Möglichkeit, daß Cu mit dem im System immanent vorhandenen Sauerstoff reagiert und einen neutralen  $Cu_xO_y$ -Komplex bildet. Diese Überlegung findet teilweise eine Unterstützung in den PL-Untersuchungen von B.A. Kolesov et al. [160, 161]. In der Arbeit von 1974 berichten B.A. Kolesov et al. von einer Aufspaltung der PL-Bande bei etwa 1.2 eV in zwei Komponenten, die den  $(D - O_i)$ -Komplexpaaren zugeschrieben wird. Diese Aufspaltung wiederum wird durch die alternative Platzierung des  $O_i$  auf dem Zwischengitterplatz im Ga- bzw. As-Untergitter hervorgerufen. In der nachfolgenden Untersuchung an Cu- und Sauerstoff-kodotierten GaAs:Si wird das Spektrum durch eine Emissionsbande im Bereich von 1.24 eV bis 1.26 eV dominiert und mit der Defektkonfiguration  $Cu_i - O_i$  gleichgesetzt. Des weiteren ist in den von B. Yang et al. [365] veröffentlichten DLTS-Spektren des GaAs:Si:Cu in Abhängigkeit von der Inkorporationskonzentration des Cu eine gewisse Dynamik bzgl. der Signalstärke und der charakteristischen Temperatur  $T_m$  des mit dem Sauerstoff korrelierten EL3 zugeschriebenen Peaks zu beobachten. Ein Indiz für die Korrelation zwischen dem Defekt EL3 und dem Cu findet sich auch in der Arbeit von C.C. Tin et al. [309].

## Interpretation der Cu-korrelierten Haftstellen Cu3, Cu4, Cu5 und Cu6 sowie eine weiterführende Versuchsstrategie

Bei der Analyse der vorliegenden Ergebnisse aus der Literatur werden im wesentlichen zwei grundlegende Denkansätze zur Interpretation und zur näheren Bestimmung der atomaren Struktur der Cu-korrelierten Traps in den PICTS-Spektren (Abb. 5.10), insbesondere der Peaks Cu3, Cu4, Cu5 und Cu6, favorisiert. Zum einen ist dies die Wechselwirkung des Cu mit dem Defekt EL3, d.h. das Einbeziehen des im System immanent vorhandenen Sauerstoffs, sowie zum anderen die Attraktivität zur Bildung von  $V_{As}$ -assoziierten Cu-Komplexen in der gesamten Breite der möglichen Strukturvariationen. Dies schließt auch die Wechselwirkung der Cu-korrelierten Traps untereinander sowie die Modifikation und Komplexbildung bereits existierender Defekte durch die Anlagerung weiterer Cu-Atome mit ein.

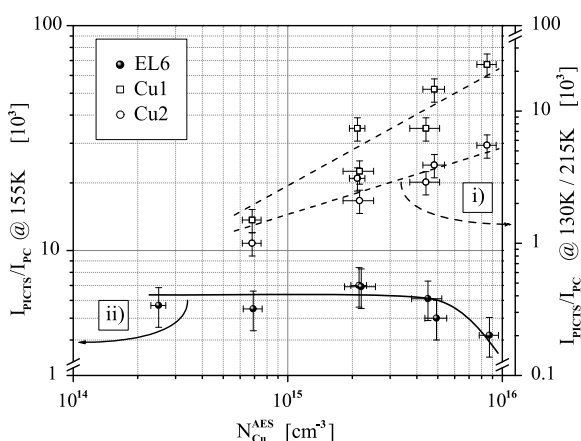
Experimentelle Versuchsstrategien müßten somit den Vergleich der Sauerstoff-spektroskopischen Verfahren sowie PA-Untersuchungen bei Beleuchtung der Probe (vgl. Abschnitt 3.1.3) mit den elektrischen Methoden der Störstellenspektroskopie (DLTS, TSC und PICTS) beinhalten. Beispiele für Sauerstoff-bezogene Methoden wären die auf den Arbeiten von B.A. Kolesov et al. [160, 161] beruhende Lumineszenzemissions-Spektroskopie sowie die LVM-Spektroskopie mit der Signatur des Duplets  $O_i$  bei  $\nu_{O_i} = 845$   $cm^{-1}$  bzw. des Triplets  $O_{As}$  bei  $\nu_{O_{As}} = 715$   $cm^{-1}$ . Dieser Vergleich müßte in Abhängigkeit

mit der Inkorporationskonzentration des Cu unter besonderer Berücksichtigung des Widerstandsbereichs der Mischleitung erfolgen, da gemäß K. Kuriyama et al. [176] die Leitungstypkonversion eng mit der Existenz eines  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ -Donator-Komplexes bzw. eines  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ -Leerstellen-Komplexes sowie die Passivierung des Antisites EL2 mit dem Defektkomplex  $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$  bzw.  $\text{V}_{\text{As}}\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$  verknüpft ist.

Ferner müßte die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie einer Haftstelle sowie Maskierungseffekte, wie z.B. die Passivierung der Cu-Niveaus durch Li-Eindiffusion bzw. durch Wasserstoff- und Deuteriumplasma [133, 191], in ihrer Bedeutung für die Interpretation der Cu-korrelierten Energieniveaus in der Bandlücke des GaAs bewertet werden. Das Einbeziehen der Möglichkeit, daß eine dieser sich in den Spektren (Abb. 5.10) abbildenden Haftstellen durch das interstitielle Cu bedingt sein könnte [228, 377], vervollständigt das weiterführende Konzept zur experimentellen Bestimmung der atomaren Struktur.

### 5.5.3 Wechselwirkung des Cu mit dem Defekt EL6

Bei der Diskussion der Wechselwirkung des Defekts EL6 mit dem eindiffundierenden Cu ist die Voraussetzung der Vergleichbarkeit (vgl. Abschnitt 3.2.2) in bezug auf den praktizierten Modus der extrinsischen Anregung auf das  $\text{EL}2^0$ -Niveau erfüllt. Gemäß dem Ergebnis des Abschnitts 5.3.1 ist die in Betracht zu ziehende Passivierung des Antisites EL2 durch die Inkorporation des Cu bei einer Inkorporationskonzentration  $N_{\text{Cu}}$  bis zu  $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  vernachlässigbar (Abb. 5.5). Demzufolge kann die Konzentration der aus dem  $\text{EL}2^0$ -Niveau freigesetzten Ladungsträger zur Besetzung der Haftstellen innerhalb der betrachteten Probenserie als eine konstante Größe angesehen werden. Erschwerend wirkt hierbei jedoch die Möglichkeit der bereits diskutierten Transientenüberlagerung, die durch die Dominanz der Haftstelle Cu1 insbesondere bei den höheren Inkorporationskonzentrationen  $N_{\text{Cu}}$  gegeben sein könnte.



**Abb. 5.11:** Abhängigkeit der normierten PICTS-Peakhöhen der i) Cu-korrelierten Haftstellen Cu1 und Cu2 sowie des ii) intrinsischen Defekts EL6 von der Inkorporationskonzentration  $N_{\text{Cu}}$ .

Abb. 5.11 ii) zeigt die Abhängigkeit der dem EL6 zugeschriebenen Peakhöhen von der Inkorporationskonzentration  $N_{\text{Cu}}$ . Entgegen den Erwartungen, die sich darauf begründen, daß  $N_{\text{Cu}}$  mindestens von gleicher Größenordnung wie  $N_{\text{EL}6}$  ist (vgl. Abschnitt 7.4.2), wird die Peakhöhe der Haftstelle EL6 erst ab einer Inkorporationskonzentration  $N_{\text{Cu}}$  von etwa  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beeinflusst. Erst nach Überschreiten dieses Werts ist ein geringfügiger Abfall der Peakhöhe des EL6 zu beobachten. Ursächlich hierfür könnte die auf  $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  begrenzte Inkorporationskonzentration  $N_{\text{Cu}}$  in Kombination mit einer begünstigten Wechselwirkung des Cu mit dem EL2 sein. Zum einen erfolgt gemäß den Überlegungen des Ab-

schnitts 5.3.2 die Diffusion des Cu in das Volumen des Probekörpers bevorzugt entlang des Versetzungsnetzwerks. Zum anderen besteht gemäß den Abschnitten 3.4.2 und 6.1.2 (i.V.m. Abschnitt 6.2.2) eine Antikorrelation zwischen der Verteilung der EL2- und der EL6-Konzentration mit einer höheren Konzentration des EL2 in der Umgebung der Versetzungen. Die im Vergleich zu B.H. Yang et al. [365, 366, 367] beobachtete Reduktion der EL6-Konzentration unter die Nachweisgrenze ist durch die um mindestens eine Größenordnung höhere Inkorporationskonzentration des Cu erklärt. In Anbetracht der obigen Überlegungen ist die Konzentrationsbestimmung des Defekts EL6 mit Hilfe der Extraktion der Peakhöhe bei der charakteristischen Temperatur  $T_m^{EL6}$  aus dem PICTS-Spektrum ab einer Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  von  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ungeeignet.

## 5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Inkorporation von Cu in SI-GaAs

Die Besonderheit des Cu in GaAs ist die Vielschichtigkeit hinsichtlich seiner möglichen Erscheinungsformen. Cu kann sowohl über einen schnellen interstitiellen als auch über einen langsamen substituierten Prozeß diffundieren sowie das Versetzungsnetzwerk als ultra-schnelles Transportvehikel benutzen. Seine Löslichkeit wird nicht nur durch die Temperatur bedingt, sondern auch von der anfänglichen Dotierkonzentration beeinflusst, wobei diese allerdings unabhängig vom Dotierelement ist. Zudem zeigt der Diffusionskoeffizient des Cu eine spezifische Abhängigkeit von der Inkorporationskonzentration.

Charakteristisch für Cu in GaAs ist die äußerst hohe Neigung zur Komplexbildung mit der eigenen Atomsorte und/oder mit dem intrinsischen sowie extrinsischen Störstellenhaushalt des GaAs. Diese Eigenschaft bedingt die Existenz von mehr als nur zwei Cu-korrelierten Energieniveaus in der Bandlücke und kann zur nachhaltigen Passivierung des Antisites EL2 und des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums EL6 sowie zur Koagulation von elektrisch inaktiven Cu-Präzipitaten und Cu-Leerstellen-Clustern, aber auch zur Maskierung des Cu führen.

Die eingangs gestellte Frage nach der Beeinträchtigung der Aussagekraft der im Kapitel 7.3 protokollierten Meßergebnisse und Korrelationen durch die Inkorporation von Cu kann auf der Basis der durchgeführten Experimente nur in soweit beantwortet werden, als bis zu einer Inkorporationskonzentration von etwa  $N_{Cu} \simeq 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  die Meßfehler der IR-Absorptionsmessung zur Konzentrationsbestimmung des Antisites EL2 mit 4 % sowie des normierten PICTS-Signals bei der für die Ermittlung der Konzentration des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums EL6 mit 20 % größer sind als die durch die mögliche Passivierung erwarteten Effekte. Entsprechendes gilt für die Intensitätsbestimmung der 0.8 eV-Emissionsbande der Photolumineszenzuntersuchungen.

Fundamentiert wird diese Schlußfolgerung durch die in Zahlen gefaßte Betrachtung der Vorstellung, daß durch die Inkorporation des Cu der Antisite  $As_{Ga}$  durch das Ersetzen des As-Atoms mit einem Cu-Atom und/oder durch die Bildung eines  $Cu_{Ga}As_{Ga}$ -Komplexes in einen elektrisch inaktiven Zustand überführt wird, wenn die diskutierten Konzentrationen des EL2 im oberen  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ - bzw. unteren  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ -Bereich berücksichtigt werden. Nach Überschreiten dieser Inkorporationsschwelle wird

aufgrund der optisch-assistierten Intradbandübergänge der freien Ladungsträger der mittlere Transmissionsgrad der IR-Absorptionsmessung in Abhängigkeit der Cu-Inkorporationskonzentration niedriger. Die auf dem gleichen Besetzungsgrad  $v_i$  einer Haftstelle beruhende Voraussetzung (vgl. Abschnitt 3.2.2) der Vergleichbarkeit der PICTS-Spektren ist dann nicht oder nur schlecht erfüllt.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der AES durchgeführten stichprobenartigen Überprüfung der Inkorporationskonzentration des Cu wurde diese mit  $N_{Cu} < 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Mit der Forderung, daß die Cu-Inkorporationskonzentration deutlich kleiner sein muß als die Konzentration des Antisites EL2, ist die Rahmenbedingung für das in Abschnitt 7.6 bzw. 7.7 entwickelte Modell der Defekt-Transformation bzw. der Gitterrelaxation gesteckt.

---

## Kapitel 6

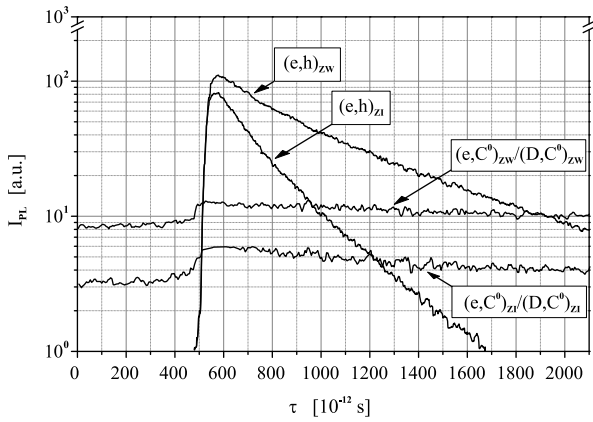
# Darstellung, Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zu den Ladungsträgerlebensdauer-Experimenten

Die Untersuchungen zu den Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Defekte EL2 und EL6 sowie der As-Ausscheidungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen eindeutig, daß durch die geeignete Wahl des Temperatur-Zeit-Regimes bei der thermischen Nachbehandlung von SI-GaAs-Einkristallen durch sich gegenseitig bedingende physikalische Zusammenhänge gezielt Einfluß auf die Konzentration und die Verteilung der Defekte genommen werden kann. Somit versteht sich das *Tayloring* der defektinduzierten Materialeigenschaften des SI-GaAs mit Hilfe der thermischen Nachbehandlung u.a. dahingehend, zielgerichtet die Konzentration, die Verteilung und das Arrangement der nichtstrahlenden Rekombinationszentren zu beeinflussen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach dem Rekombinationsmechanismus, nach der Identifikation sowie nach der strukturellen Natur der nichtstrahlenden Rekombinationszentren (NRRC) als auch nach der Wirkung aufgrund einer Wärmebehandlung.

### 6.1 Nichtstrahlendes Rekombinationszentrum

Das Verfahren zur Herstellung der SI-GaAs-Einkristalle, die As-Stöchiometrieabweichung sowie das sich ausbildende Versetzungsnetzwerk determinieren die Konzentration der NRRC sowie deren Verteilung. Durch die thermische Nachbehandlung werden diese reversibel beeinflusst <sup>[222]</sup>. Infolgedessen können die einzelnen Spezies, die die Bausteine des NRRC im SI-GaAs bilden, in der Gestalt weiterer Defektypen in der GaAs-Matrix vorkommen <sup>[143]</sup>. A.T. Hunter <sup>[136, 137]</sup> folgert aus seinen Photolumineszenz-Untersuchungen die Existenz eines Rekombinationszentrums, das nicht wesentlich zum Kompensationsmechanismus beiträgt, aber aufgrund seines großen Trägereinfangquerschnitts alle anderen optischen Prozesse dominiert.

### 6.1.1 Rekombinationsmechanismus



**Abb. 6.1:** Abklingverhalten der Emissionsintensität des BB-Übergangs  $I_{e,h}(t)$  sowie der C-korrelierten Emissionen (e,A) bzw. (D,A), unterschieden nach den Meßpositionen Zellwand (ZW) und Zellinneres (ZI), einer wärmebehandelten Standard-SI-GaAs-Probe [46]. (Das Meßsignal  $I_{(e,C^0)/(D,C^0)}(t)$  wurde durch die beiden Übergänge  $(e,C^0)$  und  $(D,C^0)$  verursacht.)

Die im Vergleich zum BB-Übergang wesentlich längere Abklingzeit - dies widerspricht dem Rekombinationsmodell - ist dadurch zu erklären, daß die nach der Anregung mit Elektronen gefüllten Donatoren des  $(D,C^0)$ -Übergangs noch als Reservoir zur weiteren Lumineszenzemission dienen, wenn die Rekombination über den Kanal  $(e,C^0)$  bereits abgeklungen ist.

Die exponentielle Abnahme der BB-Intensitäten  $I_{BB}(t)$  ist ein eindeutiger Indikator dafür, daß der Rekombinationsprozeß durch einen SRH-Mechanismus determiniert wird, da nur bei SRH-dominierenden Übergängen die Lebensdauer gemäß der Beziehung (3.17) im Sinne einer Zeitkonstanten interpretiert werden kann. Die Abweichung vom idealen exponentiellen Verlauf wird mit der durch die Diffusion der Ladungsträger ausgelösten Reduktion der Ladungsträgerdichte während des Thermalisationsprozesses begründet [47]. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die Arbeiten von N.M. Haegel et al. [119], K. Leo et al. [186, 187, 188, 189], M. Müllenborn et al. [232] und W.W. Rühle et al. [271]. Im Gegensatz zu den mit dem Element C verknüpften Übergängen  $(e,C^0)$  bzw.  $(D,C^0)$  ist bei der BB-Emission ein deutlicher Einfluß der Versetzungen auf den Rekombinationsprozeß zu beobachten. Die ermittelte Ladungsträgerlebensdauer mit typischerweise etwa 150 ps im Zellinneren ist um den Faktor 2 bis 4 geringer als die in den Zellwänden bestimmte Lebensdauer (vgl. auch Abb. 6.2 iii).

Demzufolge ist dieser experimentelle Befund dahingehend zu interpretieren, daß die Rekombination über ein nichtstrahlendes Rekombinationszentrum dominiert (vgl. Abschnitt 3.3.2). Da die Lumineszenzintensität eines Übergangs direkt proportional zu dessen Rekombinationsrate  $g$  ist, wird die Rekombinationsrate  $g$  durch den SRH-Rekombinationsmechanismus determiniert. Die Lebensdauer der nichtstrahlenden Rekombination  $\tau_{nr}$  ist somit wesentlich kürzer als die der strahlenden Rekombination  $\tau_r$ ,

In Abb. 6.1 ist das Abklingverhalten sowohl der Emissionsintensität des BB-Übergangs  $I_{BB}(t)$  als auch der Emissionsintensität der Rekombination über den Akzeptor C einer wärmebehandelten Standard-SI-GaAs-Probe dargestellt. Hierbei wurde nach den Meßpositionen Zellwand (ZW) und Zellinneres (ZI) differenziert. Aufgrund meßtechnischer Bedingungen konnte bei dieser Probenserie nicht zwischen dem Leitungsband-Akzeptor-  $(e,C^0)$  und dem Donator-Akzeptor-Übergang  $(D,C^0)$  unterschieden werden [46, 47]. Ein signifikanter Einfluß des Versetzungsnetzwerks in bezug auf die Verlaufscharakteristik der Intensität  $I_{(e,C^0)/(D,C^0)}(t)$  ist nicht zu beobachten. Die absoluten Intensitätswerte differieren jedoch mit einer höheren Intensität im Bereich der Versetzungen.



so daß die totale Ladungsträgerlebensdauer gemäß der Beziehung (3.10) durch

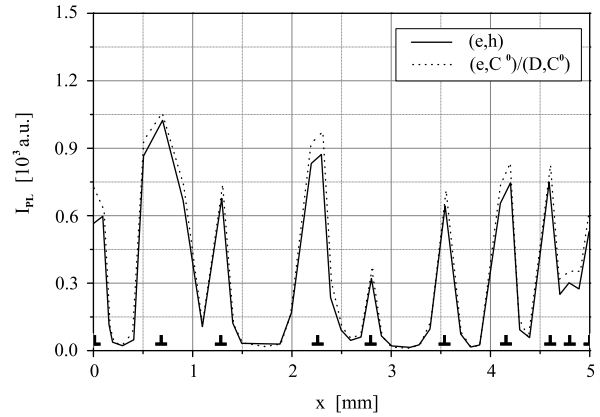
$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (6.1)$$

bestimmt ist. Weiterhin bedingt die strenge Korrelation der Ladungsträgerlebensdauer mit dem Versetzungsnetzwerk des SI-GaAs, daß die Verteilung dieses dominierenden lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums mit den sich in zellularen Substrukturen anordnenden Versetzungen antikorreliert sein muß.

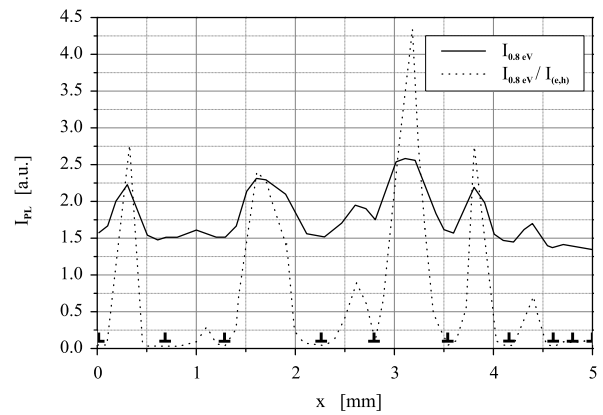
### 6.1.2 Identifikation des lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums

Ursächlich für die lebensdauerbestimmende Rekombination scheint - gemäß dem aktuellen Stand der Forschung - das mit dem zuerst von P.W. Yu et al. [369] nachgewiesene 0.8 eV-Photolumineszenzband verknüpfte Rekombinationszentrum zu sein [8, 66, 119, 186, 187, 188, 189, 232, 271, 305].

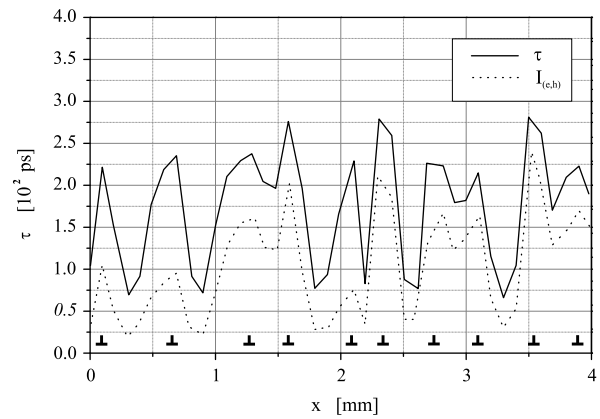
In Abb. 6.2 wird die Lumineszenzintensitäts-Durchmesserlinie i) des BB-Übergangs, die über das Versetzungsnetzwerk einer wärmebehandelten Standard-SI-GaAs-Probe hinwegführt, mit der ii) der 0.8 eV-Emissionsbande verglichen. Analog dazu ist in Abb. 6.2 iii) die Ladungsträgerlebensdauer dargestellt. Es ist evident, daß die Intensität des BB-Übergangs sowie die Ladungsträgerlebensdauer streng mit dem Versetzungsnetzwerk korreliert und die Intensität der 0.8 eV-Emissionsbande sich dazu antikorrelativ verhält. Diese Antikorrelation zwischen der Intensität der BB-Lumineszenz bzw. der bandkantennahen Übergänge mit der Intensität der 0.8 eV-PL-Bande wird neben den bereits genannten Autoren von M. Tajima et al. [306], T. Kikuta et al. [156] und B. Hoffmann [132] bestätigt.



i)



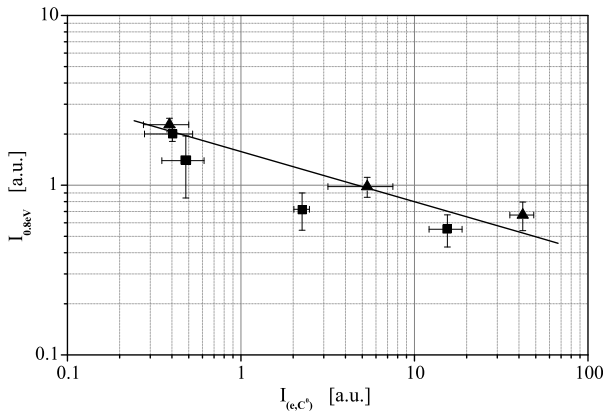
ii)



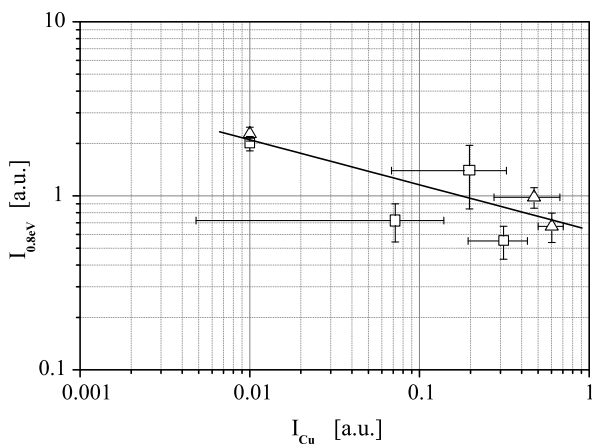
iii)

**Abb. 6.2:** Durchmesserlinie der Lumineszenzintensität für i) den (e,h)-, den (e, C<sup>0</sup>)- und den (D, C<sup>0</sup>)-Übergang, für ii) die 0.8 eV-Emissionsbande sowie c) die Durchmesserlinie der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  über das Versetzungsnetzwerk einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe [46, 47]. (Das Meßsignal  $I_{(e,C^0)/(D,C^0)}(t)$  wurde durch die beiden Übergänge (e, C<sup>0</sup>) und (D, C<sup>0</sup>) verursacht.  $\perp$  kennzeichnet eine Versetzungswand.)

### 6.1.3 Wirkung der thermischen Nachbehandlung



i)



ii)

**Abb. 6.3:** Zusammenhang zwischen der Intensität der i)  $(e, C^0)$ -Lumineszenz (geschlossene Symbole) bzw. des ii) Cu-korrelierten Übergangs bei 1.36 eV (offene Symbole) und der 0.8 eV-Emissionsbande für die Probenserien 45971 (■, □) und 42619 (▲, △). (Die Intensitäten der 0.8 eV-Lumineszenzbande sowie der Übergänge  $(e, C^0)$  und Cu –  $(A^0)$  entsprechen hierbei Mittelwerten, deren Fehlerbalken durch die Standardabweichungen eines 26 mm<sup>2</sup> großen Topogramms definiert sind [21].

Der Abb 6.3. i) ist zu entnehmen, daß die wechselseitige Beziehung mit der Intensität der BB-Lumineszenzemission auch für die  $(e, C^0)$ -Emissionslinie ihre Gültigkeit behält. Im Gegensatz zu den oben dargelegten experimentellen Beobachtungen konnte hier eindeutig zwischen dem Leitungsband-Akzeptor-  $(e, C^0)$  und dem Donator-Akzeptor-Übergang  $(D, C^0)$  unterschieden werden [21]. Dabei zeichnen sich die in diesem Fall benutzten Probenserien 45971 und 42619 (Tab. 4.1 und vgl. Abschnitt 7.3.1) durch eine deutliche Abnahme in der Konzentration des Antisites EL2 und des Defekts EL6 mit der Zunahme der Wärmebehandlungszeit  $t$  aus (Abb. 7.4 iii) und 7.4 iv)). Die Abszisse ist auch als Zeitachse zu interpretieren. Dementsprechend nimmt innerhalb der Probenserien 45971 (■, □) und 42619 (▲, △) die Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzbande mit Zunahme der Zeit  $t$  ab und die Emissionsintensität des BB-Übergangs zu. Aufgrund des gezeigten Zusammenhangs zwischen der 0.8 eV-Lumineszenzemission und der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  muß infolgedessen mit steigendem  $t$  die Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  anwachsen. Wie in Abb. 6.3 ii) dargestellt, ist keine signifikante Wirkung des bei 1.36 eV beobachteten Cu –  $(A^0)$ -Übergangs (vgl. Abschnitt 5.4.1 und 5.4.2) auf die 0.8 eV-Emissionsintensität angesichts der geringen detektierten Intensitäten und somit keine Beeinträchtigung dieser Interpretation zu erwarten.

Die Untersuchungen zum Einfluß der Wärmebehandlung auf die Ladungsträgerlebensdauer von der Arbeitsgruppe um K. Leo [119, 187, 188] untermauern die obige Schlußfolgerung. Die stetige Erhöhung des Temperatur-Zeit-Regimes auf 1153 K und auf 60 Minuten hat eine mit der Zunahme der Temperatur und der Zeit korrelierte Reduktion der Lumineszenzbanden bei 0.63 eV und 0.68 eV sowie eine im Vergleich zum as-grown-Zustand deutliche Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer um den Faktor 4 bis 5 zur Folge. Darüber hinaus führt die Wärmebehandlung neben der Lebensdauererhöhung zu einer deut-

lichen Verbesserung der über die zellulare Substruktur definierten Standardabweichung und somit zur Homogenisierung der Ladungsträgerlebensdauer.

Auch die experimentelle Verifikation des Konzepts der sich gegenseitig bedingenden Elektronentemperatur  $T_e$  und der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  von Z.M. Wang et al. [331, 332, 333] bestätigen die oben dargelegten Befunde sowie die sich daraus ergebende Schlußfolgerung. Die von Z.M. Wang et al. [331, 332, 333] publizierten Durchmesserlinien über das Versetzungsnetzwerk eines SI-GaAs-Wafers demonstrieren eine eindeutige Antikorrelation zwischen der bandkantennahen PL-Intensität und der Elektronentemperatur  $T_e$ . Diese wird dahingehend interpretiert, daß die Lebensdauer - und somit auch die strahlende Rekombination - in den Zellwänden im Vergleich zu dem Zellinneren deutlich höher ist (Faktor 10). Die statistische Auswertung von verschiedenen wärmebehandelten Wafern zeigt im Vergleich zum as-grown-Zustand eine Verringerung der Elektronentemperaturen  $T_e$  mit einer deutlichen Abnahme der Halbwertsbreite in der Häufigkeitsverteilung der  $T_e$  und demzufolge sowohl die Erhöhung als auch die Homogenisierung der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$ . C. Fitz [90] interpretiert seine Ergebnisse zu den  $T_e$ -Untersuchungen an SI-GaAs-Wafern mit unterschiedlichen thermischen Nachbehandlungen dahingehend, daß durch die Wärmebehandlung zwar auf die Verteilung, nicht aber auf die Höhe der Elektronentemperatur zielgerichtet Einfluß genommen werden kann. Ferner sei der Absolutwert nur durch das Verfahren zur Herstellung der GaAs-Einkristalle definiert.

#### 6.1.4 Weitere lebensdauerbeeinflussende Rekombinationszentren

Die Gegenüberstellung der Abb. 6.2 i), ii) und iii) zeigt eindeutig die laterale Antikorrelation der 0.8 eV-Emissionsbande mit den bandkantennahen Übergängen und mit der Ladungsträgerlebensdauer. Dabei ist die Emissionsintensität des die 0.8 eV-Lumineszenzbande bedingenden Übergangs um zwei bis drei Größenordnungen geringer als die Intensität des BB-Übergangs und schwankt in Abhängigkeit von der Wärmbehandlung um einen Mittelwert. Unter der Voraussetzung, daß es sich dabei um einen Band-Störstelle-Übergang handelt und daß das mit der 0.8 eV-Lumineszenzbande verknüpfte Rekombinationszentrum das einzige lebensdauerbestimmende Zentrum ist, besteht eine direkte Konkurrenz zwischen diesem Band-Störstelle-Übergang und dem BB-Übergang. Demzufolge muß die Proportionalität

$$I_{BB} \sim \frac{1}{I_{0.8\text{eV}}} \quad (6.2)$$

strikt erfüllt sein. Daß die Relation (6.2) offensichtlich keine strenge Gültigkeit besitzt, ist als ein deutliches Indiz zu werten, daß nicht nur ein einzelnes die 0.8 eV-Lumineszenzbande bedingendes Rekombinationszentrum die Emissionsintensität des BB-Übergangs und somit auch die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt.

Literaturrecherchen zum aktuellen Stand der Forschung liefern weitere Hinweise. In ihren Arbeiten über die Photoleitfähigkeit von SI-GaAs-Wafern ziehen J.R. Niklas et al. [237] und B. Gründig [116] Parallelen zwischen dem MDP-Topogramm und der BB-Photolumineszenz in Verbindung mit der räumlichen Verteilung des spezifischen Widerstands und der Konzentration des EL<sup>20</sup>. Basierend auf dem Prinzip der mittels einer Mikrowellenkavität detektierten und störstellenbedingten Absorption [237, 292] ist

bei BB-Anregung das Signal der Photoleitung direkt proportional zur Lebensdauer der angeregten Ladungsträger im Leitungsband sowie zur Driftbeweglichkeit. Bei der Betrachtung des BB-Lumineszenz- und MDP-Topogramms fällt insbesondere bei der Arbeit von B. Gründig <sup>[116]</sup> auf, daß zwar in beiden Fällen der Kontrast durch das Versetzungsnetzwerk mit einer höheren Emissionsintensität und Lebensdauer in den Zellwänden bestimmt wird, das MDP-Topogramm sich jedoch gegenüber der lateralen Verteilung der BB-Photolumineszenz durch eine saumartige Feinstruktur auszeichnet. Dies impliziert eine mögliche Beteiligung eines weiteren lebensdauerbeeinflussenden Zentrums. Ferner weist das Ladungsträgerlebensdauer-Topogramm in seiner strukturellen Ausrichtung mit den saumartigen, zellartigen Gebilden Analogien mit den LST-Topogrammen und den DSL-Ätzreliefs auf. Ergänzend sei bemerkt, daß B. Gründig <sup>[116]</sup> bei mehrfacher RT-BB-Anregung der Ladungsträger an der gleichen Meßposition der Probe eine Vernichtung des strahlenden Rekombinationszentrums im MDP-Topogramm beobachtet. Dieser mittels Photonenbestrahlung gebleichte Zustand eines optisch aktiven Zentrums erfährt bei RT nach etwa 36 Stunden seine Reaktivierung.

Der Vergleich zwischen dem PCT-Verfahren, der BB-Photolumineszenz und der DSL-Ätzung<sup>1</sup> an wärmebehandelten SI-GaAs-Wafern zeigt zwar eine strenge Korrelation zwischen der Widerstands- und der Ätztopographie, jedoch auch deutliche Unterschiede zwischen dem Kontrasttopogramm der BB-Photolumineszenz und dem DSL-Ätzrelief <sup>[266]</sup>. Einerseits argumentiert C. Reichel <sup>[266]</sup> in Analogie zu den in die Beziehung (6.3) mündenden Überlegungen<sup>2</sup> (vgl. Abschnitt 6.2.1), daß es mindestens ein weiteres lebensdauerbeeinflussendes Rekombinationszentrum gibt. Andererseits weist der Autor bei der Berücksichtigung der unterschiedlichen Anregungsmodi für die BB-Photolumineszenz ( $n_{exc} \simeq p_{exc} \gg N_T, N_{EL2}$ ) und für das DSL-Verfahren ( $n_{exc}, p_{exc} \ll N_T, N_{EL2}$ ) darauf hin, daß die Rekombinationszentren in Abhängigkeit der Charakterisierungsmethode nicht identisch sein müssen bzw. sich in ihren Wirkungen unterscheiden können. Ursächlich dafür ist die Tatsache, daß die DSL-Ätzrate proportional zur totalen Löcherdichte  $p$  in der Raumladungszone und die BB-Intensität  $I_{BB}$  proportional zu dem Produkt der photogenerierten Elektronendichte  $n_{exc}$  und der Löcherdichte  $p_{exc}$  ist. Da bei schwacher Anregung ( $n_{exc}, p_{exc} \ll N_T, N_{EL2}$ ) die Löcherdichte mit  $p_{exc} \sim \sqrt{\frac{g}{\sigma_p}}$  unabhängig von der

<sup>1</sup>Das photochemische Naßätzen von GaAs in einer HF – CrO<sub>3</sub>-Lösung erfolgt über die Reaktionsschritte der Oxidation des Halbleiters und der Reduktion des Oxidationsmittels Cr an der Grenzfläche fest-flüssig ( $\text{GaAs} + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{Ga}^{3+} + \text{As}^{3+}$ ) <sup>[152]</sup>. Die daraus resultierende Ladungs- bzw. Potentialverteilung wird i.a. anhand des Bändermodells des Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs erklärt <sup>[241]</sup>. Für den Fall des n-leitenden GaAs ergibt sich eine nach oben gerichtete Bandkantenverbiegung, die durch die Breite  $W_s$  der Raumladungszone charakterisiert ist und durch die Konstanz des Fermi-niveaus über den Halbleiter-Elektrolyt-Übergang hervorgerufen wird. Die Elektronen separieren weg von und die Löcher hin zur Grenzfläche GaAs-Elektrolyt. Durch die Photonenbestrahlung erfolgt eine Erhöhung der Löcherdichte an der Grenzfläche zwischen der Probe und der Ätzlösung und führt durch das Anwachsen des Löcherreservoirs zur Erhöhung des Ätzabtrags. Die Dichte der photogenerierten Löcher, die die Grenzfläche erreichen und dementsprechend effektiv zum Ätzabtrag beitragen, ist durch  $G_b = G_0 \exp\left(-\frac{x-W_s}{L}\right)$  gegeben <sup>[98, 99]</sup>. Hierbei ist  $G_0$  die totale Dichte der photogenerierten Löcher,  $x$  der Abstand von der Grenzfläche und  $L$  die Diffusionslänge der Löcher. Infolgedessen ist die Breite der Verarmungszone  $W_s$  der ätzratenbestimmende Parameter, so daß bei der Verkleinerung der Raumladungszone die Dichte der photogenerierten Löcher, die zum Ätzprozeß beitragen, geringer ist. Im SI-GaAs ist die Situation durch einen aufgrund der geringen Bandkantenverbiegung niedrigen Parameter  $W_s$  charakterisiert. Auf Rekombinationsprozessen beruhende Effekte, die durch eine geringe Diffusionslänge  $L$  der Löcher gekennzeichnet sind, determinieren somit die Höhe der Ätzabtragsrate deutlich <sup>[221, 345, 347, 348]</sup>.

<sup>2</sup>Bei identischer Argumentationskette wurde von C. Reichel <sup>[266]</sup> darin der Defekt EL2 durch das 0.8 eV-Lumineszenzemissions bedingende Rekombinationszentrum ersetzt.

Konzentration  $N_T$  des lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums ist, folgert C. Reichel [266] daraus die Existenz eines weiteren lebensdauerbeeinflussenden Rekombinationszentrums, das zwar auf die Dichte der angeregten Löcher  $p_{exc}$  und die Löcherlebensdauer  $\tau_p$  entscheidend Einfluß nimmt, nicht aber auf das Produkt aus  $n_{exc}$  und  $p_{exc}$ .

## 6.2 Identität des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums

Bei der Betrachtung der obigen Resultate im Kontext der publizierten Forschungsergebnisse ist zu konstatieren, daß das dominierende lebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum eindeutig durch die 0.8 eV-Lumineszenzemissionsbande bestimmt ist. Es stellt sich somit die Frage nach der Identifikation und der atomaren Struktur dieses Zentrums.

### 6.2.1 Negierung des Defekts EL2 als das nichtstrahlende Rekombinationszentrum

Auf der Grundlage der Beobachtung, daß die Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzemission bei der Wärmebehandlung die gleiche Abhängigkeit wie die des EPR-Signals für den Defekt  $As_{Ga}$  zeigt, folgern J. Windscheif et al. [351] daraus deren Identität. Eine Unterstützung findet diese Erkenntnis bei W. Welling et al. [344], die die Intensität der bandkantennahen Lumineszenz mit der auf der IR-Absorptionsmessung basierenden Konzentration des  $EL2^0$  vergleichen. Basierend auf der Vorstellung, daß der Antisite  $As_{Ga}$  dem intrinsischen Defekt EL2 entspricht, präzisieren sie die Auffassung von J. Windscheif et al. [344] dahingehend, daß die erste Ionisationsstufe  $EL2^+$  als ein die Lumineszenzintensität reduzierendes Zentrum wirkt, wobei die lateralen Fluktuationen über das Versetzungsnetzwerk hinweg durch die inhomogene Verteilung der Akzeptorkonzentration verursacht wird.

Die exakte Berechnung der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  mit Hilfe der Beziehung (3.15) unter Zuhilfenahme der aus der einschlägigen Literatur bekannten Einfangsquerschnitte [75, 215]  $\sigma_n^{EL2} \simeq 10^{-15} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_p^{EL2} \simeq 10^{-18} \text{ cm}^2$  bei einer Konzentration des EL2 von  $N_{EL2} \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  führt unter Berücksichtigung der LHe-Temperatur zu einem Wert von 6 ns. Dies widerspricht angesichts der im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Lebensdauern von 150 ps bis 600 ps (vgl. auch Abb. 6.2 ii)) der Hypothese des lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums EL2.

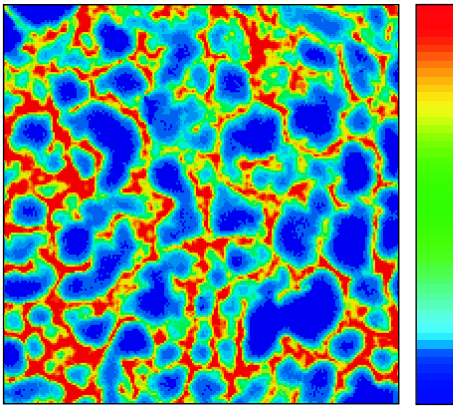
Des weiteren unterstützen folgende Überlegungen die Tatsache, daß der Antisite EL2 nicht das lebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum mit einer Konzentration von  $N_T$  ist. Dazu sei der Übergang zwischen den freien Ladungsträgern und einem an einer Störstelle gebundenen Ladungsträger im Fall der starker Anregung ( $n_{exc} \simeq p_{exc} \gg N_T, N_{EL2}$ ) betrachtet. Die Lumineszenzintensität des EL2 ist dann gemäß den Beziehungen (3.15) und (3.19) unter Nutzung der Relation  $n_{exc} \sim g\tau$  mit

$$I_{EL2} \sim N_{EL2} g \tau \sim \frac{N_{EL2}}{N_T} g \quad (6.3)$$

bestimmt und für  $N_T \equiv N_{EL2}$  unabhängig von der lokalen Konzentrationsverteilung des Antisites EL2. Für die Intensität des BB-Übergangs gilt dann gemäß der Beziehung (3.18) die Proportionalität

$$I_{BB} \sim g^2 \tau^2 \sim \frac{1}{(N_{EL2})^2}. \quad (6.4)$$

Somit wäre die Intensitätsverteilung der BB-Photolumineszenz umgekehrt proportional zur lokalen Konzentration des EL2 im Quadrat.



**Abb. 6.4:** Intensitätstopogramm der BB-Lumineszenzemission ( $\lambda = 824 \text{ nm}$ ; Meßfeldgröße  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ) bei RT einer Probe der Serie 45971 mit einer höheren Intensität im Bereich der Zellwände. ( $t_A = 1200 \text{ min}$ )

Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Befunden, die i.d.R.<sup>3</sup> eine strenge Korrelation zwischen der auf der IR-Absorption basierenden EL2-Topographie (Abb. 3.5 i)), der BB-Lumineszenzemissions-Topographie (Abb. 6.4) sowie dem Versetzungsnetzwerk (Abb. 7.1 i)) zeigen. Die Verteilung der Ladungsträgerlebensdauer dagegen verhält sich antikorrelativ. Demzufolge ist festzuhalten, daß der Antistrukturdefekt EL2 nicht das dominante lebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum sein kann. Dieses Zentrum muß sich durch eine entgegengerichtete Abhängigkeit zur lateralen Verteilung des Antisites EL2 auszeichnen. Entsprechendes gilt auch für den Fall der schwachen Anregung ( $n_{exc}, p_{exc} \ll N_T, N_{EL2}$ ) [8, 232].

Zum gleichen Ergebnis kommen W.W. Rühle et al. [271] und K. Leo et al. [186, 188, 189], die den Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und der PL-Spektroskopie tiefer Störstellen auf der makroskopischen Skala betrachten. Eine Durchmesserlinie der freien Ladungsträgerlebensdauer wird über einen undotierten SI-GaAs-Wafer hinweg mit der Intensitätsdurchmesserlinie des BB- und des Leitungsband-Kohlenstoff-Übergangs sowie der der 0.68 eV- und 0.8 eV-Lumineszenzbande verglichen. Aus dem W-förmigen Verlauf der Lebensdauer einerseits, der mit der Intensitätsverteilung der BB- und Band-Akzeptor-Emission einhergeht, und der antikorrelativen Verteilung des mit der 0.8 eV-Lumineszenz assoziierten Zentrums sowie dem nicht M-förmigen Verlauf der dem EL2 zugeschriebenen 0.68 eV-Lumineszenzbande andererseits wird abgeleitet, daß nur das mit der 0.8 eV-Emission verknüpfte Energieniveau die lateralen Fluktuationen der Ladungsträgerlebensdauer bestimmt.

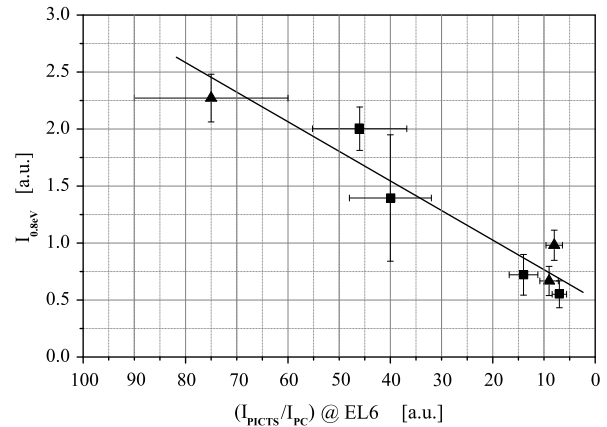
Ergänzend sei auf die Arbeiten von M. Tajima et al. [305, 306, 307] und T. Kikuta et al. [155, 156] verwiesen, die bei Betrachtung der lateralen PL-Intensitätsvariation der tiefen Niveaus in der Bandlücke zusätzlich die LEC-typische W-Form der *epd*-Verteilung über den Waferdurchmesser miteinbeziehen. W. Siegel et al. [288] offerieren mit der hochauflösenden Widerstandstopographie mittels PCT eine weitere Verifikation dafür, daß weder der neutrale Zustand noch die erste Ionisationsstufe des Antisites EL2 das lebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum sein können.

<sup>3</sup>Eine spezielle Wärmebehandlung kann die lokale Kontrastumkehr in der lateralen Konzentrationsverteilung des Antisites EL2 bewirken [350] (vgl. Abschnitt 7.6.2).

## 6.2.2 Verifizierung des Defekts EL6 als das nichtstrahlende Rekombinationszentrum

Bereits A.T. Hunter <sup>[136, 137]</sup> folgert auf der Basis seiner Photolumineszenz-Untersuchungen, daß das NRRC nicht mit dem Antisite EL2 identifiziert werden kann, sondern sich durch die großen Einfangsquerschnitte  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$ , eine geringe elektrische Aktivität sowie eine Proportionalität zur As-Stöchiometrieabweichung auszeichnet. H.Ch. Alt et al. <sup>[8]</sup> und M. Müllenborn et al. <sup>[232]</sup> leiten aus dem Befund, daß der spezifische Widerstand  $\rho$  eines SI-GaAs-Wafers mit Hilfe einer geeigneten Wärmebehandlung homogenisiert werden kann, während der Kontrast der BB-Lumineszenzintensität inhomogen bleibt, die Kongruenz der 0.8 eV-Emissionsbande und des Defekts EL6 ab. Hierbei berücksichtigten die Autoren die Arbeit von S. Reichelmaier et al. <sup>[267]</sup>, die die Abnahme der EL6-Konzentration  $N_{EL6}$  um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu dem as-grown-Zustand mit etwa  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  mittels geeigneter Wärmebehandlung demonstrieren, so daß der intrinsische Defekt EL6 nicht wesentlich zum Kompensationsmechanismus beiträgt.

Abb. 6.5 zeigt die Abhängigkeit zwischen der Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzemissionsbande und der normierten PICTS-Signalhöhe des EL6-Peaks für ausgewählte Proben der Serien 45971 (■) und 42619 (▲). Diese Serien zeichnen sich durch eine deutliche Reduktion der Konzentration des Defekts EL6 mit zunehmender Wärmebehandlungszeit  $t$  in der Ausscheidungsphase aus (Abb. 7.4 iv)). Im Rahmen der experimentellen Fehler sowie der Berücksichtigung, daß es sich hierbei um benachbarte Untersuchungsobjekte eines Probenzylinders handelt (vgl. Abschnitt 4.3), ist das Ergebnis unzweideutig im Sinne der von H.Ch. Alt et al. <sup>[8]</sup> und M. Müllenborn et al. <sup>[232]</sup>



**Abb. 6.5:** Zusammenhang zwischen der Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzemission und der normierten PICTS-Signalhöhe des EL6 für die Proben der Serien 45971 (■) und 42619 (▲).

vorgeschlagenen Identität der 0.8 eV-Emissionsbande mit dem Defekt EL6 zu interpretieren. Dementsprechend ist der Defekt EL6 ebenso eindeutig als das dominante ladungsträgerlebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum zu identifizieren .

Eine Bestätigung findet sich in der Arbeit von S. Alaya et al. <sup>[4]</sup>, die den Nachweis der Kongruenz mit Hilfe des Vergleichs der DLTS- und PL-Spektren vor und nach einer 15-minütigen Wärmebehandlung bei 1123 K unter  $\text{AsH}_3$ -Atmosphäre von n-dotierten und LEC-SI-GaAs erbringen. Da nach der Wärmebehandlung weder der dem EL6 zugeschriebene Peak mit einer Aktivierungsenergie von 350 meV noch die 0.8 eV-Emissionsbande, wohl aber das mit dem EL2 verknüpfte DLTS- bzw. PL-Signal in dem entsprechenden Spektrum abgebildet werden, stellen die Autoren die Identität des Defekts EL6 mit dem die 0.8 eV-Lumineszenzbande bedingenden Zentrums fest. Die Differenz zwischen der thermischen und der optischen Aktivierungsenergie wird durch den die starke Gitterankopplung hervorrufenden Frank-Condon-Shift erklärt <sup>[129]</sup>, und unter Vernachlässigung nichtlinearer Elektron-Gitter-Wechselwirkungen

mit  $350 \pm 20$  meV bestimmt. Die Verursachung der 0.8 eV-Lumineszenzemission durch einen strahlenden Übergang zwischen einem gefüllten EL6-Niveau und dem Valenzband wird hierbei durch S. Alaya et al. [4] vorausgesetzt.

### 6.2.3 Atomare Struktur des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums EL6

Unter Berücksichtigung der im nachfolgenden Kapitel dargelegten Korrelationen und Wechselwirkungen zwischen den As-Ausscheidungen und den Defekten EL2, EL6 sowie der Ga-Leerstellen im Zusammenhang mit den im Abschnitt 2.2.4 diskutierten Strukturkonzepten des Defekts EL6 lassen sich die folgenden Aussagen zur atomaren Struktur des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums EL6 treffen.

Zum einen spricht die Konformität in der Zeit-Abhängigkeit (für  $t > 60$ min) der Konzentration des EL2 und des EL6 (Abb. 7.4 iii) und iv) sowie Abb. 7.7 vi) und viii)) gegen das Modell der Doppelleerstellen  $V_{Ga} - V_{As}$  und für die Beteiligung des Bausteines  $As_{Ga}$  an der atomaren Natur des Defektkomplexes EL6. Zum anderen ist die Struktur  $As_i - V_{Ga}$  unwahrscheinlich, da das Reservoir der  $V_{Ga}$  zur Bildung des Antisites EL2 mit seiner Struktur  $As_{Ga}$  (für  $t < 60$ min) benötigt wird (Abb. 7.4 iii) und v) sowie Abb. 7.7 vi) und ix)). Selbiges gilt für das Modell  $As_{Ga} - V_{Ga}$ . Demnach verbleiben als mögliche EL6-Defektconfiguration die Konstellationen  $As_{Ga} - As_i$  und  $As_{Ga} - V_{As}$ . Beide stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß der Defekt EL6 wie der Antisite EL2 gemäß dem Defekt-Transformations-Modell (vgl. Abschnitt 7.6) ein wachstumsfähiger Keim einer As-Ausscheidung ist und somit zum Anwachsen der Dichte sowie zur Vergrößerung des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles beitragen kann.

Werden die PA-Experimente von C. Corbel et al. [49], K. Saarinen et al. [276, 277] und insbesondere von Z.-Q. Fang et al. [78] berücksichtigt, so erscheint die atomare Struktur  $As_{Ga} - V_{As}$  oder eine ihrer Strukturvariationen, wie z.B.  $V_{Ga} - As_i - V_{As}$ , als die für das lebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum EL6 zutreffende. Unter der Annahme, daß das die RC-Absorption bedingende Zentrum und das NRRC identisch sind, kann deren Proportionalität zur Konzentration der  $V_{As}$  erklärt werden [40, 41].

### 6.2.4 Identität der weiteren lebensdauerbeeinflussenden Rekombinationszentren

Die veröffentlichten Forschungsergebnisse zur mikroskopischen Struktur des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums thematisieren neben den Defekten EL2 und EL6 die folgenden grundlegenden Denkansätze.

**As<sub>i</sub>:** Ausgehend von dem Ga-As-Phasendiagramm sowie von der Vorstellung, daß der As-Überschuß oberhalb der Soliduslinie in Form von As-korrelierten Punktdefekten und nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze als As-Ausscheidungen in der GaAs-Matrix abgelegt wird, erklären E. Mølva et al. [222] den Bildungsmechanismus der mesoskopischen Inhomogenitäten in As-reichem LEC-GaAs mit Hilfe eines Modells, das als die wesentlichen Parameter die As-Stöchiometrieabweichung sowie den thermischen Werdegang des Kristalls benutzt. Die oberhalb der Soliduslinie gebildeten Punktdefekte sind hierbei vorwiegend As-Frenkeldefekte. Der Abkühlvorgang bis zur Löslichkeitsgrenze ist durch Punktdefektreaktionen, wie z.B. die Bildung des Antisites



EL2, gekennzeichnet. Regionen mit bzw. ohne As-Ausscheidungen weisen eine hohe bzw. geringe Emissionsintensität der BB-Lumineszenz auf. Außerdem ist eine gleichgerichtete Abhängigkeit zwischen der Verteilung des Antisites EL2 und der BB-Lumineszenz festzustellen. Diese Beobachtungen führen zur Schlußfolgerung, daß die NRRC mit den As-korrelierten Punktdefekten zu identifizieren sind.

Unterstützend wirkt hierbei ein Abschreckexperiment, das durch eine Kontrastumkehrung in der Intensitätsverteilung der BB-Photolumineszenz und eine nahezu vollständige Auflösung der As-Ausscheidungen gekennzeichnet ist [222]. Damit verknüpft ist die Vorstellung, daß durch das Auflösen der Präzipitate die Konzentration der mit der As-Stöchiometrieabweichung korrelierten Punktdefekte - insbesondere die des interstitiellen As - und somit die Konzentration der NRRC anwächst.

$V_{As}$ : M.R. Brozel [41] stützt sich diesbezüglich auf den experimentellen Befund, daß der Verlauf der Konzentration des  $V_{As}$  einerseits und des die RC-Absorption<sup>4</sup> bedingenden Zentrums andererseits identisch sind. Die Konzentration des die RC-Absorption bedingenden Zentrums korreliert ihrerseits mit der der NRRC. S. Tüzemen et al. [313] zeigen, daß dieses optisch aktive, mittels Photonenbestrahlung bleichbare, die RC-Absorption verursachende Zentrum mit dem NRRC gleichzusetzen ist.

**Lokale Fluktuationen des Leitungsbands:** Unter der Annahme, daß das die RC-Absorption bedingende Zentrum und das NRRC identisch sind und nicht zum Kompensationsprozeß beitragen, diskutieren W. Jantz et al. [143] die RC-Absorption dahingehend, daß das Phänomen durch ein Akzeptorniveau nahe des Leitungsbands verursacht wird. Als mögliche Ursache werden lokale Fluktuationen des Leitungsbands vermutet, die ihrerseits durch die inhomogene Verteilung des As-Überschusses hervorgerufen werden könnten und somit den Kontrast in der BB-Lumineszenzintensität und in der RC-Absorption auf natürliche Weise erklären könnten. Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß LT-GaAs durch eine hohe RC-Absorption, eine geringe Photolumineszenzausbeute und einen großen As-Überschuß ( $\sim 10^{19}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) gekennzeichnet ist.

Es ist offensichtlich, daß sich die beiden grundlegenden Konzepte des interstitiellen As und der As-Leerstelle zur Identifikation des nichtstrahlenden Rekombinationszentrums gegenseitig ausschließen. Insbesondere der M.R. Brozel'sche Ansatz [41] mit der As-Leerstelle als ursächliche Wirkung für den Intensitätskontrast der BB-Emission bedarf einer kritischen Betrachtung. W. Jantz et al. [142] geben zu bedenken, daß durch das sich Bilden der As-Leerstellen die entsprechende Konzentration an interstitiellen As erzeugt würde, die aufgrund der positiven Ladung der As-Leerstellen [277] negativ geladen sein müßten. Dies wiederum würde bedeuten, daß sich die auf diese Weise gebildeten  $As_i$  von den restlichen As, die elektrisch neutral in die GaAs-Matrix inkorporieren, in ihrer Wirkung unterscheiden würden. Die Konsequenz wären stöchiometrische Instabilitäten [242].

<sup>4</sup>Dies ist ein Punktdefekt, der eine nahezu strukturlose Absorptionsbande bei einer Bestrahlung mit einer Photonenenergie zwischen  $\varepsilon_G$  und  $\varepsilon_G - 50 \text{ meV}$  verursacht [40, 220, 290]. Aufgrund der zum EL2 antikorrelierten Absorptionsverteilung wird das Phänomen auch als *reverse-contrast-absorption* bezeichnet.

Des Weiteren läßt sich die Parallelität zwischen den  $V_{As}$  und den NRRC im Sinne des Defekt-Transformations-Modells (vgl. Abschnitt 7.6) erklären. Durch das Besetzen der As-Leerstellen mit einem  $As_i$  bildet die atomare Struktur des EL6 -  $As_{Ga}V_{As}$  - mit der ersten Koordinationssphäre ein As-Cluster, das bereits ein wachstumsfähiger Keim einer Ausscheidung ist. Demnach ist neben dem dominierenden nichtstrahlenden Rekombinationszentrum, das durch die 0.8 eV-Lumineszenzemissionsbande bestimmt ist, das interstitielle As als ein weiteres lebensdauerbeeinflussendes Zentrum zu nennen. Der Kenntnisstand zu dessen elementaren elektrischen und optischen Eigenschaften ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch noch lückenhaft.

### 6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Ladungsträgerlebensdauer-Experimenten

Mit dem eindeutig exponentiell abnehmenden Verlauf der Lumineszenzemissionsintensität des BB-Übergangs  $I_{BB}(t)$  wird der Rekombinationsprozeß der sich im Nichtgleichgewicht befindenden Ladungsträger durch einen SRH-Rekombinationsmechanismus determiniert. Demzufolge wird die Ladungsträgerlebensdauer nur durch ein dominant wirkendes, nichtstrahlendes Rekombinationszentrum bestimmt.

Die Korrelation zwischen der Intensität der BB-Emission und der Ladungsträgerlebensdauer einerseits sowie deren Antikorrelation mit dem die 0.8 eV-Lumineszenzbande bedingenden Zentrums andererseits impliziert sowohl die Dominanz dieses Zentrums als das die Lebensdauer determinierende als auch die Existenz mindestens eines weiteren. Unter Einbeziehung der publizierten Forschungsergebnisse wird hierbei das in seiner Konzentration durch die As-Stöchiometrieabweichung definierte interstitielle As als das zusätzliche lumineszenzbeeinflussende Rekombinationszentrum favorisiert.

Die Gegenüberstellung der Emissionsintensitäten der 0.8 eV-Lumineszenzbande und der normierten PICTS-Signalhöhe des mit dem Defekt EL6 identifizierten Peaks bei Variation der Haltzeit  $t$  in der Ausscheidungsphase der Wärmebehandlung zeigt erstmals eindeutig die Identität des die 0.8 eV-Lumineszenz bedingenden Zentrums mit dem Defekt EL6 und beantwortet somit die eingangs gestellte Kernfrage nach der Identifikation des lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums. Das Hinzuziehen der in den Abschnitten 7.3.1 und 7.3.4 dargelegten Ergebnisse und Korrelationen zu den Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Defekte EL2, EL6 und der  $V_{Ga}$  sowie die der As-Ausscheidungen im Kontext der veröffentlichten Strukturkonzepte lassen die atomare Struktur  $As_{Ga} - V_{As}$  oder eine ihrer Strukturvariationen, wie z.B.  $V_{Ga} - As_i - V_{As}$ , als die für das nichtstrahlende Rekombinationszentrum EL6 zutreffende erscheinen. Mit Hilfe der thermischen Nachbehandlung kann das lebensdauerbestimmende Rekombinationszentrum EL6 in seiner Konzentration zielführend beeinflusst und die Lebensdauer der sich im Nichtgleichgewicht befindenden Ladungsträger erhöht werden.

---

## Kapitel 7

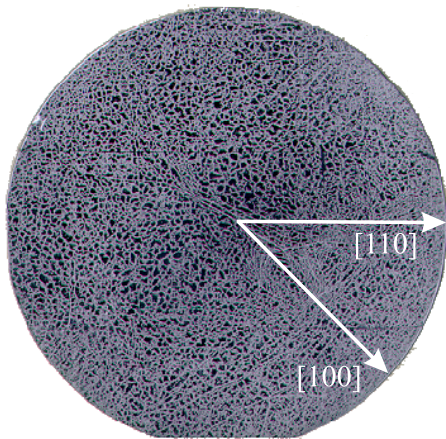
# Darstellung, Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zu den Wärmebehandlungs-Experimenten

In diesem Kapitel werden sowohl die quantitativen Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Volumenverteilungen des Präzipitatensembles explizit dargestellt als auch die Korrelationen mit den Defekten EL2, EL6 sowie den Ga-Leerstellen beschrieben und erörtert. Hierbei ist auffällig, daß es im Vergleich zu den beiden in dieser Arbeit bereits behandelten Themengebieten relativ wenig veröffentlichte Forschungsergebnisse dazu gibt. Die zum ersten Mal realisierte statistische Auswertung der Ergebnisse zur Ausscheidungsbildung und zum Ausscheidungswachstum führt zur Entwicklung des Modells der Defekt-Transformation sowie des Modells der Gitterrelaxation zur Interpretation der Korrelationen und Wechselwirkungen zwischen den As-Ausscheidungen und den Defekten EL2 und EL6. Untersuchungen zur Morphologie und kristallographischen Struktur der As-Ausscheidungen sowie zur Wechselwirkung der Versetzungsbildung und der Bildung des Defekts EL2 vervollständigen diesen Abschnitt.

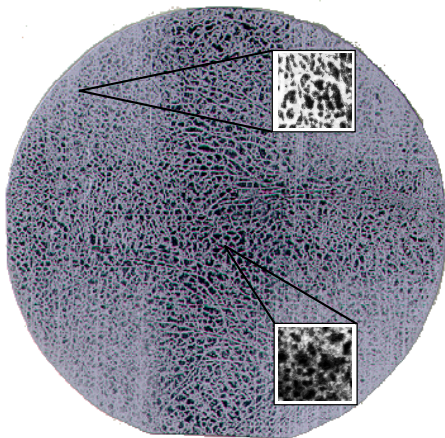
### 7.1 Strukturdefekte und deren Wechselwirkung mit dem Antisite EL2

Wie in Abschnitt 2.2.2 des Kapitels zu den Eigenschaften und zur Bildung des Defektinventars der  $A^{III}B^V$ -Verbindung GaAs angedeutet, trägt die durch thermische Spannungen und Fluktuationen induzierte Bildung von Versetzungen auch wesentlich zur Versetzungsmultiplikation und somit zur Erhöhung der Versetzungsdichte bei. Kenntnisse über die kristallographische Orientierungsabhängigkeit der Versetzungszellbildung und über den Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte  $epd$  und der mittleren Konzentration des Antistrukturdefekts EL2 sind somit sowohl für die Meßposition während der Charakterisierung der Defektkonstellationen als auch für die Interpretation der protokollierten Meßergebnisse und Korrelationen von Bedeutung.

### 7.1.1 Bildung von strukturellen Defekten



i)



ii)

**Abb. 7.1:** Vergleich der Verteilung der Versetzungsdichte zwischen i) einer nach dem Regime D wärmebehandelten und ii) einer bei 1473 K auf RT abgeschreckten Probe. Hierbei kennzeichnet der Kontrast hell-dunkel die Versetzungsdichte  $epd$  hoch-niedrig.

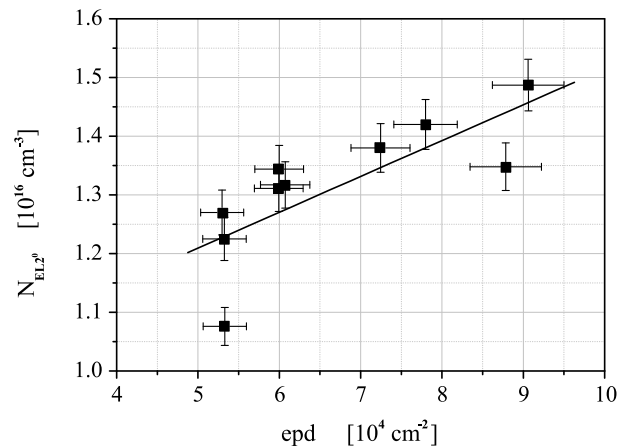
In Abb. 7.1 sind die Graustufen-Kontrastbilder eines KOH-geätzten Wafers mit der (001)-Orientierung i) einer nach dem Regime D mit einer Haltezeit von 7200 min und ii) einer bei 1473 K nach einer Haltezeit von 20 h auf RT abgeschreckten Probe einander gegenübergestellt. In beiden Fällen ist die LEC-typische vierzählige Symmetrie der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks verknüpft mit einer größeren Versetzungsdichte (heller Kontrast) und kleineren Zellstrukturen in der [100]-Richtung. Der Vergleich zeigt deutlich, daß diese charakteristischen peripherienahen Zellstrukturen in den vier Quadranten sich in zunehmendem Maße zum Wafermittelpunkt fortpflanzen, wenn sie einer Wärmebehandlung unterzogen werden, die sich durch hohe Temperatur-Zeit-Gradienten sowie eine dem Schmelzpunkt naheliegende Hochtemperaturphase auszeichnet. Im betrachteten Fall ii) ist die Versetzungsdichte, gemittelt über die gesamte Waferfläche, um deutlich mehr als eine Größenordnung angestiegen. Die Durchmesser der Versetzungszellen in den vier Quadranten haben sich im Vergleich zu dem LEC-typischen mittleren Wert von  $500\ \mu\text{m}$  um einen Faktor von 3 bis 6 reduziert. Folglich erfordert die Vergleichbarkeit der Meßresultate der einzelnen Wärmebehandlungsregime untereinander die Charakterisierung der Defektkonstellation ausschließlich in der Wafermitte.

Dieser Befund belegt, daß die Bildung der Versetzungen im GaAs-Einkristall in der Hochtemperaturphase einer Wärmebehandlung in Verbindung mit einer spannungsinduzierten, orientierungsabhängigen Vielfachgleitung erfolgt. Ferner werden die Gleitlinien im Vergleich dazu bei tieferen Temperaturen in der Unterkühlungsphase bzw. während des Abschreckvorgangs auf RT gebildet<sup>[175]</sup>. Unterstützend wirkt die orientierungsunabhängige Diffusion der Punktdefekte. Die spannungsinduzierte Polygonisation bedingt ferner die Umordnung der Versetzungen und die Bildung der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks<sup>[48, 157]</sup>.

### 7.1.2 Wechselwirkung der Versetzungsdichte mit dem Antisite EL2

Die Wechselwirkung zwischen der Versetzungsdichte und der Bildung des Punktdefekts EL2 ist in Abb. 7.2 dargestellt. Zur Evaluierung dieses Zusammenhangs wurde nach der Ausgangscharakterisierung

der massive  $4''$ -GaAs-Einkristall neunmal dem Glühregime M unterzogen ( $\text{SiO}_2$ -Glühampulle mit  $d = 126 \text{ mm}$  und  $l \simeq 900 \text{ mm}$ ). Nach jedem vollständigen Durchlauf des Temperatur-Zeit-Regimes erfolgte eine weitere Charakterisierung hinsichtlich der mittleren Versetzungsdichte  $epd$  und der mittleren Konzentration des Antisites  $\text{EL}2^0$ . Abb. 7.2 zeigt, daß sich mit der Häufigkeit der Wärmebehandlung die Versetzungsdichte  $epd$  signifikant erhöht und somit weitere Versetzungen erzeugt werden. Diese Versetzungsbildung ist eindeutig mit einer Erhöhung der mittleren Konzentration des  $\text{EL}2^0$  verknüpft und hat dementsprechend zur Folge, daß bei der Interpretation der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der mittleren Konzentration des  $\text{EL}2^0$  der Parameter  $epd$  mit einbezogen werden muß. Im vorliegenden Experiment bewirkt die Verdopplung der Versetzungsdichte eine 25 %ige Erhöhung der mittleren  $\text{EL}2^0$ -Konzentration.

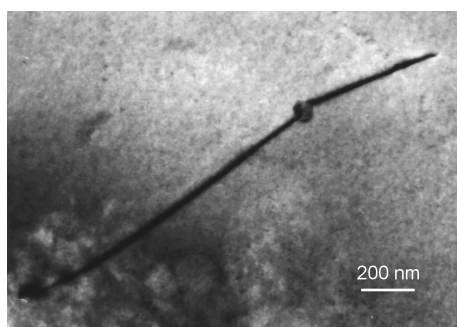


**Abb. 7.2:** Abhängigkeit der mittleren  $\text{EL}2^0$ -Konzentration von der mittleren Versetzungsdichte  $epd$ .

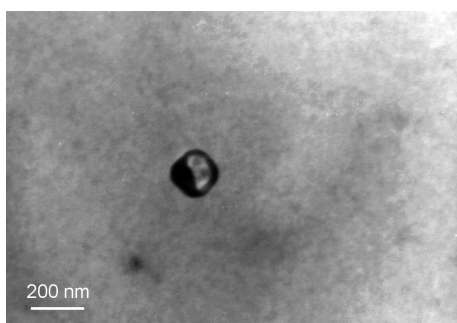
Dieses Ergebnis untermauert somit sowohl den Befund des vorherigen Abschnitts, daß mit der Wärmebehandlung die Bildung von Versetzungen verknüpft ist, als auch die Arbeiten von T. Aoyama et al. [11], T. Figielski [84] und E.R. Weber et al. [335]. Die durch plastische Deformation bedingte Bildung des Antisites  $\text{As}_{\text{Ga}}$  erklären E.R. Weber et al. [335] mit Hilfe eines Kletterprozesses der Versetzungen, der  $\text{V}_{\text{Ga}}$  bei der Versetzungsbewegung nach sich zieht. Diese bilden ihrerseits durch die Wechselwirkung mit  $\text{As}_i$  den Antisite  $\text{As}_{\text{Ga}}$ . Dieses Modell erweiternd schlägt T. Figielski [84] die kombinierte Kletter- und Gleitbewegung der Versetzungen als Mechanismus zur Bildung von Antisitedefekten vor. T. Aoyama et al. [11] beschreiben die Entstehung und die Strukturen des Versetzungsnetzwerks mit einem Mechanismus, der von der Punktdefektbildung in der Hochtemperaturphase über den ringförmigen Zusammenschluß von Leerstellen, aus denen sich Versetzungsringe bilden, bis hin zur Generation von Versetzungen durch thermischen Streiß im Temperaturbereich von 1273 K bis 1073 K reicht. Diese Versetzungen gleiten und klettern dann aufgrund der Absorption von Punktdefekten.

## 7.2 Morphologie und kristallographische Struktur des As-Präzipitatensembles

Grundlage der statistischen Auswertung der LST-Streubilder zur Volumenverteilung des Präzipitatensembles bildet die Rayleigh'sche Streutheorie, die kugelförmige Streuteilchen voraussetzt, deren Durchmesser im Vergleich zur Wellenlänge der streuenden Photonen klein sind (vgl. Abschnitt 3.5.2). Infolgedessen haben die im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit der Fachgruppe *Kristallphysik* der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vorgenommenen TEM-Untersuchungen [185] das Ziel, neben der kristallographischen Struktur die Morphologie der As-Ausscheidungen zu bestimmen.



i)



ii)

**Abb. 7.3:** TEM-Aufnahme i) einer an einer 60°-Versetzung angelagerten As-Ausscheidung bzw. ii) einer in dem Zellinneren liegenden As-Ausscheidung mit einem Leerstellencluster [185].

Aus der Bewertung der Aufnahmen zur Elektronenbeugung läßt sich für die kristallographische Struktur der Präzipitate metallisches Arsen mit einer hexagonalen Gitterstruktur folgern. Eindeutige Hinweise auf die Existenz von polykristallinen Ausscheidungen [50] oder amorphen As [256, 257] bzw. As-Oxid-Verbindungen [349] konnten nicht beobachtet werden. Die hochauflösenden TEM-Untersuchungen von F.A. Ponce et al. [256, 257] unterscheiden sich außerdem dahingehend von den bereits genannten Arbeiten, daß die Autoren von Ausscheidungen der Größe von 1 nm bis 10 nm berichten.

Präzipitatgröße [nm]	Präzipitattichte [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Autoren
100	$10^8 - 10^9$	J.-P. Cornier et al. [50]
20 - 100	$10^8 - 10^{10}$	A.G. Cullis et al. [54]
~ 100	$10^8 - 10^9$	M. Duseaux et al. [67]
50	$< 10^{11}$	B.-T. Lee et al. [182]
10 - 310	$\sim 10^8$	P. Schloßmacher et al. [280, 281]
~ 50		D.J. Stirland et al. [294]
~ 100		J.L. Weyher et al. [349]

**Tab. 7.1:** Übersicht über die publizierten Forschungsergebnisse zur As-Präzipitatgröße und -dichte in LEC-SI-GaAs.

In Abb. 7.3 sind zwei TEM-Aufnahmen ausgewählter undotierter LEC-GaAs-Proben dargestellt, die nach dem Regime D wärmebehandelt wurden. Die in diesem Zusammenhang eindeutig mit Hilfe von Beugungsdiagrammen als As-Ausscheidung nachgewiesenen Präzipitate zeigen alle die kristallographische Form eines regulären Oktaeders mit stark abgerundeten Kanten. Dieser Befund wird einerseits durch die Arbeit von J.L. Weyher et al. [349] bekräftigt, steht aber andererseits im Gegensatz zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen von A.G. Cullis et al. [54], die die Morphologie der Ausscheidungen als zylindrisch beschreiben. Die Größe der nachweislich detektierten As-Ausscheidungen variiert von 20 nm bis 200 nm und deckt sich ebenso wie die geschätzte Ausscheidungsdichte von kleiner als  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  mit dem aktuellen Stand der Forschung (vgl. Tab. 7.1).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die untersuchten Ausscheidungen mit Leerstellenclustern verknüpft sind (Abb. 7.3 ii)), wobei der Füllgrad mit As der DP deutlich größer ist als der der MP. Die Existenz dieser Leerstellencluster begründen A.G. Cullis et al. [54] mit der Volumenänderung während des Abkühlvorgangs der thermischen Nachbehandlung.

Wird eine Ausscheidungsdichte von  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  sowie eine oktaedrische Morphologie (Diagonale und Höhe = 100 nm) vorausgesetzt, so kann die Konzentration der in den As-Präzipitaten enthaltenen As-Atome mit  $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  geschätzt werden. Hierbei wurde wegen der Existenz von Leerstellenclustern vorausgesetzt, daß die Präzipitate nur zu 50 % gefüllt sind.

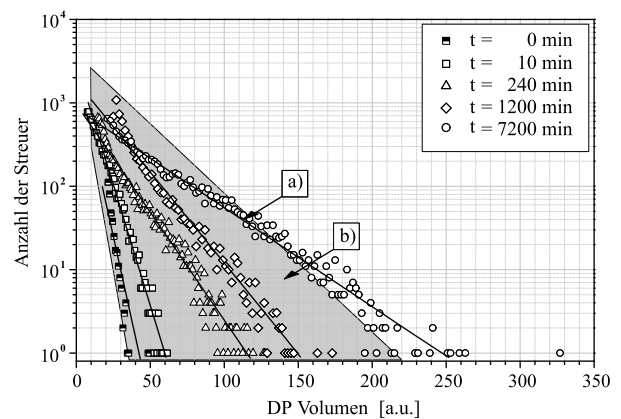
## 7.3 Darstellung der Ergebnisse zur Wechselwirkung der As-Präzipitate mit den Defekten EL2 und EL6

### 7.3.1 Wärmebehandlungsregime A

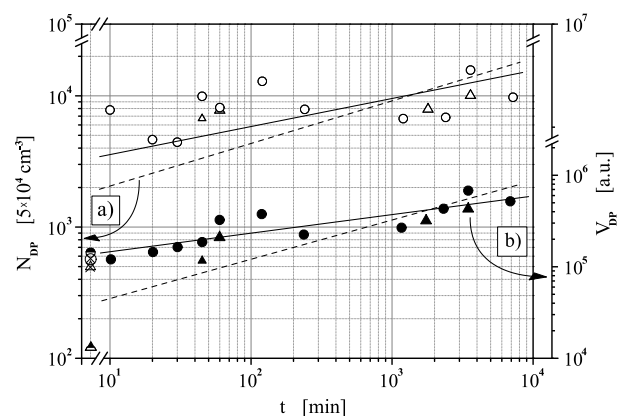
Das Regime A ist ein zweistufiger Prozeß, der sich im Vergleich zu den anderen Regimen dahingehend unterscheidet, daß die Homogenisierungsphase von der Ausscheidungsphase bei 1073 K durch das freie Abschrecken der Probe auf RT getrennt ist (vgl. Abschnitt 4.2). Dieser Abschreckvorgang sollte somit die Defektkonstellation in der Homogenisierungsphase in 0ter Ordnung widerspiegeln sowie Aussagen zur heterogenen und homogenen Keimbildung der As-Ausscheidungen erlauben.

In Abb. 7.4 i) ist das Histogramm der Volumenverteilung der DP in Abhängigkeit der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase von 10 min bis 7200 min sowie die den Abschreckzustand charakterisierende Größenverteilung ( $t = 0$  min) sowohl für die MD- (Symbole) als auch die ND-Probenserie (grauschattierte Fläche) dargestellt. Auffällig ist, daß während des gesamten Untersuchungszeitraums bei beiden Probenserien keine MP nachgewiesen werden konnten. Dies bedeutet, daß entweder die gebildeten homogenen Ausscheidungskeime stets unterkritisch waren und somit nicht wachstumsfähig sind oder die Größe der existierenden MP für alle  $t \in [0, 7200]$  min unterhalb der Nachweisgrenze der benutzten LST-Apparatur liegen. Das Histogramm 7.4 i) zeigt ferner ein monotonen Wachstum der Volumen der DP bei gleichbleibender bzw. leicht steigender Anzahl der kleinen Volumenklassen der Streuer. Einen Einfluß hat die As-Stöchiometrieabweichung hierauf insofern, daß bei geringerer As-Stöchiometrieabweichung - grauschattierte Fläche - die Anzahl der Präzipitate in den kleinen bzw. großen Streuklassen etwas größer bzw. kleiner ist als für die MD-Probenserie.

Aus der Existenz der DP im abgeschreckten Zustand mit einer nicht unerheblichen Dichte (Abb. 7.4 ii) a), offene Symbole mit Kreuz), ist abzuleiten, daß die heterogene Keimbildung ein

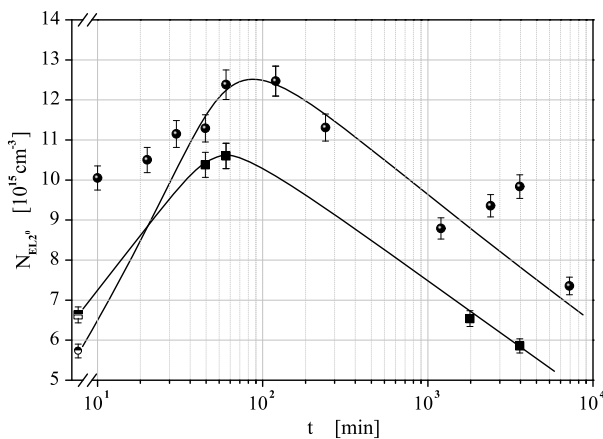


i): a) MD- bzw. b) ND-LEC SI-GaAs

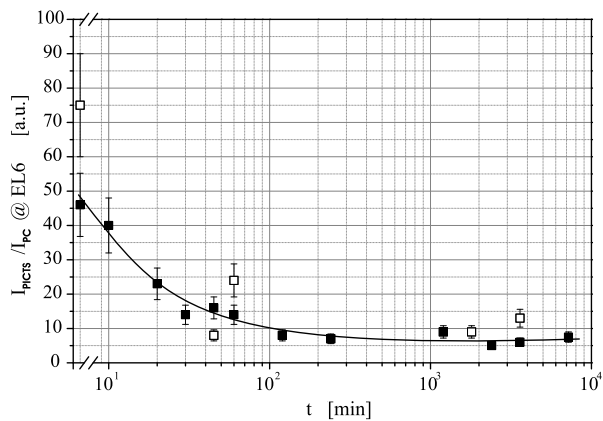


ii):  $\circ, \bullet$ ) MP- bzw.  $\Delta, \blacktriangle$ ) ND-LEC SI-GaAs

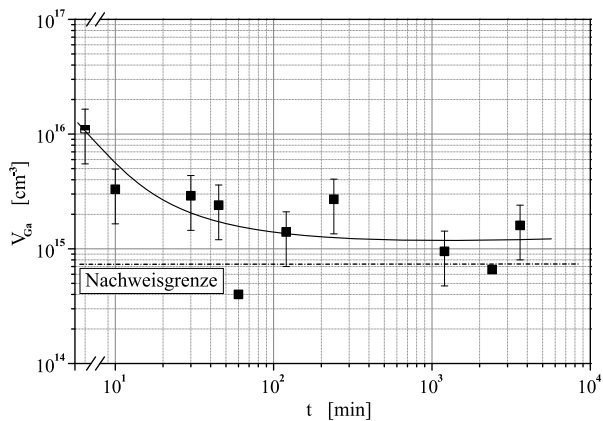
**Abb. 7.4:** Abhängigkeit i) der Volumenverteilung der DP und ii) der a) Präzipitattichte (---) bzw. des b) Gesamtvolumens (—) des Präzipitatensembles von der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase. (Halboffene bzw. offene Symbole mit Kreuz kennzeichnen den abgeschreckten Zustand.)



iii) : ●) MD- bzw. ■) ND-LEC SI-GaAs



iv) : ■) MD- bzw. □) ND-LEC SI-GaAs



v) : MD-LEC SI-GaAs

**Abb. 7.4:** Abhängigkeit iii) der mittleren  $EL2^0$ -Konzentration und iv) der normierten, mit dem Defekt EL6 identifizierten PICTS-Signalhöhen sowie v) der Konzentration der Ga-Leerstellen von der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase. (Halboffene bzw. offene Symbole mit Kreuz kennzeichnen den abgeschreckten Zustand.)

extrem schnell ablaufender Prozeß ist. Da der Abschreckzustand eine Abkühlrate  $\partial_t T_{max}$  von  $100 \frac{K}{min}$  bis 1173 K und eine Zeitspanne von etwa 30 min bis zum Erreichen der RT aufweist (vgl. Abschnitt 4.2), bedeutet dies, daß in einem Zeitraum von weniger als 30 min mindestens  $10^7 cm^{-3}$  Präzipitatkeime gebildet wurden. Des weiteren ist der Verlauf der Zeitabhängigkeit der Präzipitadichte  $N_{DP}$  durch einen Sprung um nahezu eine Größenordnung im Vergleich zum abgeschreckten Zustand und dem weiteren monotonen Anwachsen der Dichte bis etwa  $6 \cdot 10^8 cm^{-3}$  für  $t = 7200 min$  gekennzeichnet. Dies spiegelt sich auch in dem Gesamtvolumen des Präzipitatensembles wider, das durch die Integration über den detektierten Bereich der Volumenverteilung bestimmt wird (Abb. 7.4 ii) b)). Demzufolge werden in der Ausscheidungsphase noch weitere wachstumsfähige As-Ausscheidungen gebildet. Ein signifikanter Einfluß der As-Stöchiometrieabweichung ist jedoch nicht zu beobachten. Die größere Steigung der gestrichelten Führungslinien erklärt sich dadurch, daß sich der abgeschreckte Zustand der ND-Probe im Vergleich zur Probe mit der größeren As-Stöchiometrieabweichung durch eine geringere Dichte und durch ein kleineres ausgeschiedenes Gesamtvolumen auszeichnet.

In Abb. 7.4 iii) ist die mittlere  $EL2^0$ -Konzentration  $N_{EL2^0}$  in Abhängigkeit von der Haltezeit  $t$  dargestellt. Der Verlauf ist wieder durch einen deutlichen Sprung im Vergleich zum abgeschreckten Zustand (halboffene Symbole) und durch eine stetige Zunahme charakterisiert. Er unterscheidet sich jedoch von der Zeitabhängigkeit der Dichte bzw. des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles durch ein Absinken auf etwa den ursprünglichen Wert des abgeschreckten Zustands nach dem Überschreiten eines Konzentrations-

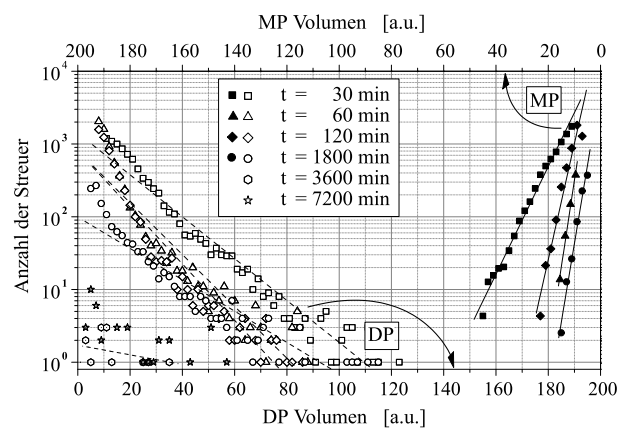


maximums bei einer Haltezeit  $t$  von etwa 60 min. Ferner zeigt sich ein signifikanter Einfluß der As-Stöchiometrieabweichung. Die charakteristischen Abhängigkeiten der beiden Probenserien weisen einen annähernd parallelen Verlauf auf. Die größere As-Stöchiometrieabweichung der MD-Probenserie bewirkt mit etwa  $1.25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ein um etwa  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  höheres Maximum der Führungslinie der mittleren  $\text{EL2}^0$ -Konzentration. Die beiden von der Führungslinie abweichenden Datenpunkte  $N_{\text{EL2}^0}$  für  $t = 1800 \text{ min}$  bzw.  $t = 3600 \text{ min}$  sind durch den in Abschnitt 7.1.2 erläuterten Zusammenhang begründet. Der Abschreckvorgang bewirkt eine Erhöhung der Versetzungsdichte  $epd$  um mehr als eine Größenordnung auf etwa  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

Zusätzlich sind in den Abb. 7.4 iv) und v) die Zeitabhängigkeiten der normierten, mit dem Defekt-komplex EL6 identifizierten PICTS-Signalhöhen bzw. die mit Hilfe der PA-Spektroskopie bestimmten Konzentrationen der Ga-Leerstellen dargestellt. Beide Führungslinien sind durch einen deutlichen monotonen Abfall innerhalb der ersten 60 min charakterisiert. Die PICTS-Signalhöhe, die mit der Konzentration des Defekts EL6 korreliert (vgl. Abschnitt 3.2.2), nimmt in den ersten 30 min der Haltezeit  $t$  um mindestens 70 % und bei einer Haltezeit  $t$  von 3600 min um weitere 15 % gegenüber der Signalhöhe des abgeschreckten Zustands ab. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen der MD- und der ND-Probenserie hinsichtlich der EL6-Konzentration ist nicht zu beobachten. Des weiteren korrespondiert die Abnahme der Ga-Leerstellenkonzentration mit etwa  $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  innerhalb der ersten 60 min mit der Zunahme der mittleren Konzentration des  $\text{EL2}^0$ .

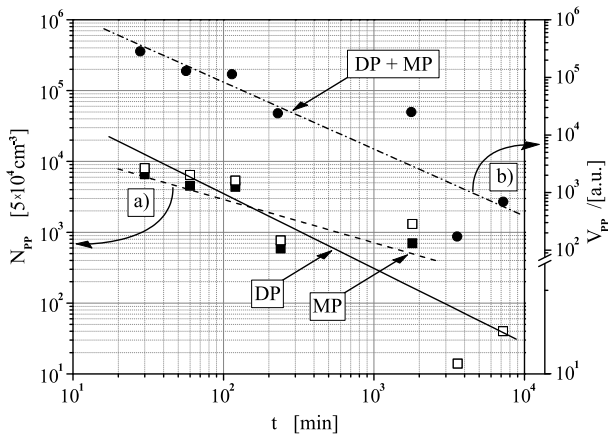
### 7.3.2 Wärmebehandlungsregime B

Wie Abb. 7.5 i) zu entnehmen ist, bewirkt diese Art der Temperatur-Zeit-Führung der Wärmebehandlung sowohl DP als auch MP. Wird die Volumenverteilung für  $t = 30 \text{ min}$  mit der Verteilung des abgeschreckten Zustands des Regimes A verglichen, so ist festzustellen, daß sich die As-Ausscheidungen während des Übergangs von 1453 K nach 1323 K gebildet haben. Dies ist zunächst ein unerwartetes Ergebnis, da die Temperatur der Ausscheidungsphase von 1323 K unabhängig von dem zugrundeliegenden Phasendiagramm (Abb. 2.2) noch deutlich oberhalb der Löslichkeitsgrenze des As in GaAs liegt. Die Verlängerung der Haltezeit  $t$  führt zur Auflösung der Präzipitate, so daß die Häufigkeitsverteilungen der Volumen zu kleineren Streuklassen übergehen. Ab einer Haltezeit von  $t \geq 1800 \text{ min}$  wandelt sich die ansonsten durch die zellulare Substruktur charakterisierte DP-Verteilung zu einer sternhimmelartigen Anordnung. MP sind dagegen nicht mehr nachweisbar.

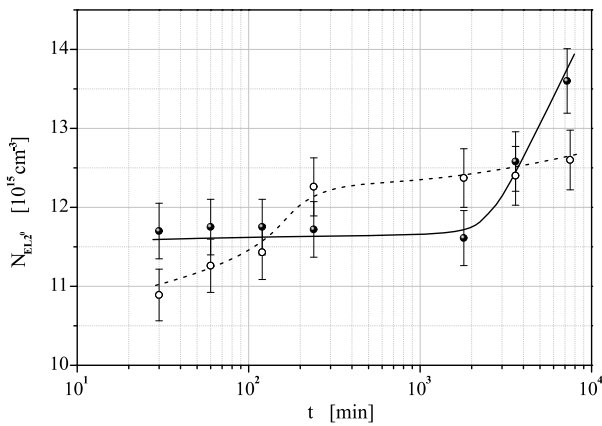


i) : undot. SI-GaAs

**Abb. 7.5:** i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP (offene Symbole) und MP (geschlossene Symbole) von der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase des Wärmebehandlungsregimes B.

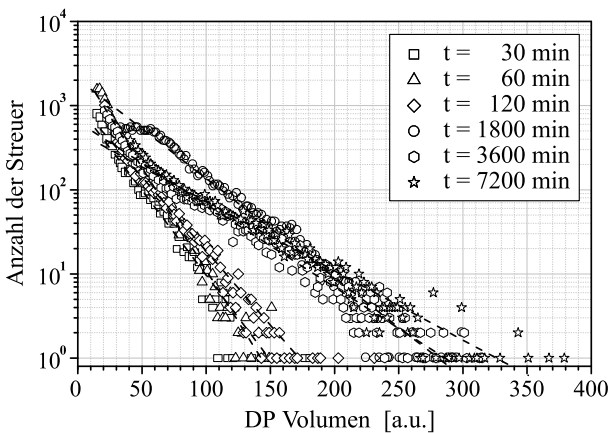


ii) : undot. SI-GaAs



iii) : — undot. bzw. - - - C-dot. SI-GaAs

**Abb. 7.5:** Abhängigkeit ii) der a) DP-Dichte bzw. MP-Dichte und b) des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles sowie iii) der mittleren  $EL2^0$ -Konzentration von der Haltezeit  $t$ .



i) : undot. SI-GaAs

**Abb. 7.6:** i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP von der Haltezeit  $t$ .

Sowohl die Verringerung der Präzipitattichten (Abb. 7.5 ii) a)) als auch die Abnahme des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles (Abb. 7.5 ii) b)) mit der Haltezeit  $t$  spiegeln diesen Auflösungsprozeß innerhalb des Homogenitätsbereichs des GaAs-Phasendiagramms wider. Diese Beobachtung ist insgesamt als ein Indiz für das komplexe Verhalten der Punktdefekte in der Hochtemperaturphase einer Wärmebehandlung zu werten.

In Abb 7.5. iii) wird die Zeitabhängigkeit der mittleren  $EL2^0$ -Konzentration der undotierten mit der C-dotierten Probenserie verglichen. Hierbei ist die mittlere Konzentration des  $EL2^0$  des undotierten SI-GaAs innerhalb des Zeitraums von 3600 min nahezu konstant und wächst nach dem Überschreiten dieses Zeitpunkts deutlich an. Die Parallelität mit den Auflösungserscheinungen des Präzipitatensembels ist offensichtlich. Demgegenüber ist die Führungslinie der C-dotierten Serie durch einen durchgängig monotonen Anstieg mit einem Hub in der Konzentration bei etwa 120 min festgelegt. Somit unterscheiden sich sowohl der Verlauf als auch die Absolutwerte der mittleren  $EL2^0$ -Konzentration von denen des undotierten SI-GaAs.

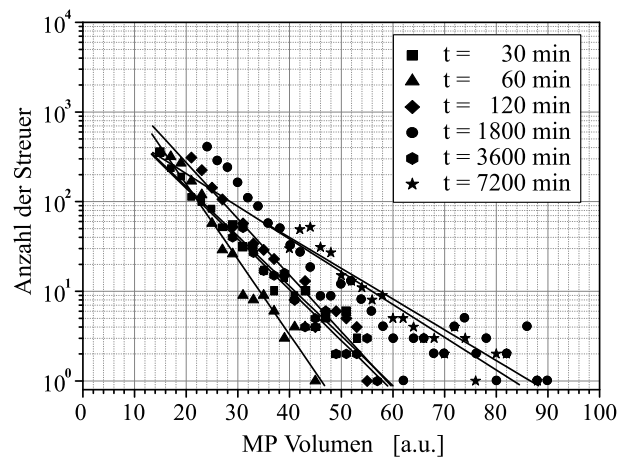
### 7.3.3 Wärmebehandlungsregime C

Die Auswertung der LST-Streubilder ist wie im vorherigen Regime durch die Existenz von DP und MP geprägt. Wie aus Abb. 7.6 i) und ii) offensichtlich wird, hat hier jedoch die Verlängerung der Haltezeit  $t$  von 30 min auf 7200 min das Wachsen der Ausscheidungen und somit die Vergrößerung der jeweiligen Volumenverteilungen zur Folge. Obwohl die Steigungen der Führungslinien der DP für  $t = 3600$  min und  $t = 7200$  min geringfügig flacher werden (Abb. 7.6 i)) und kleine Ausscheidungsgrößen im Volumenhistogramm

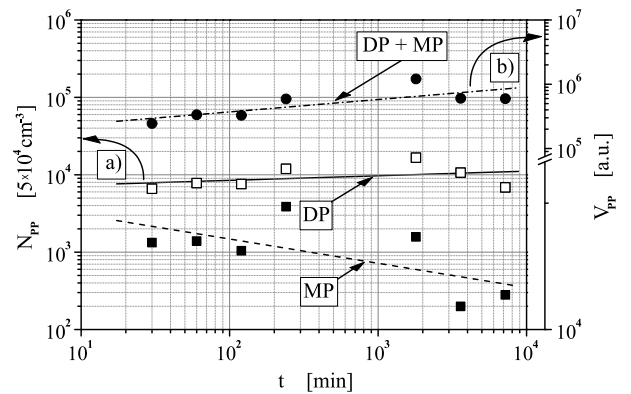
der MP für  $t = 7200$  min fehlen (Abb. 7.6 ii)), gibt es keinen signifikanten und eindeutigen Hinweis auf eine Teilchenvergrößerung im Sinne der LSW-Theorie der Ostwaldreifung (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Unterstützend wirkt, daß sowohl für die DP als auch die MP die Voraussetzung der Abnahme der Dichte in Verbindung mit einem annähernd gleichbleibenden Gesamtvolumen der Ausscheidungen für die Gültigkeit der LSW-Theorie nicht erfüllt ist. Zum einen bedingt die Abhängigkeit der DP-Dichte bzw. der MP-Dichte von der Haltezeit  $t$  eine Vergrößerung bzw. Verringerung des Ensembles. Zum anderen ist die Zeitabhängigkeit des Gesamtvolumens der DP, der MP und des Gesamtvolumens des Präzipitatensystems durch eine deutliche Zunahme des Ausscheidungsvolumens charakterisiert (Abb. 7.6 iii)).

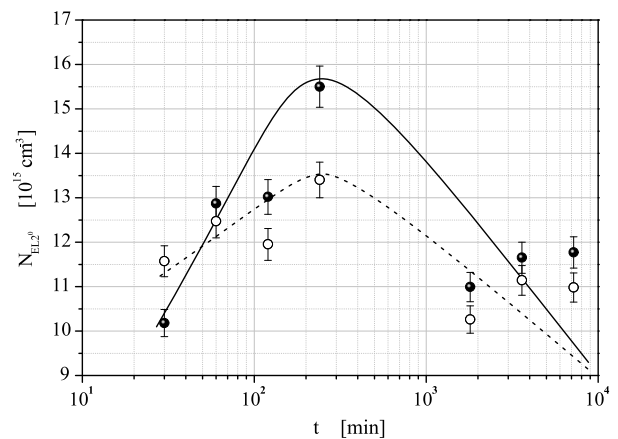
In Abb. 7.6 iv) ist die Zeitabhängigkeit der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration dargestellt. Der Verlauf wird für die undotierte ebenso wie für die C-dotierte Probenserie durch ein Konzentrationsmaximum bei  $t = 120$  min determiniert, wobei der Maximalwert der C-dotierten Serie wieder mit  $2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  unter dem der undotierten liegt. Die isotherme Wärmebehandlung C bedingt wie im Fall des Regimes A nahezu übereinstimmende Anfangs- und Endwerte für die Abhängigkeit der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration von der Haltezeit  $t$  sowie eine Erhöhung der Versetzungsdichte um annähernd eine Größenordnung für die Datenpunkte  $t = 3600$  min und  $t = 7200$  min der beiden Datensätze.



ii): undot. SI-GaAs



iii): undot. SI-GaAs

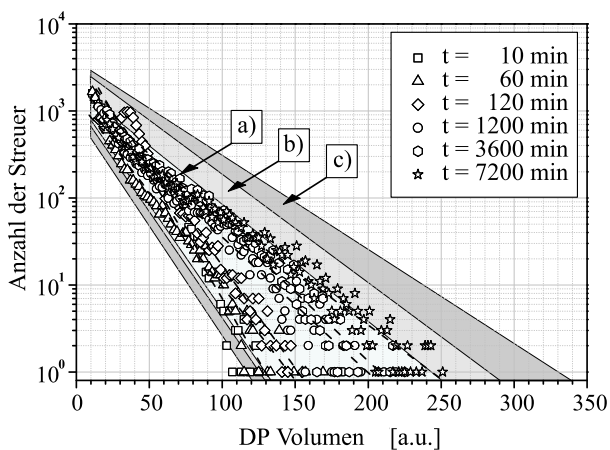


iv): — undot. bzw. - - - C-dot. SI-GaAs

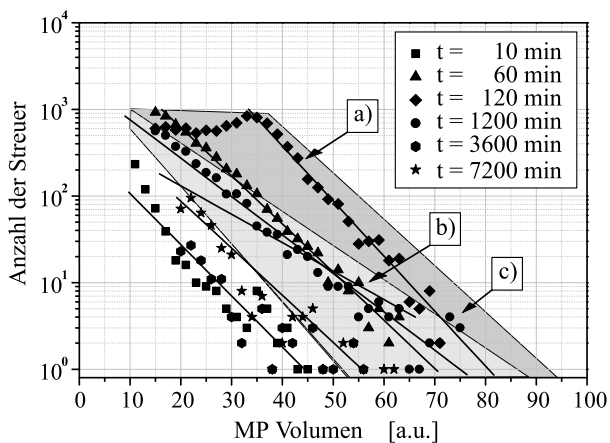
**Abb. 7.6:** Abhängigkeit ii) der Volumenverteilung der MP, iii) der Dichte a) der DP bzw. MP und des b) Gesamtvolumens des Präzipitatensystems sowie iv) der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration von der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase.

### 7.3.4 Wärmebehandlungsregime D und E

Die isothermen Temperatur-Zeit-Regime D und E unterscheiden sich durch eine Variation in der Abkühlrate  $\partial_t T$  der Unterkühlungsphase bei ansonsten gleichbleibenden Wärmebehandlungsphasen. Die mit dieser Veränderung der Unterkühlung von  $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  auf  $-12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  verknüpfte Variation der Übersättigung der Festkörperlösung GaAs ermöglicht demzufolge weitere Aussagen zur Bildung und zur Evolution der As-Ausscheidungen.



i): a), b) undot. bzw. c) C-dot. SI-GaAs



ii): a), b) undot. bzw. c) C-dot. SI-GaAs

**Abb. 7.7:** Abhängigkeit i) der Volumenverteilung der DP bzw. ii) der MP von der Haltezeit  $t$ . Hierbei kennzeichnen a) und c) die nach dem Regime D sowie b) die nach dem Regime E wärmebehandelten Probenreihen.

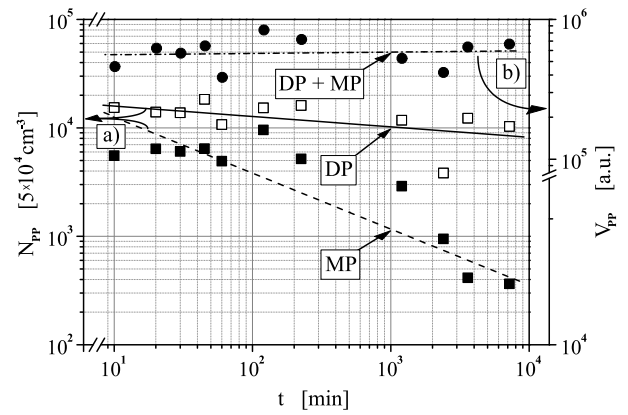
Außerdem weist das Histogramm der C-dotierten Probenreihe im Vergleich zum undotierten GaAs eine größere Anzahl an kleineren Streuvolumen auf.

In den Abb. 7.7 i) und ii) werden die Volumenverteilung der DP bzw. der MP in Abhängigkeit von der Haltezeit  $t$  dargestellt. Dabei wird a) undotiertes (Symbole) bzw. c) C-dotiertes (dunkelgrauschattierte Fläche) SI-GaAs mit einer Abkühlrate  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  in der Unterkühlungsphase der b) undotierten Probenreihe, die sich durch eine Abkühlrate  $\partial_t T = -12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  (hellgrauschattierte Fläche) auszeichnet, gegenübergestellt.

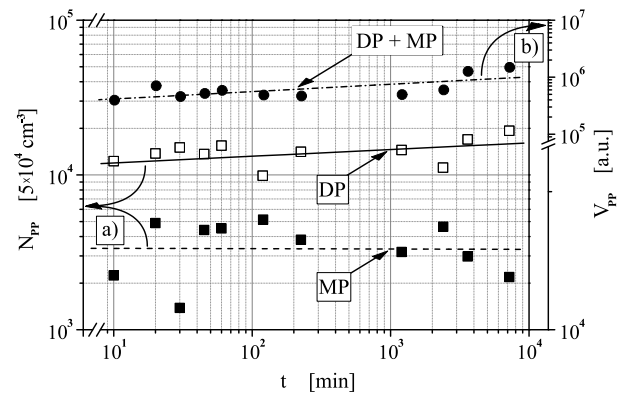
Die Verlängerung der Haltezeit  $t$  auf 7200 min bewirkt in allen drei Fällen wie im Regime C ein gleichförmiges und monotonen Wachstum der heterogenen Ausscheidungen in allen Volumensklassen, so daß die Steigungen der DP-Führungslinien bei nahezu gleichbleibenden Schnittpunkten mit der Ordinate flacher werden. Der Vergleich der DP-Histogramme der drei Probenreihen liefert eine eindeutige Rangfolge hinsichtlich der DP-Volumenverteilungen. Die Probenreihe mit einer Abkühlrate  $\partial_t T = -12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  zeichnet sich durch ein schnelleres Wachstum der DP und somit durch größere Volumen gegenüber der Serie mit  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  aus. Die Dotierung mit dem Element C bewirkt bei unveränderter Abkühlrate  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  eine weitere Vergrößerung der Volumenverteilungen der DP. Daraus kann eindeutig geschlossen werden, daß neben der Höhe der Übersättigung der Festkörperlösung GaAs die Dotierung mit dem Element C die Präzipitatbildung und das Präzipitatwachstum wesentlich fördert (Abb. 7.7 i)).

Demgegenüber weisen die Volumenverteilungen der MP keine stetige Zeitabhängigkeit auf. Die Histogramme der drei Probenreihen sind durch ein Wachstum der MP-Volumen bis zu der Haltezeit  $t = 120$  min geprägt. Nach Überschreiten dieses Zeitpunkts ist ein erneuter Auflösungsprozeß der homogenen Ausscheidungen zu beobachten, der nicht nur die Verkleinerung der Volumen, sondern auch das vollständige Auflösen der kleinen Ausscheidungsklassen für  $t \geq 3600$  min bewirkt (Abb. 7.7 ii)). Die Ursache für die nichtlineare Führungslinie der MP-Verteilungen für  $t = 120$  min der undotierten und der C-dotierten Probenreihe mit der Abkühlrate von  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  ( $\blacklozenge$ -Symbole bzw. obere Grenze der dunkelgrauschattierte Fläche) ist mit großer Wahrscheinlichkeit in der Individualität der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks der einzelnen Proben zu sehen. Begründet ist dies durch die Linearität der vorausgehenden und nachfolgenden Führungslinien.

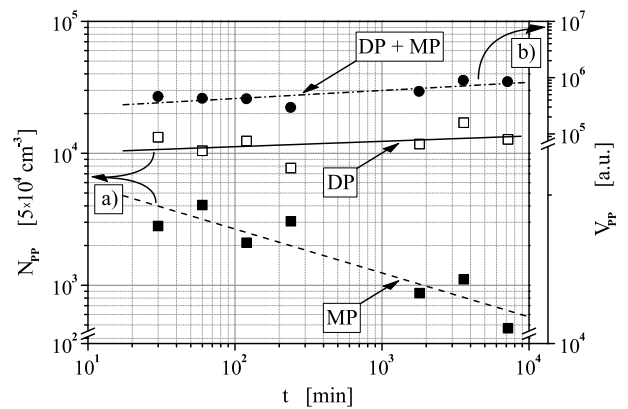
Bei der Gegenüberstellung der Zeitabhängigkeiten der Dichte der heterogenen bzw. homogenen Ausscheidungen  $N_{PP}$  sowie des Gesamtvolumens des Präzipitatenssembles  $V_{PP}$  für die drei, in den Abb. 7.7 iii) bis iv) dargestellten Probenreihen zeigt sich ein differenzierteres Bild. Während das ausgeschiedene Ensemblevolumen der undotierten und mit einer Abkühlrate von  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  charakterisierten Probenreihe mit der Zunahme der Haltezeit in der Ausscheidungsphase nahezu konstant bleibt, ist bei den beiden anderen Serien ein - wenn auch im Vergleich zu dem Regime A geringerer - Anstieg in der Zeitabhängigkeit des Gesamtvolumens zu beobachten (Abb. 7.7 iii) b), iv) b) und v) b)). Die Führungslinie der C-dotierten Probenreihe mit einer Abkühlrate von  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  (Abb. 7.7 iv) b)) besitzt eine graduell größere Stei-



iii) : undot. SI-GaAs / Regime D

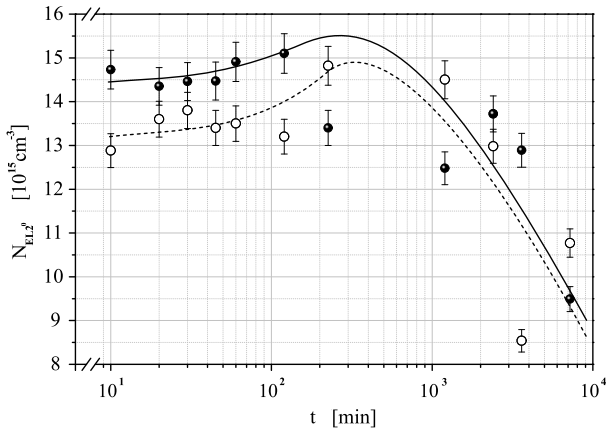


iv) : C-dot. SI-GaAs / Regime D

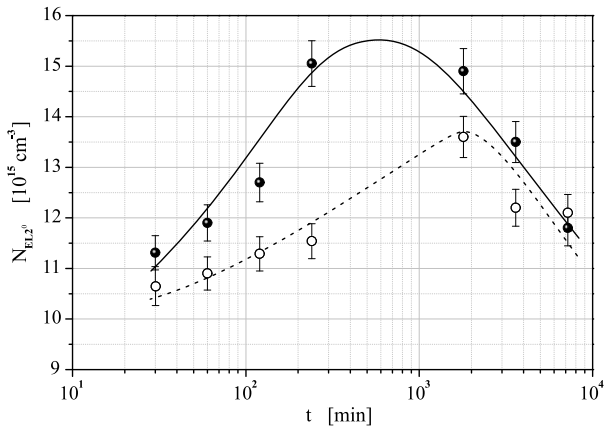


v) : undot. SI-GaAs / Regime E

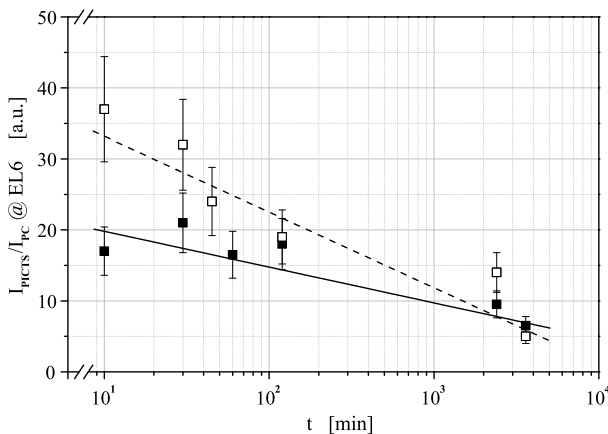
**Abb. 7.7:** Abhängigkeit der Dichte a) der DP und der MP sowie b) des Gesamtvolumens des Präzipitatenssembles von der Haltezeit  $t$ . Hierbei kennzeichnen iii) und iv) die nach dem Regime D sowie v) die nach dem Regime E wärmebehandelten Probenreihen.



vi) : — undot. bzw. - - - C-dot. SI-GaAs / Regime D



vii) : — undot. bzw. - - - C-dot. SI-GaAs / Regime E



viii) : — undot. bzw. - - - C-dot. SI-GaAs

**Abb. 7.7:** Abhängigkeit der mittleren EL<sup>20</sup>-Konzentration von der Haltezeit  $t$ . Hierbei kennzeichnet vi) die nach dem Regime D und vii) die nach dem Regime E wärmebehandelte Probenserie. Darstellung viii) der Zeitabhängigkeit der normierten, mit dem Defekt EL6 identifizierten PICTS-Signalhöhen der nach dem Regime D geätzten Serien.

gung als die undotierte Probenserie mit einer Abkühlrate  $\partial_t T = -12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  (Abb. 7.7 v) b)).

Sowohl bei der C-dotierten Probenserie als auch bei der Serie mit einer erhöhten Abkühlrate  $\partial_t T$  wächst die DP-Dichte mit Zunahme der Haltezeit  $t$  (Abb. 7.7 iv) a) und v) a)), wobei diese deutlich geringer ausfällt als im Fall des Regimes A. Demgegenüber nimmt die DP-Dichte der undotierten Probenserie mit einer Abkühlrate  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  mit Zunahme der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase ab. Des weiteren bewirkt die Dotierung mit dem Element C, daß die Steigung der Führungslinie der MP-Dichte bei Verlängerung der Haltezeit nahezu konstant bleibt, wohingegen eine Erhöhung der Abkühlrate  $\partial_t T$  von  $-3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  auf  $-12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  keine wesentliche Änderung der Charakteristik der Führungslinie hervorruft.

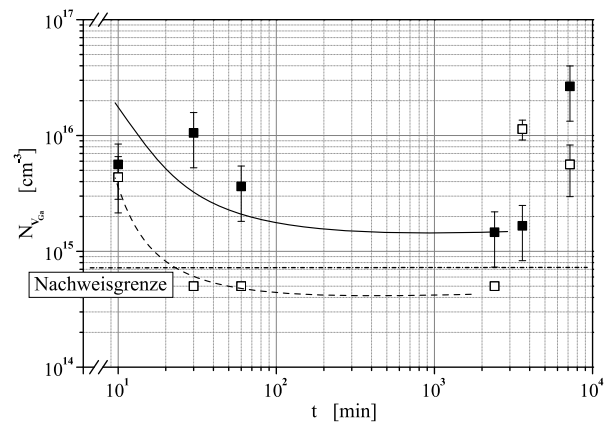
Wie den Abb. 7.7 vi) bzw. vii) zu entnehmen ist, bestätigen auch die beiden Wärmebehandlungsregime D und E den typischen Verlauf der Zeitabhängigkeit der mittleren EL<sup>20</sup>-Konzentration. So weist ihre Abhängigkeit wie die Darstellungen zu den Regimen A und C ein charakteristisches Maximum bei einer Haltezeit  $t_D$  von etwa 120 min auf, wobei die Erhöhung der Abkühlrate  $\partial_t T$  auf  $-12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  eine Verschiebung des Konzentrationsmaximums zu höheren Zeiten verursacht. Daneben bedingt die höhere Abkühlrate eine glockenartige Führungskurve mit geringen Anfangswerten und einem dadurch ausgeprägten Anstieg in der mittleren EL<sup>20</sup>-Konzentration im Vergleich zu der undotierten bzw. C-dotierten Probenserie mit einer Abkühlrate von  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ .

In Abb. 7.7 viii) sind die Zeitabhängigkeiten der normierten, mit dem Defektkomplex EL6 identifizierten PICTS-Signalhöhen für die undotierte bzw. für die C-dotierte Probenserie dargestellt, die dem Wärmebehandlungsregime D unterworfen wurden. Auffällig hierbei ist, daß die PICTS-Signalhöhe der C-dotierten Serie signifikant oberhalb der undotierten Serie liegt. Mit der Zunahme der Haltezeit  $t_D$  in der Ausscheidungsphase nähern sich die beiden Führungslinien an. Die monotone Abnahme in der PICTS-Signalhöhe innerhalb der ersten 100 min der Haltezeit  $t_D$  ist mit 40 % bzw. 25 % gegenüber der Signalhöhe des Zustands  $t_D = 10$  min charakterisiert.

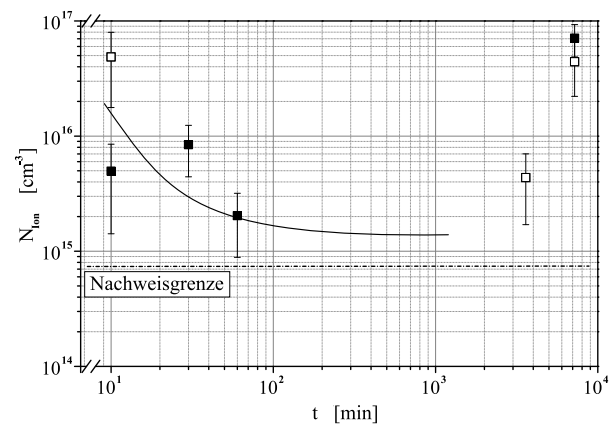
Zusätzlich dazu zeigen die Abb. 7.7 ix) bzw. x) die mit Hilfe der PA-Spektroskopie bestimmten Konzentrationen der Ga-Leerstellen bzw. der  $C_{As}^-$ -Ionen. Wie im Falle des Regimes A korrespondiert die Abnahme der Ga-Leerstellenkonzentration in den ersten 100 min der Haltezeit  $t_D$  mit der Zunahme der mittleren Konzentration des EL2<sup>0</sup>. Bemerkenswert ist, daß während des gesamten Untersuchungszeitraums die Ga-Leerstellenverteilung der C-dotierten Probenserie unterhalb der undotierten Serie liegt und schneller unter die Nachweisgrenze der PA-Methode fällt. Der Anstieg der  $V_{Ga}$ -Konzentration für  $t_D \geq 3600$  min erklärt den in Abschnitt 7.1.2 dargelegten Zusammenhang der Bildung von Versetzungen bei Erhöhung des Antisites EL2. Diese setzt wiederum die Bildung und die Existenz von Ga-Leerstellen gemäß der Reaktionsgleichung  $As_i + V_{Ga} \rightarrow As_{Ga}$  voraus. Die Zeitabhängigkeit der  $C_{As}^-$ -Ionen zeigt einen nahezu parallelen Verlauf zu der  $V_{Ga}$ -Konzentration.

### 7.3.5 Wärmebehandlungsregime F

Im Gegensatz zu den bisherigen Zeitabhängigkeiten sind sowohl die DP- als auch die MP-Histogramme im Falle der Wärmebehandlung F durch einen unstetigen Verlauf geprägt, der keine signifikanten Abhängigkeiten zeigt. Aus den beiden Abb. 7.8 i) und ii) ist zunächst die Verkleinerung der Volumenverteilungen der DP und der MP bis zu einer Haltezeit  $t$  von etwa 3600 min bzw. 1800 min zu entnehmen. Nach dem Überschreiten dieser Haltezeiten ist ein erneutes Wachstum der heterogenen und der homogenen Ausscheidungen festzustellen. Damit verbunden ist eine Verringerung der Steigungen der

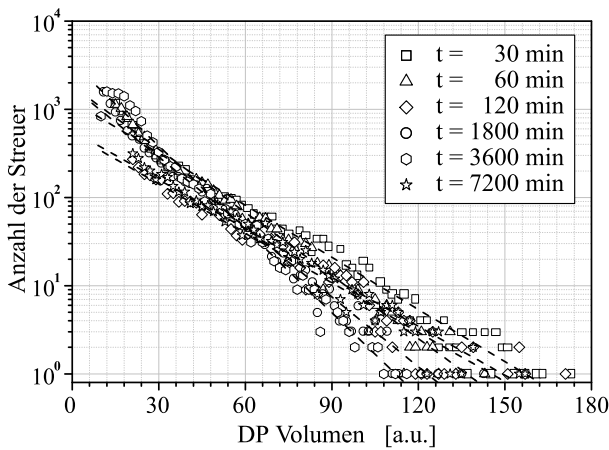


ix) : ■) undot. bzw. □) C-dot. SI-GaAs

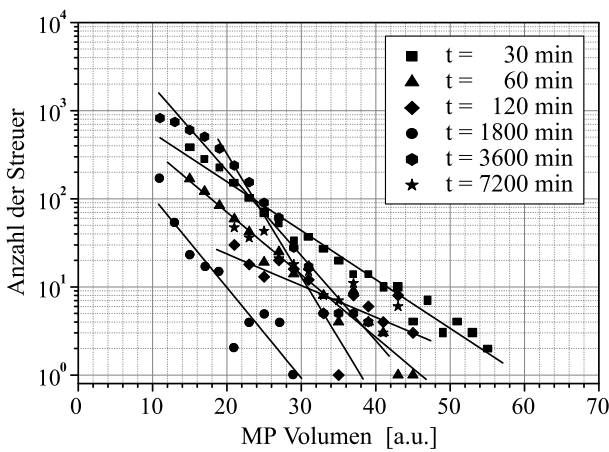


x) : ■) undot. bzw. □) C-dot. SI-GaAs

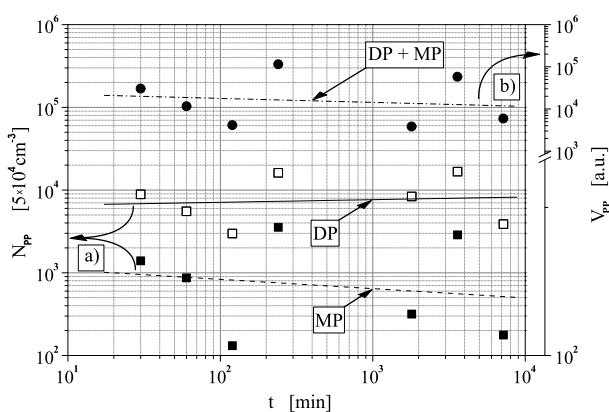
**Abb. 7.7:** Abhängigkeit der Konzentration ix) der Ga-Leerstellen und x) der  $C_{As}^-$ -Ionen von der Haltezeit  $t_D$  in der Ausscheidungsphase des Wärmebehandlungsregimes D.



i): undot. SI-GaAs



ii): undot. SI-GaAs



iii): undot. SI-GaAs

**Abb. 7.8:** Abhängigkeit der Volumenverteilung der i) DP und ii) der MP sowie iii) der a) DP-Dichte bzw. MP-Dichte und des b) Gesamtvolumens des Präzipitatenssembles von der Haltezeit  $t$ .

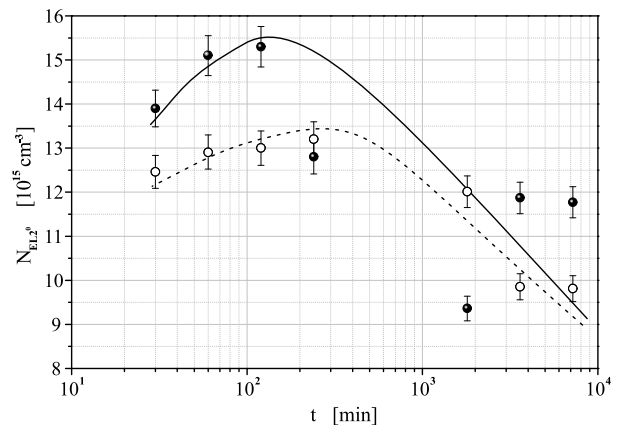
Führungslinien bei nahezu unverändertem Schnittpunkt mit der Ordinate. Die dennoch zu beobachtende geringfügige Abnahme der kleinen Volumenklassen der DP-Volumenhistogramme für  $t = 3600$  min und  $t = 7200$  min sowie das Fehlen der kleinen Ausscheidungsgrößen in der MP-Volumenverteilung für  $t = 7200$  min läßt sich wiederum mit der Individualität der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks der einzelnen Probenkörper begründen.

Abb. 7.8 iii) veranschaulicht, daß einzig die Abnahme der MP-Dichte mit der Zunahme der Haltezeit  $t$  eine deutliche Zeitabhängigkeit aufweist. Sowohl die Dichte der DP als auch das Gesamtvolumen des Präzipitatenssembles wächst nur geringfügig mit der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase. Diese Beobachtung ist somit Ausdruck dessen, daß die thermisch aktivierte Diffusion des zur Bildung und zum Wachstum der Ausscheidungen notwendigen interstitiellen As bei der Haltetemperatur  $T = 873$  K deutlich reduziert ist. Bei der Interpretation ist zu beachten, daß diese Führungslinien aufgrund der kleinen Steigungen auch durch die bereits angesprochene Individualität der jeweiligen Probe beeinflusst sein könnte.

Wie die übrigen Darstellungen zur Zeitabhängigkeit der mittleren  $EL2^0$ -Konzentrationen besitzen auch die Führungslinien bei dieser Art der Temperatur-Zeit-Führung während einer thermischen Nachbehandlung ein ausgeprägtes Konzentrationsmaximum bei etwa 120 min (Abb. 7.8 iv)). Jedoch liegen innerhalb einer Probenserie die Absolutwerte der undotierten wie der C-dotierten Proben für  $t \geq 1800$  min unterhalb des Datenpunkts  $t$  von 30 min, so daß der anfängliche Anstieg in der mittleren Konzentration des  $EL2^0$  deutlich geringer ist als der Abfall nach Über-



schreiten des Konzentrationsmaximums. Die Datenpunkte  $t = 3600$  min und  $t = 7200$  min der undotierten Probenreihe sind ebenfalls durch eine Erhöhung der Versetzungsdichte beeinflusst.



iv) : — undot. bzw. - - - C-dot. SI-GaAs

**Abb. 7.8:** Abhängigkeit iv) der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration von der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase.

## 7.4 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

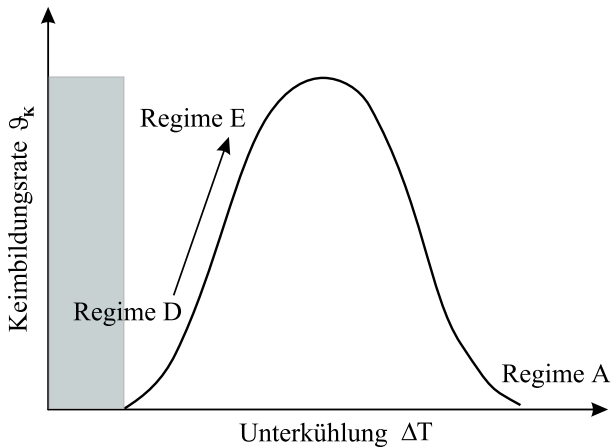
Bei der Reflexion und dem Vergleich der im vorherigen Abschnitt dargelegten Resultate zur statistischen Auswertung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Volumenhistogramme, der Dichten und der Gesamtvolumen des As-Ausscheidungsensembles sowie der Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Konzentrationen der Defekte EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen zeigt sich ein komplexes Bild, das durch sich bedingende Korrelationen und Wechselwirkungen geprägt ist. Dabei stellt die thermische Nachbehandlung der GaAs-Probenzylinder in einer geschlossenen, evakuierten SiO<sub>2</sub>-Glühampulle unter As-Partialdruck ein konservatives System dar, das die Teilchenerhaltung der durch das Verfahren zur Herstellung des massiven GaAs-Einkristalls festgelegten Konzentration des stöchiometriebestimmenden Elements As bedingt. Demzufolge bewirkt die thermische Nachbehandlung die Auflösung der As-Präzipitate und der Cottrell'schen Atmosphären der intrinsischen Defekte und der extrinsischen Atome, die Umverteilung der Elementspezies und der Defekte sowie die daran anschließende thermisch induzierte Neubildung von Ausscheidungen, Punktdefekten, Defektkomplexen und Strukturdefekten unter den Randbedingungen der konstanten Elementkonzentrationen und der retrograden Löslichkeit des As. Die Bildung und die Annihilation der Defekte EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen sowie die Umverteilung des As-Überschusses ist unter den in Kapitel 4 dargestellten Bedingungen der Wärmebehandlung ein reversibler Prozeß.

### 7.4.1 Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der As-Ausscheidungen

#### Vergleich der experimentellen Ergebnisse

Werden die Volumenhistogramme der einzelnen Wärmebehandlungsregime hinsichtlich der Größenverteilungen sowie ihrer Temperatur- und Zeitabhängigkeit einander gegenübergestellt, so lassen sie sich eindeutig ordnen. Das Regime C mit einer Temperatur von 1223 K in der Ausscheidungsphase weist im Vergleich zu den anderen Regimen mit der gleichen Abkühlrate  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  in der Unterkühlungs-

phase nach einer Haltezeit von 7200 min die Volumenverteilung mit den größten Ausscheidungsklassen und somit mit dem höchsten Ausscheidungsgrad des As auf. Dies gilt in diesem Fall sowohl für die DP als auch für die MP (Abb. 7.6 i), 7.7 i), 7.7 ii) und Abb. 7.8 i)). Mit Verringerung der Haltetemperatur in der Ausscheidungsphase verlangsamt sich das DP-Wachstum und unterstreicht somit die Tatsache, daß die Bildung und das Wachstum der As-Ausscheidungen ein diffusionskontrollierter und ein durch die Umverteilung der As-Stöchiometrieabweichung geprägter Prozeß ist [132, 280, 281, 347].



**Abb. 7.9:** Einordnung der Regime A, D und E in die schematische Darstellung der Abhängigkeit der Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  von der Unterkühlung  $\Delta T$  nach R. Anders et al. [9]. Hierbei kennzeichnet die grauschattierte Fläche den metastabilen Bereich der Keimbildung.

wesentlich von der des Regimes D mit  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  unterscheiden (Abb. 7.7 i) a)). Diese Beobachtung ist auch als Hinweis für den Sachverhalt zu werten, daß zwar der kritische Keimradius der Ausscheidung mit der Zunahme der Unterkühlung abnimmt und somit mehr wachstumsfähige Keime gebildet werden, die Keimbildungsrate aber neben der Aktivierungsenthalpie der Keimbildung zusätzlich von der thermischen Diffusion der As-Atome zum Ort der Keimbildung abhängt (vgl. Abschnitt 2.2.3). Abb. 7.9 zeigt die Abhängigkeit der Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  von der Unterkühlung  $\Delta T$  nach R. Anders et al. [9]. Das Regime E mit der Erhöhung der Abkühlrate  $\partial_t T$  auf  $-12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ , die mit einer größeren Unterkühlung  $\Delta T$  verbunden ist, muß mit einer im Vergleich zum Regime D höheren Keimbildungsrate eingeordnet werden. Mit Regime A, bei dem eine maximale Abkühlrate  $\partial_t T_{max}$  von etwa  $-100 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  realisiert wurde, ist das Maximum der Funktion der Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  deutlich überschritten, so daß aufgrund der reduzierten thermisch aktivierten Diffusion der As-Atome zu den Keimbildungsorten die Keimbildungsrate und die Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Regimen D und E verringert ist.

Die Vorstellung, daß mit einer Wärmebehandlung oberhalb von 1373 K die As-Präzipitate aufgelöst und daß durch das anschließende freie Abschrecken der Probe auf RT diese Defektconfiguration konserviert werden kann, deckt sich mit der zahlreicher anderer Arbeitsgruppen [121, 139, 242, 248, 250, 295, 346, 347]. Das vorliegende Ergebnis unterscheidet sich jedoch dahingehend, daß die LST-Streubilder weiterhin von der Existenz heterogener Ausscheidungen geprägt sind (Abb. 7.4 i) und ii)a)). Die Anzahl und die Größe der

Die Erhöhung der Abkühlrate  $\partial_t T$  in der Unterkühlungsphase auf  $-12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  führt zu einer Verschiebung der Führungslinien der DP zu größeren Ausscheidungsklassen bei gleicher Haltetemperatur in der Ausscheidungsphase (Abb. 7.7 i) b)). Dies resultiert aus der größeren Anzahl an wachstumsfähigen Keimen und der höheren Übersättigung an As-Atomen in der Festkörperlösung GaAs. Ebenso ist das Regime A mit dem Zwischenschritt des freien Abschreckvorgangs der Probe auf RT auch im Sinne einer weiteren Erhöhung der Abkühlrate  $\partial_t T$  zu interpretieren. Dabei fällt auf, daß sich wiederum bei identischer Temperatur in der Ausscheidungsphase die Volumenverteilungen der DP für  $t \geq 240$  min nicht

Streuer ist allerdings im Vergleich zu den anderen Wärmebehandlungsregimen deutlich geringer. Dies erklärt sich zum einen aus der endlichen Zeitspanne des Abschreckvorgangs bis zum Erreichen der RT (vgl. Abschnitt 4.2) sowie zum anderen daraus, daß trotz der hohen Unterkühlung  $\Delta T$  eine merkliche Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  und ein Keimwachstum gemäß dem in Abb. 7.9 dargestellten Zusammenhang zwischen der Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  und der Unterkühlung vorhanden sind.

Die vorliegenden Ergebnisse der Temperatur- und Zeitabhängigkeiten der Größenverteilungen der MP-Volumen unterscheiden sich im Vergleich zu den DP hinsichtlich ihrer Komplexität und der Eindeutigkeit ihrer Aussagekraft. Die Verringerung der Haltetemperatur in der Ausscheidungsphase von 1223 K auf 873 K führt zunehmend zu einer unstetigen Entwicklung in der Zeitabhängigkeit der Größenverteilungen. Während das Regime C durch ein signifikantes Volumenwachstum der MP charakterisiert ist, wird das Regime D durch die anfängliche Zunahme der Präzipitatklassen und einem nachfolgenden Auflösungsprozeß bzw. das Regime F durch die umgekehrte Reihenfolge der beiden Vorgänge geprägt. Hierbei greift der Denkansatz nicht, daß im Regime D das anfängliche Wachstum der MP durch den Abbau der Übersättigung an As-Atomen verursacht wird, da der Verlauf der MP-Dichte in allen Fällen durch eine kontinuierliche Abnahme gekennzeichnet ist. Diese Beobachtung ist somit auch als Hinweis für die Überlagerung mehrerer Defektreaktionsmechanismen zu werten.

Im allgemeinen ist bei der Interpretation der Resultate der MP die Individualität der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks der einzelnen Proben zu beachten. Somit erschwert die nicht zu gewährleistende vollständige Identität der Zellen hinsichtlich Form und Größe die direkte Vergleichbarkeit der Einzelergebnisse.

Eine Sonderstellung nimmt das Regime B ein, dessen Haltetemperatur von 1323 K in der Ausscheidungsphase unabhängig von der zugrundegelegten Variante des Homogenitätsbereichs des GaAs-Phasendiagramms deutlich oberhalb der Soliduslinie liegt (Abb. 2.2). Entgegen der weitgehend akzeptierten Vorstellung, daß die Bildung der zweiten Phase der As-Präzipitate erst unterhalb der Soliduslinie stattfindet, spiegeln die beobachtete Keimbildung und das Wachstum der DP bzw. der MP während des Abkühlvorgangs auf 1323 K und des daran anschließenden Auflösungsprozesses den Übergang von einem metastabilen Gleichgewicht in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei 1323 K wider (Abb. 7.5 i)). Hierbei wird das Argument, daß die As-Ausscheidungen in der Homogenisierungsphase nicht vollständig aufgelöst wurden, bereits durch den Vergleich der beiden Abb. 7.4 i) und 7.5 i) widerlegt. Die Anzahl und die Größe der Ausscheidungen der abgeschreckten Probe des Regimes A spiegeln in 0ter Ordnung die Defektconstellation in der Homogenisierungsphase wider. Sie sind im Vergleich zu den Ausscheidungen nach dem Übergang von der Homogenisierungsphase zur Ausscheidungsphase des Regimes B deutlich kleiner. Dabei unterscheiden sich die im Rahmen dieser Arbeit realisierten Homogenisierungsphasen der einzelnen Wärmebehandlungsregime nicht. Eine befriedigende und umfassende Erklärung für die ursächliche Wirkung der Bildung von As-Ausscheidungen im Homogenitätsbereich des GaAs-Phasendiagramms fehlt zum gegenwärtigen Zeitpunkt. Ein möglicher Lösungsansatz könnte in der defektkinetischen Behandlung und Interpretation statt der sonst üblichen defektthermochemischen bzw. defektthermodynamischen Darstellung zu finden sein.

Werden die Volumenhistogramme der Probenserien des Wärmebehandlungsregimes D einander gegenübergestellt und mit dem Regime E verglichen, so zeigt sich eine signifikante und katalytische Wirkung des Elements C. Diesem experimentellen Resultat liegt das in Abschnitt 7.7 entwickelte Modell zugrunde, das auf der durch die Inkorporation von C verursachten Relaxation des Kristallgitters basiert.

### **Mangelnde Eignung der LSW-Theorie zur Erklärung der Zeitabhängigkeit des As-Präzipitatensembles**

Wird bei Betrachtung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Volumenverteilungen der Ausscheidungen die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der DP- und der MP-Dichten und der Gesamtvolumen des Präzipitatensembles mit einbezogen, so zeigt sich, daß das Keimbildungsstadium nach der Unterkühlungsphase nicht abgeschlossen ist. Demzufolge kann das Wachstum des Präzipitatensembles in der Ausscheidungsphase bei den zugrundeliegenden Wärmebehandlungsregimen entgegen der weit verbreiteten Vorstellung nicht mit der klassischen LSW-Theorie zur Ostwald-Reifung beschrieben werden. Diese setzt neben der Vollendung der Keimbildungsphase zu Beginn der Ausscheidungsphase ein gleichbleibendes Gesamtvolumen des As-Präzipitatensembles mit der Zunahme der Haltezeit während der thermischen Nachbehandlung voraus (Abb. 7.4 ii), 7.6 ii), 7.7 iii) - v) und Abb. 7.8 ii) sowie vgl. Abschnitt 2.2.3). Hierbei ist ein wesentliches Ergebnis der LSW-Theorie, daß die Präzipitattendichte gemäß der Relation  $N_{PP} \sim \frac{1}{t}$  abnimmt. Eine derartige Zeitabhängigkeit ist in keinem der betrachteten Wärmebehandlungsregime zu beobachten.

Folglich ist die Ausscheidungsphase neben dem Präzipitatzwachstum durch die gleichzeitige Bildung weiterer wachstumsfähiger Ausscheidungskeime geprägt. Einerseits werden diese bis zum vollständigen Abbau der As-Übersättigung durch das interstitielle As in der GaAs-Matrix geliefert, wobei die Keimbildungshäufigkeit, d.h. die pro Zeit- und Volumeneinheit gebildete Zahl an weiteren wachstumsfähigen Ausscheidungskeimen, mit der Abnahme der As-Übersättigung gegen 0 geht. Andererseits sind aufgrund der antikorrelativen Beziehung zwischen dem Präzipitatsensemble und den As-korrelierten Defekten EL2 und EL6 diese mit den As-Atomen, die sich in der ersten Koordinationssphäre befinden, als wachstumsfähige Keime für die Präzipitatzbildung mit einzubeziehen (vgl. Abschnitt 7.6).

Im Fall der MP ist außerdem der Einfluß der DP auf das As-Reservoir des Zellinneren des Versetzungsnetzwerks zu berücksichtigen <sup>[132]</sup>. Diesen Überlegungen liegt ein As-Selbstdiffusionskoeffizient  $D_{As}(1373\text{ K})$  von etwa  $10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  zugrunde, der Diffusionslängen gemäß der Beziehung  $L = \sqrt{D_{As}t}$  bei den betrachteten Temperaturen und Zeiten von größer  $300\ \mu\text{m}$  ermöglicht <sup>[132, 238, 280, 281]</sup>. So kann die unstetige Entwicklung der Zeitabhängigkeit der MP-Volumenverteilung im Fall der Wärmebehandlungsregime D bis F mit einem diffusionskontrollierten, durch die DP hervorgerufenen Umverteilungs- bzw. Auflösungsprozeß erklärt werden. Dieser dominiert die Prozesse der Ausscheidungsbildung und der Teilchenvergrößerung.

### Dichte der As-Ausscheidungen

Der Vergleich der Dichten der DP und der MP zeigt mit Ausnahme der Regime A und B, die von der Nichtexistenz der MP in den LST-Streubildern bzw. dem metastabilen Zustand der Präzipitate geprägt sind, daß die As-Ausscheidungsichte der MP mit etwa  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  grundsätzlich eine Größenordnung unter der der DP liegt (Abb. 7.6 ii), 7.7 iii) - v) und Abb. 7.8 ii)). Die Gesamtdichte des Präzipitatensambles, bestimmt durch die Addition der Dichte der heterogenen und der Dichte der homogenen Ausscheidungen, ist je nach Wärmebehandlung im Größenbereich von  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  gegeben und deckt sich somit mit dem aktuellen Stand der Forschungsergebnisse (vgl. Tab. 7.1).

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist kein signifikanter Einfluß der As-Stöchiometrieabweichung auf die Bildung, das Wachstum und somit auch auf die Dichte der Ausscheidungen zu beobachten (Abb. 7.4 ii)). Eine Ursache sind die wenigen Datenpunkte der ND-Probenserie. Verantwortlich hierfür könnte aber auch die fehlende Kenntnis der exakten As-Stöchiometrieabweichung sein. So könnte entweder ein nur geringfügiger Unterschied zwischen den beiden Probenserien bestehen oder sich aber der experimentelle Befund der Arbeitsgruppe um Y. Otoki [175, 247, 249] zeigen. Diese beobachtete nach einem Anstieg der Streuintensität bei zunehmender As-Stöchiometrieabweichung eine deutliche Abnahme dieser Streuintensität nach Überschreiten des As-Molenbruchs bei einem Wert von 0.511.

## 7.4.2 Temperatur-Zeit-Abhängigkeit des EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen

### Vergleich der experimentellen Ergebnisse

Mit Ausnahme des Sonderfalls des Regimes B weist der Verlauf der Zeitabhängigkeiten der mittleren  $\text{EL2}^0$ -Konzentration einen Anstieg bis zu einem Konzentrationsmaximum bei einer Haltezeit von etwa 60 min bis 140 min in der Ausscheidungsphase auf. Bei weiterer Zunahme der Haltezeit verhält sich der Verlauf der mittleren  $\text{EL2}^0$ -Konzentration degressiv. Tendenziell wird das Maximum mit der Verringerung der Haltetemperatur in der Ausscheidungsphase bzw. durch den Zwischenschritt des Abschreckvorgangs zu kürzeren sowie durch die Dotierung mit dem Element C zu längeren Haltezeiten verschoben. Bei der Betrachtung der Abb. 7.6 iii), 7.7 vi) und vii) sowie 7.8 iii) fällt auf, daß der maximal erreichbare Wert im Fall der undotierten Probenserien grundsätzlich zwischen  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Demgegenüber liefert das Regime A, das sich prinzipiell von den anderen Wärmebehandlungsprozessen durch den Zwischenschritt des Abschreckvorgangs unterscheidet, nur einen Wert von  $1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Des weiteren zeigt sich in den Abb. 7.5 iii), 7.6 iii), 7.7 vi) und vii) sowie 7.8 iii) eine signifikante Wirkung des Elements C sowohl auf die Konzentration als auch auf den Verlauf der Zeitabhängigkeit der mittleren  $\text{EL2}^0$ -Konzentration. Die Erklärung dieses Befunds der forcierenden Wirkung des Elements C wird durch das auf dem Prinzip der Gitterrelaxation basierende Modell ermöglicht (vgl. Abschnitt 7.7).

Das Phänomen der Existenz eines Maximums in der  $EL2^0$ -Konzentration bei isothermer Wärmebehandlung wurde schon von anderen Arbeitsgruppen [67, 130, 175, 181, 249, 299] beobachtet, jedoch nicht näher analysiert. Bei kombinierter Betrachtung des Verlaufs der  $EL2^0$ -Konzentration und der Konzentrationsverteilung der Ga-Leerstellen zeigt sich, daß der Anstieg der mittleren Konzentration des  $EL2^0$  mit einer entsprechenden Abnahme der Ga-Leerstellen im gleichen Zeitraum verbunden ist (Abb. 7.4 v) und 7.7 ix)). Ursächlich dafür ist die Tatsache, daß mit der Homogenisierungsphase die Dissoziation des  $EL2$  und somit die Bildung der Leerstellen  $V_{Ga}$  in der entsprechenden Konzentration verbunden ist. Die anschließende Defektreaktion dieser Ga-Leerstellen mit dem interstitiellen As in der Ausscheidungsphase gemäß der Reaktionsgleichung  $As_i + V_{Ga} \rightarrow As_{Ga}$  führt dann zur erneuten Bildung des Defekts  $EL2$ . Das Element C fördert diese Defektreaktion und somit auch die Abnahme der  $V_{Ga}$ -Konzentration (Abb. 7.7 ix)). Hierbei spiegelt der in den Abb. 7.4 iii) und v) dargestellte Abschreckzustand die Umkehrung dieser Reaktion mit der Dissoziation des  $EL2$  und der Bildung der  $V_{Ga}$  in der Homogenisierungsphase wider. Abschreckexperimente der Arbeitsgruppe um J. Lagowski et al. [11, 178], B.T. Lee et al. [181] und D.J. Stirland et al. [295] bestätigen die vorliegende Beobachtung und untermauern diese Ausführungen, da bei der gewählten Temperatur und Haltezeit in der Homogenisierungsphase der Übergang des  $EL2$  in seinen ionisierten Zustand  $EL2^+$  auszuschließen ist [144].

Die mit der Erhöhung der Abkühlrate auf  $-12 \frac{K}{min}$  zu beobachtende größere Steigung der Führungskurve bis zum Erreichen des Konzentrationsmaximums des  $EL2$  erklärt sich auf identische Weise. Die Zeitspanne der Unterkühlungsphase des Regimes E ist gegenüber der des Regimes D deutlich kürzer, so daß die zur Verfügung stehende Konzentration der  $V_{Ga}$  für die Bildung der  $EL2$  in der Ausscheidungsphase größer ist.

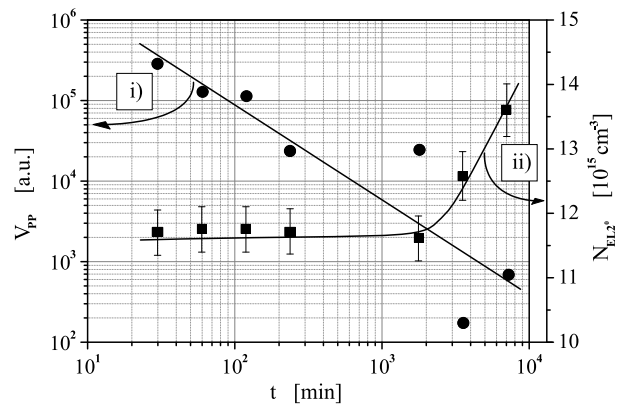
Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungsexperimenten wird im Gegensatz zu S. Kuma et al. [175], Y. Otoki et al. [249] und M. Suezawa et al. [299] ebenso wie bei den Volumenverteilungen der As-Ausscheidungen kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der mittleren  $EL2^0$ -Konzentration bzw. des normierten, mit dem  $EL6$  identifizierten PICTS-Signals mit Zunahme der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase erreicht. Dieser Befund deckt sich in bezug auf den  $EL2$  mit B.-T. Lee et al. [181]. Nur im Fall des Regimes A weist die Führungslinie der PICTS-Signalhöhe auf eine thermische Gleichgewichtsverteilung ab einer Haltezeit von  $t > 3600$  min hin (Abb. 7.4 iv)). Infolgedessen sind die As-korrelierten Defekte  $EL2$  und  $EL6$  wie die heterogenen und homogenen As-Ausscheidungen einem fortwährenden Bildungs- und Annihilationsprozeß unterworfen, der sich durch das in Abschnitt 7.6 dargelegte Defekt-Transformations-Modell erklären.

Der abgeschreckte Zustand ist durch die Bildung des Defektkomplexes  $EL6$  in der Hochtemperaturphase der Wärmebehandlung und dessen Dominanz gekennzeichnet (Abb. 7.4 iv)). Schätzungen der absoluten Konzentration des  $EL6$  zeigen unter den in Abschnitt 3.2.2 dargelegten Einschränkungen, daß diese im vorliegenden Versuchsergebnis mit  $6.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (MD-SI-GaAs) bzw.  $1.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (ND-SI-GaAs) die Konzentration des Antisites  $EL2$  um bis zu einer halben Größenordnung übersteigt [115].

Der weitere charakteristische Verlauf der normierten, mit dem Defektkomplex  $EL6$  identifizierten PICTS-Signalhöhe bei isothermer Wärmebehandlung gleicht dem des Antisites  $EL2$  nach Überschreiten

dessen Konzentrationsmaximums (Abb. 7.4 iv) und 7.7. viii)). Die begünstigende Assistenz des Elements C bei der Bildung des Defekts EL6 in der Hochtemperaturphase der Wärmebehandlung sowie bei dessen Annihilation bei der Verlängerung der Haltezeit in der Ausscheidungsphase läßt sich wie im Fall des Antisites EL2 mit Hilfe des Gitterrelaxationsmodells erklären (vgl. Abschnitt 7.7).

Gerade das im Vergleich zu den anderen Wärmebehandlungen eine Sonderstellung einnehmende Regime B unterstreicht die hinter dem Konzept des Defekt-Transformations-Modells stehende Schlußfolgerung, daß zwischen dem As-Antistrukturdefekt EL2 und der As-Ausscheidung eine kausale, sich gegenseitig bedingende Beziehung besteht (vgl. Abschnitt 7.6). Die mittlere EL2<sup>0</sup>-Konzentration der undotierten Probenserie ist bis zu einer Haltezeit von 1800 min nahezu konstant. Der weitere Verlauf weist nach dem Überschreiten dieses Zeitpunkts einen deutlichen Anstieg auf. Wird die Zeitabhängigkeit der Volumen des Präzipitatensembles mit in die Betrachtung einbezogen, so zeigt sich, daß das Auflösen der As-Ausscheidungen und die damit verbundene Emission an As<sub>i</sub> die Bildung des EL2 fördert (Abb. 7.10). Dieser Logik folgend, begünstigt die Dotierung des GaAs mit dem Element C den Auflösungsprozess der Ausscheidungen und die Bildung des EL2, was zu einem größeren Anstieg der Führungslinie bereits bei kürzeren Haltezeiten und einer zum Teil höheren mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration der C-dotierten Probenserie führt (Abb. 7.5 iii)).



**Abb. 7.10:** Gegenüberstellung i) des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles und ii) der mittleren Konzentration des Antisites EL2<sup>0</sup> in Fall des Wärmebehandlungsregimes B.

### Einfluß der Stöchiometrieabweichung

Die sowohl von T. Inada et al. [139] als auch von D.E. Holmes et al. [134] und C.G. Kirkpatrick et al. [157] aufgezeigte Beziehung zwischen der Erhöhung des As-Molenbruchs der Schmelze und der Konzentrationszunahme des Antistrukturdefekts EL2 spiegelt sich in der Zeitabhängigkeit der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration während der thermischen Nachbehandlung (Regime A) wider. Die Führungslinien der MD- und ND-Probenserie weisen einen parallelen Verlauf sowie einen konstanten Abstand zwischen den Kurven mit etwa  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  auf, wobei die durch die größere As-Stöchiometrieabweichung charakterisierte MD-Probenserie eine höhere EL2<sup>0</sup>-Konzentration besitzt (Abb. 7.4 iii)).

Demgegenüber konnte eine signifikante Abhängigkeit des Defektkomplexes EL6 von der Stöchiometrie mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht verifiziert werden (Abb. 7.4 iv)). Dies ist vor dem obigen Hintergrund sowie angesichts der Arbeiten von T. Kikuta et al. [154], G. Marrakchi et al. [200] und M. Taniguchi et al. [303], die ebenso wie im Fall des Antisites EL2 eine eindeutige Abhängigkeit der Konzentration des EL6 von der As-Stöchiometrieabweichung feststellen,

ein unerwartetes Ergebnis. Ursächlich hierfür ist nicht zuletzt die geringe Anzahl der Datenpunkte der ND-Probenserie, die die Interpretation aufgrund der Individualität der zellularen Substruktur des Versetzungsnetzwerks der einzelnen Proben sowie des 20 %igen Fehlers der PICTS-Messung erschweren.

#### 7.4.3 Vergleich mit dem TTT-Diagramm nach H. Wenzl et al. bzw. nach J.L. Weyher et al.

Zur Beschreibung der Bildung und des Wachstums der As-Ausscheidungen sowie der Bildung des As-korrelierten Punktdefekts EL2 wurde von J.L. Weyher et al. <sup>[347]</sup> ein auf phänomenologischen Ergebnissen beruhendes und an das Konzept der Wärmebehandlung von Stahl angelehntes *Time-Temperature-Transformations*-Diagramm vorgeschlagen. H. Wenzl et al. <sup>[343]</sup> beschränken sich bei ihrem hypothetischen TTT-Diagramm auf die Betrachtung der As-Ausscheidungen.

Grundsätzlich ist ein TTT-Diagramm ein kinetisches ‐Zustandsdiagramm‐, das den Übergang vom Ungleichgewichtszustand in den Gleichgewichtszustand graphisch veranschaulicht. Dazu wird in isothermen Versuchen die Start- und Endzeit der Transformationsreaktion bei verschiedenen Zuständen der Transformation in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die typischen C-förmigen, den gleichen Transformationsgrad wiedergebenden Kurven sind Ausdruck für das Prinzip der diffusionsgesteuerten Reaktionen. Bei hohen und tiefen Temperaturen ist die Zeitspanne größer als bei mittleren Temperaturen bis die Transformation einsetzt (Keimbildung) und abgeschlossen ist. Dies ist gemäß Abb. 7.9 auch zu erwarten, da zum einen mit wachsender Unterkühlung die thermodynamische Triebkraft der Keimbildung zunimmt und die Diffusionswege kürzer werden sowie zum anderen sich die Diffusionsgeschwindigkeiten sehr schnell reduzieren.

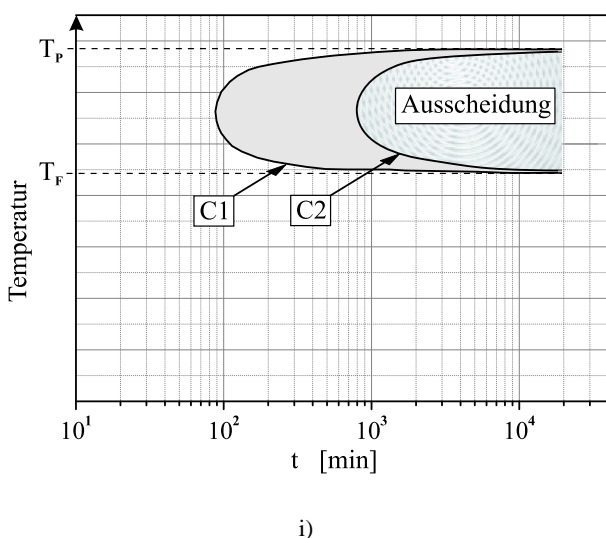
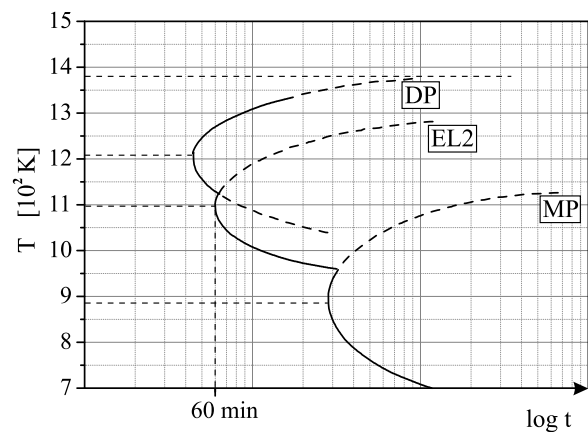


Abb. 7.11: Hypothetisches TTT-Diagramm der As-Präzipitatbildung nach H. Wenzl et al. <sup>[343]</sup>.

Abb. 7.11 i) zeigt die TTT-Kurven der As-Präzipitatbildung (hellgrauschattierte Fläche) nach H. Wenzl et al. <sup>[343]</sup>.  $T_F$  und  $T_P$  geben die untere bzw. obere Temperatur wieder, bei der die Präzipitatbildung einfriert (873 K) bzw. sich die Präzipitate wieder auflösen (1373 K). Dem Wenzl'schen Diagramm <sup>[343]</sup> zufolge liegt die maximale Keimbildungsrate der As-Ausscheidungen bei etwa 1173 K. Die Keimbildung ist in diesem Temperaturbereich nur in einem Zeitraum von etwa 60 min (Kurve C1) bis etwa 700 min (Kurve C2) möglich. Im Schema der in dieser Arbeit eingeführten Wärmebehandlungsphasen ist dieser Zeitraum mit Beginn der Unterkühlungsphase festgelegt. Nach Überschreiten der Kurve C2 wird ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht, der die Bildung von As-Ausscheidungen begrenzt.



Die maximale Bildungsrate der DP befindet sich beim Weyher'schen TTT-Diagramm <sup>[347]</sup> (Abb. 7.11 ii)) bei etwa 1223 K mit einer oberen Grenztemperatur von 1373 K. Der Temperaturbereich, in dem die EL2-Bildung stattfindet, liegt zwischen 973 K und 1373 K mit einer maximalen Bildungsrate bei etwa 1093 K. Entsprechend bilden sich die MP im Bereich zwischen 673 K und 973 K, wobei deren maximale Bildungsrate mit 873 K gegeben ist. Einzig die Inkubationszeit zur Bildung des EL2 bei etwa 1073 K ist mit ungefähr 60 min relativ genau bestimmt. Zur Inkubationszeit der DP-Bildung läßt sich nur feststellen, daß sie bei demselben Zeitwert oder darunter liegt. Beide sind durch die As-Stöchiometrie-abweichung determiniert.



ii)

**Abb. 7.11:** Hypothetisches TTT-Diagramm ii) für die diffusionskontrollierte Bildung des EL2 sowie der DP und MP nach J.L. Weyher et al. <sup>[347]</sup>.

Bereits der Vergleich zwischen den in Abschnitt 7.3 dargestellten experimentellen Resultaten zu den Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Volumen- und Dichteverteilung der As-Ausscheidungen einerseits sowie zu den der Konzentration des Defekts EL2 andererseits und den Phasenumwandlungsgebieten der beiden obigen Konzepte weist auf die folgenden wesentlichen Diskrepanzen hin.

- Der Abschreckzustand des Regimes A besitzt eine Abkühlrate von  $\partial_t T_{max} = -100 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bis 1173 K, was einem Zeitraum von etwa 3 min entspricht, und eine Zeitspanne von etwa 30 min bis zum Erreichen der RT. Er weist sowohl eine Präziptatdichte von  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  als auch eine mittlere EL2<sup>0</sup>-Konzentration in der Größenordnung von  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  auf. Demzufolge werden sowohl die von H. Wenzl et al. <sup>[343]</sup> als auch die von J.L. Weyher et al. <sup>[347]</sup> angegebenen Inkubationszeiten zur Bildung der As-Ausscheidungen und des Defekts EL2 deutlich unterschritten.
- Bei der Wärmebehandlung gemäß den Regimen B und C sind die MP eindeutig oberhalb des MP-Existenzgebiets nach dem J.L. Weyher'schen TTT-Diagramm <sup>[347]</sup> zu beobachten. Das Regime C mit der Haltetemperatur von 1223 K besitzt darüberhinaus den größeren Ausscheidungsgrad der homogenen Ausscheidungen.
- Im Vergleich zum TTT-Diagramm von H. Wenzl et al. <sup>[343]</sup> wird bei den Regimen A, C, D und E die Bildung und das Wachstum der Präzipitate über den gesamten Untersuchungszeitraum von 7200 min nachgewiesen. Ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand, der die Bildung oder gar das Wachstum der As-Ausscheidung begrenzt, ist nicht zu erkennen.
- Bei den Regimen A und C bis F ist die Zeitabhängigkeit durch die Existenz eines EL2<sup>0</sup>-Konzentrationsmaximums bei einer Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase von etwa 60 min bis 140 min gekennzeichnet. Demgegenüber implizieren die J.L. Weyher'schen Betrachtungen <sup>[347]</sup>, daß mit

Zunahme der Haltezeit  $t$  einer Wärmebehandlung die Konzentration des Antisites EL2 bis zur vollständigen Transformation der  $As_i$  und  $V_{Ga}$  zu  $As_{Ga}$  anwächst.

- Entsprechendes gilt auch für das Volumen und die Dichte der As-Ausscheidungen sowohl im H. Wenzl'schen <sup>[343]</sup> als auch im J.L. Weyher'schen Bild <sup>[347]</sup>. Dies verträgt sich nicht mit der Beobachtung, daß die Bildung und das Wachstum der MP bei den Wärmebehandlungsregimen D bis F sowie im Fall der DP beim Regime F durch eine unstetige Entwicklung in ihrer Zeitabhängigkeit geprägt sind.
- Das Regime B ist gekennzeichnet durch die Keimbildung und das Wachstum der DP und MP während der Unterkühlungsphase und dem daran anschließenden Auflösungsprozess der Präzipitate in der Ausscheidungsphase bei 1323 K. Diese Beobachtung stellt die Umkehrung der mit den TTT-Diagrammen von H. Wenzl et al. <sup>[343]</sup> und von J.L. Weyher et al. <sup>[347]</sup> implizierten Vorstellung dar, daß mit Zunahme der Haltezeit die Anzahl und die Größe der Ausscheidungen anwächst.

Ebenso wie die kausale, antikorrelative Beziehung zwischen dem Ausscheidungsgrad des durch die As-Stöchiometrie bestimmten As-Überschusses und dem As-Antistrukturdefekt EL2 läßt sich die katalytische Wirkung des Dotierelements C bei der Bildung und dem Wachstum der As-Ausscheidungen sowie dessen forcierende Wirkung bei der Bildung und der Annihilation des EL2 zwar durch eine komplexe Modifikation der obigen TTT-Diagramme darstellen, jedoch nicht erklären. Die den gleichen Transformationsgrad und die diffusionskontrollierte Transformationsreaktion widerspiegelnden Kurven besitzen hierbei nicht mehr die typische C-Form. Ferner verlangt die katalytische Wirkung des Dotierelements C die Berücksichtigung seiner Konzentration, so daß das TTT-Diagramm um eine weitere Dimension erhöht werden müßte. Angesichts dessen ist die Grundidee bzw. die technologische Bedeutung des TTT-Diagramms, eine einfache und umfassende Darstellung der Zusammenhänge zu ermöglichen, nicht mehr gegeben.

## 7.5 Bestimmung der Gesamtkonzentration der im As-Präzipitatensemble enthaltenen As-Atome

Mit Hilfe der erstmals in dieser Form realisierten statistischen Auswertung der LST-Streubilder läßt sich mit den Daten zur Präzipitatdichte auch die Gesamtkonzentration der in den As-Ausscheidungen enthaltenen As-Atome bestimmen. Zudem bietet sich die Überprüfung des mit Hilfe der TEM-Untersuchung ermittelten Ergebnisses (vgl. Abschnitt 7.2) sowie ein Vergleich mit den veröffentlichten Werten zur As-Stöchiometrieabweichung (vgl. Abschnitt 2.1.2) an.

Das Regime A sei dazu beispielhaft herangezogen. Der Abschreckzustand der MD-Probenserie weist ein Gesamtvolumen des Streuensembles von  $1.5 \cdot 10^5$  a.u. und eine Präzipitatdichte  $N_{DP}$  von etwa  $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  auf. Nach einer Haltezeit von 7200 min in der Ausscheidungsphase beträgt das Gesamtvolumen des Präzipitatensembles  $6 \cdot 10^5$  a.u. mit einer Ausscheidungsichte von  $N_{DP} = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  (Abb. 7.4 ii)). Unter der berechtigten Annahme einer kugelförmigen Ausscheidung und unter Nutzung

des aktuellen Stands der Forschung (Tab. 7.1) sowie des im Rahmen dieser Arbeit ermittelten TEM-Ergebnisses (vgl. Abschnitt 7.2) kann der mittlere Radius  $r$  eines As-Präzipitats in LEC SI-GaAs mit 100 nm festgelegt werden. Das Volumen  $V_{PP}$  einer As-Ausscheidung ist dann mit  $\frac{4}{3}\pi r^3$  durch etwa  $4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$  gegeben. Darüberhinaus besitzt der auf ein As-Atom entfallende Volumenanteil  $\tilde{V}_{As}$  einen Wert von  $2.17 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$  [206].

Gemäß der Beziehung

$$N_{As} = N_{DP} \frac{V_{PP}}{\tilde{V}_{As}}$$

kann die Gesamtkonzentration der in dem As-Präzipitatensemble enthaltenen As-Atome  $N_{As}$  im abgeschreckten Zustand der Probe mit etwa  $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bzw. nach einer Haltezeit von 7200 min in der Ausscheidungsphase bei einer Temperatur von 1073 K mit etwa  $9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  näherungsweise bestimmt werden. Wird wiederum, wie in Abschnitt 7.2 dargelegt, die Existenz der Leerstellencluster mit einer nur 50 %-igen Füllung der As-Ausscheidungen berücksichtigt, so reduzieren sich die genannten Angaben um die Hälfte. Dennoch entspricht der Unterschied zwischen dem Anfangs- und Endzustand der Gesamtkonzentration der in den As-Ausscheidungen enthaltenen As-Atome  $N_{As}$  einem Faktor von 15. Dies bedeutet, daß im abgeschreckten Zustand der Probe mindestens  $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  As-Atome im Zwischengitter der GaAs-Matrix gelöst waren. Diese Schätzung der Gesamtkonzentration der im As-Präzipitatensemble enthaltenen As-Atome deckt sich somit mit der mittels TEM-Untersuchung ermittelten und in Abschnitt 7.2 dargestellten Aussage sowie mit dem Wert von B. Hoffmann [132], der die Anzahl der in den Präzipitaten enthaltenen As-Atomen mit  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Der Vergleich mit den Zeitabhängigkeiten der Präzipitattendichten der anderen Wärmebehandlungsregime führt zu Ergebnissen derselben Größenordnung.

Wird nun zusätzlich der Beitrag der As-korrelierten Defekte berücksichtigt, der aufgrund der Dominanz des Antisites EL2 und des Defektkomplexes EL6 mit  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  angegeben werden kann, so ergibt dies eine Gesamtkonzentration der in den As-Ausscheidungen enthaltenen und in den As-korrelierten Defekten gelösten As-Atome von kleiner als  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Unabhängig davon, ob das GaAs-Phasendiagramm von E. Buhrig et al. [43], D.T.J. Hurle [138] oder A.N. Morozov et al. [231] bzw. die coulometrischen Titrationsuntersuchungen von O. Oda et al. [242] oder die Massendichte-Gitterparameter-Messungen von V.T. Bublik et al. [42] zugrundegelegt werden, zeigt sich, daß nur etwa 0.1 % des gesamten, die As-Stöchiometrieabweichungen bestimmenden As-Überschusses in As-Präzipitaten enthalten oder in As-korrelierten Defekten gelöst sind. Demzufolge sind mindestens  $10^{18}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  As-Atome interstitiell in der GaAs-Matrix gebunden oder bilden As-Cluster, deren Größe unter der Nachweisgrenze der LST-Methode liegen. Angesichts dieser Schätzung erscheinen As-Stöchiometrieabweichungen mit einem As-Überschuß von mehr als  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  unwahrscheinlich. Dies ist somit als ein weiteres Indiz zur Stützung der aktuellen Entwicklung zu werten, die von einer deutlich geringeren As-Stöchiometrieabweichung mit einem maximalen As-Überschuß von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ausgeht [146, 239].

## 7.6 Defekt-Transformations-Modell

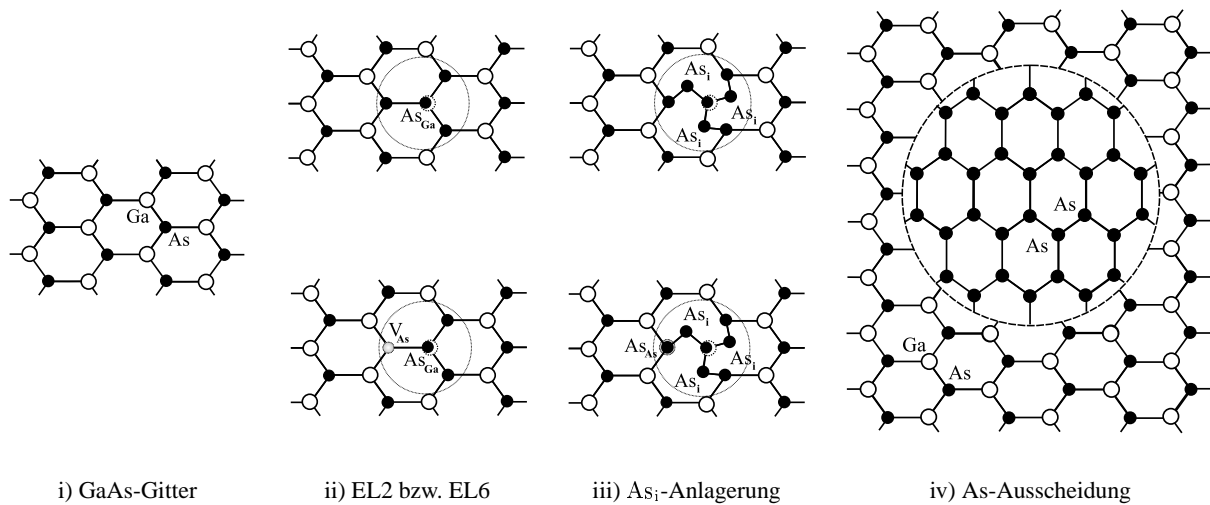
### 7.6.1 Konzept

Die in Abschnitt 7.3 dargestellten Resultate zur Dichte, Verteilung und zum Arrangement der As-Ausscheidungen sowie zu den Konzentrationen der Defekte EL2, EL6 und  $V_{Ga}$  zeigen eindeutig, daß der Defekthaushalt bei der thermischen Nachbehandlung nicht in erster Linie durch die Defektthermodynamik, sondern durch die Defektkinetik und die Eigenschaften des Defektttransports beeinflußt wird.

Die Zeitabhängigkeit der As-Ausscheidungsverteilung in der Ausscheidungsphase kann nicht mit Hilfe einer Theorie, die den Abschluß des Keimbildungsstadiums nach der Unterkühlungsphase zugrundelegt, erklärt werden (vgl. Abschnitt 7.4.1). Außerdem ist grundsätzlich bei den durchgeführten isothermen Wärmebehandlungsexperimenten eine Antikorrelation zwischen der Bildung des As-Antistrukturdefekts EL2 und der ausgeschiedenen Dichte- und Volumenverteilung des As-Präzipitatensembles zu beobachten. Die in Abb. 7.10 veranschaulichte Gegenüberstellung des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles und der mittleren Konzentration des Antisites  $EL2^0$  im Fall des Wärmebehandlungsregimes B belegt dies repräsentativ. Für die Regime A und C bis F ist hierbei zu berücksichtigen, daß sich der anfängliche Anstieg in der mittleren  $EL2^0$ -Konzentration durch die in der Hochtemperaturphase der Wärmebehandlung gebildeten  $V_{Ga}$  erklärt (vgl. Abschnitt 7.4.2). Trotz der Haltezeiten in der Ausscheidungsphase von bis zu 7200 min wird in allen Fällen kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen der Größenverteilung der As-Ausscheidungen und der mittleren Konzentration des Antisites EL2 erreicht. Ein diffusionskontrollierter Bildungs- und Annihilationsmechanismus bestimmt den Ausscheidungsgrad des As-Überschusses und die Konzentration des EL2.

Die diskutierten Zusammenhänge legen die Schlußfolgerung nahe, daß der Defekt EL2 mit seiner atomaren Struktur  $As_{Ga}$  und den vier ihn umgebenden As-Atomen bereits ein wachstumsfähiger Keim einer As-Ausscheidung sein kann. Das Wachstum wird durch den diffusiven Transport des interstitiellen As hin zu diesem "EL2"-Keim begrenzt. Ebenso kann eine As-Ausscheidung zu dem Antistrukturdefekt  $As_{Ga}$  durch einen Auflösევorgang generieren, der die Emission und den anschließenden diffusiven Abtransport des  $As_i$  beinhaltet. Die Temperatur und die Haltezeit in der Ausscheidungsphase bestimmt dann die Dominanz der diffusionskontrollierten Bildung oder der diffusionskontrollierten Annihilation sowohl des Defekts EL2 als auch der As-Ausscheidung. Hierbei bleibt die Antikorrelation zwischen der Konzentration des Antisites EL2 und der ausgeschiedenen Dichte- und Volumenverteilung des As-Präzipitatensembles erhalten.

Ebenso ist eine gegenläufige Beziehung zwischen der Volumen- und Dichteverteilung der As-Präzipitate und der Konzentration des Defektkomplexes EL6 mit seiner atomaren Struktur  $As_{Ga} V_{As}$  zu beobachten. Im Gegensatz zum Regime A, bei dem sich eine thermische Gleichgewichtsverteilung ab einer Haltezeit von  $t > 3600$  min andeutet, sind die Steigungen der Führungslinien im Fall des Regimes D über den gesamten Untersuchungszeitraum ausgeprägt (Abb. 7.4 iv) und 7.7 viii)). Bei Absorption eines  $As_i$  bildet die atomare Struktur des EL6 mit der ersten Koordinationssphäre ein Cluster bestehend aus



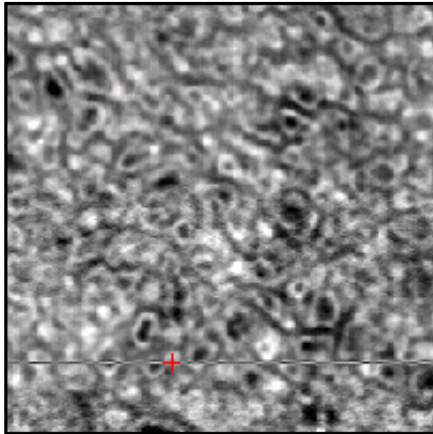
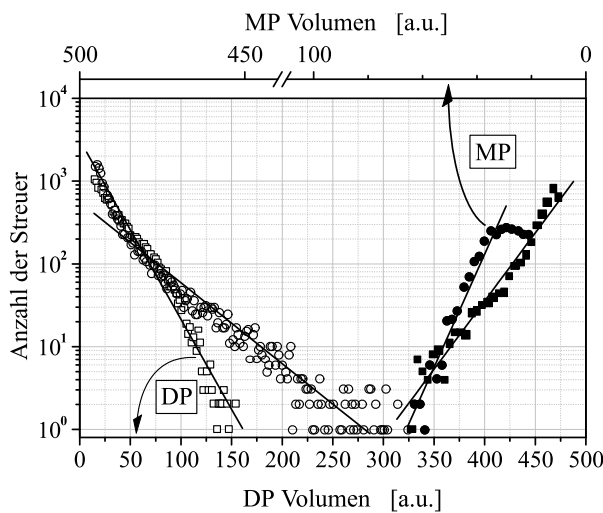
**Abb. 7.12:** Schematische Darstellung des Defekt-Transformations-Modells. Die Koordination der Atome des in der Zinkblende-Struktur kristallisierenden GaAs erfolgt i) tetraedersymmetrisch. ii) Die Fehlordnungen  $As_{Ga}$  (EL2) und  $As_{Ga}V_{As}$  (EL6) werden durch iii) die Absorption und die Anlagerung weiterer  $As_i$ -Atome in iv) die inkohärente As-Ausscheidung transformiert.

fünf As-Atomen, das wiederum ein wachstumsfähiger Keim einer As-Ausscheidung ist. Grundsätzlich ist der mögliche Denkansatz zu verwerfen, daß sich die As-Atome aus den atomaren Strukturen  $As_{Ga}$  und  $As_{Ga}V_{As}$  lösen und zusammen mit dem in der Matrix gelösten interstitiellen As weitere Präzipitate bilden. Begründen läßt sich dies mit der Feststellung, daß damit eine Erhöhung der Konzentration der Ga-Leerstellen verbunden wäre, die aber nicht zu beobachten ist (Abb. 7.4 v) und 7.7 ix)).

Abb. 7.12 illustriert die Transformation der As-korrelierten Defekte EL2 und EL6 in eine inkohärente As-Ausscheidung. Die perfekte, von Fehlordnungen freie GaAs-Kristallmatrix kristallisiert in einer tetraedersymmetrischen Struktur (Abb. 2.1 und 7.12 i)). Die transformierende Defektreaktion zur As-Ausscheidung (Abb. 7.12 iv)) ist dann durch die Absorption und die Anlagerung weiterer  $As_i$ -Atome (Abb. 7.12 iii)) an die Fehlordnungen  $As_{Ga}$  - EL2 - und  $As_{Ga}V_{As}$  - EL6 - (Abb. 7.12 ii)) zu beschreiben. Diese Defekttransformation ist durch eine Umwandlung von der iii) amorphen zur iv) hexagonalen kristallographischen Struktur geprägt. Die verschiedenen Strukturformen entstehen durch die Balance zwischen der Minimierung der Oberflächenenergie der Ausscheidung und der Punktdefektübersättigung. Der Verbleib der Ga-Atome in diesem Modell kann sowohl mit der Emission ins Zwischengitter als auch mit der durch das Wachstum der Ausscheidungen bedingten Deformation des Kristallgitters erklärt werden. Die diskutierte Größenordnung der Defektkonzentration  $N_{Ga}$  von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  sowie die Beobachtung, daß As-Ausscheidungen in ihrem Umfeld Spannungen bewirken [65], rechtfertigen dies.

Der im Zusammenhang mit dem Regime B erhaltene experimentelle Befund, daß mit der Auflösung und der Verringerung der As-Ausscheidungen die mittlere Konzentration des  $EL2^0$  ansteigt, stellt die Umkehrung des beschriebenen Transformationsprozesses mit der Emission und dem diffusiven Abtransport des As dar. Ferner können damit die experimentellen Beobachtungen erklärt werden, daß die As-Ausscheidungen mit einer Größe unterhalb von 10 nm amorphes As bilden [256, 257] sowie daß sich bei hochauflösenden TEM-Untersuchungen hügelartige Feinstrukturen im Hintergrund der TEM-

Aufnahme zeigen <sup>[159]</sup>. Dieses Konzept wird durch die molekular-dynamischen Berechnungen der Bildungsenergien von S.B. Zhang et al. <sup>[373]</sup>, J.E. Northrup et al. <sup>[240]</sup> und J.I. Landman et al. <sup>[179]</sup> unter Nutzung erster Prinzipien gestützt. Die Bildungsenergie eines *As-split-interstitial*<sup>1</sup> ist von vergleichbarer Höhe wie der Antistrukturdefekt  $As_{Ga}$ , der im Vergleich zu den anderen möglichen Fehlordnungen

i)  $EL2^0$ -Verteilung

ii) DP- bzw. MP-Volumenhistogramm

**Abb. 7.13:** Gegenüberstellung des RT- $EL2^0$ -Absorptionstopogramms der Größe  $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$  und der Volumenhistogramme der DP bzw. der MP vor ( $\square$  bzw.  $\blacksquare$ ) und nach ( $\circ$  bzw.  $\bullet$ ) einer Wärmebehandlung nach Regime D mit einer Haltezeit von  $t = 5400 \text{ min}$ .

Dementgegen ist diese Beobachtung jedoch im Rahmen des dargelegten Konzepts der Defekt-Transformation dadurch erklärt, daß an den Orten der Kontratsumkehr der  $EL2^0$ -Verteilung durch die thermi-

<sup>1</sup>Ein *As-split-interstitial* ist ein As-Komplex, bei dem sich zwei As-Atome einen As-Gitterplatz teilen. Die quantenmechanischen Berechnungen von S.B. Zhang et al. <sup>[373]</sup>, J.E. Northrup et al. <sup>[240]</sup> und J.I. Landman et al. <sup>[179]</sup> betrachten hierbei die Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht und unter Berücksichtigung der As-Stöchiometrieabweichung.

die niedrigste Bildungsenergie besitzt. Aus den korrelativen Beziehungen in der lateralen Verteilung zwischen dem Antisite  $EL2$  und dem interstitiellen As einerseits sowie den As-Präzipitaten andererseits und ihrer Wirkung auf die Schwellspannung  $V_{th}$  eines GaAs-FET folgern S. Miyazawa et al. <sup>[219]</sup> unmittelbar, daß der As-Antistrukturdefekt  $EL2$  bereits eine Ausscheidung bildet.

## 7.6.2 Verifikation

Von einer Kontrastumkehr in der lateralen  $EL2^0$ -Verteilung berichtet M. Wickert <sup>[350]</sup> bei seinen IR-Absorptionsuntersuchungen an SI-GaAs. Entgegen der sonst üblichen experimentellen Beobachtungen ist die Konzentration des  $EL2^0$  an den Versetzungswänden im Vergleich zum Zellinneren deutlich niedriger. Hierbei wurde der GaAs-Einkristall einer modifizierten zweistufigen Wärmebehandlung ausgesetzt, die sich durch eine Homogenisierungsphase und durch einen Temperaturanstieg mit  $\partial_t T = 0.2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  von etwa 1073 K auf etwa 1173 K in der Ausscheidungsphase auszeichnet. Erklärt wird der Befund mit einem zweistufigen Modell zur lateralen inhomogenen Akzeptorbildung <sup>[350]</sup>, dem eine Auflösung des Antisites  $EL2$ , die Bildung des intrinsischen Akzeptors  $V_{Ga}$  gemäß der Defektreaktion  $As_{Ga} \rightleftharpoons V_{Ga} + As_i$  sowie die Segregation des  $As_i$  zu den DP zugrundeliegen.

sche Nachbehandlung eine Segregation des interstitiellen As stattgefunden hat. Infolgedessen hat sich der Defekt EL2 durch die Anlagerung der As<sub>i</sub> zu einem DP gewandelt.

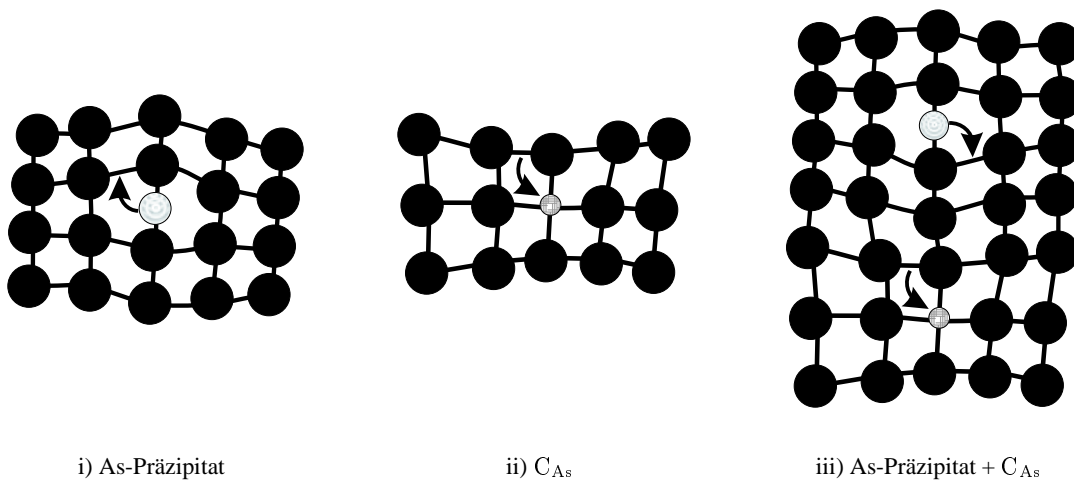
Zur Verifikation dieser Überlegung wurde ein SI-GaAs-Einkristall dem Wärmebehandlungsregime D mit einer Haltezeit von  $t = 5400$  min unterzogen und hinsichtlich der EL2<sup>0</sup>- und der Volumenverteilung der DP und MP charakterisiert. Abb. 7.13 i) zeigt das entsprechende RT-EL2<sup>0</sup>-Topogramm, das durch eine im Vergleich zum Zellinneren geringere EL2<sup>0</sup>-Konzentration an den Versetzungswänden (dunkle Versetzungsnetzwerk-artige Strukturen) geprägt ist. Wird zur Beurteilung zusätzlich die Volumenverteilung der DP vor (□) und nach (○) der Wärmebehandlung herangezogen (Abb. 7.13 ii)), so wird offensichtlich, daß die Kontrastumkehr in der EL2<sup>0</sup>-Verteilung zu Gunsten eines signifikanten Wachstums der As-Ausscheidungen erfolgt ist. Somit ist das Ergebnis als ein weiterer Hinweis für die Gültigkeit des Konzepts zu werten, daß die As-korrelierten Punktdefekte - wie zum Beispiel der Antisite EL2 und der Defektkomplex EL6 - mit den in der ersten Koordinationssphäre vorhandenen As-Atomen bereits wachstumsfähige Keime für die As-Präzipitatbildung darstellen.

## 7.7 Gitterrelaxations-Modell

Die Abb. 7.7 i) und ii) weisen eindeutig auf eine katalytische Wirkung des Dotierelements C hin. Im Vergleich zu den Zeitabhängigkeiten der Volumenhistogramme der undotierten Probenserien mit den Abkühlraten  $\partial_t T = -3 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bzw.  $\partial_t T = -12 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  in der Unterkühlungsphase, zeigt die Serie mit der um nahezu eine Größenordnung höheren C-Konzentration, daß die Größenverteilungen signifikant zu größeren Ausscheidungsvolumen hin verschoben sind. Desgleichen spiegeln die Abbildungen der Präzipitatchichten und die der Gesamtvolumen des Präzipitatensembles diese C-Abhängigkeit wider (Abb. 7.7 iii) bis v)).

Genauso wird aus der Gegenüberstellung der Zeitabhängigkeiten der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration der Regime B bis F die Förderung der Annihilation des Antisites EL2 durch das Element C gefolgert (Abb. 7.5 iii), 7.6 iv), 7.7 vi) und vii) sowie 7.8 iv)). Es ist auszuschließen, daß sich die ausbildende Differenz in der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration zwischen den undotierten und den C-dotierten Probenserien einzig aufgrund der teilweisen Kompensation des tiefen Donators EL2 durch den flachen Akzeptor C verursacht wird. Zum einen müßten in diesem Fall die Führungslinien der undotierten und der C-dotierten Serien aufgrund der Beziehung  $N_{\text{EL}2^+} = N_C$  nahezu vollständig parallel verlaufen. Zum anderen deutet sich bei den aktuellen Untersuchungen zum IR-Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_p^0$  an, daß die Gesamtkonzentration des EL2 mit Zunahme der C-Konzentration anwächst <sup>[166]</sup> (vgl. Abschnitt 3.4.3).

Die katalytische Wirkung des Widerstandsregulativs C ist auch an den Zeitabhängigkeiten der Ga-Leerstellen sowie an der erhöhten Annihilation des Defektkomplexes EL6 festzustellen (Abb. 7.7 viii) und ix)). Des weiteren fördert die Dotierung mit dem Element C die Bildung des Defekts EL6 in der Hochtemperaturphase der Wärmebehandlung. Die Anfangswerte der Zeitabhängigkeiten der normierten, mit dem Defektkomplex EL6 identifizierten PICTS-Signalhöhen der C-dotierten Proben liegen eindeutig über den der undotierten Probenserie (Abb. 7.7 viii)).



**Abb. 7.14:** Schematische Darstellung des Gitterrelaxations-Modells. Die mit der Bildung und dem Wachstum der As-Ausscheidungen verbundene Volumenvergrößerung bewirkt i) eine Dilatation des Kristallgitters, die aufgrund der mit der substitutionellen Inkorporation des Elements C verursachten ii) Gitterkontraktion zu iii) einer Gitterrelaxation führt.

Die Recherche zum Stand der Forschungsergebnisse ergab, daß keine ähnlichen experimentellen Beobachtungen wie die hier dargelegten zur katalytischen Wirkung des Elements C auf die Präzipitatbildung und das Präzipitatzwachstum sowie dessen fördernde Wirkung auf die Annihilationsrate der Punktdefekte EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen im GaAs bekannt sind. Jedoch gibt es entsprechende Erkenntnisse im Zusammenhang mit der Bildung und dem Wachstum von Sauerstoffpräzipitaten im Substratmaterial Si [302]. Hierauf basiert die Idee, daß die von U. Gösele et al. [110] entwickelte Vorstellung der Gitterrelaxation bei Inkorporation von C in Si auf das Substratmaterial GaAs zu übertragen bzw. anzuwenden ist.

Wie in Abb. 7.14 i) schematisch dargestellt, ist mit der Bildung und dem Wachstum einer zweiten Phase eine Volumenveränderung und somit eine Dilatation des Kristallgitters verbunden. Das Volumenwachstum der As-Präzipitate führt zu elastischen Spannungen in der GaAs-Matrix. Daß As-Ausscheidungen in ihrem Umfeld Spannungen aufbauen, ist bekannt [65]. Folglich wird der Transport der für das Wachstum der As-Ausscheidungen notwendigen As<sub>i</sub> aus dem Reservoir der Umgebung des Präzipitats gehemmt. Das Anwachsen der elastischen Spannung bzw. Energie in der GaAs-Matrix kann außerdem durch die plastische Deformation des Gitters oder durch die Emission von intrinsischen Punktdefekten aus der Ausscheidung abgebaut werden. Im vorliegenden Fall ist dies die *Self-Interstitials*-Emission des As. Beide Mechanismen begrenzen somit das Wachstum der As-Ausscheidungen. Da die Keimbildungsrate  $\vartheta_K$  proportional zur Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_D$  ist (vgl. Beziehung (2.4)), wird nicht nur die Wachstumskinetik, sondern auch die Bildungskinetik der As-Ausscheidungen unmittelbar beeinflusst.

Der Einbau des Elements C in GaAs erfolgt substitutionell auf dem As-Gitterplatz und homogen über die gesamte Matrix [146]. Da der kovalente Radius des C-Atoms mit 0.77 Å deutlich kleiner ist als der des As mit 1.2 Å, bewirkt dies eine - in Abb. 7.14 ii) schematisch skizzierte - Gitterkontraktion und somit eine Volumenreduktion. Die Inkorporation des Elements C mit der entsprechenden Konzentration in die mit As-Präzipitaten bevölkerte GaAs-Matrix bewirkt eine Gitter- und Volumenrelaxation



(Abb. 7.14 iii)). Demzufolge werden die elastischen Spannungen im Umfeld der Ausscheidungen reduziert, die *Self-Interstitials*-Emission des As unterdrückt sowie der Transport der für die Bildung und das Wachstum der As-Ausscheidungen notwendigen  $As_i$  unterstützt. Dieser Mechanismus fördert die Kinetik der As-Ausscheidungsbildung und des As-Ausscheidungswachstums.

Daneben erklärt sich das experimentelle Ergebnis der größeren Anzahl an kleineren As-Ausscheidungsklassen bei der Inkorporation des Elements C in entsprechender Konzentration durch die Reduktion der Deformationsenergie und der Gitterverformungsenergie beim Keimbildungsprozeß in der GaAs-Matrix (vgl. Abschnitt 2.2.3). Hierdurch nimmt der kritische Keimradius ab und die Anzahl an wachstumsfähigen As-Keimen sowie die Dichte der kleinen Ausscheidungen zu. Diese Erklärung paßt sich der von S. Gupta et al. <sup>[118]</sup> an, die diesen Effekt sowohl bei der C- wie bei der B-Dotierung an versetzungsfreien und nach dem Czochralski-Prinzip gezüchteten Si beobachten.

Bei den bisherigen Betrachtungen blieb die Existenz des Versetzungsnetzwerks im GaAs unberücksichtigt. Das dargelegte Modell der Gitterrelaxation zur Erklärung der katalytischen Wirkung des Elements C in GaAs wird im Fall des Si nur bei versetzungsfreiem Material diskutiert. Dennoch behält das Konzept der Gitterrelaxation durch die Inkorporation von Dotierelementen, deren Atomradien deutlich kleiner sind als die der Hauptkomponenten Ga und As, seine Gültigkeit. Einerseits ist der Effekt der Gitterverzerrung durch das Wachstum der As-Präzipitate im Vergleich zu der von dem Versetzungsnetzwerk induzierten Spannung von gleich- bzw. nachrangiger Ordnung. Andererseits jedoch fördert das Element C den diffusiven Transport der  $As_i$  zur Versetzungswand, da das Innere einer Versetzungszelle als As-Reservoir für die Bildung und das Wachstum der DP dient <sup>[132]</sup> und das Element C homogen über die Versetzungsstrukturen in die Matrix eingebaut wird.

Der Kerngedanke des im letzten Abschnitt dargelegten Defekt-Transformations-Modells ist die Vorstellung, daß bereits der Antisite EL2 wie der Defektkomplex EL6 - mit den atomaren Strukturen  $As_{Ga}$  und  $As_{Ga}V_{As}$  - bei Absorption eines interstitiellen As mit den in der ersten Koordinationssphäre vorhandenen As-Atomen wachstumsfähige Keime der As-Ausscheidungen bildet. Unter dieser Voraussetzung kann deren höhere Annihilationsrate im C-dotierten GaAs ebenso durch die oben beschriebene gitterrelaxative Wirkung des Elements C und der damit verbundenen höheren Wachstumsrate der As-Ausscheidungen erklärt werden.

Ebenso fügt sich die Erklärung der Zunahme der EL2- und der EL6-Bildung in der Homogenisierungsphase bzw. die Erhöhung der Annihilationsrate der  $V_{Ga}$  in der Ausscheidungsphase mit Zunahme der C-Konzentration durch die unterstützende Wirkung auf die  $As_i$ -Diffusion in das dargelegte Konzept ein. Wiederum wird durch die Gitterrelaxation die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß ein interstitielles As mit den Grundbausteinen  $V_{Ga}$  und  $V_{Ga}V_{As}$  gemäß den beiden Defektbildungsgleichungen  $As_i + V_{Ga} \longrightarrow As_{Ga}$  bzw.  $As_i + V_{Ga}V_{As} \longrightarrow As_{Ga}V_{As}$  kombiniert wird.

## 7.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Wärmebehandlungs-Experimenten

Die Diskussion und Interpretation der Erkenntnisse, die aus den durchgeführten Wärmebehandlungs-Experimenten resultieren, ermöglichen die Beantwortung der noch offenen, im einführenden Kapitel gestellten und für diese Arbeit wegweisenden Kernfragen.

Die statistische Auswertung der LST-Streubilder führt zu einer Gesamtdichte des Präzipitatensembles von  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ , wobei die Dichte der homogenen Ausscheidungen mit etwa  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  grundsätzlich eine Größenordnung unter der Dichte der heterogenen liegt. Die Konzentration der in den Präzipitaten enthaltenen und in den As-korrelierten Defekten gelösten As-Atome liegt bei  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die kristallographische Struktur der oktaedrischen, mit Leerstellenclustern behafteten As-Ausscheidungen ist durch eine hexagonale Gitterstruktur gegeben.

Die Zeitabhängigkeit des As-korrelierten Defekts EL6 ist durch die gleiche Charakteristik geprägt wie die des As-Antisites EL2. Eine Ausnahme bilden dabei die Haltezeiten bis zum Erreichen des EL2<sup>0</sup>-Konzentrationsmaximums, die diese Konformität brechen und sich durch das in der Hochtemperaturphase entstehende  $V_{\text{Ga}}$ -Reservoir sowie die anschließende Bildung des Antisites EL2 durch das Einfangen eines interstitiellen As erklären. Diese Korrelationen als auch der sich gegenseitig bedingende Zusammenhang mit den As-Ausscheidungen bleiben bei Veränderung der Haltetemperatur und der Verlängerung der Haltezeit in der Ausscheidungsphase im Vergleich zu den von der Arbeitsgruppe Y. Otoki [175, 247, 249] realisierten Temperaturen und Zeiten bestehen.

Ein signifikanter Einfluß auf die Größenverteilungen der As-Ausscheidungen und auf das mit dem Defekt EL6 identifizierte PICTS-Signal ist bei Variation der As-Stöchiometrieabweichung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht zu verifizieren, wohl aber bei der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration nachzuweisen. Beobachtet wurden neben der orientierungsabhängigen Versetzungsbildung in Verbindung mit einer spannungsinduzierten, orientierungsabhängigen Vielfachgleitung in der Hochtemperaturphase einer Wärmebehandlung auch die Bildung von Gleitlinien bei tieferen Temperaturen in der Unterkühlungsphase bzw. während des Abschreckvorgangs auf RT. Hiermit ist eine Erhöhung der mittleren Konzentration des EL2<sup>0</sup> bei Zunahme der Versetzungsdichte verbunden.

Beim Vergleich der in diesem Kapitel dargelegten Resultate mit dem J.L. Weyher'schen TTT-Diagramm [347] zur Beschreibung der Bildung und des Wachstum der As-Ausscheidungen sowie der Bildung des Punktdefekts EL2 sind signifikante Unterschiede zu finden. Die ermittelten Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Volumen- und der Dichteverteilung der As-Ausscheidungen sowie der Defektkonzentrationen des EL2 und des EL6 zeigen deutlich, daß eine kausale und sich gegenseitig bedingende Beziehung zwischen diesen Defekten besteht. Somit darf der reversible Prozeß der Bildung und der Dichte- bzw. Konzentrationsveränderungen der einzelnen Defekte bei der thermischen Nachbehandlung nicht isoliert betrachtet werden. Dieser wird weniger durch die Defektthermodynamik als vielmehr durch die Defektkinetik und die Eigenschaften des Defekttransports beeinflusst.

Die Beobachtung der metastabilen Bildung und des Wachstums der As-Ausscheidung während der Unterkühlungsphase des Wärmebehandlungsregimes B, dessen Temperatur der Ausscheidungsphase oberhalb der Löslichkeitsgrenze des As in GaAs liegt, ist ein unerwartetes, aber bemerkenswertes Ergebnis. Das Präzipitatwachstum in der Ausscheidungsphase der Wärmebehandlungsexperimente A und C bis F kann entgegen der weit verbreiteten Vorstellung nicht mit Hilfe der klassischen LSW-Theorie zur Ostwald-Reifung erklärt werden. Die Bewertung der Volumen- und der Dichteverteilung der As-Ausscheidungen liefert ferner die streng entgegengerichtete Abhängigkeit zwischen dem As-Ausscheidungsgrad und den Defektkonzentrationen des EL2 und des EL6. Die heterogenen und homogenen As-Ausscheidungen sowie die As-korrelierten Defekte EL2 und EL6 sind einem diffusionskontrollierten Bildungs- und Annihilationsprozeß unterworfen. Ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der Volumenverteilungen der As-Ausscheidungen sowie der mittleren EL2<sup>0</sup>-Konzentration und des normierten, mit dem EL6 identifizierten PICTS-Signals mit Zunahme der Haltezeit  $t$  in der Ausscheidungsphase wurde nicht erreicht.

Die Zeitabhängigkeiten der Größenverteilungen des Präzipitatensembles der isothermen Wärmebehandlungsexperimente A bis F lassen sich auf der Grundlage des Defekt-Transformations-Modells erklären, bei dem der Antistrukturdefekt EL2 sowie der Defektkomplex EL6 bei Absorption eines interstitiellen As mit den in der ersten Koordinationssphäre vorhandenen As-Atomen einen wachstumsfähigen Keim der As-Ausscheidungen bildet. Die in diesem Zusammenhang beobachtete katalytische Wirkung des Dotierelements C ist mit dem auf der Relaxation des Kristallgitters basierenden Modells zu beschreiben und zu interpretieren.

---

## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Perspektive

Mit dieser Arbeit wurde ein innovativer Schritt hin zur systematischen Erarbeitung des Prinzips des *Defect Engineerings* mittels thermischer Nachbehandlung von SI-GaAs vollzogen. Sie ebnet damit den Weg für das *Tayloring* der defektinduzierten Substrateigenschaften bei der Bauelementefertigung. Mit den erstmals in dieser umfassenden und differenzierten Form vorliegenden Ergebnissen zu den Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten der Volumenverteilungen, der Dichte und des Gesamtvolumens des As-Präzipitatensembles sowie der Konzentrationen der Defekte EL2, EL6 und der Ga-Leerstellen wurde das Fundament für das physikalische Verständnis der sich gegenseitig bedingenden Defektkorrelationen und Defektwechselwirkungen in SI-GaAs gelegt. Die konzeptionelle und methodische Weiterentwicklung defektsensitiver Nachweistechiken, insbesondere zur statistischen Auswertung der Größen- und Dichteverteilung des As-Präzipitatensembles mit Hilfe der Laser Scattering Tomography, war hierfür grundlegende Voraussetzung.

Die Auseinandersetzung mit der phänomenologischen und atomistischen Betrachtungsweise der Diffusion sowie mit dem Kompensationsmechanismus bei Inkorporation des Verunreinigungselements Cu in SI-GaAs ermöglicht nicht nur die Verifikation des Diffusionskoeffizienten  $D_{Cu}(1423\text{ K})$  und den Vergleich der experimentell ermittelten mit der berechneten Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der Inkorporationskonzentration  $N_{Cu}$  unter Berücksichtigung der Lage des Fermi-niveaus  $\epsilon_F$ . Sie dient auch der Erweiterung der Kenntnisse über die zur Passivierung führenden Wechselwirkung der extrinsischen Störstelle Cu mit den intrinsischen Defekten EL2 und EL6. Durch das Einbeziehen der vorwiegend benutzten Charakterisierungsmethoden der IR-Absorptionsmessung, der Photolumineszenz-Emissions-Spektroskopie und der Photo-Induced-Current-Transient-Spectroscopy wurde der Gültigkeitsbereich festgelegt, innerhalb von dem Messungen zur Bestimmung der konzentrationsproportionalen Meßgröße der Defekte vorgenommen werden dürfen.

Hierbei ergaben sich Erkenntnisse zur bevorzugten Diffusion des Cu entlang der Versetzungen in das Kristallvolumen, zur Koagulation des elektrisch inaktiven Cu-Anteils um das Versetzungsnetzwerk sowie zur Existenz von mehr als nur zwei Cu-korrelierten Energieniveaus in der Bandlücke. Außerdem konnte damit eine einfache und sichere Methode entwickelt werden, um den elektrisch aktiven Anteil des inkorporierten Cu in GaAs durch die Nutzung der bestehenden Proportionalität zwischen der Verteilung der

Emissionsintensität der Photolumineszenz  $I_{Cu}$  und der des spezifischen Widerstands  $\rho$  zu bestimmen. Dadurch wurden die Voraussetzungen dafür geschaffen, die Grenzen der Interpretation der Meßergebnisse und der experimentell bestimmten Defektkorrelationen festzulegen sowie die daraus gewonnenen Erkenntnisse zu fundamentieren.

Die Entwicklung eines Konzepts des *Taylorings* der defektinduzierten Materialeigenschaften des Substrats SI-GaAs mittels thermischer Nachbehandlung beinhaltet darüber hinaus die Beachtung bauelementerelevanter Parameter und dabei insbesondere die Integration der Ladungsträgerlebensdauer in die durchgeführten Untersuchungen. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten und zeitintegrierten Lumineszenz-Emissions-Spektroskopie sind ein Beleg dafür, daß ein dominant wirkendes, nichtstrahlendes Zentrum den Rekombinationsprozeß der angeregten Ladungsträger determiniert. Es ergibt sich aber auch die Einsicht, daß mindestens ein weiteres Rekombinationszentrum die Lebensdauer beeinflusst. Mit Hilfe einer Wärmebehandlung kann die Konzentration des lebensdauerbestimmenden Rekombinationszentrums manipuliert und die Ladungsträgerlebensdauer gezielt erhöht werden.

Erstmalig konnte mit der Gegenüberstellung der Emissionsintensitäten und der normierten PICTS-Signalhöhen eindeutig gezeigt werden, daß das die 0.8 eV-Lumineszenzemission bedingende und die Ladungsträgerlebensdauer bestimmende Zentrum mit dem Defekt EL6 zu identifizieren ist. Die Berücksichtigung des aktuellen Stands der Forschungsergebnisse sowie der Vergleich mit den Korrelationen und Wechselwirkungen zwischen den As-Ausscheidungen und den Defekten EL2, EL6 sowie den Ga-Leerstellen verweisen darauf, daß das nichtstrahlende Rekombinationszentrum EL6 die atomare Struktur  $As_{Ga}V_{As}$  oder eine mögliche Strukturvariation besitzt und daß das interstitielle As das weitere lebensdauerbeeinflussende Rekombinationszentrum ist.

Zur Analyse der Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung von Konzentration, Verteilung und Arrangement der Defekte EL2, EL6 sowie der As-Ausscheidungen mittels thermischer Nachbehandlung wurde ein Versuchsprogramm realisiert, das neben der Manipulation dieser Defekte durch geeignete Temperatur-Zeit-Regime die Untersuchung der Morphologie und der kristallographischen Struktur der As-Ausscheidungen sowie die Verteilung der Ga-Leerstellen beinhaltet und darüber hinaus die Korrelation mit den strukturellen Defekten integriert. Daraus ergibt sich als elementares Ergebnis, daß die reversible Bildung und Verteilung der As-korrelierten Defekte bei der thermischen Nachbehandlung nicht isoliert betrachtet werden darf und diese sowohl durch strukturelle Defekte als auch durch die Inkorporation von Dotierelementen, deren Atomradien deutlich kleiner sind als die der Hauptkomponenten Ga und As, wesentlich beeinflusst werden. Dies findet seinen Ausdruck in der Konzentrationserhöhung des EL2 bei Zunahme der Versetzungsdichte, der antikorrelativen Beziehung zwischen dem Ausscheidungsgrad des durch die As-Stöchiometrieabweichung bestimmten As-Überschusses und den As-korrelierten Defekten EL2 und EL6 sowie in der katalytischen Wirkung des Dotierelements C auf den diffusionskontrollierten Bildungs- und Annihilationsprozeß.

Die Erkenntnis, daß die Korrelationen und Wechselwirkungen der As-korrelierten Defekte in SI-GaAs bei Variation des Temperatur-Zeit-Regimes nicht in erster Linie durch die Defektthermodynamik, sondern durch die Defektkinetik und die Eigenschaften des Defekttransports beeinflusst werden, führte zur

Entwicklung des Modells der Defekt-Transformation und des Modells der Gitterrelaxation. Das Defekt-Transformations-Modell erklärt die kausalen, sich gegenseitig bedingenden Abhängigkeiten der Größen- und Dichteverteilungen des As-Präzipitatensembles und der Konzentrationen der intrinsischen Störstellen EL2 und EL6 auf der Basis des Denkansatzes, daß die As-korrelierten Defekte EL2 ( $As_{Ga}$ ) und EL6 ( $As_{Ga}V_{As}$ ) mit den sich in der ersten Koordinationssphäre befindenden As-Atomen bereits wachstumsfähige Keime einer As-Ausscheidung bilden. Das zweite Modell benutzt die Relaxation des Kristallgitters bei Inkorporation mit dem Dotierelement C in entsprechender Konzentration zur Interpretation der katalytischen Wirkung dieses Elements auf den Bildungs- und Annihilationsmechanismus.

Von grundsätzlicher Bedeutung ist das Ergebnis der metastabilen Bildung und des Wachstums der As-Ausscheidungen während der Unterkühlungsphase des Wärmebehandlungsregimes B und des nachfolgenden Auflösungsprozesses in der Ausscheidungsphase. Es wirft unmittelbar die Frage nach der Lage und Form des Homogenitätsbereichs im GaAs-Phasendiagramm auf. Die vorliegende Arbeit soll somit über die dargestellten Ergebnisse und Interpretationen hinaus als Impuls für weiterführende Untersuchungen dienen.

Beispielsweise sei hier die Integration der experimentellen Ergebnisse sowie der hieraus gewonnenen Erkenntnisse in Simulationsmodellen genannt, die eine Möglichkeit zur Modellierung der Defektkonstellationen bietet. Die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit des EL2 könnte dabei mit Hilfe einer die Bildungs- und Annihilationskinetik widerspiegelnde Reaktionsgleichung  $EL2 \rightleftharpoons As_i + V_{Ga}$  und auf dem Prinzip der Teilchenerhaltung basierenden Ratengleichung der Form

$$\partial_t N_{EL2} = \gamma N_{As_i} N_{V_{Ga}} - \gamma^* N_{EL2}$$

beschrieben werden. Die Generationsrate  $\gamma$  bzw. die Annihilationsrate  $\gamma^*$  müßten dann ebenso wie die antikorrelative Beziehung zwischen dem Ausscheidungsgrad des As-Überschusses und des Defekts EL2 die katalytische Wirkung des Elements C berücksichtigen.

Ebenso bietet die Monte-Carlo-Simulation mit der Beschreibung der Diffusion als *Random-Walk* bei Betrachtung der Bildungsenergien eine weitere Perspektive zur Modellierung der Defektkonstellationen. Die hier beispielhaft genannten Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten der aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse würden somit einen weiteren Schritt hin zum sinnvollen technologischen Einsatz des *Defect Engineerings* von SI-GaAs bedeuten.

# Abkürzungen, Symbole und Indizes

@	at	$\vec{b}$	Burgersvektor
$\nearrow$	Erwärmen der Probe	<b>B</b>	Bor
$\rightarrow$	Halten der Proben temperatur	$B_{As}$	B-Atom auf As-Kristallgitterplatz
$\searrow$	Abkühlen der Probe	<b>BB</b>	Band to Band
$\downarrow$	freies Abschrecken der Probe	<b>BE</b>	Bound Exciton
$\forall$	für alle	$B_2O_3$	Bortrioxid
$\in$	Element von	<b>c</b>	Lichtgeschwindigkeit
[...]	abgeschlossenes Intervall	<b>C</b>	Kohlenstoff
{...}	Wertemenge	$C_0$	gebundene Exzitonenlinie $C_0$
+	positiver Ladungszustand	<b>CX</b>	Kurve des Transformationsgrads X
-	negativer Ladungszustand	<b>CB</b>	Conduction Band
(0/+)	Übergang vom neutralen zum einfach positiven Ladungszustand	<b>CCD</b>	Charge-Coupled Device
(+/++)	Übergang vom einfach zum zweifach positiven Ladungszustand	$^{60}Co$	Nuklid Kobalt (Massenzahl 60)
(-/0)	Übergang vom einfach negativen zum neutralen Ladungszustand	$CO_2$	Kohlendioxid
$3d^x$	3d-Orbital mit x Elektronen	<b>Cr</b>	Chrom
<b>III</b>	Element der Gruppe III im Periodensystem	$CrO_3$	Chromtrioxid
<b>V</b>	Element der Gruppe V im Periodensystem	<b>CTS</b>	Current-Transient Spectroscopy
<b>a</b>	Gitterkonstante	<b>Cu</b>	Kupfer
<b>A</b>	Akzeptor	$Cu_{Ga}$	Cu-Atom auf Ga-Kristallgitterplatz
$A^{III}B^V$	Kombination von drei- und fünfwertiger Atome in gleicher Anzahl	$Cu_{Ga}^-$	einfach ionisierter Ladungszustand des $Cu_{Ga}$
<b>AES</b>	Atomic Emission Spectroscopy	$Cu_{Ga}^{2-}$	zweifach ionisierter Ladungszustand des $Cu_{Ga}$
<b>Ak</b>	Akzeptorübergang des Defekts $k$	$Cu_i$	interstitielles Cu-Atom
<b>Ar</b>	Argon	$Cu_3As$	intermetallische Cu-As-Phase
<b>As</b>	Arsen	$Cu_6As$	intermetallische Cu-As-Phase
$As_{As}$	interstitielles As-Atom auf Kristallgitterplatz einer As-Leerstelle	$Cu_8As$	intermetallische Cu-As-Phase
$As_{Ga}$	As-Antistrukturdefekt	$CuGa_2$	intermetallische Cu-Ga-Phase
$As_i$	interstitielles As-Atom	$Cu_9Ga_4$	intermetallische Cu-Ga-Phase
$AsH_3$	Arsenhydrid	<b>CuX</b>	Cu-Haftstelle Nr. X
$(A^0, X)$	neutraler Akzeptor-Exziton-Übergang	<b>d</b>	Durchmesser
		$d_{PP}$	Präzipitatchdurchmesser
		<b>D</b>	Donator
		<u><b>D</b></u>	Diffusionstensor
		$D_2$	Symmetrieklasse nach A. Schoenflies

$D_{2d}$	Symmetrieklasse nach A. Schoenflies	$\vec{F}$	elektrisches Kraftfeld
$D_{As}$	Donator auf As-Kristallgitterplatz	<b>FET</b>	Field-Effect-Transistor
$D_{As}$	As-Selbstdiffusionskoeffizient	<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum
$D_{Cu}$	Diffusionskoeffizient des Elements Cu	<b>g</b>	Rekombinationsrate
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient	$g_{klm}$	Entartungsfaktor des Defektzustands $klm$
$D_S$	Diffusionskoeffizient an der Probenoberfläche	$G_0$	Gesamtdichte der photogenerierten Löcher
$(D^0, A^0)$	neutraler Donator-neutraler Akzeptor-Übergang	$G_b$	Dichte der photogenerierten Löcher an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche
$(D^0, h)$	neutraler Donator-Valenzband-Übergang	<b>Ga</b>	Gallium
$(D^0, X)$	neutraler Donator-Exziton-Übergang	$Ga_{As}$	Ga-Antistrukturdefekt
$(D^+, X)$	ionisierter Donator-Exziton-Übergang	$Ga_i$	interstitielles Ga-Atom
<b>DLOS</b>	Deep Level Optical Spectroscopy	<b>GaAs</b>	Galliumarsenid
<b>DLTS</b>	Deep Level Transient Spectroscopy	<b>Ge</b>	Germanium
<b>Dk</b>	Donatorübergang des Defekts $k$	<b>h</b>	Löcher
<b>DP</b>	Dekorationspräzipitat	<b>h</b>	Planck'sches Wirkungsquantum
<b>DSL</b>	Diluted Sirtl-Etching with the Use of Light	$H_2O$	Wasser
$e^-$	Elektron	$H_2O_2$	Wasserstoffperoxid
<b>e</b>	Elementarladung	$H_2SO_4$	Schwefelsäure
$e_n$	Emissionsrate	<b>HB</b>	Horizontal Bridgman
<b>E</b>	Meßposition Kristallende	<b>HBT</b>	Heterojunction Bipolar Transistor
$E_0$	Bestrahlungsstärke des Streuers	<b>HEMT</b>	High-Electron-Mobility-Transistor
$E_{CB}$	Leitungsbandkante	<b>HF</b>	Flußsäure
$E_{VB}$	Valenzbandkante	<b>HP</b>	High Pressure
$(e, A^0)$	Leitungsband-neutraler Akzeptor-Übergang	<b>HREM</b>	High-Resolution Electron Microscopy
$(e, D^0)$	Leitungsband-neutraler Donator-Übergang	<b>i</b>	Zählindex
<b>e-h</b>	Elektron-Loch-Paar	<b>i</b>	interstitiell
<b>EL2</b>	Electron Level No. 2 (DLTS)	<b>I</b>	Streuintensität
<b>EL2<sup>0</sup></b>	neutraler Ladungszustand des EL2	<b>I</b>	Strom
<b>EL2<sup>+</sup></b>	einfach ionisierter Ladungszustand des EL2	$I_{0.8eV}$	Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzemissionsbande
<b>EL2<sup>++</sup></b>	zweifach ionisierter Ladungszustand des EL2	$I_{BB}$	Intensität der Lumineszenzmission des BB-Übergangs
<b>EL3</b>	Electron Level No. 3 (DLTS)	$I_{DS}$	Drain-Source-Strom einer FET-Struktur
<b>EL5</b>	Electron Level No. 5 (DLTS)	$I_{(e,A^0)/(D,A^0)}$	Intensität der Photolumineszenzemission des Leitungsband-neutralen Akzeptor- und des Donator-neutralen Akzeptor-Übergangs
<b>EL6</b>	Electron Level No. 6 (DLTS)	<b>I<sub>L</sub></b>	Leckstrom einer FET-Struktur
<b>EL18</b>	Electron Level No. 18 (DLTS)	<b>I<sub>PC</sub></b>	Photostrom
<b>em</b>	empirisch	<b>I<sub>PICTS</sub></b>	PICTS-Stromtransiente
<b>epd</b>	Etch Pit Density	<b>I<sub>PICTS</sub>/I<sub>PC</sub></b>	auf Photostrom normierte PICTS-Stromtransiente
<b>eq</b>	Equilibrium	<b>IC</b>	Integrated Circuit
<b>EPR</b>	Electron Paramagnetic Resonance	<b>ID</b>	Initial Delay
<b>erfc(y)</b>	komplementäre Gauß'sche Fehlerfunktion	<b>InGaAs</b>	Indium-Galliumarsenid
<b>ESR</b>	Electron Spin Resonance	<b>IR</b>	Wellenlängenbereich Infrarot
$f(\varepsilon, T)$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion		
$f(R, t)$	asymmetrische Radienverteilungsfunktion		
<b>F</b>	Belegfläche		
$F_0$	gebundene Exzitonlinie $F_0$		



<b>j</b>	Zählindex	$N_A$	Konzentration der flachen Akzeptoren
$\vec{j}$	Teilchenfluß	$N_{A_i}$	Konzentration der interstitiellen As-Atome
<b>JFET</b>	Junction-Field-Effect-Transistor	$N_{A_s}$	Konzentration der As-Atome
<b>k</b>	Zählindex	$N_{CB}$	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
$\vec{k}$	Wellenvektor	$N_{Cu}$	Inkorporationskonzentration des Elements Cu
$k_B$	Boltzmann-Faktor	$N_D$	Konzentration der flachen Donatoren
<b>K</b>	Meßposition Kristallkopf	$N_{DA}$	Konzentration der tiefen Akzeptoren
<b>KL</b>	Kathodolumineszenz	$N_{DP}$	Dichte der DP
<b>l</b>	Länge	$N_{EL2}$	Konzentration des EL2
$l_k$	Ladungszustand $l$ des Defekts $k$	$N_{EL2^0}$	Konzentration des neutralen Ladungszustands des EL2
<b>L</b>	Diffusionslänge	$N_{EL6}$	Konzentration des EL6
<b>LHe</b>	Liquid Helium (4.21 K)	$N_{im}$	Konzentration der implantierten Donatoren
<b>Li</b>	Lithium	$N_{Ion}$	Konzentration der $C_{As}^-$ -Ionen
<b>LN<sub>2</sub></b>	Liquid Nitrogen (77.34 K)	$N_k$	Gesamtkonzentration des Defekts $k$
<b>LEC</b>	Liquid Encapsulated Czochralski	$N_{PP}$	Präzipitattendichte
<b>LO</b>	longitudinal-optisch	$N_s$	Konzentration an der Probenoberfläche
<b>LP</b>	Low Pressure	$N_T$	Konzentration des Defekts $T$
<b>LPE</b>	Liquid-Phase Epitaxy	$N_V$	Konzentration des leerstellenartigen Defekts $V$
<b>LST</b>	Laser Scattering Tomography	$N_{V_{Ga}}$	Konzentration der Ga-Leerstellen
<b>LSW</b>	Lifhitz-Slyozov-Wagner	$N_{VB}$	effektive Zustandsdichte im Valenzband
<b>LT</b>	Low-Temperature	$^{22}Na$	Nuklid Natrium (Massenzahl 22)
<b>LVM</b>	Local Vibrational Mode	<b>Nd</b>	Neodym
$m^*$	effektive Masse	<b>ND</b>	Niederdruck
$m_{kl}$	Anregungszustand $m$ des Defekts $k$ im Ladungszustand $l$	<b>NRRC</b>	Nonradiative Recombination Center
<b>MBE</b>	Molecular Beam Epitaxy	<b>O</b>	Sauerstoff
<b>MCDA</b>	Magnetic Circular Dichroism of Absorption	$O_{As}$	O-Atom auf As-Kristallgitterplatz
<b>MD</b>	Mitteldruck	$O_i$	Interstitielles O-Atom
<b>MDP</b>	Microwave-Detected Photoconductivity	<b>(oc)</b>	off-center
<b>MESFET</b>	Metall-Semiconductor-Field-Effect-Transistor	$\vec{p}$	Impuls
<b>Mg</b>	Magnesium	$p$	Löcherdichte
$Mg_{Ga}$	Mg-Atom auf Ga-Kristallgitterplatz	$p_{exc}$	angeregte Löcherdichte
<b>MP</b>	Matrixpräzipitat	$p - i - n$	p-leitend - intrinsisch-leitend - n-leitend
<b>n</b>	Elektronendichte	$p - n$	p-leitend - n-leitend
$n_{exc}$	angeregte Elektronendichte	$P_{exc}$	Anregungsleistung
$\dot{n}_{gas}$	Anzahl der pro Zeit und pro Flächeneinheit kondensierten Atome	<b>PA</b>	Positron Annihilation
$n_i$	intrinsische Ladungsträgerdichte	<b>PCT</b>	Point Contact Technique
$n_{klm}$	Konzentration des Defekts $k$ im Zustandes $lm$	<b>PHETS</b>	Photo-Induced Hall Effect Transient Spectroscopy
$\dot{n}_{solid}$	Anzahl der pro Zeit und pro Flächeneinheit abgedampften Atome	<b>PICTS</b>	Photo-Induced Current Transient Spectroscopy
$n_T$	Konzentration der besetzten Defekte $T$	<b>PIXE</b>	Particle-Induced X-Ray Emission
<b>N</b>	Volumenkonzentration	<b>PL</b>	Photolumineszenz
		<b>r</b>	Radius
		$\vec{r}$	Ortsvektor

$r_0$	lineare Elastizitätstheorie begrenzender Radius	<b>TDH</b>	Temperature Dependent Hall Effect
$r_c$	kritischer Keimradius	<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
<b>R</b>	mittlerer Radius des Präzipitatenssemble	<b>Ti</b>	Titan
<b>R</b>	Reflexionskoeffizient	<b>tot</b>	total, gesamt
<b>RC</b>	Reverse Contrast	<b>TSC</b>	Thermally Stimulated Current Spectroscopy
<b>RT</b>	Raumtemperatur (300 K)	<b>TTT</b>	Time-Temperature-Transformation
<b>RTA</b>	Rapid Thermal Annealing	<b>U</b>	Potential
$s$	substitutionell	$U_A$	Aktivierungsenergie der Diffusion
$s$	Stöchiometrieparameter	$v_{th}$	thermische Geschwindigkeit
<b>S</b>	Streuintensität	<b>V</b>	Volumen
<b>S</b>	Schwefel	$V_{bi}$	Built-In-Potential einer FET-Struktur
$S_{As}$	S-Atom auf As-Kristallgitterplatz	$V_{th}$	Schwellspannung einer FET-Struktur
<b>Se</b>	Selen	$V_{As}$	As-Leerstelle
$Se_{As}$	Se-Atom auf As-Kristallgitterplatz	$\tilde{V}_{As}$	Volumenanteil eines As-Atoms
<b>SRH</b>	Shockley-Read-Hall	$V_{Ga}$	Ga-Leerstelle
<b>Si</b>	Silizium	$V_{PP}$	Gesamtvolumen des Präzipitatenssembles
$Si_{Ga}$	Si-Atom auf Ga-Kristallgitterplatz	<b>VB</b>	Vertikal Bridgman
$Si_{As}$	Si-Atom auf As-Kristallgitterplatz	<b>VCZ</b>	Vapor-Pressure-Controlled Czochralski
$SiO_2$	Siliziumdioxid, Quarz	<b>VGF</b>	Vertical-Gradient-Freeze
<b>SI</b>	Semi-Insulating	<b>W</b>	Keimbildungsarbeit
<b>SIMPA</b>	Simultaneous Multi Peak Analysis	$W_{eff}$	effektive Breite des Leitungskanals einer FET-Struktur
<b>SIMS</b>	Secondary Ion Mass Spectroscopy	$W_s$	Breite der Verarmungszone des Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs
$t$	Zeit	$x$	Koordinate
$t$	Haltezeit in der Ausscheidungsphase eines Wärmebehandlungsregimes	$x$	As-Molenbruch
$t_D$	Haltezeit des Wärmebehandlungsregimes D in der Ausscheidungsphase	$x_{As}$	As-Molenbruch
$t_E$	Haltezeit des Wärmebehandlungsregimes E in der Ausscheidungsphase	<b>X</b>	Elementvariable
<b>T</b>	Transmission	<b>X</b>	freies Exziton
$T_{ZI}$	Transmission bei der Meßposition ZI	$X^0$	freies Exziton im Grundzustand
$T_{ZW}$	Transmission bei der Meßposition ZW	$y$	Koordinate
<b>T</b>	Temperatur	<b>Y</b>	Variable
$T_d$	Symmetrieklasse nach A. Schoenflies	<b>YAG</b>	Yttrium-Aluminium-Granat
$T_e$	Elektronentemperatur	$z$	Koordinate
$T_m$	charakteristische Temperatur eines Defekts	<b>ZI</b>	Innerer Bereich einer Versetzungszelle
$T_m^{CuA}$	charakteristische Temperatur des Defekts $CuA$	<b>Zn</b>	Zink
$T_m^{EL6}$	charakteristische Temperatur des Defekts $EL6$	$Zn_{Ga}$	Zn-Atom auf Ga-Kristallgitterplatz
$T_X$	Trap No. X (TSC)	<b>ZW</b>	Bereich um die Zellwand des Versetzungsnetzwerks
<b>TDCM</b>	Time Dependent Charge Measurement		

$\alpha$	Absorptionskoeffizient	$\mu_p$	Löcherbeweglichkeit
$\beta^+$	Beta-Strahlung	$\mu_T$	Trapping-Koeffizient
$\gamma$	Gamma-Strahlung	$\mu_V$	Trapping-Koeffizient des leerstellenartigen Defekts $V$
$\gamma$	Dämpfungsfaktor	$\nu$	Frequenz
$\gamma$	Parameter des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten	$\rho$	spezifischer Widerstand
$\gamma$	Generationsrate	$\rho_S$	Schichtwiderstand
$\gamma^*$	Annihilationsrate	$\rho_e$	Raumladungsdichte
$\Gamma$	Gammafaktor der Bildverarbeitung	$\sigma$	spezifische freie Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen zwei Phasen
$\Gamma$	Zentrum der Brillouin-Zone ( $\vec{k} = \vec{0}$ )	$\sigma_n^*$	Intracentre-Elektronen-Photoionisationsquerschnitt
$\delta(t)$	Dirac'sche $\delta$ -Funktion	$\sigma_n^0$	Elektronen-Photoionisationsquerschnitt
$\delta A_s$	As-Stöchiometrieabweichung	$\sigma_n^0$	Elektronen-Photoionisationsquerschnitt des EL2 <sup>+/++</sup> -Übergangs
$\delta E$	Energieänderung	$\sigma_n^i$	Elektronen-Photoionisationsquerschnitt des EL2 <sup>0/+</sup> -Übergangs
$\delta T$	Betrag der Differenz der Transmission zwischen ZW und ZI	$\sigma_p^0$	Löcher-Photoionisationsquerschnitt
$\delta \tau_{av}$	Fehler der mittleren Positronenlebensdauer	$\sigma_n$	Einfangquerschnitt der Elektronen
$\Delta G$	Änderung der freie Energie	$\sigma_p$	Einfangquerschnitt der Löcher
$\Delta G_v$	Änderung der freie Energie pro Volumeneinheit	$\tau$	Ladungsträgerlebensdauer
$\Delta T$	Unterkühlung	$\tau_{av}$	mittlere Positronenlebensdauer
$\varepsilon$	dielektrische Konstante	$\tau_b$	Positronenlebensdauer in einer defektfreien Probe
$\varepsilon_F$	Fermi-Niveau	$\tau_I$	Positronenlebensdauer eines negativ geladenen Ions
$\varepsilon_G$	Bandabstand	$\tau_n$	Elektronenlebensdauer
$\varepsilon_A$	Aktivierungsenergie	$\tau_{nr}$	Lebensdauer der nichtstrahlenden Rekombination
$\varepsilon_A^{EL6}$	Aktivierungsenergie des Defekts EL6	$\tau_p$	Löcherlebensdauer
$\eta_I$	Positronenannihilationsanteil eines negativ geladenen Ions	$\tau_r$	Lebensdauer der strahlenden Rekombination
$\eta_V$	Positronenannihilationsanteil des leerstellenartigen Defekts $V$	$\tau_V$	Positronenlebensdauer des leerstellenartigen Defekts $V$
$\vartheta_K$	Keimbildungsrate	$v$	Besetzungsgrad eines Defekts
$\Theta$	Winkelabweichung von der Kolinearität der $\gamma$ -Quanten	$\omega$	Frequenz
$\kappa$	Trapping-Rate	$\omega_0$	Resonanzfrequenz
$\lambda$	Wellenlänge	$\omega_0$	Halbwertsbreite
$\lambda_{exc}$	Anregungswellenlänge	$\Phi$	Photonenfluß
$\mu$	chemisches Potential	$\Omega$	differentieller Streuquerschnitt
$\mu$	elastisches Verzerrungsmodul	$\partial_t T$	Aufheiz- bzw. Abkühlrate
$\mu_n$	Elektronenbeweglichkeit	$\partial_t T_{max}$	maximal erreichbare Aufheiz- bzw. Abkühlrate
$\tilde{\mu}_n$	Driftbeweglichkeit der Elektronen im Nichtgleichgewicht		



---

# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die wesentlichen Photolumineszenz-Emissionslinien in GaAs . . . . .	38
4.1	i) Übersicht über die benutzten Wärmebehandlungsregime	
	ii) Zuordnung der GaAs-Probenserien und deren Substratparameter zu den Wärmebehandlungsregimen . . . . .	51
5.1	Zusammenfassung der Störstellenparameter für das Kompensationsmodell bei Inkorporation von Cu in SI-GaAs	60
5.2	Übersicht über die Haftstellen in den PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Probenserie . . . . .	70
5.3	Klassifikation der Haftstellen in den PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Probenserie . . . . .	71
7.1	Übersicht über die publizierten Forschungsergebnisse zur As-Präzipitatgröße und -dichte in LEC-SI-GaAs. . . . .	92



---

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Abhängigkeit der Schwellspannung $V_{th}$ eines n-typ JFET von der Konzentration des intrinsischen Defekts EL2 sowie des Dotierelements C . . . . .	2
2.1	Kristallgitter-Strukturtyp Zinkblende der $A^{III}B^V$ -Verbindung GaAs . . . . .	9
2.2	Gegenüberstellung der von verschiedenen Autorengruppen berechneten Homogenitätsbereiche des kristallinen GaAs im binären Phasendiagramm Ga-As . . . . .	10
2.3	Temperaturabhängigkeit der Konzentration der Defekte $As_i$ , $Ga_i$ , $V_{As}$ , $V_{Ga}$ , $As_{Ga}$ und $Ga_{As}$ im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	11
2.4	Schematische Darstellung des Bereichs um die Phasengrenzfläche zwischen einer kohärenten, semikohärenten bzw. inkohärenten Ausscheidung und der umgebenden Kristallmatrix . . . . .	14
2.5	Abhängigkeit der EL2-Konzentration von der As-Stöchiometrieabweichung . . . . .	17
2.6	Abhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho$ von der As-Stöchiometrieabweichung . . . . .	21
2.7	Abhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho$ von der Konzentration des Dotierelements C . . . . .	22
3.1	Schematische Darstellung der Positron-Annihilations-Spektroskopie . . . . .	24
3.2	Normierte PICTS-Spektren der Probenserie 45971 im Temperaturbereich von 80 K bis 180 K . . . . .	30
3.3	Photolumineszenz-Spektrum einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe . . . . .	38
3.4	Spektrale Abhängigkeit der optischen Absorptionsquerschnitte $\sigma_n^0$ und $\sigma_p^0$ bei RT . . . . .	40
3.5	RT-EL2 <sup>0</sup> -Absorptionstopogramm einer undotierten und C-dotierten SI-GaAs-Probe sowie das LN <sub>2</sub> -Transmissionstopogramm einer gebleichten SI-GaAs-Probe . . . . .	42
3.6	Schematische Darstellung der Laser-Scattering-Tomography . . . . .	45
3.7	Typisches tiefenintegriertes Streubild einer As-Präzipitatverteilung mit DP- und MP-Volumenhistogramm . . . . .	46
3.8	Darstellung der Hilfskonstruktion zur statistischen Bewertung der Streubilder nach den DP und MP . . . . .	47
4.1	Bild einer typischen Anordnung zur thermischen Nachbehandlung der GaAs-Probenzylinder . . . . .	50
5.1	Vergleich zwischen dem mit AES bestimmten und dem berechneten Cu-Diffusionsprofil . . . . .	55
5.2	Gegenüberstellung des $D_{Cu}(T)$ nach R.N. Hall et al., S. Griehl, M. Herms, C.E. Third et al. und des experimentell bestimmten $D_{Cu}$ . . . . .	56
5.3	Mittels Van der Pauw-Methode bestimmte Verteilung des spezifischen Widerstands $\rho$ und dessen Abhängigkeit von $N_{Cu}^{AES}$ . . . . .	58

5.4	Unter Nutzung des Kompensationsmodells berechneter spezifischer Widerstand $\rho$ und die Lage des Fermi-Niveaus $\varepsilon_F$ in der Bandlücke in Abhängigkeit von $N_{Cu}$ . . . . .	60
5.5	Experimentell bestimmter mittlerer Transmissionsgrad T und die berechnete mittlere EL2 <sup>0</sup> -Konzentration in Abhängigkeit von $N_{Cu}$ . . . . .	61
5.6	Vergleich der spektralen Abhängigkeit der Transmission T( $\lambda$ ) zwischen einer undotierten und Cu-dotierten GaAs-Probe . . . . .	62
5.7	Abhängigkeit des Betrags der mittleren Differenz der Transmission $\delta T$ zwischen Zellwand und Zellinnerem von $N_{Cu}$ . . . . .	63
5.8	Abhängigkeit der zeitintegrierten Lumineszenzintensität im Spektralbereich von 840 nm bis 980 nm sowie das Intensitätstopogramm für die Lumineszenzemission bei $\lambda = 912$ nm einer GaAs:Cu-Probe . . . . .	64
5.9	Durchmesserlinie der Lumineszenzemission des (e,C <sup>0</sup> )-ILO-, des Cu(A <sup>0</sup> )-Übergangs sowie die Verteilung des spezifischen Widerstands $\rho(x)$ und die empirische Bestimmung der Konzentration des elektrisch aktiven Cu eines SI-GaAs:Cu-Wafers . . . . .	67
5.10	Normierte PICTS-Spektren der SI-GaAs:Cu-Probenserie im Temperaturbereich von 100 K bis 380 K . . . . .	69
5.11	Abhängigkeit der normierten PICTS-Peakhöhen der Cu-korrelierten Haftstellen Cu1 und Cu2 sowie des intrinsischen Defekts EL6 von $N_{Cu}$ . . . . .	74
6.1	Zeitaufgelöste und nach der Meßposition Zellwand bzw. Zellinneres unterschiedene Lumineszenzintensität des BB-Übergangs $I_{e,h}(t)$ und der C-korrelierten Emissionen (e, C <sup>0</sup> ) bzw. (D, C <sup>0</sup> ) einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe . . . . .	78
6.2	Durchmesserlinie der zeitintegrierten Lumineszenzintensität für den BB-, den (e, C <sup>0</sup> )- und den (D, C <sup>0</sup> )-Übergang und für die 0.8 eV-Emissionsbande sowie die Durchmesserlinie der Ladungsträgerlebensdauer $\tau$ über das Versetzungsnetzwerk einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe . . . . .	79
6.3	Zusammenhang zwischen der zeitintegrierten Intensität der (e, C <sup>0</sup> )-Lumineszenz bzw. des Cu-korrelierten Übergangs bei 1.36 eV und der 0.8 eV-Emissionsbande . . . . .	80
6.4	Typisches Intensitätstopogramm der BB-Lumineszenzemission einer wärmebehandelten SI-GaAs-Probe . . . . .	84
6.5	Zusammenhang zwischen der zeitintegrierten Intensität der 0.8 eV-Lumineszenzemission und der normierten PICTS-Signalhöhe des Defekts EL6 . . . . .	85
7.1	Vergleich der Verteilung der Versetzungsdichte zwischen einer nach dem Regime D wärmebehandelten und einer bei 1473 K auf RT abgeschreckten Probe . . . . .	90
7.2	Abhängigkeit der mittleren EL2 <sup>0</sup> -Konzentration von der mittleren Versetzungsdichte $epd$ . . . . .	91
7.3	TEM-Aufnahme einer an einer 60°-Versetzung angelagerten As-Ausscheidung und einer im Zellinneren liegenden As-Ausscheidung mit einem Leerstellencluster . . . . .	92
7.4	i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP, ii) der Präzipitatdichte und des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles von der Haltezeit $t_A$ . . . . .	93
7.4	iii) Abhängigkeit der mittleren EL2 <sup>0</sup> -Konzentration, iv) der normierten, mit dem Defekt EL6 identifizierten PICTS-Signalhöhen und v) der Konzentration der Ga-Leerstellen von der Haltezeit $t_A$ . . . . .	94
7.5	i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP und MP von der Haltezeit $t_B$ . . . . .	95
7.5	ii) Abhängigkeit der Dichte der DP und MP sowie des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles und iii) der mittleren EL2 <sup>0</sup> -Konzentration von der Haltezeit $t_B$ . . . . .	96



7.6	i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP von der Haltezeit $t_C$ . . . . .	96
7.6	ii) Abhängigkeit der Volumenverteilung der MP, iii) der Dichte der DP und MP sowie des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles und iv) der mittleren $EL2^0$ -Konzentration von der Haltezeit $t_C$ . . . . .	97
7.7	i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP und ii) der MP von der Haltezeit $t_D$ bzw. $t_E$ . . . . .	98
7.7	Abhängigkeit der Dichte der DP und MP sowie des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles iii) der undotierten Probenserie sowie iv) der C-dotierten Probenserie von der Haltezeit $t_D$ und v) der undotierten Probenserie von der Haltezeit $t_E$ . . . . .	99
7.7	vi) Abhängigkeit der mittleren $EL2^0$ -Konzentration von der Haltezeit $t_D$ und vii) von der Haltezeit $t_E$ sowie viii) der normierten, mit dem Defekt $EL6$ identifizierten PICTS-Signalhöhen von der Haltezeit $t_D$ . . . . .	100
7.7	ix) Abhängigkeit der Konzentration der Ga-Leerstellen und x) der $C_{As}^-$ -Ionen von der Haltezeit $t_D$ . . . . .	101
7.8	i) Abhängigkeit der Volumenverteilung der DP, ii) der MP und iii) der Dichte der DP und MP sowie des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles von der Haltezeit $t_F$ . . . . .	102
7.8	iv) Abhängigkeit der mittleren $EL2^0$ -Konzentration von der Haltezeit $t_F$ . . . . .	103
7.9	Einordnung der Regime A, D und E in die schematische Darstellung der Abhängigkeit der Keimbildungsrate $\vartheta_K$ von der Unterkühlung $\Delta T$ nach R. Anders et al. . . . .	104
7.10	Gegenüberstellung des Gesamtvolumens des Präzipitatensembles und der mittleren $EL2^0$ -Konzentration im Fall des Regimes B . . . . .	109
7.11	i) Hypothetisches TTT-Diagramm der As-Präzipitatbildung nach H. Wenzl et al. . . . .	110
7.11	ii) Hypothetisches TTT-Diagramm der $EL2$ -, DP- und MP-Bildung nach J.L. Weyher et al. . . . .	111
7.12	Schematische Darstellung des Defekt-Transformations-Modells . . . . .	115
7.13	Gegenüberstellung des RT- $EL2^0$ -Absorptionstopogramms und der Volumenhistogramme der DP bzw. der MP vor und nach einer Wärmebehandlung nach Regime D . . . . .	116
7.14	Schematische Darstellung des Gitterrelaxations-Modells . . . . .	118



---

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Akai, K. Fujita, M. Sasaki and K. Tada  
*Unintentional and Intentional Doping of GaAs Crystals with Si, B and O*,  
Proceedings of the **9th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Oiso, Japan, 1981  
Edited by C. Hilsun; Institute of Physics Conference Series Number **63**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 13-18, 1982
- [2] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M.J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi and R.M. Nieminen  
*Identification of Vacancy Defects in Compound Semiconductors by Core-Electron Annihilation: Application to InP*,  
Physical Review **B51**, 4176-4185, 1995
- [3] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen, M.J. Puska, K. Saarinen, and P. Hautojärvi  
*Theoretical and Experimental Study of Positron Annihilation with Core Electrons in Solids*,  
Physical Review **B54**, 2397-2409, 1996
- [4] S. Alaya, M.A. Zaidi, G. Marrakchi, H. Maaref, H.J. von Bardeleben and J.C. Bourgoin  
*Correlation of the 0.8eV Emission Band with the EL6 Center in GaAs*,  
Materials Research Society Symposium Proceedings **163**, 163-167, 1990
- [5] Zh.I. Alferov and R.F. Kazarinov  
Patent; Authors Certificate No 27448, Application No 950840, 30.03.1963
- [6] H.W. Allison and C.S. Fuller  
*Double Acceptor Behavior of Cu in Te-Doped GaAs*,  
Journal of Applied Physics **36**, 2519-2521, 1965
- [7] H.Ch. Alt, H. Schink and G. Packeriser  
*Relation between Microscopic EL2 Fluctuations and Nonuniform Properties of GaAs Substrates and Devices*,  
Proceedings of the **5th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988  
Edited by G. Grossman and L. Ledebó; Adam Hilger, Bristol, UK, 515-520, 1988
- [8] H.Ch. Alt, M. Müllenborn and G. Packeriser  
*Recombination Mechanism in Semi-Insulating GaAs Studied by Roomtemperature Photoluminescence Mapping*,  
Proceedings of the **6th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Toronto, Canada, 1990  
Edited by A.G. Milnes and C.J. Miner; Adam Hilger, Bristol, UK, 309-316, 1990
- [9] R. Anders, H. Falk, H.-F. Hadamovsky, J. Herbst, F. Huth, H. Lange, U. Mohr, J. Noack, H. Peibst, M. Seifert and H. Weiß  
*Werkstoffe der Halbleitertechnik*,  
Herausgeber H.-F. Hadamovsky, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, DDR, 1985
- [10] R. Anholt and T.W. Sigmon  
*Substrate-Impurities Effects on GaAs MESFETs*,  
Journal of Electronic Materials **17**, 5-10, 1988

- [11] T. Aoyama, J. Lagowski, D.G. Lin, K.Y. Ko and O. Ueda  
*Control of Dislocation Density in GaAs Grown from the Melt; Effects of Isoelectronic Doping*,  
Proceedings of the **12th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Karuizawa, Japan,  
1985  
Edited by M. Fujimoto; Institute of Physics Conference Series Number **79**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 19-24,  
1986
- [12] J.R. Arthur  
*Vapor Pressures and Phase Equilibria in the Ga-As System*,  
The Journal of Physics and Chemistry of Solids **28**, 2257-2267, 1967
- [13] T.K. Ashirov and A.A. Gutkin  
*Influence of Uniaxial Pressure on the Impurity Photoluminescence Band of GaAs:Cu with a Maximum near 1.02 eV*,  
Soviet Physics-Semiconductors **17**, 258-260, 1983
- [14] P.D. Augustus and D.J. Stirland  
*Microscopy of Semi-Insulating Gallium Arsenide*,  
Journal of Microscopy **118**, 111-116, 1980
- [15] N.S. Averkiev, T.K. Ashirov and A.A. Gutkin  
*Piezospectroscopic Investigation of a Recombination Radiation Band with a Maximum at about 1.35 eV Emitted by  
Copper-Doped GaAs*,  
Soviet Physics-Semiconductors **15**, 1145-1149, 1981
- [16] N.S. Averkiev, T.K. Ashirov and A.A. Gutkin  
*Impurity Photoluminescence of GaAs:Cu near 1.36 eV under Conditions of Uniaxial Compression along the [111]  
Direction*,  
Soviet Physics-Semiconductors **17**, 61-64, 1983
- [17] G.B. Bachelet and M. Scheffler  
*No Large Lattice Relaxations around the Arsenic Antisite Defect in GaAs*,  
Proceedings of the **17th** International Conference of Physics of Semiconductors, San Francisco, USA, 1984  
Edited by C. Harrison; Springer, New York, USA, 755-760, 1985
- [18] M. Baeumler, E.C. Larkins, K.H. Bachem, D. Bernklau, H. Riechert, J.D. Ralston and W. Jantz  
*Influence of Substrate Dislocations on Epitaxial Layers Studied by Photoluminescence Microscopy and Topography*,  
Proceedings of the **5th** International Conference on Defect Recognition and Image Processing in Semiconductors and  
Devices, Santander, Spain, 1993  
Edited by J. Jiménez; Institute of Physics Conference Series Number **135**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 169-172,  
1993
- [19] M. Bäumler und W. Jantz  
Arbeitsbericht; Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, 20.10.1998
- [20] M. Baeumler, C. Fitz, U. Weinberg, J. Wagner and W. Jantz  
*Luminescence Imaging - A Well-Established Technique to Study Material- and Device-Related Problems*,  
Materials Science and Engineering **B66**, 131-140, 1999
- [21] M. Bäumler und W. Jantz  
*Photolumineszenz-Untersuchungen von speziell wärmebehandelten GaAs-Proben*,  
Arbeitsbericht; Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, 8.05.2000
- [22] M. Baeumler, R. Stibal, W. Stolz, Th. Steinegger, M. Jurisch, M. Maier and W. Jantz  
*Quantitative Topographic Assessment of Cu Incorporation in GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **210**, 207-211, 2000
- [23] A. Bahraman and W.G. Oldham  
*Role of Copper in the Degradation of GaAs Electroluminescent Diodes*,  
Journal of Applied Physics **43**, 2383-2387, 1972

- 
- [24] H.J. von Bardeleben, D. Stievenard, J.C. Bourgoin and A. Huber  
*Identification of EL2 in GaAs,*  
Applied Physics Letters **47**, 970-972, 1984
- [25] H.J. von Bardeleben, D. Stievenard, D. Deresmes, A. Huber and J.C. Bourgoin  
*Identification of a Defect in a Semiconductor: EL2 in GaAs,*  
Physical Review **B34**, 7192-7202, 1986
- [26] H.B. Bebb and E.W. Williams  
*Photoluminescence I: Theory,*  
Semiconductors and Semimetals **8**, 181-320  
Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer; Academic Press, New York, USA, 1972
- [27] R. Becker und W. Döring  
*Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen,*  
Annalen der Physik **24**, 719-752, 1935
- [28] D. Behr  
Labormitteilung; Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg, 1999
- [29] C. Le Berre, C. Corbel, K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi and R. Fornari  
*Evidence of Two Kinds of Acceptors in Undoped Semi-Insulating GaAs: Positron trapping at Gallium Vacancies and Negative Ions,*  
Physical Review **B52**, 8112-8120, 1995
- [30] S.G. Bishop, B.V. Shanabrook and W.J. Moore  
*Photoluminescence and Infrared Spectroscopy of Acceptors in GaAs,*  
Journal of Applied Physics **56**, 1785-1790, 1984
- [31] M. Blätte and F. Willmann  
*Photo-Ionization of Deep Acceptors in Gallium Arsenide,*  
Optics Communications **4**, 178-180, 1971
- [32] J.S. Blakemore  
*Semiconducting and other Major Properties of Gallium Arsenide,*  
Journal of Applied Physics **53**, R123-R181, 1982
- [33] J. Blanc and L.R. Weisberg  
*Electrical Activity of Copper in GaAs,*  
The Journal of Physics and Chemistry of Solids **25**, 221-223, 1964
- [34] S.R. Blight and H. Thomas  
*Investigation of the Negative Peak in Photoinduced Transient Spectra of Semi-Insulating Gallium Arsenide,*  
Journal of Applied Physics **65**, 215-226, 1989
- [35] G.M. Blom and J.M. Woodall  
*Effect of Iso-Electronic Dopants on the Dislocation Density of GaAs,*  
Journal of Electronic Materials, **17**, 391-396, 1988
- [36] P. Blood and J.W. Orton  
*The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States,*  
Academic Press, London, UK, 1992
- [37] W. Brandt  
*Positron Dynamics in Solids,*  
Applied Physics **5**, 1-23, 1974
- [38] M.J.S.P. Brasil and P. Motisuke  
*Direct Analysis of the Photocurrent Transient in Semi-Insulating GaAs*  
Solid State Communications **74**, 935-939, 1990
-

- [39] M. J. Brau, L. E. Stone and M. W. Boucher  
*Gallium Arsenide Infrared Windows for High Speed Airborn Applications*,  
Emerging Optical Materials **297**, 44-49, 1981
- [40] M.R. Brozel and S. Tüzemen  
*Reverse-Contrast Imaging of GaAs (A Review)*,  
Proceedings of the **5th** International Conference on Defect Recognition and Image Processing in Semiconductors and Devices, Santander, Spain, 1993  
Edited by J. Jiménez; Institute of Physics Conference Series Number **135**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 187-196, 1993
- [41] M.R. Brozel  
Persönliche Mitteilung; Zitat [20] in W. Jantz, M. Baeumler, J. Forker, P. Hiesinger and Z.M. Wang  
*The Dependence of Epitaxial Layer Quality on Properties of GaAs Substrates*,  
Proceedings of the **8th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warschau, Poland, 1994  
Edited by M. Godlewski; World Scientific Inc., Singapore, 79-86, 1994
- [42] V.T. Bublik, v.V. Kararaev, R.S. Kulagin, M.G. Mil'vidskii, V.B. Osvenskii, O.G. Stolyarov and L.P. Kholodnyi  
*Nature of the Point Defects in GaAs Single Crystals as a Function of the Composition of the Melt During Growth*,  
Soviet Physics - Crystallography **18**, 218-219, 1973
- [43] E. Buhrig, M. Jurisch, J. Korb and H. Wenzl  
*Thermodynamische Betrachtungen zur Stöchiometrie von GaAs*  
Freiberger Forschungsforum; 51. Berg- und Hüttenmännischer Tag, 2000
- [44] J.W. Cahn  
*Nucleation on Dislocations*,  
Acta Metallurgica **5**, 169-172, 1957
- [45] A. Chantre, G. Vincent and D. Bois  
*Deep-Level Optical Spectroscopy in GaAs*,  
Physical Review **B23**, 5335-5359, 1981
- [46] T.W. Canzler, D. Meinhold und K. Leo  
*Untersuchung von semiisolierenden GaAs-Proben der Freiberger Compound Materials mittels Photolumineszenz*,  
Arbeitsbericht; Institut für Angewandte Photophysik, TU Dresden, 18.06.1998
- [47] T.W. Canzler  
*Optische Untersuchung von GaAs-Substratmaterial - Fano-Resonanzen in Halbleiter-Übergittern*,  
Diplomarbeit; Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden, 1999
- [48] R.T. Chen and D.E. Holmes  
*Dislocation Studies in 3-Inch Diameter Liquid Encapsulated Czochralski GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **61**, 111-124, 1983
- [49] C. Corbel, M. Stucky, P. Hautojärvi, K. Saarinen and P. Moser  
*Positron-Annihilation Spectroscopy of Native Vacancies in As-Grown GaAs*,  
Physical Review **B38**, 8192-8208, 1988
- [50] J.-P. Cornier, M. Duseaux and J.-P. Chevalier  
*Evidence for Polycrystalline Insulators in Dislocated Undoped GaAs Single Crystals; Comparison with near Dislocation Free Crystals*,  
Proceedings of the **11th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Biarritz, France, 1984  
Edited by B. De Cremoux; Institute of Physics Conference Series Number **74**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 95-100, 1984
- [51] A.H. Cottrell and B.A. Bilby  
*Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron*  
Proceedings of the Physical Society **A62**, 49-62, 1949

- 
- [52] S.S. Chiao, B.L. Mattes and R.H. Bube  
*Photoelectronic Properties of LPE GaAs:Cu*,  
Journal of Applied Physics **49**, 261-268, 1978
- [53] J.W. Christian  
*The Theory of Transformations in Metals and Alloys I - Equilibrium and General Kinetic Theory*,  
Second Edition, Pergamon Press Ltd., Oxford, UK, 1985
- [54] A.G. Cullis, P.D. Augustus and D.J. Stirland  
*Arsenic Precipitation at Dislocations in GaAs Substrate Materials*,  
Journal of Applied Physics **51**, 2556-2560, 1980
- [55] J. Dabrowski and M. Scheffler  
*Theoretical Evidence for an Optically Inducible Structural Transition of the Isolated As Antisite in GaAs: Identification and Explanation of EL2?*,  
Physical Review Letter **60**, 2183-2186, 1988
- [56] J. Dabrowski and M. Scheffler  
*Isolated Arsenic-Antisite Defect in GaAs and the Properties of EL2*,  
Physical Review **B40**, 10391-10401, 1989
- [57] J. Dabrowski and M. Scheffler  
*The EL2 Defect in GaAs*,  
Materials Science Forum **38-41**, 51-58, 1989
- [58] S. Dannefaer and D. Kerr  
*Vacancy Interactions in GaAs*,  
Journal of Applied Physics **60**, 591-594, 1986
- [59] S. Dannefaer, P. Mascher and D. Kerr  
*On the Charakter of Defects in GaAs*,  
Journal of Physics: Condensed Matter **1**, 3213-3238, 1989
- [60] S. Dannefaer and D. Kerr  
*Positron Binding Energies and Specific Trapping Rates for Monovacancies in GaAs and In Sb*,  
Physical Review **B48**, 9142-9145, 1993
- [61] P. Dansas  
*Existence of Deep Acceptors in Ga- and B-Implanted GaAs after Close-Contact Annealing*,  
Journal of Applied Physics **58**, 2212-2216, 1985
- [62] J. Darmo, F. Dubecký, P. Kordš and A. Förster  
*Annealing Effect on Concentration of EL6-Like Deep-Level State in Low-Temperature-Grown Molecular Beam Epitaxial GaAs*,  
Applied Physics Letters **72**, 590-592, 1998
- [63] D.I. Desnica  
*Characterization of Deep Traps in Semi-Insulating Gallium Arsenide*,  
Journal of Electronic Materials **21**, 463-471, 1992
- [64] J. Donecker and M. Naumann  
*Laser Scattering Tomography (LST) - Weiterentwicklung?*  
Publikationsentwurf; Institut für Kristallzüchtung, Berlin, Germany, Februar 2000
- [65] J. Donecker  
Persönliche Mitteilung; Institut für Kristallzüchtung, Berlin, Germany
- [66] J. Donhauser  
*Untersuchung der Defektverteilung in semiisolierendem GaAs nach unterschiedlichen Temperprozessen*,  
Diplomarbeit; Technische Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1996

- [67] M. Duseaux, S. Martin, J.P. Chevalier  
*Microprecipitates in Bulk GaAs: EL2 Distribution in Bulk And Annealed GaAs*,  
Proceedings of the **4th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Hakone, Japan, 1986  
Edited by H. Kukimoto and S. Miyazawa; Ohmsha Ltd., Tokyo, Japan, 221-226, 1986
- [68] T.D. Dzhafarov  
*Interaction between Copper and Imperfections in Gallium Arsenide*,  
Soviet Physics - Solid State **12**, 2259-2263, 1971
- [69] E.M. Eagles  
*Optical Absorption and Recombination Radiation in Semiconductors due to Transitions between Hydrogen-Like Acceptor Impurity Levels and the Conduction Band*,  
The Journal of Physics and Chemistry of Solids **16**, 76-83, 1960
- [70] A. Einstein  
*Physik und Realität*,  
Journal of The Franklin Institute **221**, 313-347, 1936
- [71] K. Elliot  
*Interaction between Boron and Intrinsic Defects in GaAs*,  
Journal of Applied Physics **55**, 3856-3856, 1984
- [72] K. Elliot, R.T. Chen, S.G. Greenbaum and R.J. Wagner  
*Identification of As<sub>Ga</sub> Antisite Defects in Liquid Encapsulated Czochralski GaAs*,  
Applied Physics Letters **44**, 907-909, 1984
- [73] S. Entwistle  
*GaAs Wafer Markets: Bulk & Epitaxial*,  
Strategy Analytics Inc., Boston, USA, July 2000
- [74] E. Fabre  
*Copper Contamination during the Vapour Epitaxial Growth of GaAs*,  
Physica Status Solidi **A9**, 259-262, 1972
- [75] Z.-Q. Fang, T.E. Schlesinger and A.G. Milnes  
*Evidence for EL6 ( $E_C - 0.35$  eV) Acting as a Dominant Recombination Center in n-Type Horizontal Bridgeman GaAs*,  
Journal of Applied Physics **61**, 5047-5050, 1987
- [76] Z.-Q. Fang and D.C. Look  
*Comparison of Deep Centers in Semi-Insulating Liquid-Encapsulated Czochralski and Vertical-Gradient Freeze GaAs*,  
Journal of Applied Physics **69**, 8177-8182, 1991
- [77] Z.-Q. Fang and D.C. Look  
*Photoquenching and Thermal Recovery of a Thermally Stimulated Current Peak in Semi-Insulating GaAs*,  
Journal of Applied Physics **73**, 4971-4974, 1993
- [78] Z.-Q. Fang, D.C. Look, S. Kuisma, K. Saarinen and P. Hautojarvi  
*Point Defects in Undoped Semi-Insulating GaAs: Correlation between Thermally Stimulated Current and Positron Annihilation Spectroscopies*,  
Proceedings of the **9th** Conference on Semiconducting and Insulating Materials, Toulouse, France, 1996  
Edited by C. Fontaine; IEEE Inc., Piscataway, USA, 149-154, 1996
- [79] Z.-Q. Fang, D.C. Look, H. Yamamoto and H. Shimakura  
*Effect of Multistep Wafer-Annealing on Main Traps in Czochralski-Grown Semi-Insulating GaAs*,  
Applied Physics Letters **69**, 3417-3419, 1996
- [80] Z.-Q. Fang, D.C. Look and R.L. Jones  
*Identification of Cu-Related Thermally Stimulated Current Trap in Undoped Semi-Insulating GaAs*,  
Journal of Electronic Materials **26**, L29-L31, 1997



- [81] Z.-Q. Fang and D.C. Look  
*An Anomalous Deep Center ( $E_C - 0.31$  eV) in Semi-Insulating GaAs,*  
Materials Research Society Symposium Proceedings **442**, 405-410, 1997
- [82] Z.-Q. Fang, D.C. Reynolds, D.C. Look, M.G. Mier, R.L. Jones and R.L. Henry  
*Electrical and Optical Properties of Annealed Semi-Insulating GaAs Grown by Vertical Zone Melt Technique,*  
Preprint; **10th** Conference on Semiconducting and Insulating Materials, Berkeley, USA, 1998
- [83] W. Fengmei and Z. Zhouying  
*Relation between EL2 Group and EL6 Group in SI-GaAs,*  
Rare Metals **15**, 191-195, 1996
- [84] T. Figielski  
*Mechanism for the Creation of Antisite Defects, During Combined Climb-Glide Motion of Dislocations in Sphalerite-Structure Crystals,*  
Applied Physics **A36**, 217-219, 1985
- [85] J.P. Fillard, P. Montgomery, P. Gall, M. Asgarinia and J. Bonnafé  
*The Role of EL2 Centres in Infra Red Images of Defects in GaAs Materials,*  
Japanese Journal of Applied Physics **27**, 384-388, 1988
- [86] J.P. Fillard, P. Gall, S.J. Kang, M. Castagne and J. Bonnafé  
*The Role of EL2 in the Infrared Transmission Images of Defects in Semi-Insulating GaAs,*  
Proceedings of the **5th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988  
Edited by G. Grossman and L. Ledebó; Adam Hilger, Bristol, UK, 543-548, 1988
- [87] J.P. Fillard  
*Near Field Optics and Nanoscopy,*  
First Reprint; World Scientific Publishing, Singapore, Singapore, 1998
- [88] D.W. Fischer and M.O. Manasreh  
*Temperature Dependence of the Photoinduced EL2\*  $\rightarrow$  EL2<sup>0</sup> Recovery Process Observed by Infrared Absorption,*  
Applied Physics Letters **54**, 2018-2020, 1989
- [89] V.I. Fistul'  
*Determination of the Deep Copper Level in GaAs by a Tunnel Spectroscopy Method,*  
Soviet Physics - Solid State **6**, 2999-3000, 1965
- [90] C. Fitz  
*Spektroskopische Photolumineszenz-Topographie von Defektstrukturen in Verbindungshalbleitern,*  
Diplomarbeit; Fakultät für Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 1998
- [91] T. Flade, M. Jurisch, A. Kleinwechter, A. Köhler, U. Kretzer, J. Prause, Th. Reinhold and B. Weinert  
*State of the Art 6" SI GaAs Wafers Made of Conventionally Grown LEC-Crystals,*  
Journal of Crystal Growth **198/199**, 336-342, 1999
- [92] I. Fränz und W. Langheinrich  
*Einfluß der Verunreinigungen von Quarz auf die Reinheit geglühter Halbleiteroberflächen,*  
Telefunken-Zeitung **39**, 365-369, 1966
- [93] F.C. Frank and D. Turnbull  
*Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium,*  
The Physical Review **104**, 617-618, 1956
- [94] W. Frank and A. Seeger  
*Theoretical Foundation and Extension of the Trapping Model,*  
Applied Physics **3**, 61-66, 1974
- [95] C. Frank  
*Züchtung undotierter VGF-GaAs-Kristalle unter besonderer Berücksichtigung der Einstellung halbisolierender Eigenschaften,*  
Dissertation; Fakultät für Chemie und Physik, TU Bergakademie Freiberg, 1995

- [96] J. Friedel  
*Dislocations*,  
International Series of Monographs on Solid State Physics **3**,  
Pergamon Press, Oxford, UK, 1964
- [97] C. Frigeri, O. Breitenstein, R. Fornari, R. Gleichmann, E. Gombia and R. Mosca  
*Precipitates and Deep Levels in N-Type LEC GaAs*,  
Proceedings of the **6th** Conference on Microscopy of Semiconducting Materials 1989, Oxford, UK, 1989  
Edited by A.G. Cullis; Institute of Physics Conference Series Number **100**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 379-384, 1989
- [98] C. Frigeri and J.L. Weyher  
*Electron-Beam-Induced Current and Photoetching Investigations of Dislocations and Impurity Atmospheres in N-Type Liquid-Encapsulated Czochralski GaAs*,  
Journal of Applied Physics **65**, 4646-4653, 1989
- [99] C. Frigeri and J.L. Weyher  
*Combined Use of EBIC and DSL Photoetching for the Quantitative Assessment of Defect Properties in LEC GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **103**, 268-274, 1990
- [100] C.S. Fuller, K.B. Wolfstirn and H.W. Allison  
*Hall-Effect Levels Produced in Te-Doped GaAs Crystals by Cu Diffusion*,  
Journal of Applied Physics **38**, 2873-2879, 1967
- [101] J. Gebauer  
*Laborbericht zu Untersuchungen an 12 verschiedenen semi-isolierenden GaAs-Proben*,  
Arbeitsbericht; Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, März 2000
- [102] J. Gebauer  
*Native Leerstellen in GaAs - der Einfluß von Stöchiometrie und Dotierung*,  
Dissertation; Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000
- [103] H. Genz  
*Gedankenexperimente*,  
Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999
- [104] H.P. Gislason, Z.G. Wang and B. Monemar  
*Evidence for Complex Acceptors Related to Cu and Li in GaAs*,  
Journal of Applied Physics **58**, 240-247, 1985
- [105] K.D. Glinchuk, K. Lukat and V.I. Vovnenko  
*Interaction of Copper Atoms with Radiation Defects in Gallium Arsenide*,  
Physica Status Solidi **A69**, 521-525, 1982
- [106] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich and F.M. Vorobkalo  
*Quenching by Copper Atoms of the EL2-Induced Luminescence in GaAs*,  
Crystal Research and Technology **31**, 1045-1049, 1996
- [107] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich and F.M. Vorobkalo  
*Analysis of Changes in the Intensity of the Intrinsic Luminescence after the Copper Diffusion into Semi-Insulating Undoped GaAs Crystals*,  
Crystal Research and Technology **33**, 833-839, 1998
- [108] A. Glodeanu  
*Helium-Like Impurities in Semiconductors*,  
Physica Status Solidi **19**, K43-K46, 1967
- [109] U. Gösele, W. Frank and A. Seeger  
*Mechanism and Kinetics of the Diffusion of Gold*,  
Applied Physics Letters **23**, 361-368, 1980

- 
- [110] U. Gösele and T.Y. Tan  
*The Influence of Point Defects on Diffusion and Gettering in Silicon*,  
Materials Research Society Symposium Proceedings **36**, 105-116, 1985
- [111] S. Griehl  
*Photolumineszenz-Untersuchungen zur Diffusion und exzitonischen Rekombination im GaAs:Cu*,  
Dissertation; Fakultät für Chemie und Physik, TU Bergakademie Freiberg, 1996
- [112] S. Griehl, M. Herms, J. Klöber, J.R. Niklas and W. Siegel  
*New Aspects of Copper Diffusion in Semi-Insulating Gallium Arsenide*,  
Applied Physics Letters **69**, 1767-1769, 1996
- [113] E.F. Gross, V.I. Safarov, V.E. Sedov and V.A. Marushchak  
*Local Vibrations and Structure of Copper Impurity Centers in Gallium Arsenide Crystals*,  
Soviet Physics - Solid State **11**, 277-283, 1969
- [114] B. Gründig  
Praktikumsbericht; Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, 1999
- [115] B. Gründig  
*Untersuchungen zum EL6-Engineering mit Photo-Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS)*,  
Studienarbeit; Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, 2000
- [116] B. Gründig  
*Mikrowellendetektierte PICTS an Störstellen in GaAs*,  
Diplomarbeit in Vorbereitung; Fakultät für Chemie und Physik, TU Bergakademie Freiberg, 2001
- [117] H.J. Guislain, L. De Wolf and P. Clauws  
*A Coherent Model for Deep-Level Photoluminescence of Cu-Contaminated N-Type GaAs Single Crystals*,  
Journal of Electronic Materials **7**, 83-108, 1978
- [118] S. Gupta, S. Messoloras, J.R. Schneider, R.J. Stewart and W. Zulehner  
*Oxygen Precipitation in Carbon-Doped Silicon*,  
Semiconductor Science and Technology **7**, 6-11, 1992
- [119] N.M. Haegel, A. Winnacker, K. Leo, W.W. Rühle and S. Gisdakis  
*Effects of Annealing on Lifetime and Deep-Level Photoluminescence in Semi-Insulating Gallium Arsenide*,  
Journal of Applied Physics **62**, 2946-2949, 1987
- [120] E. Haga and K. Kimura  
*Free-Carrier Infrared Absorption in III-V Semiconductors - IV. Inter-Conduction Band Transitions*,  
Journal of Physical Society of Japan **19**, 1596-1606, 1964
- [121] T. Haga, M. Suezawa and K. Sumino  
*Investigation of Midgap Defects in GaAs Induced by Heat-Treatment (EL2), Electron-Irradiation, and Plastic Deformation*,  
Materials Research Society Symposium Proceedings **104**, 387-392, 1988
- [122] R.N. Hall  
*Electron-Hole Recombination in Germanium*,  
The Physical Review **87**, 387, 1953
- [123] R.N. Hall and J.H. Racette  
*Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon and Gallium Arsenide*,  
Journal of Applied Physics **35**, 379-397, 1964
- [124] W.W. Harvey  
*Description of Impurity Ionization in Semiconductors by Chemical Thermodynamics*,  
The Physical Review **123**, 1666-1673, 1961
- [125] T. Hashizume and H. Nagabuchi  
*Charakterisation of Deep Electron States in LEC Grown GaAs Material*,  
Semiconductor Science and Technology **4**, 427-434, 1989
-

- [126] A.M. Hennel  
*Transition Metals in III/V Compounds,*  
Semiconductors and Semimetals **38**, 189-234, Edited by E.R. Eicke, Academic Press, Boston, USA, 1993
- [127] A.M. Hennel; Updated by M.R. Brozel  
*Electronic Absorption of Impurities and Defects in GaAs,*  
Properties of Gallium Arsenide - Third Edition, 244-247  
Edited by M.R. Brozel and G.E. Stillman; INSPEC, London, UK, 1996
- [128] T. Henderson, W.L. Chen and M. Sanna  
*Reliability of GaAs-based Heterojunction Bipolar Transistors,*  
Digest of Papers; International Conference on GaAs Manufacturing Technology, San Francisco, USA, 38-41, 1997
- [129] C.H. Henry and D.V. Lang  
*Nonradiative Capture and recombination by Multiphonon Emission in GaAs and GaP,*  
Physical Review **B15**, 989-1016, 1977
- [130] M. Herms, G. Gärtner, S. Griehl, C. Jahn, J. Klöber, E. Korb, U. Kretzer, G. Kühnel, O. Pätzold, W. Siegel and U. Volland  
*Annealing and Defect Characterization of Semi-Insulating GaAs Crystals,*  
Proceedings of the **5th** International Conference on Defect Recognition and Image Processing in Semiconductors and Devices, Santander, Spain, 1993  
Edited by J. Jiménez; Institute of Physics Conference Series Number **135**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 89-92, 1993
- [131] M. Herms  
Persönliche Mitteilung an M. Jurisch, Freiburger Compound Materials GmbH;  
Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, 1995
- [132] B. Hoffmann  
*Ein Beitrag zur thermischen Nachbehandlung von semiisolierenden LEC-GaAs-Einkristallen und -Scheiben,*  
Dissertation; Technische Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [133] G. Hofmann, J. Madok, N.M. Haegel, G. Roos, N.M. Johnson and E.E. Haller  
*Interaction of Hydrogen and Deuterium with Copper in GaAs,*  
Applied Physics Letters **61**, 2914-2916, 1992
- [134] D.E. Holmes, R.T. Chen, K.R. Elliott and C.G. Kirkpatrick  
*Stoichiometry-Controlled Compensation in Liquid Encapsulated Czochralski,*  
Applied Physics Letters **40**, 46-48, 1982
- [135] T. Hiramoto and T. Ikoma  
*The Source of Copper Contamination in Commercial Semi-Insulating GaAs Wafers,*  
Proceedings of the **5th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988  
Edited by G. Grossman and L. Ledebø; Adam Hilger, Bristol, UK, 337-342, 1988
- [136] A.T. Hunter  
*Spatially Resolved Luminescence near Dislocations in In-Alloyed Czochralski-Grown GaAs,*  
Applied Physics Letters **47**, 715-718, 1985
- [137] A.T. Hunter  
*Mechanism of Luminescence Contrast in Czochralski-Grown GaAs,*  
Proceedings of the **2th** International Conference on Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds, Monterey, USA, 1987  
Edited by E.R. Weber; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, North-Holland, 137-145, 1987
- [138] D.T.J. Hurlé  
*A Comprehensive Thermodynamic Analysis of Native Point Defect and Dopant Solubilities in Gallium Arsenide,*  
Journal of Applied Physics **85**, 6957-7022, 1999
- [139] T. Inada, Y. Otoki and S. Kuma  
*Quasi-Quantitative Estimation of Solidus Curve on As-Rich Side of GaAs-System,*  
Journal of Crystal Growth **102**, 915-918, 1990

- [140] Institut für Angewandte Festkörperphysik  
*EAT - Meßsystem*,  
Technische Dokumentation; Fraunhofer Gesellschaft - Institut für Angewandte Festkörperphysik, 1999
- [141] T. Ishida, K. Maeda and S. Takeuchi  
*A Study of Deformation-Produced Deep Levels in N-GaAs Using Deep Level Transient Capacitance Spectroscopy*,  
Applied Physics **21**, 257-261, 1980
- [142] W. Jantz, M. Baeumler, J. Forcker, P. Hiesinger and Z.M. Wang  
*The Dependence of Epitaxial Layer Quality on Properties of GaAs Substrates*,  
Proceedings of the **8th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warschau, Poland, 1994  
Edited by M. Godlewski; World Scientific Inc., Singapore, 79-86, 1994
- [143] W. Jantz, M. Baeumler, Z.M. Wang and J. Windscheif  
*Photoluminescence Imaging of III-V Substrates and Epitaxial Heterostructures*,  
Materials Research Society Symposium Proceedings **325**, 409-418, 1994
- [144] M. Jordan, T. Hangleitner and J.-M. Spaeth  
*Generation of Anti-Struktur Defects by Rapid Quenching of Semi-Insulating GaAs*,  
Semiconductor Science and Technology **7**, 725-730, 1992
- [145] M. Jurisch  
*Volumen- und Korngrenzendiffusion von Silber und Zink in polykristallinem, bikristallinem und einkristallinem Reinstaluminium sowie in einem Aluminiumsinterwerkstoff*,  
Dissertation; Fakultät für Technische Wissenschaften, Bergakademie Freiberg, 1969
- [146] M. Jurisch  
Persönliche Mitteilung; Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg, 1998
- [147] M. Kaminska, M. Skowronski, J. Lagowski, J.M. Parsey and H.C. Gatos  
*Intracenter Transitions in the Dominant Deep Level (EL2) in GaAs*,  
Applied Physics Letters **43**, 302-304, 1983
- [148] M. Kamińska, M. Skowroński and W. Kuszko  
*Identification of the 0.82-eV Electron Trap, EL2 in GaAs, as an Isolated Antisite Arsenic Defect*,  
Physical Review Letters **55**, 2204-2207, 1985
- [149] K. Kaminaka, H. Morishita, M. Kiyama and M. Yokogawa  
 *$V_{th}$  Control in GaAs Using Substrate Parameters*,  
III-Vs Review **6**, 36-39, 1993
- [150] U. Kaufmann  
*The Spectroscopic Evidence for the Identity of EL2 and the  $As_{Ga}$  Antisite in As-Grown GaAs*,  
Festkörperprobleme - Advances in Solid State Physics **29**, 183-200,  
Edited by U. Rössler; Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany, 1989
- [151] U. Kaufmann, E. Klausmann, J. Schneider and H. Ch. Alt  
*Negative-U, Off-Center  $O_{As}$  in GaAs and its Relation to the EL3 Level*,  
Physical Review **B43**, 12106-12109, 1991
- [152] J.J. Kelly, J. van de Ven and J.E.A.M. van den Meerakker  
*II. The Mechanism of GaAs Etching in  $CrO_3 - HF$  Solutions*,  
Journal of the Electrochemical Society **132**, 3026-3033, 1985
- [153] B.M. Kimpel and H.-J. Schulz  
*Cathodoluminescence of Copper-Doped GaAs and its Relation to EL2 Centers*,  
Physica Status Solidi **B 174**, 583-592, 1992
- [154] T. Kikuta, K. Terashima and K. Ishida  
*Study of 0.8 eV Deep Level Photoluminescence in Undoped LEC Semi-Insulating GaAs*,  
Japanese Journal of Applied Physics **22**, L541-L543, 1983

- [155] T. Kikuta, K. Terashima and K. Ishida  
*Study of Two Different Deep Level in Undoped LEC SI-GaAs by Photoluminescence Spectroscopy*,  
Japanese Journal of Applied Physics **22**, L409-L411, 1983
- [156] T. Kikuta, T. Katsumata, T. Obokata and K. Ishida  
*Microscopic Distribution of Deep and Shallow Levels around Dislocations in Undoped SI-GaAs*,  
Proceedings of the **11th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Biarritz, France, 1984  
Edited by B. de Cremoux; Institute of Physics Conference Series Number **74**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 47-52,  
1984
- [157] C.G. Kirkpatrick, R.T. Chen, D.E. Holmes, P.M. Asbeck, K.R. Elliott, R.D. Fairman and J.R. Oliver  
*LEC GaAs For Integrated Circuit Applications*,  
Semiconductors and Semimetals **20**, 159-231  
Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer; Academic Press, New York, USA, 1984
- [158] Y. Kitagawara, T. Takahashi, S. Kuwabara and T. Takenaka  
*Effects of Thermal History on the Electrical Properties of Dislocation-Free In-Doped LEC GaAs*,  
Proceedings of the **5th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988  
Edited by G. Grossman and L. Ledebø; Adam Hilger, Bristol, UK, 49-54, 1988
- [159] V. Klemm  
Persönliche Mitteilung; Institut für Metallkunde, TU Bergakademie Freiberg, 1999
- [160] B.A. Kolesov, Z.L. Akkerman and L.A. Borisova  
*Nature of the  $\sim 1.2$  eV Luminescence Band of Gallium Arsenide*,  
Soviet Physics-Semiconductors **8**, 425-427, 1974
- [161] B.A. Kolesov, L.A. Borisova and Z.L. Akkerman  
*Nature of the 1.24-1.26 eV Luminescence Band of Gallium Arsenide Doped with Copper and Oxygen*,  
Soviet Physics-Semiconductors **9**, 163-165, 1975
- [162] R. Krause, K. Saarinen, P. Hautojärvi, A. Polity, G. Gärtner and C. Corbel  
*Observation of a Monovacancy in the Metastable State of the EL2 Defect by Positron Annihilation*,  
Physical Review Letters **65**, 3329-3332, 1990
- [163] R. Krause-Rehberg and H.S. Leipner  
*Positron Annihilation in Semiconductors - Defect Studies*,  
Springer Series in Solid-State Sciences **127**  
Series Editors: M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing, R. Merlin, H.-J. Queiser and H. Störmer;  
Springer, Berlin, Germany, 1999
- [164] R. Krause-Rehberg, K. Petters and J. Gebauer  
*Formation of Vacancy Clusters during Copper Diffusion in GaAs*,  
Preprint; Published by Physica **B**, 1999
- [165] U. Kretzer  
Labormitteilung; Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg, Mai 1998
- [166] U. Kretzer  
Labormitteilung; Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg, November 2000
- [167] H. Kroemer  
*Theory of a Wide-Gap Emitter for Transistors*,  
Proceedings of the Institute of Radio Engineers **45**, 1535-1537, 1957
- [168] H. Kroemer  
*Quasi-Electric and Quasi-Magnetic Fields in Nonuniform Semiconductors*,  
RCA Review **18**, 332-342, 1957
- [169] H. Kroemer  
*A Proposed Class of Heterojunction Injection Lasers*,  
Proceedings of the IEEE **51**, 1782-1783, 1963

- 
- [170] G. Kühnel and W. Siegel  
*Experimental Arguments for the Identity of EL6 with the 0.13 eV Donor in Bulk n-GaAs*,  
Semiconductor Science and Technology **6**, 1029-1031, 1991
- [171] G. Kühnel  
Persönliche Mitteilung; Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, 2000
- [172] N. Kullendorff, L. Lansson and L.-Å. Ledebö  
*Copper-Related Deep Level Defects in III-V Semiconductors*,  
Journal of Applied Physics **54**, 3202-3212, 1983
- [173] S. Kuma, Y. Otoki and T. Inada  
*Improvement of Semi-Insulating GaAs Crystals by Thermal Treatment*,  
Oyo-Butsuri **58**, 1327-1333, 1989
- [174] S. Kuma, M. Shibata and T. Inada  
*Growth and Characterization of Huge GaAs Crystals*,  
Proceedings of the **20th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Freiburg, Germany, 1993  
Edited by H.S. Rupprecht and G. Weimann; Institute of Physics Conference Series Number **136**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 497-504, 1990
- [175] S. Kuma and Y. Otoki  
*Usefulness of Light Scattering Tomography for GaAs Industry*,  
Proceedings of the **5th** International Conference on Defect Recognition and Image Processing in Semiconductors and Devices, Santander, Spain, 1993  
Edited by J. Jiménez; Institute of Physics Conference Series Number **135**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 117-126, 1993
- [176] K. Kuriyama, K. Tomizawa, S. Uematsu and H. Takahashi  
*Thermally Stimulated Current Related to Cu Antisite-Vacancy Complex Defects in Cu-Diffused Semi-Insulating GaAs*,  
Applied Physics Letters **65**, 746-748, 1994
- [177] J. Lagowski, M. Kaminska, J.M. Parsey, H.C. Gatos and M. Lichtensteiger  
*Passivation of the Dominant Deep Level (EL2) in GaAs by Hydrogen*,  
Applied Physics Letters **41**, 1078-1080, 1982
- [178] J. Lagowski, H.C. Gatos, T. Aoyama and D.G. Lin  
*On the Dislocation Density in Melt-Grown GaAs*,  
Proceedings of the **3th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Kah-Nee-ta, USA, 1984  
Edited by D.C. Look and J.S. Blakemore; Shiva Publ. Ltd., Nantwich, UK, 60-67, 1984
- [179] J.I. Landman, C.G. Morgan, J.T. Schick, P. Papoulias and A. Kumar  
*Arsenic Interstitials and Interstitial Complexes in Low-Temperature Grown GaAs*,  
Physical Review **B55**, 15581-15586, 1997
- [180] P.T. Landsberg  
*Recombination in Semiconductors*,  
Cambridge University, Cambridge, UK, 1991
- [181] B.-T. Lee, R. Gronsky and E.D. Bourret  
*Annealing of GaAs Single Crystal: Relationship between Electrical Properties and Structural Defects*,  
Journal of Applied Physics **65**, 1030-1035, 1989
- [182] B.-T. Lee, R. Gronsky and E.D. Bourret  
*Transmission Electron Microscope Study of Arsenic Precipitates in GaAs: Morphology and Orientation Relationship with the Matrix*,  
Journal of Crystal Growth **96**, 333-338, 1989
- [183] H.S. Leipner, R. Scholz, F. Syrowatka, H. Uniewski and J. Schreiber  
*Interaction of Copper with Dislocations in GaAs*,  
Journal de Physique III **7**, 1495-1503, 1997
-

- [184] H.S. Leipner, R.F. Scholz, F. Syrowatka, J. Schreiber and P. Werner  
*Copper Diffusion in Dislocation-Rich Gallium Arsenide*,  
The Philosophical Magazine **A79**, 2786-2802, 1999
- [185] H.S. Leipner  
*TEM-Untersuchungen zu Arsenausscheidungen in VGF-GaAs*,  
Arbeitsbericht; Kristall-Labor des Fachbereichs Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Februar 2000
- [186] K. Leo, W.W. Rühle and N.M. Haegel  
*Spatial Distribution of Free-Carrier Lifetime and Deep-Level Luminescence Across a Semi-Insulating GaAs Wafer*,  
Journal of Applied Physics **62**, 3055-3058, 1987
- [187] K. Leo, W.W. Rühle, N.M. Haegel, A. Winnacker and S. Gisdakis  
*Influence of Annealing on Free Carrier Lifetime and Deep Level Luminescence in Semi-Insulating GaAs*,  
Proceedings of the E-MRS Meeting, Strasbourg, Belgium, 1987  
Edited by Y.I. Nissim and P.A. Glasow; Les Editions of Physique Volume **16**, Les Ulis, Paris, France, 279-284, 1987
- [188] K. Leo  
*Relaxation von Elektron-Loch-Plasmen in drei- und quasi-zweidimensionalen Halbleiterstrukturen*,  
Dissertation; Universität Stuttgart, 1988
- [189] K. Leo, W.W. Rühle, P. Nordberg and T. Fujii  
*Free-Carrier Lifetime and Deep-Level Luminescence in Semi-Insulating GaAs: The Influence of Indium Doping and Growth in a magnetic Field*,  
Journal of Applied Physics **66**, 1800-1804, 1989
- [190] R. Leon, P. Werner, K.M. Yu, M. Kaminska. E.R. Weber  
*Electrical Activity and Precipitation Behavior of Copper in Gallium Arsenide*,  
Applied Physics **A61**, 7-16, 1995
- [191] K. Leonsson and H.P. Gislason  
*Evidence for Non-Correlation between the 0.15 eV and 0.44 eV Cu-Related Acceptor Levels in GaAs*,  
Materials Research Society Symposium Proceedings **442**, 453-458, 1997
- [192] M. Levinson  
*Identity of the EL6 Center in GaAs*,  
Proceeding of the **14th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Heraklion, Crete, 1987  
Edited by A. Christou and H.S. Rupprecht; Institute of Physics Conference Series Number **91**, IOP Publishing Ltd.,  
Bristol, UK, 73-76, 1987
- [193] I.M. Lifhitz and V.V. Slyozov  
*The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*,  
The Journal of Physics and Chemistry of Solids **19**, 35-50, 1961
- [194] D.C. Look  
*Statistics of Multicharge Centers in Semiconductors: Applications*,  
Physical Review **B24**, 5852-5862, 1981
- [195] D.C. Look  
*On Compensation and Conductivity Models for Molecular-Beam-Epitaxial GaAs Grown at Low Temperature*,  
Journal of Applied Physics **70**, 3148-3151, 1991
- [196] D.C. Look  
*Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*,  
John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1992
- [197] D.C. Look  
*Defects Relevant for Compensation in Semi-Insulating GaAs*,  
Semiconductors and Semimetals **38**, 91-116  
Edited by E.R. Eicke, Academic Press, Boston, USA, 1993



- [198] D.C. Look, Z.-Q. Fang, J.W. Hemsky and P. Kengkan  
*Identification of Electron-Irradiation Defects in Semi-Insulating GaAs by Normalized Thermally Stimulated Current Measurements*,  
Physical Review **B55**, 2214-2218, 1997
- [199] P. Luger  
*Kristallstrukturen*,  
Bergmann · Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik; Band 6: Festkörperphysik;  
Autoren H. Freyhardt, F.U. Hillebrecht, E. Kisker, H. Kronmüller, M. Lambeck, P. Luger, H. Nelkowski, U. Scherz,  
W. Schilling, L. Thomas, H.-G. Wagemann und R. Würdenweber  
Herausgeber W. Raith; Walter de Gruyter, Berlin, Germany, 1992
- [200] G. Marrakchi, A. Kalboussi, G. Bremond, G. Guillot, S. Alaya, H. Maaref and R. Fornari  
*Stoichiometry-Dependent Native Acceptor and Donor Levels in Ga-Rich-N-Type Gallium Arsenide*,  
Journal of Applied Physics **71**, 3325-3329, 1992
- [201] G.M. Martin, A. Mitonneau and A. Mircea  
*Electron Traps in Bulk and Epitaxial GaAs Crystals*,  
Electronics Letters **13**, 191-193, 1977
- [202] G.M. Martin, J.P. Farges, G. Jacob, J.P. Hallais and G. Poiblaud  
*Compensation Mechanisms in GaAs*,  
Journal of Applied Physics **51**, 2840-2852, 1980
- [203] G.M. Martin  
*Optical Assessment of the Main Electron Trap in Bulk Semi-Insulating GaAs*,  
Applied Physics Letters **39**, 747-748, 1981
- [204] S. Martin, M. Duseaux and M. Erman  
*Distribution of EL2 Concentration in Dislocated and Dislocation-Free GaAs Substrates before and after Annealing*,  
Proceeding of the **11th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Biarritz, France, 1984  
Edited by B. De Cremoux; Institute of Physics Conference Series Number **74**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 53-58, 1984
- [205] S. Martin, P. Suchet and G.M. Martin  
*Precipitates and Performance of GaAs Analog and Digital Integrated Circuits*,  
Proceeding of the **6th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Toronto, Canada, 1990  
Edited by A.G. Milnes and C.J. Miner; Adam Hilger, Bristol, UK, 1-10, 1990
- [206] R.J. Meyer und E.H.E. Pietsch  
*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Arsen*,  
8. Auflage, Herausgeber: Gmelin-Institut für anorganischen Chemie und Grenzgebiete;  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Deutschland
- [207] B.K. Meyer, D.M. Hofmann and J.-M. Spaeth  
*The Arsenic Antisite Defect in GaAs and its Relation to EL2*,  
Proceeding of the **14th** International Conference on Defects in Semiconductors, Paris, France, 1986  
Edited by H.J. von Bardeleben; Materials Science Forum **10-12**, 311-316, 1986
- [208] A.G. Milnes  
*Deep Impurities in Semiconductors*,  
John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1973
- [209] A.G. Milnes  
*Impurity and Defect Levels (Experimental) in Gallium Arsenide*,  
Advances in Electronics and Electron Physics **61**, 63-160, 1983
- [210] M.G. Mil'vidskii, V.B. Osvenskii and T.G. Yugova  
*Dislocation Decoration in Gallium Arsenide Crystals*,  
Soviet Physics-Solid State **7**, 2791-2793, 1966

- [211] M.G. Mil'vidskii, V.B. Osvenskii and T.G. Yugova  
*Some Peculiarities of the Decomposition of Supersaturated Solid Solutions of Copper in Gallium Arsenide*,  
Soviet Physics-Solid State **10**, 2144-2148, 1969
- [212] M.G. Mil'vidskii, V.B. Osvenskii, V.I. Safarov and T.G. Yugova  
*The Nature of Impurity Centers in Gallium Arsenide Single Crystals Diffusionally Saturated with Copper*,  
Soviet Physics-Solid State **13**, 1144-1148, 1971
- [213] S.-K. Min, E.K. Kim and H.Y. Cho  
*Abnormal behavior of Midgap Electron Trap in HB-GaAs during Thermal Annealing*,  
Journal of Applied Physics **63**, 4422-4425, 1988
- [214] A. Mitonneau and A. Mircea  
*Hole Traps in Bulk and Epitaxial GaAs Crystals*,  
Electronics Letters **13**, 666-668, 1977
- [215] A. Mitonneau, A. Mircea, G.M. Martin and D. Pons  
*Electron and Hole Capture Cross-Sections at Deep Centers in Gallium Arsenide*,  
Revue de Physique Appliquee **14**, 853-861, 1979
- [216] A. Mitonneau and A. Mircea  
*Auger De-Excitation of a Metastable State in GaAs*,  
Solid State Communications **30**, 157-162, 1979
- [217] S. Miyazawa and Y. Nanishi  
*Characterization of Semi-Insulating GaAs Substrates for GaAs ICs*,  
Japanese Journal of Applied Physics Supplement **22**, 419-425, 1983
- [218] S. Miyazawa  
*Is Dislocation-Free Crystal the Most Promising for GaAs ICs?*,  
Proceeding of the **4th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Hakone, Japan, 1986  
Edited by H. Kukimoto and S. Miyazawa; Ohmsha Ltd., Tokyo, Japan, 3-10, 1986
- [219] S. Miyazawa, K. Watanabe, J. Osaka and K. Ikuta  
*Study on Fundamental Defects and their Effect on GaAs Device Properties*,  
Revue de Physique Appliquee **23**, 727-738, 1988
- [220] A. Mohades-Kassai and M.R. Brozel  
*Reverse Contrast Imaging in GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **103**, 303-310, 1990
- [221] E. Molva, L.S. Dang, Ph. Bunod, A. Chabli and F. Bertin  
*Resonantly Excited Luminescence Imaging in GaAs; Distribution of Shallow Impurities around Dislocations*,  
Proceeding of the **5th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988  
Edited by G. Grossman and L. Ledebø; Adam Hilger, Bristol, UK, 337-342, 1988
- [222] E. Molva, Ph. Bunod, A. Chabli, A. Lombardot, S. Dubois and F. Bertin  
*Origin of Microscopic Inhomogeneities in Bulk Gallium Arsenide*,  
Journal of Crystal Growth **103**, 91-101, 1990
- [223] K. Mojejkó-Kotlińska, H. Ścibior, I. Bryłowska and M. Subotowicz  
*DLTS Investigation of Native and Post-Annealing Defects in HB-GaAs*,  
Physica Status Solidi **A138**, 217-224, 1993
- [224] G.E. Moore  
*Moore's Law*,  
<http://www.intel.com>, 2001
- [225] W.J. Moore, R.L. Henry, S.B. Saban and J.S. Blakemore  
*EL2-Copper Interaction in Heat-Treated GaAs*,  
Physical Review **B46**, 7229-7231, 1992

- [226] W.J. Moore and R.L. Henry  
*Acceptor Assessment and the Role of Carbon in Semi-Insulating GaAs*,  
Applied Physics Letters **70**, 738-740, 1997
- [227] T.N. Morgan, M. Pilkuhn and H. Rupprecht  
*Effect of Deep Levels on the Optical and Electrical Properties of Copper-Doped GaAs p-n Junctions*,  
The Physical Review **138**, A1551-A1561, 1965
- [228] T.N. Morgan  
*Broadening of Impurity bands in Heavily Doped Semiconductors*,  
The Physical Review **139**, A343-A348, 1965
- [229] L.M. Morgulis, M.G. Mil'vidskii, V.B. Osenskii und T.G. Yugova  
*Precipitation of Copper in GaAs Single Crystals*,  
Soviet Physics-Solid State **14**, 2436-2438, 1973
- [230] K. Moriya and T. Ogawa  
*Observation of Dislocations in a Synthetic Quartz Crystal by Light Scattering Tomography*,  
Philosophical Magazine **A41**, 191-200, 1980
- [231] A.N. Morozov, V.T. Bublik and O.Yu. Morozova  
*Native Point Defects and Nonstoichiometry in GaAs (I)*,  
Crystal Research and Technology **21**, 729-754, 1986
- [232] M. Müllenborn, H.Ch. Alt and A. Heberle  
*Annealing Behavior of Deep-Level Defects in Semi-Insulating Gallium Arsenide Studied by Photoluminescence, Infrared Absorption and Resistivity Mapping*,  
Journal of Applied Physics **69**, 4310-4317, 1991
- [233] G.E. Murch  
*Diffusion in Crystalline Solids*,  
Materials Science and Technology, Volume 5: Phase Transformations in Materials, 75-141  
Volume Editor: P. Haasen; VCH, Weinheim, Germany, 1991
- [234] M. Naumann und J. Donecker  
*Topographische Untersuchungen in makroskopischen Dimensionen an dekorierten Versetzungen in GaAs mittels Laser Scattering Tomography*,  
DGKK-Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Erlangen, 22.03.2000
- [235] M. Naumann, J. Donecker and M. Neubert  
*Laser Scattering Experiments in VCz GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **210**, 203-206, 2000
- [236] J.R. Niklas  
Persönliche Mitteilung; Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, 2000
- [237] J.R. Niklas, W. Siegel, M. Jurisch and U. Kretzer  
*GaAs Wafer Mapping by Microwave-Detected Photoconductivity*,  
Preprint; Materials Science and Engineering **B80**, 206-209, 2001
- [238] M. Noack, K.W. Kehr and H. Wenzl  
*Fast Interstitial Diffusion in As-Pressure Annealed GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **178**, 438-444, 1997
- [239] M. Noack  
Persönliche Mitteilung; Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 1999
- [240] J.E. Northrup and S.B. Zhang  
*Dopant and defect Energetics: Si in GaAs*,  
Physical Review **B47**, 6791-6794, 1993

- [241] P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker and J.J. Kelly  
*Etching of III-V Semiconductors - An Electrochemical Approach*,  
Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 1991
- [242] O. Oda, H. Yamamoto, M. Seiwa, G. Kano, T. Inoue, M. Mori, H. Shimakura and M. Oyake  
*Defects in and Device Properties of Semi-Insulating GaAs*,  
Semiconductor Science and Technology **7**, A215-A223, 1992
- [243] T. Ogawa  
*A Comment on Defects in GaAs Crystals Observed by Infrared Light Scattering Tomography and IR Absorption Microscopy*,  
Japanese Journal of Applied Physics **25**, L916-L917, 1986
- [244] T. Ogawa and T. Kojima  
*Defects in III-V Compound Crystals Observed by IR Light Scattering Tomography and Transmission Microscopy*,  
Proceeding of the **2th** International Conference on Defect Recognition and Image Processing in III-V Compounds,  
Monterey, USA, 1987  
Edited by E.R. Weber; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, North-Holland, 207-214, 1987
- [245] P. Omling, P. Silverberg and L. Samuelson  
*Identification of a Second Energy Level of EL2 in N-Type GaAs*,  
Physical Review **B38**, 3606-3609, 1988
- [246] W. Ostwald  
*Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*,  
Zeitschrift für physikalische Chemie **34**, 495-503, 1900
- [247] Y. Otoki, M. Nakamori, R. Nakazono and S. Kuma  
*Mechanism of Annealing of Semi-Insulating GaAs*,  
Proceeding of the **4th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Hakone, Japan, 1986  
Edited by H. Kukimoto and S. Miyazawa; Ohmsha Ltd., Tokyo, Japan, 285-291, 1986
- [248] Y. Otoki, M. Watanabe, T. Inada and S. Kuma  
*Investigation of Changes of As Precipitates in Semi-Insulating GaAs Crystals at Several Temperatures by Infrared Light Scattering Tomography*,  
Journal of Crystal Growth **103**, 85-90, 1990
- [249] Y. Otoki, M. Sahara, M. Shibata, S. Kuma and M. Kashiwa  
*Thermal Precipitation of Excess Arsenic on Dislocations in LEC Grown GaAs Crystals*,  
Materials Science Forum **196-201**, 1431-1436, 1995
- [250] M. Oyake, H. Yamamoto, G. Kano, T. Inoue and O. Oda  
*Evaluation of Multiple Wafer-Annealed LEC GaAs by MESFETs, AB-Echting and IR Tomography*,  
Proceeding of the **17th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Jersey, USA, 1990  
Edited by K.E. Singer; Institute of Physics Conference Series Number **112**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 311-316, 1990
- [251] M.B. Panish  
*Ternary Condensed Phase Systems of Gallium and Arsenic with Group IB Elements*,  
Journal of the Electrochemical Society **114**, 516-521, 1967
- [252] L.J. Van der Pauw  
*A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape*,  
Philips Research Reports **13**, 1-9, 1958
- [253] L. Pavesi and M. Guzzi  
*Photoluminescence of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  Alloys*,  
Journal of Applied Physics **75**, 4779-4842, 1994

- [254] M. Pavlović and U.V. Desnica  
*Precise Determination of Deep Trap Signatures and their Relative and Absolute Concentrations in Semi-Insulating GaAs,*  
Journal of Applied Physics **84**, 2018-2024, 1998
- [255] M. Pavlović and U.V. Desnica  
*Improvement in Semi-Insulating GaAs Material Quality: A Comparative Study of Defects with Deep Levels,*  
Japanese Journal of Applied Physics **37**, 4687-4694, 1998
- [256] F.A. Ponce, F.-C. Wang and R. Hiskes  
*Structure of Lattice Defects in Semi-Insulating LEC GaAs,*  
Proceeding of the **3th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Kah-Nee-ta, USA, 1984  
Edited by D.C. Look and J.S. Blakemore; Shiva Publ. Ltd., Nantwich, UK, 68-75, 1984
- [257] F.A. Ponce  
*Structure of Microdefects in Semiconducting Materials,*  
Proceeding of the **4th** Oxford Conference on Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford, UK, 1985  
Edited by A.G. Cullis; Institute of Physics Conference Series Number **76**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 1-10, 1985
- [258] M.J. Puska, S. Mäkinen, M. Mamminen and R.M. Nieminen  
*Screening of Positrons in Semiconductors and Insulators,*  
Physical Review **B39**, 7666-7679, 1989
- [259] M.J. Puska  
*Electronic Structures of Point Defects in III-V Compound Semiconductors,*  
Journal of Physics: Condensed Matter **1**, 7347-7366, 1989
- [260] M.J. Puska, C. Corbel and R.M. Nieminen  
*Positron Trapping in Semiconductors,*  
Physical Review **B41**, 9980-9993, 1990
- [261] H.J. Queisser and C.S. Fuller  
*Photoluminescence of Cu-Doped Gallium Arsenide,*  
Journal of Applied Physics **37**, 4895-4899, 1966
- [262] D.A. MacQuistan and F. Weinberg  
*The Behaviour of Copper on Gallium Arsenide,*  
Journal of Crystal Growth **110**, 745-754, 1991
- [263] F.R.S. Rayleigh  
*On the Electromagnetic Theory of Light,*  
The Philosophical Magazine **12**, 81-101, 1881
- [264] W.T. Read, Jr.  
*On the Theory of Dislocations in Germanium,*  
The Philosophical Magazine **45**, 775-796, 1954
- [265] C.V. Reddy, S. Fung and C.D. Beling  
*Nature of the Bulk Defects in GaAs through High-Temperature Quenching Studies,*  
Physical Review **B54**, 11290-11297, 1996
- [266] C. Reichel  
*Nachweis mesoskopischer elektrischer Inhomogenitäten in undotiertem GaAs,*  
Dissertation; Fakultät für Chemie und Physik, Bergakademie Freiberg, 1999
- [267] S. Reichelmaier, K. Löhnert and M. Baumgartner  
*Undoped Semi-Insulating GaAs of Very Low Residual Acceptor Concentration,*  
Japanese Journal of Applied Physics **27**, 2329-2332, 1988
- [268] W. van Roosbroeck and W. Shockley  
*Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium,*  
The Physical Review **94**, 1558-1560, 1954

- [269] R.A. Roush, D.C. Stoudt and M.S. Mazzola  
*Compensation of Shallow Silion Donors by Deep Copper Acceptors in Gallium Arsenide*,  
Applied Physics Letters **62**, 2670-2672, 1993
- [270] P. Rudolph and M. Jurisch  
*Bulk Growth of GaAs - An Overview*,  
Journal of Crystal Growth **198/199**, 325-335, 1999
- [271] W.W. Rühle, K. Leo and N.M. Haegel  
*Spatial Correlation of Free-Carrier, Near-Band-Edge and Deep-Level Luminescence across Semi-Insulating GaAs-Wafer*,  
Proceeding of the **14th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Heraklion, Crete, 1987  
Edited by A. Christou and H.S. Rupprecht; Institute of Physics Conference Series Number **91**, IOP Publishing Ltd.,  
Bristol, UK, 105-108, 1987
- [272] I. Ruge  
*Halbleiter-Technologie*,  
Springer, Berlin, Germany, 1984
- [273] D. Rumsby, R.M. Ware, B. Smith, M. Tyjberg, M.R. Brozel and E.J. Foulkes  
*Improved Uniformity of LEC Undoped Gallium Arsenide Produced by High Temperature Annealing*,  
Technical Digest; GaAs IC Symposium, Phoenix, USA, 1983  
IEEE, New York, USA, 34-37, 1983
- [274] D. Rumsby, I. Grant, M.R. Brozel, E.J. Foulkes and R.M. Ware  
*Electrical Behaviour of Annealed LEC GaAs*,  
Proceeding of the **3th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Kah-Nee-ta, USA, 1984  
Edited by D.C. Look and J.S. Blakemore; Shiva Publ. Ltd., Nantwich, UK, 165-170, 1984
- [275] E. Rupp  
*Herstellung von Kupferschichten auf Galliumarsenid und Untersuchungen zum Diffusionsverhalten des Kupfers*,  
Studienarbeit; Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, TU Bergakademie Freiberg, 1994
- [276] K. Saarinen, P. Hautojärvi, P. Lanki and C. Corbel  
*Ionization Levels of As Vacancies in As-Grown GaAs Studied by Positron-Lifetime Spectroscopy*,  
Physical Review **B44**, 10585-10600, 1993
- [277] K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi, C. Corbel and C. Le Berre  
*Native Vacancies in Semi-Insulating GaAs Observed by Positron Lifetime Spectroscopy under Photoexcitation*,  
Physical Review Letters **70**, 2794-2797, 1993
- [278] V.I. Safarov, V.E. Sedov and T.G. Yugova  
*Investigation Using Bound Excitation Spectra of the Behavior of Copper during its Diffusion in Gallium Arsenide*,  
Soviet Physics - Semiconductors **4**, 119-123, 1970
- [279] H. Schaumburg  
*Halbleiter*,  
B.G. Teubner, Stuttgart, Germany 1991
- [280] P. Schloßmacher  
*Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Gitterbaufehlern in GaAs*,  
Dissertation; Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, RWTH Aachen, 1991  
Berichte des Forschungszentrum Jülich **2430**, 1991
- [281] P. Schlossmacher, K. Urban and H. Rüfer  
*Dislocations and Precipitates in Gallium Arsenide*,  
Journal of Applied Physics **71**, 620-629, 1992
- [282] K.H. Schoenbach, H.J. Schulz, V.K. Lakdawala, B. Kimpel, R.P. Brinkmann, R.K.F. Germer and G. Barevadia  
*The Deep-Level Configuration of GaAs:Si:Cu - A Material for a New Type of Optoelectronic Switch*,  
Proceeding - Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers **1362**, 428-435, 1990

- [283] W. Schröter, M. Seibt and D. Gilles  
*High-Temperature Properties of 3d Transition Elements in Silicon*,  
Materials Science and Technology, Volume 4: Electronic Structure and Properties of Semiconductors, 539-589  
Volume Editor: W. Schröter; VCH, Weinheim, Germany, 1991
- [284] J. Shah  
*Hot Electrons and Phonons under High Intensity Photoexcitation of Semiconductors*,  
Solid-State Electronics **21**, 43-50, 1978
- [285] W. Shockley  
*Electrons and Holes in Semiconductors*,  
D. Van Nostrand, Princeton, New York, USA, 1950
- [286] W. Shockley and W.T. Read, Jr.  
*Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*,  
The Physical Review **87**, 835-842, 1953
- [287] W. Shockley and J.T. Last  
*Statistics of the Charge Distribution for a Localized Flaw in a Semiconductor*,  
The Physical Review **107**, 392-395, 1957
- [288] W. Siegel, G. Kühnel, C. Reichel, M. Jurisch and B. Hoffmann  
*High-Resolution Resistivity Mapping of Bulk Semi-Insulating GaAs by Point-Contact Technique*,  
Materials Science and Engineering **B44**, 238-241, 1997
- [289] P. Silverberg, P. Omling and L. Samuelson  
*Hole Photoionization Cross Sections of EL2 in GaAs*,  
Applied Physics Letters **52**, 1689-1691, 1988
- [290] M.S. Skolnick, L.J. Read and A.D. Pitt  
*Photoinduced Quenching of Infrared Absorption Nonuniformities of Large Diameter GaAs Crystals*,  
Applied Physics Letters **44**, 447-449, 1984
- [291] K. Sonnenberg and A. Altmann  
*Near Infrared Microscopy a Simple but Effective Technique to Analyse Microdefects in GaAs*,  
Bericht des Forschungszentrums Jülich 2939, Institut für Festkörperforschung, 1994
- [292] J.-M. Spaeth, J.R. Niklas and R.H. Bartram  
*Structure Analysis of Point Defects in Solids - An Introduction to Multiple Magnetic Resonance Spectroscopy*,  
Springer Series in Solid-State Sciences **43**  
Series Editors: M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing and H.-J. Queiser; Springer, Berlin, Germany, 1992
- [293] D.J. Stirland and B.W. Straughan  
*A Review of Etching and Defect Characterisation of Gallium Arsenide Substrate Materials*  
Thin Solid Films **31**, 139-170, 1976
- [294] D.J. Stirland, P.D. Augustus, M.R. Brozel and E.J. Foulkes  
*Dislocation Configurations and Complex Decoration Effects in Undoped, Semi-Insulating, LEC GaAs*,  
Proceeding of the **3th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Kah-Nee-ta, USA, 1984  
Edited by D.C. Look and J.S. Blakemore; Shiva Publ. Ltd., Nantwich, UK, 91-94, 1984
- [295] D.J. Stirland, P. Kidd, G.R. Booker, S. Clark, D.T.J. Hurle, M.R. Brozel and I. Grant  
*The Behaviour of Arsenic-Rich Defects in Quenched Semi-Insulating GaAs*,  
Proceeding of the **6th** Conference on Microscopy of Semiconducting Materials 1989, Oxford, UK, 1989  
Edited by A.G. Cullis; Institute of Physics Conference Series Number **100**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 373-378, 1989
- [296] Strategy Analytics  
*Markets for GaAs Substrates - Market Report July 2000*,  
Strategy Analytics Inc., Boston, USA, July 2000

- [297] P. Suchet and M. Duseaux  
*Kinetics of Microprecipitates Formation in GaAs Obtained from High Resolution Infrared Tomography (HRIT) and A-B Etching*,  
Proceeding of the **14th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Heraklion, Crete, 1987  
Edited by A. Christou and H.S. Rupprecht; Institute of Physics Conference Series Number **91**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 375-378, 1987
- [298] M. Suemitsu, M. Nishijima and N. Miyamoto  
*Compensation mechanism in Undoped, Semi-Insulating GaAs*,  
Journal of Applied Physics **69**, 7240-7243, 1991
- [299] M. Suezawa and K. Sumino  
*Generation Kinetics of EL2 Centers in GaAs*,  
Japanese Journal of Applied Physics **27**, L18-L20, 1988
- [300] K. Sugiyama  
*Recombination and Trapping Processes at Deep Centers in N-Type GaAs*,  
Japanese Journal of Applied Physics **6**, 601-611, 1967
- [301] S.M. Sze  
*Physics of Semiconductor Devices*,  
J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1981
- [302] T.Y. Tan and W.J. Taylor  
*Mechanisms of Oxygen Precipitation: Some Quantitative Aspects*,  
Semiconductors and Semimetals **42**, 353-390  
Edited by F. Shimura; Academic Press, Inc., Boston, USA, 1994
- [303] M. Taniguchi and T. Ikoma  
*Variation of the Midgap Electron Traps (EL2) in Liquid Encapsulated Czochralski GaAs*,  
Journal of Applied Physics **54**, 6448-6451, 1983
- [304] M. Taniguchi and T. Ikoma  
*Spectral Distributions of Photoquenching Rate and Multimetasable States for Midgap Electron Traps (EL2 Family) in GaAs*,  
Applied Physics Letters **45**, 69-71, 1984
- [305] M. Tajima  
*Characterization of Nonuniformity in Semi-Insulating LEC GaAs by Photoluminescence Spectroscopy*,  
Japanese Journal of Applied Physics **21**, L227-L229, 1982
- [306] M. Tajima and Y. Okada  
*Characterization of Deep Levels in LEC GaAs Crystals by the Photoluminescence Technique*,  
Physica **116B**, 404-408, 1982
- [307] M. Tajima  
*Deep Level Photoluminescence Commonly present in Undoped Czochralski Grown GaAs*,  
Applied Physics Letters **46**, 484-486, 1985
- [308] C.E. Third, F. Weinberg, M. Thewalt and L. Young  
*Enhancement of Luminescence in GaAs by Low Levels of Cu*,  
Applied Physics Letters **58**, 714-716, 1991
- [309] C.C. Tin, C.K. Teh and F.L. Weichman  
*Photoinduced Transient Spectroscopy and Photoluminescence Studies of Copper Contaminated Liquid-Encapsulated Czochralski-Grown Semi-Insulating GaAs*,  
Journal of Applied Physics **62**, 2329-2336, 1987
- [310] C.C. Tin, C.K. Teh and F.L. Weichman  
*States of Copper during Diffusion in Semi-Insulating GaAs*,  
Journal of Applied Physics **63**, 355-359, 1988



- [311] B. Tuck  
*Atomic Diffusion in III-V Semiconductors*,  
Adam Hilger, Bristol, UK, 1988
- [312] C.D. Thurmond  
*The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs, and GaP*,  
Journal of the Electrochemical Society **122**, 1133-1141, 1975
- [313] S. Tüzemen, L. Breivik and M.R. Brozel  
*Recognition of Non-Radiative Recombination Centres in Semi-Insulating GaAs*,  
Semiconductor Science and Technology **7**, A36-A40, 1992
- [314] R.G. Ulbrich  
*Energy Relaxation of Photoexcited Hot Electrons in GaAs*,  
Physical Review **B8**, 5719-5727, 1973
- [315] R.G. Ulbrich  
*Low Density Photoexcitation Phenomena in Semiconductors: Aspects of Theory and Experiment*,  
Solid-State Electronics **21**, 51-59, 1978
- [316] R.L. Van Tuyl and C.A. Liechti  
*High-Speed Integrated Logic with GaAs MESFET's*,  
IEEE Journal of Solid-State Circuits **SC-9**, 269-276, 1974
- [317] J. Tyndall  
*On the Blue Colour of the Sky, and the Polarisation of Light*,  
Proceeding of the Royal Society **17**, 223-233, 1868
- [318] J. van de Ven, W.J.A.M. Hartmann and L.J. Giling  
*Photoluminescence Studies of Defects and Impurities in Annealed GaAs*,  
Journal of Applied Physics **60**, 3735-3745, 1986
- [319] J. van de Ven, J.L. Weyher, J.E.A.M. van den Meerakker and J.J. Kelly  
*Kinetics and Morphology of GaAs Etching in Aqueous CrO<sub>3</sub> – HF Solutions*,  
Journal of the Electrochemical Society **133**, 799-805, 1986
- [320] M. Volmer und A. Weber  
*Keimbildung in übersättigten Gebilden*,  
Zeitschrift für physikalische Chemie **119**, 277-301, 1925
- [321] F.M. Vorobkalo, K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich and G. John  
*Effect of Heat treatment on the 0.93, 1.0 and 1.28 eV Luminescence Bands in n-GaAs*,  
Physica Status Solidi **A15**, 287-293, 1973
- [322] F.M. Vorobkalo, K.D. Glinchuk and A.V. Prokhorovich  
*Quenching of EL2 Defect-Induced Luminescence in Gallium Arsenide by Copper Atoms*,  
Soviet Physics-Semiconductors **31**, 893-895, 1997
- [323] V.I. Vovnenko, K.D. Glinchuk and K. Lukat  
*Interaction of Radiation Defects with Copper Atoms in Gallium Arsenide*,  
Soviet Physics-Semiconductors **16**, 936-937, 1983
- [324] G. Vincent and D. Bois  
*Photocapacitance Quenching Effect for "Oxygen" in GaAs*,  
Solid State Communications **27**, 731-434, 1978
- [325] K. Wada and N. Inoue  
*Effects of Heat Treatments of GaAs on the Near-Surface Distribution of EL2 Defects*,  
Applied Physics Letters **47**, 945-947, 1985
- [326] J.F. Wager and J.A. Van Vechten  
*Atomic Model for the EL2 Defect in GaAs*,  
Physical Review **B35**, 2330-2339, 1987

- [327] C. Wagner  
*Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen*,  
Zeitschrift für Elektrochemie , 581-591, 1961
- [328] R. Wagner and R. Kampmann  
*Homogeneous Second Phase Precipitation*  
Materials Science and Technology, Volume 5: Phase Transformations in Materials, 213-303  
Volume Editor: P. Haasen; VCH, Weinheim, Germany, 1991
- [329] C.S. Wang and B.M. Klein  
*First-Principles Electronic Structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS and ZnSe. I. Self-Consistent Energy Bands, Charge Densities and Effective Masses*  
Physical Review **B24**, 3393-3416, 1981
- [330] Z.G. Wang, H.P. Gislason and B. Monemar  
*Acceptor Associates and Bound Excitons in GaAs:Cu*,  
Journal of Applied Physics **58**, 230-239, 1985
- [331] Z.M. Wang, J. Windscheif, D.J. As and W. Jantz  
*Spatial Correlation of Free-Carrier, Near-Band-Edge and Deep-Level Luminescence across Semi-Insulating GaAs-Wafer*,  
Proceeding of the **17th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Jersey, USA, 1990  
Edited by K.E. Singer; Institute of Physics Conference Series Number **112**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 191-196, 1990
- [332] Z.M. Wang, J. Windscheif, D.J. As and W. Jantz  
*Ambient and Low temperature Photoluminescence Topography of GaAs Substrates, Epitaxial and Implanted Layers*,  
Applied Surface Science **50**, 228-232, 1991
- [333] Z.M. Wang, J. Windscheif, D.J. As and W. Jantz  
*High Resolution Carrier Temperature and Lifetime Topography of Semi-Insulating GaAs Using Spatially and Resolved Photoluminescence*,  
Journal of Applied Physics **73**, 1430-1434, 1993
- [334] A.C. Warren, J.M. Woodall, J.L. Freeouf, D. Grischkowsky and D.T. Melloch  
*Arsenic Precipitates and the Semi-Insulating Properties of GaAs Buffer Layers Grown by Low-Temperature Molecular Beam Epitaxy*,  
Applied Physics Letters **57**, 1331-1333, 1990
- [335] E.R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider and T. Wosinski  
*Identification of As<sub>Ga</sub> Antisites in Plastically Deformed GaAs*,  
Journal of Applied Physics **53**, 6140-6143, 1982
- [336] L.R. Weisberg and J. Blanc  
*Diffusion with Interstitial-Substitutional Equilibrium. Zinc in GaAs*,  
The Physical Review **131**, 1548-1552, 1963
- [337] H. Welker  
*Über neue halbleitende Verbindungen*,  
Zeitschrift für Naturforschung **7a**, 744-749, 1952
- [338] H. Welker  
*Über neue halbleitende Verbindungen II*,  
Zeitschrift für Naturforschung **8a**, 248-251, 1953
- [339] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, K. Mika and D. Henkel  
*The Stoichiometry Range of GaAs Crystals*,  
Proceeding of the **6th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Toronto, Canada, 1990  
Edited by A.G. Milnes and C.J. Miner; Adam Hilger, Bristol, UK, 237-245, 1990

- [340] H. Wenzl, K. Mika and D. Henkel  
*Thermochemical Analysis of Native Point Defects and Substitutional Carbon and Boron in GaAs Crystal Growth*,  
Crystal Research and Technology **25**, 699-719, 1990
- [341] H. Wenzl, K. Mika and D. Henkel  
*Phase Relations and Point Defect Equilibria in GaAs Crystal Growth*,  
Journal of Crystal Growth **100**, 377-394, 1990
- [342] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, S. Petersen, K. Mika and D. Henkel  
*Phase Relations in GaAs Crystal Growth*,  
Journal of Crystal Growth **109**, 191-204, 1991
- [343] H. Wenzl, W.A. Oates and K. Mika  
*Defect Thermodynamics and Phase Diagrams in Compound Crystal Growth Processes*,  
Handbook of Crystal Growth Vol. **1** Part **A**, 103-186,  
Edited by D.T.J. Hurle; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, North-Holland, 1993
- [344] W. Wettling and J. Windscheif  
*Direct and Fast Comparison of Near-Infrared Absorption and Photoluminescence Topography of Semiinsulating GaAs Wafer*,  
Applied Physics **A40**, 191-195, 1986
- [345] J. Weyher and J. van de Ven  
*Selective Etching and Photoetching of GaAs in CrO<sub>3</sub> – HF Aqueous Solutions - III. Interpretation of Defect-Related Etch Figures*  
Journal of Crystal Growth **78**, 191-217, 1986
- [346] J.L. Weyher  
*On the Origin of Defects in Semi-Insulating LEC-Grown GaAs*,  
Proceeding of the **5th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Malmö, Sweden, 1988  
Edited by G. Grossman and L. Ledebø; Adam Hilger, Bristol, UK, 515-520, 1988
- [347] J.L. Weyher, P. Gall, L.S. Dang, J.P. Fillard, J. Bonnafé, H. Rüfer, M. Baumgartner and K. Löhnert  
*Recognition and Mapping of Microdefects by Photoetching, Laser-Scattering Tomography and Photoluminescence in SI Undoped GaAs after Different Ingot-Annealing Treatments*,  
Semiconductor Science and Technology **7**, A45-A52, 1992
- [348] J.L. Weyher, C. Frigeri, P. Gall and R. Kremer  
*Structural Features of S.I. VB GaAs after Multiple-Temperature Ingot Annealing*,  
Proceeding of the **8th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warsaw, Poland, 1994  
Edited by M. Godlewski; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 163-166, 1994
- [349] J.L. Weyher, T. Schober, K. Sonnenberg and P. Franzosi  
*Identification of Individual and Aligned Microdefects in Bulk Vertical Bridgman- and Liquid Encapsulated Czochralski-Grown GaAs*,  
Materials Science and Engineering **B55**, 79-85, 1998
- [350] M. Wickert  
*Physikalische Mechanismen der Homogenisierung elektrischer Eigenschaften von GaAs-Substraten*,  
Dissertation; Fakultät für Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 1998
- [351] J. Windscheif, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider and T. Kimura  
*Annealing Behavior of the 0.8 eV Luminescence in Undoped Semiinsulating GaAs*,  
Applied Physics **A30**, 47-49, 1983
- [352] R.K. Willardson and A.C. Beer  
*Preface*,  
Semiconductors and Semimetals **20**, ix-xi  
Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer; Academic Press, New York, USA, 1984

- [353] F. Willmann, M. Blätte, H.J. Queisser and J. Treusch  
*Complex Nature of the Copper Acceptor in Gallium Arsenide*,  
Solid State Communications **9**, 2281-2284, 1971
- [354] F. Willmann, D. Bimberg und M. Blätte  
*Optical Properties of Excitons Bound to Copper-Complex Centers in Gallium Arsenide*,  
Physical Review **B7**, 2473-2480, 1973
- [355] A. Winnacker and F.X. Zach  
*On the Electron Photoionization Cross-Section of EL2 in GaAs*,  
Japanese Journal of Applied Physics **28**, 1135-1136, 1989
- [356] A. Winnacker  
*Semiiisolierendes Galliumarsenid und Indiumphosphid*,  
Physikalische Blätter **46**, 185-187, 1990
- [357] A. Winnacker and F.X. Zach  
*The Distribution of the Deep Donor EL2 and the Net Acceptor Concentration in Semi-Insulating GaAs*,  
Journal of Crystal Growth **103**, 275-281, 1990
- [358] J.J. Winter, H.A. Leupold, R.L. Ross and A. Ballato  
*Analysis of Transport Properties in the Mixed Conduction Regime in Semi-Insulating GaAs*,  
Proceeding of the **2th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Evian, France, 1982  
Edited by S. Makram-Ebeid and B. Tuck; Shiva Publ. Ltd., Nantwich, UK, 134-138, 1982
- [359] J.J. Winter, H.A. Leupold, R.L. Ross and A. Ballato  
*Analysis of Mixed Conduction Effects in Semi-Insulating Gallium Arsenide*,  
Journal of Applied Physics **54**, 5176-5182, 1993
- [360] F. Wirbeleit and J.R. Niklas  
*The Micro Structure of the EL2 Defect in GaAs - A Different Look to Former Spin Resonance Data*,  
Proceeding of the **19th** International Conference on Defects in Semiconductors, Aveiro, Portugal, 1997  
Edited by G. Davies; Materials Science Forum **253-263**, 987-992, 1997
- [361] F. Wirbeleit  
*The Atomic Structure of Point Defects in Semiconductors by Improved EPR/ENDOR Data Analysis*,  
Dissertation; Fakultät für Chemie und Physik, TU Bergakademie Freiberg, 1997
- [362] T. Wosinski, A. Makosa and Z. Witczak  
*Transformation of Native Defects in Bulk GaAs under Ultrasonic Vibration*,  
Semiconductor Science and Technology **9**, 2047-2052, 1994
- [363] H. Yamamoto, O. Oda, M. Seiwa, M. Taniguchi, H. Nakata and M. Ejima  
*Microscopic Defects in Semi-Insulating GaAs and their Effect on the FET Device Performance*,  
Journal of the Electrochemical Society **136**, 3098-3102, 1989
- [364] H. Yamamoto, H. Shimakura, G. Kano, M. Seiwa, H. Nakata and O. Oda  
*Microscopic Defects in Semi-Insulating GaAs and their Effect on the FET Device Characteristics*,  
Proceeding of the **1th** International Conference on the Defect Control in Semiconductors, Yokohama, Japan, 1989  
Edited by K. Sumino; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, North-Holland, 1273-1278, 1990
- [365] B.H. Yang, T. Egilsson and H.P. Gislason  
*Semi-Insulating GaAs:Cu*,  
Proceeding of the **8th** Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warschau, Poland, 1994  
Edited by M. Godlewski; World Scientific Inc., Singapore, 263-266, 1994
- [366] B.H. Yang and H.P. Gislason  
*Electronic Properties of GaAs Doped with Copper*,  
Materials Science Forum **196-201**, 713-717, 1995

- [367] B.H. Yang, D. Seghier and H.P. Gislason  
*Compensation Mechanism and Transport Behaviour of Semi-Insulating GaAs:Cu*,  
Proceeding of the **9th** Conference on Semiconducting and Insulating Materials, Toulouse, France, 1996  
Edited by C. Fontaine; IEEE Inc., Piscataway, USA, 163-166, 1996
- [368] K. Yasutake, H. Kakiuchi, A. Takeuchi, K. Yoshii and H. Kawabe  
*Deep-Level Characterization in Semi-Insulating GaAs by Photo-Induced and Hall Effect Transient Spectroscopy*,  
Journal of Materials Science: Materials in Electronics **8**, 239-245, 1997
- [369] P.W. Yu, D.E. Holmes and R.T. Chen  
*Photoluminescence Study in LEC GaAs*,  
Proceeding of the **9th** International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Oiso, Japan, 1981  
Edited by C. Hilsum; Institute of Physics Conference Series Number **63**, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 209-214,  
1982
- [370] P.W. Yu and C.E. Stutz  
*Effects of Heat treatment on the 0.8 eV Photoluminescence Emission in GaAs Grown by Molecular Beam Epitaxy at Low Temperatures*,  
Journal of Electronic Materials **22**, 1441-1444, 1993
- [371] P.W. Yu, G.D. Robinson, J.R. Sizelove and C.E. Stutz  
*0.8-eV Photoluminescence of GaAs Grown by Molecular-Beam Epitaxy at Low Temperatures*,  
Physical Review **B49**, 4689-4694, 1994
- [372] P.Y. Yu and M. Cardona  
*Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*,  
Springer, Berlin, Germany, 1996
- [373] S.B. Zhang and J.E. Northrup  
*Chemical Potential Dependence of Defect Formation Energies in GaAs: Application to Ga Self-Diffusion*,  
Physical Review Letters **67**, 2339-2342, 1991
- [374] O. Yoshie and M. Kamihara  
*Photo-Induced Current Transient Spectroscopy in High-Resistivity Bulk Materials. I. Computer Controlled Multi-Channel PICTS System with High-Resolution*,  
Japanese Journal of Applied Physics, 621-628, 1983
- [375] F.X. Zach and A. Winnacker  
*Optical Mapping of the Total EL2-Concentration in Semi-Insulating GaAs-Wafers*,  
Japanese Journal of Applied Physics **28**, 957-960, 1989
- [376] F.X. Zach  
*Verteilung der Gesamt-EL2 und EL2<sup>+</sup>-Konzentration in semiisolierenden GaAs-Wafern*,  
Dissertation; Naturwissenschaftliche Fakultät II - Physik, Universität Regensburg, 1990
- [377] G.A. Zakharova, M.A. Krivov, E.V. Malisova and E.A. Popova  
*Conditions and Mechanism of the Formation of Certain Impurity Centers in Copper-Doped Gallium Arsenide*,  
Soviet Physics - Semiconductors **6**, 171-173, 1972
- [378] G. Zychowitz und M. Konstantinov  
*PICTS-Messungen an undotiertem GaAs - Probleme und neue Ergebnisse*,  
DGKK-Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Erlangen, 24.-25.03.1999
- [379] G. Zychowitz  
Arbeitsbericht; Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg, März 2000
- [380] G. Zychowitz, W. Siegel, Th. Steinegger, G. Kühnel and J.-R. Niklas  
*Investigation of Cu-Related Deep Levels in Semi-Insulating GaAs by PICTS*,  
Paper will be presented at the **21th** International Conference on Defects in Semiconductors, Giessen, Germany, 2001  
and will be published in PHYSICA B; accepted.



---

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Thomas Steinegger, daß die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenes Gedankengut ist als solches gekennzeichnet.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Prüfungsverfahren vorgelegt. Ich habe mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den akademischen Grad doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) beworben.

Freiberg, den 8. Juni 2001

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Th. Steinegger', written in a cursive style.





---

# Veröffentlichungen (8. Juni 2001)

## Publikationen:

Th. Steinegger, B. Gründig, M. Bäuml, M. Jurisch, W. Jantz and J.R. Niklas

*Photoluminescence Topography, PICTS and Microwave Conductivity Investigation of EL6 in GaAs,*

Paper will be presented at the **9th** International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Rimini, Italy, 2001 and will be published in Journal of Crystal Growth; accepted

Th. Steinegger, B. Gründig, M. Jurisch and J.R. Niklas

*On the Microscopic Structure of the EL6 Defect in GaAs,*

Paper will be presented at the **21th** International Conference on Defects in Semiconductors, Giessen, Germany, 2001 and will be published in Physica **B**; accepted

G. Zychowitz, W. Siegel, Th. Steinegger, M. Jurisch, G. Kühnel and J.R. Niklas

*Investigation of Cu-Related Deep Levels in Semi-Insulating GaAs by PICTS,*

Paper will be presented at the **21th** International Conference on Defects in Semiconductors, Giessen, Germany, 2001 and will be published in Physica **B**; accepted

T. Bünger, D. Behr, S. Eichler, T. Flade, W. Fliegel, M. Jurisch, A. Kleinwechter, U. Kretzer, Th. Steinegger, J. Stenzenberger and B. Weinert

*Development of a New VGF Process for Low EPD GaAs Substrates,*

Materials Science and Engineering **B80**, 5-9, 2001

Th. Steinegger, M. Naumann, M. Jurisch and J. Donecker

*Precipitate Engineering in GaAs Studied by Laser Scattering Tomography,*

Materials Science and Engineering **B80**, 215-219, 2001

M. Bäuml, R. Stibal, W. Stolz, Th. Steinegger, M. Jurisch, M. Maier and W. Jantz

*Quantitative Topographic Assessment of Cu Incorporation in GaAs,*

Journal of Crystal Growth **210**, 207-211, 2000

## Vorträge:

Th. Steinegger, M. Naumann, M. Jurisch und U. Kretzer

*EL2- und Präzipitat-Engineering in GaAs mittels thermischer Nachbehandlung,*

DGKK-Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Erlangen, 23.03.2000

W. Siegel, G. Zychowitz, Th. Steinegger und G. Kühnel

*Kupfer in GaAs,*

IEP-Institutsseminar, TU Bergakademie Freiberg, 15.12.1999

G. Kühnel, W. Siegel, Th. Steinegger und G. Zychowitz

*Nachweis tiefer Störstellen in SI-GaAs mittels PICTS,*

DGKK-Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Freiberg, 27.-28.10.1998

T. Bünger, D. Behr, M. Jurisch, Th. Steinegger, U. Kretzer, W. Fliegel, B. Weinert, T. Flade, S. Eichler und M. Naumann

*Herstellung von SI- und SC-GaAs nach dem VGF-Verfahren unter industriellen Randbedingungen,*

DGKK-Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Freiberg, 27.-28.10.1998

M. Bäumlner, R. Stibal, W. Stolz, Th. Steinegger, M. Jurisch, M. Maier and W. Jantz

*Quantitative Topographic Assessment of Cu Incorporation in GaAs,*

**8th** International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Narita, Japan, 15.-18.09.1999

M. Jurisch, D. Behr, R. Bindemann, T. Bünger, T. Flade, W. Fliegel, R. Hammer, S. Hölzig, A. Kiesel, A. Kleinwechter, A. Köhler, U. Kretzer, A. Seidl, Th. Steinegger and B. Weinert

*State-of-the-Art Semi-Insulating GaAs Substrates,*

**26th** International Symposium on Compound Semiconductors, Berlin, 22.-26.08.1999

M. Jurisch, G. Kissinger, A. Köhler, U. Kretzer, W. Siegel, Th. Steinegger and B. Weinert

*Non-Stoichiometry and Mesoscopic Homogenisation of SI-GaAs by Post-Growth Annealing,*

**1st** Symposium On Non-Stoichiometric III-V Compounds, Erlangen, 5.-7.10.1998

Th. Steinegger, M. Jurisch, U. Kretzer und B. Weinert

*EL2-Engineering und mesoskopische Homogenität von SI-GaAs mittels thermischer Nachbehandlung,*

DGKK-Arbeitskreistagung GaAs, InP und SiC, Freiberg, 21.-22.10.1998

Th. Steinegger

*Lokale Dichte- und Potentialverteilung an Quantenpunktkontakten,*

IEP-Institutsseminar, TU Bergakademie Freiberg, 3.12.1997

#### **Poster:**

Th. Steinegger, M. Naumann, M. Jurisch and J. Donecker

*Precipitate Engineering in GaAs studied by Laser Scattering Tomography,*

**5th** International Workshop on Expert Evaluation Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies, Heraklion, Greece, 21.-24.05.2000

T. Bünger, D. Behr, S. Eichler, T. Flade, W. Fliegel, M. Jurisch, A. Kleinwechter, U. Kretzer, Th. Steinegger, J. Stenzenberger and B. Weinert

*Development of a New VGF Process for Low EPD GaAs Substrates,*

**5th** International Workshop on Expert Evaluation Control of Compound Semiconductor Materials & Technologies, Heraklion, Greece, 21.-24.05.2000

---

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Menschen bedanken, die mir die erfolgreiche Durchführung meiner Dissertation ermöglichten. Mein ausdrücklicher Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. J.-R. Niklas (TU Bergakademie Freiberg) für die wissenschaftliche Betreuung dieser Dissertation, für seine stets schnelle und unkonventionelle Unterstützung, die sich nicht nur auf fachliche Belange beschränkte,
- stellvertretend für die Freiburger Compound Materials GmbH Herrn Dr.-Ing. T. Flade und Herrn Dr.-Ing. B. Weinert für die Übertragung dieser interessanten und vielseitigen Aufgabe sowie für deren organisatorische Unterstützung und Herrn Dr.-Ing. M. Jurisch für die fachliche Begleitung dieser Arbeit,
- Herrn Dr. rer. nat. W. Jantz (Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg) und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Winnacker (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) für deren Diskussionsbereitschaft und die Übernahme der Gutachtertätigkeit,
- Herrn Dr. rer. nat. D. Behr, Herrn Dr. rer. nat. F. Börner, Herrn Dr. rer. nat. S. Eichler und Herrn Dipl.-Phys. (Univ.) U. Kretzer (Freiburger Compound Materials GmbH) für deren Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung in meßtechnischen Fragestellungen,
- den Mitarbeiterinnen der Meßtechnik der Freiburger Compound Materials GmbH, Frau S. Grond, Frau P. Pfeiffer, Frau A. Respondek und Frau S. Rüger, für die stets schnelle und zuverlässige Durchführung der Routinemessungen sowie für viele organisatorische Hilfestellungen, die die Arbeit sehr erleichterten,
- Frau Cand. Dipl.-Nat. (Univ.) B. Gründig für die außerordentlich zuverlässige Unterstützung bei der Durchführung der EL2-Absorptionsmessung, der zeitintegrierten Photolumineszenz- und der DSL-Untersuchungen sowie für die PICTS-Messungen, die weit über die Erfüllung die im Rahmen ihrer Praktikums-, Studien- und Diplomarbeit gestellten Aufgaben hinausging,
- Herrn Dr. rer. nat. J. Donecker and Herrn Dipl.-Ing. M. Naumann (Institut für Kristallzüchtung im Forschungsverbund Berlin e.V.) für deren intensive Diskussionsbereitschaft und die außerordentlich nachhaltige Zusammenarbeit bei der Durchführung der LST-Untersuchungen,
- Frau Dr. rer. nat. M. Bäumler (Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg) für die intensive Diskussionsbereitschaft und die Durchführung der zeitintegrierten Photolumineszenz-Messungen,
- Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Siegel, Herrn Dr.-Ing. G. Kühnel und Herrn Dipl.-Phys. (FH) G. Zychowitz (TU Bergakademie Freiberg) für deren Diskussionsbereitschaft und die Durchführung der PICTS-Messungen,
- Herrn Dr. rer. nat. H.S. Leipner (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für die Diskussionsbereitschaft und die Durchführung der TEM-Untersuchungen,

- Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Leo, Herrn Dipl.-Phys. (Univ.) T. Canzler und Herrn Dipl.-Phys. (Univ.) D. Meinhold (TU Dresden) für deren Diskussionsbereitschaft und die Durchführung der Messungen zur zeitaufgelösten und zeitintegrierten Photolumineszenz,
- Herrn PD Dr. rer. nat. habil. R. Krause-Rehberg und Herrn Dr. rer. nat. J. Gebauer (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für die Durchführung der Positronenlebensdauer-Messungen sowie
- insbesondere dem Team vom Mittagstisch der Freiburger Compound Materials GmbH - Anja, Beate, Bianca, Dietmar, Frank, Holger, Ines, Joe, Peggy, Frau R. Reich, Stefan, Steffi, Steffi, Thomas, Uli, Wolfgang - für die freundliche Aufnahme, für die kollegiale Zusammenarbeit und für die freundschaftliche Atmosphäre.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des BMBF-FE-Vorhabens "01 BM 404A/6 - Neue Generation von GaAs-Substraten für die drahtlose Kommunikation durch gezieltes 'defect engineering' ". Auf den finanziellen Support durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung sei dankend hingewiesen.

Mein größtmöglicher Dank jedoch gilt meiner Lebensgefährtin Stefanie Grimm und meinem Sohn Joel Steinegger, die mir so liebevoll und ausdauernd zur Seite standen und einen großen Teil unserer gemeinsamen Zeit für meinen Wunsch, wissenschaftlich tätig zu sein und die Doktorwürde zu erlangen, opferten.

*Ein berühmtes Gedankenexperiment zum freien Fall miteinander verbundener, verschieden schwerer Körper stammt von Galileo Galilei: Gegen die Lehre des Aristoteles, schwere Körper würden schneller fallen als leichte, wendet Galilei ein, daß dann ein mit einem leichten verbundener schwerer Körper schneller fallen müsse als der schwere, da beide zusammen schwerer wären als der schwere Körper allein. Andererseits müßten beide zusammen langsamer fallen als der schwere, da der leichtere den Fall des schwereren verlangsamten müßte. Also, folgert Galilei, fallen alle Körper, unabhängig von ihrer Schwere, gleich schnell.*

- aus H. Genz in "Gedankenexperimente" [103] -

---

## LEBENS LAUF

### Daten zur Person

Dipl.-Phys. (Univ.) Thomas Steinegger  
geb. am 23.06.1963 in Heimenkirch (Kreis Lindau/B.)  
verheiratet, ein Kind  
österreichische Staatsbürgerschaft

### Schulbildung

09.69 - 07.78 Grund- und Hauptschule Lindau/B.; Qualifizierender Abschluß  
02.82 - 07.83 Berufsaufbauschule Lindau/B.; Fachschulreife  
09.83 - 06.86 Bayernkolleg Augsburg; Allgemeine Hochschulreife

### Berufsausbildung

08.79 - 05.81 Ausbildung zum Beton- und Stahlbetonbauer bei der Dyckerhoff & Widmann AG in Lindau/B.

### Universitäre Bildung

11.87 - 01.95 Studium der Physik mit den Nebenfächer Mathematik und Halbleitertechnologie an der Ludwig-Maximilians-Universität München;  
Diplom-Physiker (Univ.)  
Diplomarbeit zum Thema "Potential- und Dichteverteilung an Quantenpunktkontakten" am Lehrstuhl Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Wagner der Ludwig-Maximilians-Universität München (Theoretische Physik) unter der Betreuung des Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Zwerger  
05.95 - 04.97 Arbeits- und Wirtschaftswissenschaftliches Aufbaustudium an der Technischen Universität München sowie Studium der Philosophie an der Ludwig-Maximilians-Universität München

### Berufliche Entwicklung

06.81 - 01.82 Beschäftigung als Beton- und Stahlbetonbauer bei der Dyckerhoff & Widmann AG in Lindau/B.  
07.86 - 10.87 Beschäftigung als Bauleiter bei der Firma Beton- und Bautenschutz in Hergensweiler  
06.97 - 12.00 Tätigkeit als Forschungs- und Entwicklungsingenieur bei der Freiburger Compound Materials GmbH in Freiberg  
seit 03.01 Beschäftigung als Entwicklungsingenieur bei der Infineon Technologies AG in München

Rosenheim, den 8. Juni 2001



