

# **Abschlussbericht**

## ***InP-Elektronik und Substrate***

### **Vorhaben:**

**“Grundlagen der InP-Kristallzüchtung nach dem Vertical-Gradient-Freeze (VGF) Verfahren“**

### **Förderkennzeichen**

01BM163

### **Berichtszeitraum**

01.01.2002 – 31.12.2005

### **Ausführende Stelle**

Institut für Werkstoffwissenschaften  
Lehrstuhl der Werkstoffe der Elektrotechnik (WW6)  
Kristalllabor (Prof. Dr. Dr. h.c. G. Müller)  
Universität Erlangen-Nürnberg

### **Industriepartner**

Freiberger Compound Materials GmbH  
Am Junger Löwe Schacht 5  
09599 Freiberg

*Das in diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 01BM163 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.*

## Inhaltsverzeichnis

<b><u>1. Zusammenfassung</u></b> .....	<b><u>4</u></b>
<b><u>2. Einleitung</u></b> .....	<b><u>6</u></b>
2.1 Motivation.....	6
2.2 Stand der Literatur und Technik.....	7
2.3 Aufgabenstellung.....	10
2.4 Gliederung des Berichts.....	11
<b><u>3. Modellierung der VGF-Kristallzucht von InP unter Berücksichtigung der Hochdruckbedingungen</u></b> .....	<b><u>13</u></b>
3.1 Einleitung und Übersicht.....	13
3.2 Beschreibung des numerischen Modells.....	14
3.3 Prozessentwicklung und Optimierung für unterschiedliche Zuchtungsprozesse.....	17
3.4 Verifizierung des numerischen Modells.....	22
3.4.1 Verifizierung durch Temperaturmessungen.....	22
3.4.2 Verifizierung der Ergebnisse der numerischen Simulation durch Dotierstoffstreifenexperimente.....	23
3.5 Einfluss zeitabhängiger Magnetfelder auf die Zucht von InP nach dem VGF-Verfahren.....	27
3.5.1 Das numerische Modell.....	28
3.5.2 Einfluss rotierender Magnetfelder.....	29
3.5.3 Einfluss wandernder Magnetfelder.....	31
3.5.4 Vergleich zum Einfluss rotierender und wandernder Magnetfelder auf die Zucht von InP nach dem VGF-Verfahren.....	33
3.6 3-D Modellierung der industriellen Hochdruckanlage „Kronos“.....	36
<b><u>4. Anlagenkonzept und Durchführung der Zuchtungsprozesse</u></b> .....	<b><u>38</u></b>
4.1 Beschreibung charakteristischer Eigenschaften der Zuchtungsanlage und durchgeführter Modifikationen.....	38
4.2 Durchführung der Zuchtungsexperimente.....	44
<b><u>5. Charakterisierung der gezüchteten Kristalle</u></b> .....	<b><u>51</u></b>
5.1 Strukturelle Charakterisierung und Bestimmung der mittleren Versetzungsdichte (EPD).....	51
5.2 Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften.....	54
5.3 Charakterisierung der Keimkristalle aus eigener Herstellung.....	59
5.4 Diskussion.....	62

<b><u>6. Auftreten von Kristalldefekten in InP in Abhängigkeit von Züchtungsparametern</u></b> .....	<b><u>64</u></b>
<b>6.1 Zwillingsbildung und Facettenwachstum</b> .....	<b>65</b>
6.1.1 Einfluss des axialen Temperaturgradienten .....	69
6.1.2 Einfluss der Tiegelgeometrie .....	73
6.1.3 Einfluss des Dotierstoffes auf die Facettenbildung und das Zwillingswachstum .....	80
6.1.4 Diskussion.....	83
<b>6.2 Versetzungsbildung und polykristallines Wachstum in InP-Kristallen</b> .....	<b>87</b>
6.2.1 Grundlagen der Versetzungstheorie.....	87
6.2.2 Versetzungstypen in dem Strukturtyp der Zinkblende.....	90
6.2.3 Experimentelle Befunde zur Versetzungsbildung in InP-Kristallen .....	91
6.2.3.1 Verteilung der Versetzungen auf Testscheiben .....	92
6.2.3.2 Versetzungsdichte und polykristallines Wachstum .....	95
6.2.3.3 Versetzungsbildung an der Ankeimposition .....	97
6.2.3.4. Züchtung versetzungsarmer InP-Kristalle .....	99
6.2.3.5 Versetzungstypen in InP-Kristallen mit niedriger Versetzungsdichte.....	102
6.2.4 Versetzungsmodellierung .....	107
6.2.5 Diskussion.....	113
<b><u>7. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick</u></b> .....	<b><u>116</u></b>
<b><u>8. Literaturverzeichnis</u></b> .....	<b><u>118</u></b>

## **1. Zusammenfassung**

Auf Grund der stetig wachsenden Bedeutung der Nachrichten- und Kommunikationstechnik in der modernen Informationsgesellschaft, sowie der ständigen Forderung nach höheren Datenübertragungsraten, steigt der weltweite Bedarf an qualitativ hochwertigen InP Substratkristallen kontinuierlich an.

Nach allgemeiner Einschätzung stellen das vertikale Gradient Freeze (VGF) Verfahren und verwandte Züchtungstechniken die einzige Möglichkeit dar die wachsenden Anforderungen an qualitativ hochwertige Substrate bei einer weiteren Steigerung des Kristalldurchmessers zu erfüllen.

Um den Einfluss der Züchtungsbedingungen auf das Auftreten von Defekten (polykristallines Wachstum, Versetzungen, Zwillinge) zu untersuchen und mit den so gewonnenen Erkenntnissen die Züchtungsprozesse zu optimieren, wurde unter intensiver Nutzung der numerischen Simulation ein umfangreiches Züchtungsprogramm durchgeführt. So wurden folgenden Einflussgrößen in den Züchtungsprozessen variiert:

- strukturelle Qualität der Keimkristalle
- Geometrie des Tiegels (Tiegel mit flachem Boden, herkömmliche Tiegel mit einem Öffnungswinkel von 120° bzw. 160°)
- Art und Konzentration des Dotierstoffes
- axialer Temperaturgradient in Kristall und Schmelze

Bei Untersuchungen zum Einfluss der Qualität der Keimkristalle auf das Auftreten von polykristallinem Wachstum konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Tiegeln mit flachem Boden das polykristalline Wachstum nur vermieden werden kann, wenn die Versetzungsdichte (Etch Pit Density) einen kritischen Wert ( $EPD < 3000 \text{ cm}^{-2}$ ) unterschreitet. Bei der Verwendung herkömmlicher konusförmiger Tiegel war die Abhängigkeit von der Qualität der Keime deutlich geringer. Dennoch wurde ein Züchtungsprogramm zur Herstellung hochwertiger Keime ( $EPD < 6000 \text{ cm}^{-2}$ ) für die Züchtung in herkömmlichen Tiegeln durchgeführt.

Bei Untersuchungen zum Facettenwachstum und der Zwillingsbildung in konusförmigen Tiegeln konnte gezeigt werden, dass die, in InP ausgeprägte, Neigung zur Zwillingsbildung auf Facettenflächen stark von der Art und Konzentration des Dotierstoffes abhängt. So steigen die Länge der Facetten und die Neigung zur Zwillingsbildung in folgender Reihenfolge an:

undotiert < Fe-dotiert < S-dotiert.

Für Züchtungsexperimente mit S-dotierter Ausgangsschmelze konnte eine eindeutige Korrelation zwischen Facettenwachstum im Konus und der verwendeten Geometrie des Tiegels festgestellt werden. Für Fe-dotierte Kristalle lassen sich auf Basis der gewonnenen Daten keine eindeutigen Aussagen treffen. Zwar konnte die Länge der kritischen Randfacetten durch eine Erhöhung des axialen Temperaturgradienten reduziert werden, doch war kein Einfluss auf die Neigung zur Zwillingsbildung festzustellen.

Unabhängig von der Dotierung, des axialen Temperaturgradienten oder der verwendeten Geometrie des Tiegels trat die Zwillingsbildung in dem Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus auf, was durch die gängige Theorie zur Zwillingsbildung in III-V-Halbleitern erklärt werden kann.

Durch eine geeignete Wahl der Prozessbedingungen konnten einkristalline Scheiben von Fe-dotiertem InP mit einer mittleren EPD  $< 1800 \text{ cm}^{-2}$ , einem spezifischen Widerstand von  $\rho > 10^{-6} \Omega\text{cm}$  und einer homogenen lateralen Dotierstoffverteilung hergestellt werden. Durch eine weitere Modifizierung des Züchtungsaufbaus gelang auch die Herstellung von semiisolierendem Material mit einer mittleren EPD  $< 200 \text{ cm}^{-2}$ .

Durch den Einsatz der Röntgentopographie (XRT) konnte gezeigt werden, dass in versetzungsarmen InP spannungsinduzierte  $60^\circ$ -Versetzungen nur einen kleinen Anteil an der Gesamtversetzungsdichte stellen. Hingegen konnten mehrere in der Literatur für VGF-InP noch nicht beschriebene Versetzungstypen identifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch eine numerische Studie zum Einfluss zeitlich veränderlicher Magnetfelder auf die Züchtung von InP nach dem VGF-Verfahren durchgeführt. Bei dem Vergleich zwischen dem Einfluss rotierender und wandernder Magnetfelder (RMF und TMF) auf die Form der Phasengrenze und die resultierende von Mises Spannung an der Phasengrenze können klare Vorteile für die Anwendung wandernder Magnetfelder festgestellt werden.

Die Vorhersagen zur Versetzungsdichte durch numerische Modellierung, mithilfe eines neu entwickelten Moduls im Softwarepaket CrysVUn, konnten an Testscheiben von InP-Kristallen bestätigt werden.

## **2. Einleitung**

Indiumphosphid stellt nach Galliumarsenid den wichtigsten Vertreter der von Welker [Wel52, Wel53] entdeckten klassischen III-V Verbindungshalbleiter dar. Auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften findet es heute vor allem in der Kommunikations- und Nachrichtentechnik Verwendung.

- InP ist das einzige binäre Substratmaterial auf dem gitterangepasste quaternäre III-V Mischkristalle (GaInAsP) epitaktisch abgeschieden werden können, die bei den Dämpfungsminima der Glasfaser (Lichtquellenlängen 1,3 und 1,55  $\mu\text{m}$ ) arbeiten, und ist damit ein wichtiges Material für die optische Datenübertragung.
- InP weist eine hohe Elektronendriftgeschwindigkeit bei hohen Feldstärken auf, und ist somit interessant im Bereich der Hochfrequenztechnologie.
- Die gute Wärmeleitfähigkeit von InP (0,7 W/(Kcm)) ermöglicht eine hohe Integrationsdichte an Bauelementen.

Da jedoch die Herstellung qualitativ hochwertiger InP-Kristalle eine große technische Herausforderung darstellt, sind InP-basierende Bauelemente vergleichsweise kostenintensiv. Dementsprechend ist das Marktvolumen derzeit noch gering.

### **2.1 Motivation**

Auch wenn in einigen Anwendungsbereichen InP-basierende Bauelemente von neuen Entwicklungen (z.B. SiGe, GaN) zukünftig in Bedrängnis geraten, so werden sie, wegen ihrer einzigartigen physikalischen Eigenschaften in den Bereichen Optoelektronik und besonders der Hochfrequenztechnik auch in absehbarer Zukunft für Anwendungen mit höchsten Anforderungen eine entscheidende Rolle spielen [Ben05]. Dafür werden sowohl semiisolierende als auch halbleitende Substrate benötigt. Damit behält die Forderung nach kostengünstigen qualitativ hochwertigen InP-Substratkristallen weiterhin entscheidendes Gewicht. Vor allem für semiisolierendes Material wird die Forderung der Bauelementehersteller nach einer Vergrößerung des Scheibendurchmessers immer drängender.

Zu Beginn dieses Projekts wurden auf dem Weltmarkt fast ausschließlich Substrate angeboten, die nach dem LEC-Verfahren gewonnen wurden. So bot die englische Firma Wafer Technologies Scheiben mit einem Durchmesser von 2“ und 3“ an [Waf02]. Showa Denko (Japan) produzierte

bereits semiisolierende Scheiben mit einem Durchmesser von 150 mm [Sho01] nach dem LEC-Verfahren. Von Sumitomo (Japan), dem einzigen Hersteller der nach dem VCz Verfahren produziert, waren Scheiben mit einem Durchmesser von 100 mm zu erhalten [Sum02]. Der zu dieser Zeit einzige Hersteller der nach dem VGF-Verfahren InP herstellte, die amerikanische Firma American Xtal Technology (AXT) bot bereits 2002 alle gängigen Durchmesser von 2“ bis 150 mm an [AXT02]. In jüngster Zeit entwickelte Sumitomo auch einen Vertical Bridgman (VB) Prozess für Fe-dotierte InP-Kristalle mit einem Durchmesser von 4“ [Has03] bzw. 6“ [Hos05] Durchmesser.

Um die deutsche Firma Freiburger Compound Materials (FCM) bei der Entwicklung eines Prozesses zur Herstellung von 100 mm Kristallen nach dem VGF-Verfahren zu unterstützen, sollte im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekts „Grundlagen der InP-Kristallzüchtung nach dem Vertical-Gradient-Freeze (VGF)-Verfahren“, die langjährige Erfahrung am Erlanger Kristalllabor, sowohl im Bereich des VGF-Verfahrens, als auch mit der Kristallzüchtung von InP, genutzt werden. Dabei sollte am Erlanger Kristalllabor im Bereich der Grundlagenforschung besonders der Zusammenhang zwischen den Züchtungsparametern (Prozessführung, Anlagendesign) und den auftretenden Defekten (Zwillinge, Versetzungen) untersucht werden.

## **2.2 Stand der Literatur und Technik**

Die in der industriellen Produktion etablierte Technik zur Herstellung von III-V Verbindungshalbleitern ist das traditionelle Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) Verfahren [Hur94]. Obwohl dieses Verfahren, das in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt wurde, erfolgreich in der industriellen Fertigung von InP und GaAs eingesetzt wird, weist es einige entscheidende Nachteile auf. So besitzen GaAs und InP Kristalle, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, eine hohe mittlere Versetzungsdichte im Bereich von  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-2}$  [Rud99]. Verursacht werden diese hohen Versetzungsdichten durch die Einwirkung von thermischen Spannungen, deren Ursachen in den relativ hohen Temperaturgradienten und einer nichtlinearen Temperaturverteilung [Mül01] zu sehen sind, die bei dieser Technik unvermeidbar sind. Durch die Entwicklung des technisch sehr anspruchsvollen Vapour Controlled LEC (VLEC)-Verfahrens [Has97] konnte eine Verminderung des Temperaturgradienten und damit der thermischen Spannungen

erreicht werden. Auf Grund des hohen technischen Aufwandes und der damit verbundenen Kosten wird es nur in geringem Maß in der industriellen Fertigung eingesetzt [Rud97].

Ein großer Schritt auf dem Weg zur Herstellung defektarmer Kristalle der III-V Verbindungshalbleiter gelang durch Arbeiten von Gault und Monberg [Gau86, Mon87, Mon89] die unter Verwendung des Vertical Gradient Freeze (VGF) Verfahrens [Mon94] die Herstellung von 2“ Kristallen der III-V Verbindungshalbleiter demonstrieren konnten. Das Erlanger Kristalllabor arbeitet seit Anfang der 90er Jahre [Hof92] kontinuierlich [Zem96, Amo98a, Ste00, Bir03, Sah04] an der Weiterentwicklung dieses Verfahrens unter massivem Einsatz der numerischen Modellierung [Amo99, Mül02] zur Herstellung defektarmer InP und GaAs Kristalle. Allerdings fand das VGF-Verfahren zum Zeitpunkt des Beginns dieses Projekts in der industriellen Herstellung von InP nur geringe Verbreitung [You99]. Da das VGF-Verfahren nach Ansicht der Fachwelt das größte Potenzial zu Herstellung defektarmer Kristalle mit großem Durchmesser bietet, wurden in jüngster Zeit die industriellen Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet, vor allem in Japan, intensiviert [Asa99, Has03, Hos05].

Eine der größten Herausforderungen bei der Kristallzüchtung der III-V Verbindungshalbleiter im Allgemeinen, und von InP im Besonderen [Got78], stellt die Vermeidung der Zwillingsbildung dar, da nach der Zwillingsbildung die Wachstumsrichtung von [001] nach [221] wechselt und somit die Ausbeute an nach [001] orientierten Wafern mit homogenen strukturellen und elektrischen Eigenschaften stark eingeschränkt wird.

Bei der Kristallzüchtung nach dem LEC-Verfahren, besteht die Möglichkeit den Kristall während des gesamten Züchtungsprozesses visuell zu beobachten und ggf. bei Auftreten von Zwillingsbildung einen Rückschmelzprozess des Kristalls einzuleiten. Da im VGF-Verfahren keine Möglichkeit zur visuellen Beobachtung des wachsenden Kristalls gegeben ist, ist eine genaue Kenntnis der Parameter nötig die zur Zwillingsbildung bzw. deren Vermeidung führen.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Faktoren angeführt, die die Tendenz zur Zwillingsbildung in den III-V Verbindungshalbleitern beeinflussen:

- axiale Temperaturgradienten [Che90]
- Temperaturfluktuationen an der Phasengrenze [Koh95]
- Form der Phasengrenze [Bon81, Ste63, Tow91, Rud96, Fra94]
- Form des Kristallkonus [Che82, Chu98, Hur95]
- fluktuierendes oder ausgeprägtes Facettenwachstum [Ste63, Tow91, Che90, Koh95, Shi90]



- Reinheit der Ausgangsmaterialien [Alt96, Bon81]
- Nicht stöchiometrische Schmelzzusammensetzung [Ste63, Tow91, Che90, Koh95, Tow91] [Sch94]
- Art des Tiegelmaterials [Alt96]
- Konzentration des Dotierstoffes in der Schmelze [Koh95, Has97, Che90]
- Defektdichte im Kristall [Hir01]

Bei den meisten zitierten Literaturstellen handelt es sich um eine rein phänomenologische Beschreibung experimenteller Befunde an LEC-Kristallen.

In den wegweisenden Arbeiten von Hurle [Hur91, Hur95], die Ideen von Voronkov [Vor75] aufgreifen, wurde erstmals die heute weithin akzeptierte [Hah03] Theorie zur Zwillingsbildung in Halbleitern, die in der Zinkblendestruktur kristallisieren, entwickelt. Darin stellt das Auftreten von  $\{111\}$ -Randfacetten eine notwendige Voraussetzung für die Zwillingsbildung dar. Experimentell wurden die Ergebnisse dieser Theorie für InP in der Arbeitsgruppe um Bliss und Dudley bestätigt [Chu98, Dud98] und erweitert. Eine weitere experimentelle Bestätigung für das VGF-Verfahren gelang am Erlanger Kristalllabor in der Dissertation von Amon [Amo98a], der durch systematische Variation der Tiegelgeometrie den Einfluss des Öffnungswinkels auf das Facettenwachstum und die Zwillingsbildung in GaAs zeigen konnte [Amo98a, Amo98b].

Allerdings muss bei einer Gesamtsicht festgestellt werden, dass zwar das Auftreten von Randfacetten eine wichtige Voraussetzung für die Zwillingsbildung darstellt, die Bildung von Zwillingen jedoch durch ein komplexes Zusammenspiel all der genannten Faktoren verursacht wird.

Matsumoto [Mat93] demonstrierte die Herstellung zwillingsfreier 2“ InP-Kristalle nach dem Vertical Bridgman Verfahren, unter Verwendung von Tiegeln mit flachem Boden. Die Verwendung von Tiegeln mit flachem Boden ermöglichte auch am Erlanger Kristalllabor zwillingsfreie 2“ InP-Kristalle in  $[001]$ -Orientierung mit einer mittleren Versetzungsdichte  $< 300 \text{ cm}^{-2}$  nach dem VGF-Verfahren herzustellen [Sah04].

Basierend auf diesen Ergebnissen sollte im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes „Grundlagen der InP-Kristallzüchtung nach dem Vertical-Gradient-Freeze (VGF)-Verfahren“ ein Züchtungsprogramm für die Herstellung defektarmer semiisolierender InP-Kristalle unter Verwendung von herkömmlichen Tiegeln erarbeitet werden.

Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten [Hof92] InP, dessen intrinsische Nettoladungsträgerkonzentration selbst in hochreinem undotierten InP ca.  $n > 10^{15} \cdot \text{cm}^{-3}$  beträgt, durch Kompensation

der flachen Störstellen in den semiisolierenden Zustand zu überführen. Zu beiden Möglichkeiten wurden am Erlanger Kristalllabor bereits eingehende Untersuchungen durchgeführt.

- Das am Erlanger Kristalllabor entwickelte Verfahren der Temperung von Scheiben [Hof92, Hir94] gestattet die Herstellung nominell undotierter semiisolierender InP-Wafer.
- Die Dotierung der Ausgangschmelze mit dem tiefen Akzeptor Fe [Hof92, Mos93] ermöglicht die Herstellung von semiisolierendem Material während des Züchtungsprozesses.

Da die erstgenannte Möglichkeit eine zeit- und kostenintensive Variante darstellt, wird einer reproduzierbaren Verwirklichung der Züchtung von semiisolierenden Kristallen mit geringer Defektdichte von der Industrie der Vorzug gegeben.

### **2.3 Aufgabenstellung**

Ziel des Projektes war es durch grundlegende Untersuchungen die Herstellung von defektarmen semiisolierenden InP Kristallen nach dem VGF-Verfahren zu ermöglichen.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollten mittels numerischer Modellierung unterschiedliche Züchtungsprozesse unter Verwendung herkömmlicher konusförmiger Tiegel mit Keimkanal entwickelt und optimiert werden. Die Kristallzüchtungsexperimente konnten an der bereits am Erlanger Kristalllabor bestehenden 2<sup>o</sup> Anlage durchgeführt werden.

Da zeitabhängige magnetische Wechselfelder für leitfähige Halbleiterschmelzen eine Kontrolle über die konvektiven Vorgänge in der Schmelze ermöglichen, sollte zunächst das Potenzial dieser Versuchsanordnungen in einer numerischen Studie geprüft werden. Da die Realisierung eines magnetischen Wechselfeldes an die bestehende Züchtungsanlage nur mit extrem hohem technischem und finanziellen Aufwand verbunden gewesen wäre, wurde dieser Punkt aus dem Projektplan gestrichen.

Um detaillierte Kenntnisse über den Einfluss der gewählten Prozessparameter auf den Defekthaushalt (Versetzungen, Zwillingsbildung) der gewonnenen Kristalle zu erhalten, erfolgte die Variation folgender Parameter:

- Tiegelgeometrie: für Tiegel mit flachem Boden sollte der Einfluss der Keimqualität auf das Züchtungsergebnis aufgezeigt werden; für herkömmliche konusförmige Tiegel sollten Untersuchungen zum Einfluss des Öffnungswinkels auf das Facettenwachstum und die Zwillingsbildung durchgeführt werden.

- Für beide Tiegelformen sollten Untersuchungen zum Einfluss der Dotierung (inklusive isoelektronischer Dotierstoffe) auf den Defekthaushalt durchgeführt werden.
- Für herkömmliche konusförmige Tiegel sollte durch den Einsatz verschiedener Suszeptormaterialien sowie durch die Variation der thermischen Prozessführung ein optimaler Züchtungsprozess für die Herstellung defektarmer InP-Kristalle erarbeitet werden.

Die strukturelle Charakterisierung von Kristallen anhand von Testscheiben und Längsschnitten hinsichtlich der auftretenden Versetzungstypen, der Versetzungsentwicklung sowie der Versetzungsverteilung, mittels Ätzmethoden und Röntgentopographie (XRT), sollte zu einem vertieften Verständnis der Mechanismen der Versetzungsentstehung führen. Damit ist eine weitere Optimierung der Züchtungsprozesse möglich.

Durch die Variation des Fe-Gehaltes und die elektrische Charakterisierung der so gewonnenen Kristalle soll die Dotierstoffkonzentration sowie die Homogenität der elektrischen Eigenschaften optimiert werden.

## **2.4 Gliederung des Berichts**

Der vorliegende Bericht gliedert sich wie folgt. In den vorangegangenen Kapiteln finden sich die Zusammenfassung sowie eine Einleitung, in der die Motivation zu diesem Projekt, die Aufgabenstellung und der Stand der Literatur und Technik umrissen werden.

In Kap. 3 wird dann die simulationsgestützte Prozessentwicklung aufgezeigt. Dabei wird auf die Probleme bei der numerischen Simulation eingegangen, die sich durch die hohen Drücke ergeben, die bei der Kristallzüchtung von InP notwendig sind. Nach der Diskussion des numerischen Modells werden die Ergebnisse für verschiedene Prozessführungen detailliert diskutiert. In einem weiteren Unterkapitel sollen die Möglichkeiten zur Verifizierung der numerischen Resultate durch Temperaturmessungen und Dotierstoffstreifenexperimente aufgezeigt, sowie die beobachteten Abweichungen der experimentellen Daten von den numerischen Resultaten erörtert werden. In dem nächsten Unterkapitel erfolgt die Präsentation der Ergebnisse einer numerischen Studie in der die Effekte zeitlich veränderlicher magnetischer Wechselfelder (rotierende und wandernde RMF bzw. TMF) auf die Züchtung von InP in der bestehenden Züchtungsanlage präsentiert werden.

Das darauf folgende Kap. 4 geht zunächst auf die Probleme der bestehenden Züchtungsanlage sowie auf die durchgeführten Modifikationen ein. Im Weiteren findet sich hier eine detaillierte

Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise bei der Durchführung der Züchtungsexperimente.

Im Kap. 5 werden alle eingesetzten Verfahren zur Charakterisierung der gewonnenen Kristalle vorgestellt. Die in diesem Kapitel diskutierte strukturelle Charakterisierung beschränkt sich auf die Ergebnisse aus Ätzverfahren (mittlere EPD). Neben den Daten der elektrischen Eigenschaften aus Hall-Messungen werden auch Ergebnisse der Photolumineszenz-Topographie ausgewertet. Der Charakterisierung von Keimkristallen aus eigener Herstellung sowie deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der damit gezüchteten Kristalle ist ein eigenes Unterkapitel gewidmet. Abschließend werden diese Ergebnisse diskutiert.

Der Einfluss der Prozessparameter auf die Defektbildung in VGF-InP ist Gegenstand von Kap. 6. Zunächst werden, nach einer kurzen Einführung in die Theorie der Zwillingsbildung, anhand geätzter Längsschnitte, die Auswirkungen der Tiegelgeometrie, der Konzentration und Art des Dotierstoffes sowie des axialen Temperaturgradienten auf das Facettenwachstum und die Zwillingsbildung dargestellt. Im Anschluss erfolgt eine Diskussion der so gewonnen Einsichten.

Das nächste große Unterkapitel widmet sich der Versetzungsbildung und dem Auftreten von polykristallinem Wachstum. Nach einer Übersicht über die Grundlagen der Versetzungstheorie wird die beobachtete axiale und laterale Verteilung der Versetzungen in Abhängigkeit von der Prozessführung vorgestellt. Für den speziellen Züchtungsaufbau unter Verwendung eines Tiegels mit flachem Boden konnte ein Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte des Keimkristalls und dem Auftreten von polykristallinem Wachstum hergestellt werden. Von besonderem Interesse war dabei die Entwicklung der Versetzungsdichte an der Ankeimposition, die mit Hilfe der Röntgentopographie (XRT) untersucht wurde. Ein Überblick über die durchgeführten Experimente zur Züchtung von versetzungsarmen InP-Kristallen und deren strukturelle Charakterisierung (mittlere EPD) gibt das nächste Unterkapitel. Mittels Röntgentopographie (XRT) konnten in versetzungsarmen InP-Kristallen auch einige, bisher für VGF-InP noch nicht beschriebene Versetzungstypen identifiziert werden. Zusätzlich werden einige Ergebnisse zur Versetzungsmodellierung für Züchtungsprozesse in der bestehenden Züchtungsanlage vorgestellt. Abgeschlossen wird das Kapitel durch eine Diskussion der Möglichkeiten zur Herstellung versetzungsarmer InP-Kristalle und ihres Versetzungshaushaltes.

Kap. 7 ist dann einer abschließenden Diskussion und einem Ausblick gewidmet.

### **3. Modellierung der VGF-Kristallzüchtung von InP unter Berücksichtigung der Hochdruckbedingungen**

#### **3.1 Einleitung und Übersicht**

Bei der Kristallzüchtung in Anlagen, die mehrere Heizzonen aufweisen, stellt das Erstellen eines für die Herstellung qualitativ hochwertiger Kristalle geeigneten Temperaturfeldes einen sehr hohen Aufwand dar. So erfordern die Konzeption neuer Anlagen, die Ermittlung der notwendigen Heizleistungen sowie die Ausarbeitung geeigneter Züchtungsprozesse zahlreiche zeit- und kostenintensive Experimente. Als Alternative bietet sich die numerische Modellierung von Anlagenkonzepten und thermischer Prozessführung an. Ein historischer Überblick über die Entwicklung der Konzepte zur numerischen Modellierung thermischer Probleme in der VGF-Kristallzüchtung findet sich in [Bir03].

Mit fortschreitender Leistungsfähigkeit der Computertechnik werden auch immer weitere, für die Kristallzüchtung relevante, Fragestellungen [siehe zB. Fis05, Mül04, Mül02] mit Hilfe numerischer Verfahren untersucht.

Das im Rahmen dieses Projekts benutzte Programmpaket CrysVUn wurde am Erlanger Kristalllabor zunächst für die globale thermische Modellierung von Ofenanlagen entwickelt [Kur98, Amo99, Hai00].

Vor allem bei der Entwicklung und Optimierung von Züchtungsprozessen in dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten der numerischen Simulation in großen Umfang genutzt. Das dafür verwendete numerische Modell der Züchtungsanlage wird in Kap. 3.2 beschrieben. In Kap. 3.3 erfolgt mit Hilfe der numerischen Simulation die Entwicklung und Optimierung neuer Kristallzüchtungsprozesse. Im anschließenden Kap. 3.4 werden Validierungsexperimente vorgestellt. Im Rahmen der Weiterentwicklung des Programmpaketes CrysVUn konnte auch eine numerische Studie zum Einfluss zeitlich veränderlicher Magnetfelder auf die Züchtung von InP nach dem VGF-Verfahren durchgeführt werden (Kap. 3.5).

Die numerische Modellierung wurde auch von der Firma Crystal Growing Systems zur Entwicklung einer Züchtungsanlage für 4<sup>+</sup>-InP genutzt. Diese Anlage wurde beim Industriepartner FCM aufgebaut. Erste Ergebnisse einer 3-D Modellierung werden in Kap. 3.6 gezeigt. Anhand

der im Rahmen dieses Projekts gezüchteten 4“ InP-Kristalle konnte die Entwicklung eines weiteren Moduls des Softwarepakets zur Versetzungsmodellierung verifiziert werden (Kap. 6.2.4).

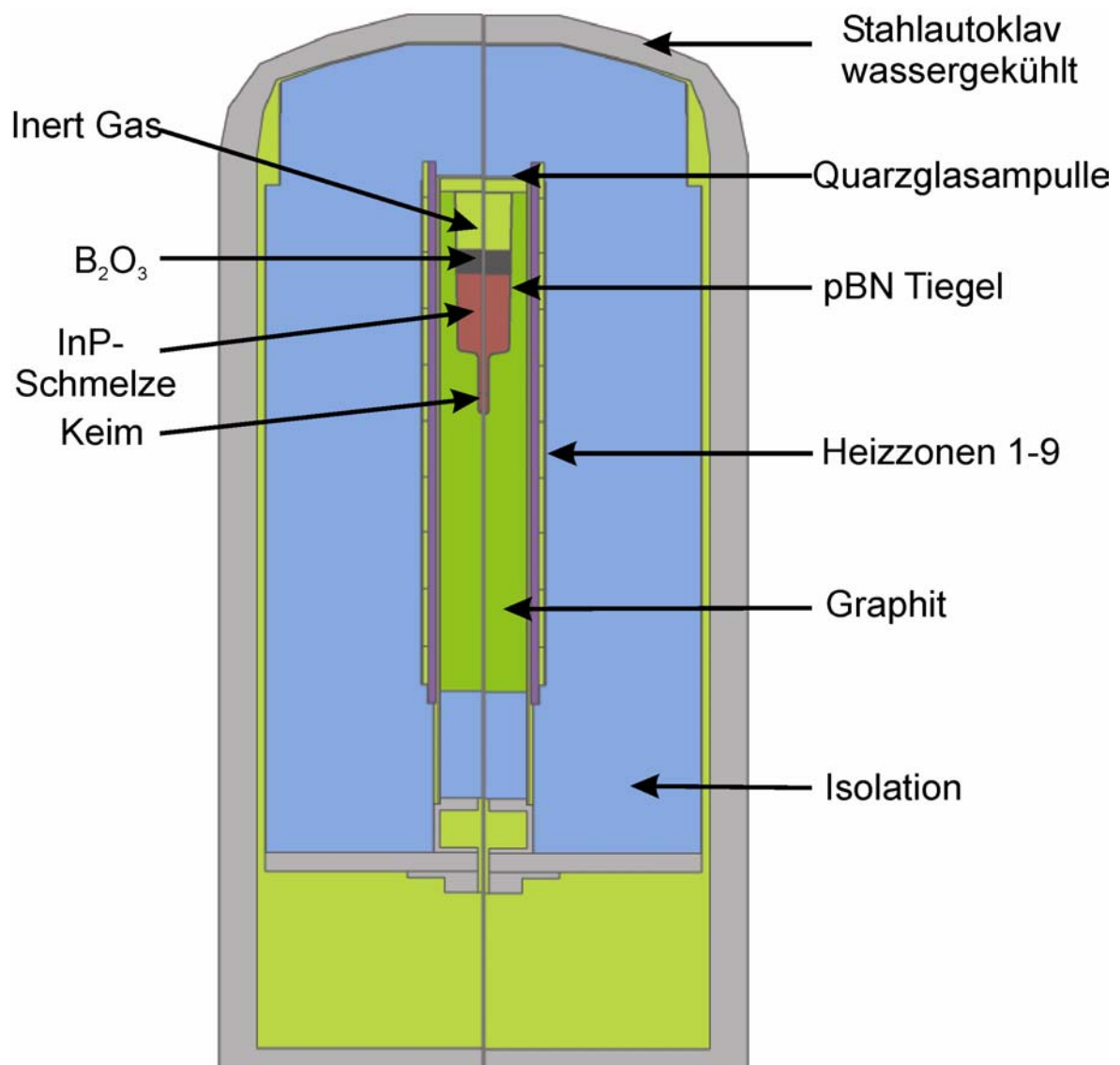
### 3.2 Beschreibung des numerischen Modells

#### *Anlagenkonzept und numerisches Modell*

Bei der in diesem Projekt verwendeten Zuchtungsanlage, die bereits von Sahr [Sah01, Sah04] ausführlich beschrieben wurde, wird das Temperaturfeld von neun unabhängig regelbaren Heizzonen erzeugt.

Um eine Kontamination der Anlage mit aus der Schmelze entweichendem Phosphor zu vermeiden, wird mit einem halboffenen System gearbeitet. Bei diesem Konzept ist die eigentliche Kernzone (Tiegel, Suszeptor, Tiegelstütze) von einer Quarzglasampulle umgeben. Um einen Druckausgleich zu ermöglichen, ist das untere Ende der Ampulle offen. Die Isolation der Heizkassette besteht aus dem mineralischen Faserisolationmaterial Fibrothal. Um eine Zersetzung des InP bei hohen Temperaturen (P-Partialdruck  $p_P = 27$  bar über einer InP-Schmelze bei Schmelztemperatur  $T_m = 1336$  K) zu vermeiden, wird mit einem Inertgas ( $N_2$ ) ein Gegendruck von 38 bar über den gesamten Prozesszeitraum aufgebaut. In dieser Anlage ist das so genannte „top-loading“ System realisiert, das heißt die Beschickung der Zuchtungsanlage erfolgt von oben. Als Vorteil dieses Anlagentyps ist zu nennen, dass die Heizkassette für Wartungsarbeiten und Optimierung leicht zugänglich ist. Allerdings hat sich im Laufe dieser Arbeit gezeigt, dass die bei diesem Konzept unvermeidlichen offenen Gasräume bei Zuchtungsprozessen unter erhöhtem Druck entscheidende Nachteile haben. Da sowohl der wassergekühlte Stahllautoklav, als auch das Kernzonenmodul für jede Züchtung bewegt werden müssen, ist ein vollständiges Ausfüllen dieser Gasräume nicht möglich. Auf Grund der verbleibenden freien Volumina kommt es während der Zuchtungsprozesse zu turbulenter Gaskonvektion, die die thermische Stabilität der Anlage negativ beeinflusst. Neben baulichen Veränderungen, die in Kap. 4.1 beschrieben werden, wurde im Unterschied zu Sahr [Sah04] auch der vorhandene Gasraum unterhalb der Heizkassette in der numerischen Modellierung berücksichtigt.

Abb. 3.1.1 zeigt den schematischen Aufbau der Zuchtungsanlage.



**Abbildung 3.2.1:** Schematische Darstellung eines Längsschnitts durch die Zuchtungsanlage wie er zur Modellierung in das Softwarepaket CrysVUn eingegeben wird.

Da bereits in früheren Arbeiten [Bir03, Sah04] eine detaillierte Diskussion der Vorgehensweise bei der numerischen Modellierung von Kristallzuchtungsprozessen dargestellt wurde, sollen hier nur mit wenigen Stichpunkten das Programmpaket und seine Anwendung vorgestellt werden.

Das Programmpaket CrysVUn ist für die Modellierung rotationssymmetrischer Zuchtungsanlagen konzipiert. Die Simulationen wurden, auf dem von CrysVUn erzeugten unstrukturierten Gitter, als quasistationäre Berechnungen durchgeführt. Damit werden die thermischen Effekte an der

Phasengrenze fest-flüssig, die durch das Auftreten der latenten Wärme bei konstanter Wachstumsrate („Stefan-Problem“) entstehen, bei der Berechnung der Form der Phasengrenze berücksichtigt. Um eine Optimierung der thermischen Bedingungen durchzuführen, wurde das „inverse“ Simulationsverfahren eingesetzt [Kur00]. Eine Berücksichtigung der Konvektion in der Schmelze erfolgte nur für solche Züchtungen, bei denen der Einfluss magnetischer Wechselfelder auf den konvektiven Wärmetransport in der Schmelze untersucht wurde. Da nach den Ergebnissen dieser Studie der Einfluss der Konvektion auf die Form der Phasengrenze bei Züchtungen ohne Magnetfeld vernachlässigbar ist, wurde auf dessen Modellierung in diesen Fällen verzichtet. Die Behandlung der konvektiven Wärmeübertragung im Gasraum bei hohem Drücken ist Gegenstand von Kap. 3.2. Sie wurde jedoch bei Simulationen zur Entwicklung der verschiedenen Züchtungsprozesse nicht berücksichtigt. D.h. zur Berechnung des Temperaturfeldes wurde nur die Wärmeübertragung durch Strahlung und durch Wärmeleitung erfasst. Bei der Modellierung der Wärmeübertragung durch Strahlung werden die jeweiligen Materialien entweder als opak, transparent oder semi-transparent (d.h. durchlässig nur für einen definierten Bereich der Wärmestrahlung) betrachtet.

Ein wichtiges Kriterium bei der Optimierung von Prozessen zur Kristallzüchtung sind die auftretenden thermischen Spannungen im Kristall, die zur Entstehung von Versetzungen führen können. Dazu wird im Programmcode aus dem modellierten Temperaturfeld und mithilfe von Materialkonstanten die skalare Größe der von Mises Spannung bestimmt [Kur98]. Alle im folgendem angegebenen thermischen Spannungen sind von Mises Spannungen.

Für die Prozessentwicklung und Optimierung mit Hilfe der numerischen Modellierung wurde im Wesentlichen das von Sahr [Sah04] entwickelte numerische Modell verwendet. Wie schon von Sahr festgestellt und in Kap. 3.2 beschrieben, ist eine globale Beschreibung der kompletten Züchtungsanlage unter Prozessbedingungen damit nicht möglich. Doch ermöglicht das Modell eine hinreichend exakte Beschreibung der thermischen Verhältnisse im Bereich des Kristalls, was durch Validierungsexperimente in Kap. 3.4. bestätigt werden konnte.



### 3.3 Prozessentwicklung und Optimierung für unterschiedliche Züchtungsprozesse

Im Rahmen dieses Projekts wurden insgesamt neun verschiedene Kristallzüchtungsprozesse für die in Kap. 3.2 beschriebene Ofenanlage entwickelt und optimiert.

#### *Allgemeine Vorgehensweise*

Für die Beurteilung der Ergebnisse der numerischen Simulation waren folgende Kriterien maßgebend:

- Minimierung der Durchbiegung der Phasengrenze; diese Forderung ist gleichbedeutend mit einer Minimierung des radialen Temperaturgradienten an der Phasengrenze.
- Annähernd konstante axiale Temperaturgradienten über den gesamten Kristall, zur Minimierung der thermischen Spannungen.
- Eine geringe Überhitzung der Schmelzphase ( $< 80$  K) um eine Zersetzung der Schmelze zu vermeiden und damit die Bildung von Kristalldefekten, die durch eine Stöchiometrieabweichung hervorgerufen werden [Rud03, Sch94].
- Eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit von 2 mm/h; dieses Kriterium wurde durch die Anwendung der inversen quasistationären Modellierung erfüllt.
- In konusförmigen Tiegelrn sollte der Verlauf der Schmelzisotheime im Bereich des Konus nicht parallel zur Tiegelwandung verlaufen, um eine Unterkühlung der Schmelze in diesem Bereich zu vermeiden.

Da die Leistungsaufnahme der einzelnen Heizzonen auf 1,4 kW beschränkt ist, und für die notwendigen Heizleistungen deutliche Abweichungen zwischen der numerischen Modellierung und dem Züchtungsexperiment auftraten (Kap. 3.2), musste auch die begrenzte Leistungsaufnahme der Heizzonen bei der Prozessentwicklung berücksichtigt werden. Daher wurde für alle Prozessentwicklungen folgendes Vorgehen gewählt:

Ausgangspunkt war in allen Fällen das Temperaturfeld eines bereits experimentell durchgeführten Züchtungsprozesses. Zunächst wurden die Kontrollpunkte für die inverse Modellierung direkt an die Kontrollthermoelemente gekoppelt. In einem zweiten Schritt wurde durch ein Verschieben aller Kontrolltemperaturen um einen konstanten Betrag die Phasengrenze in den Bereich der gewünschten Ankeimposition gebracht. Anschließend wurde der Kontrollpunkt derjenigen Heizzone, die der Phasengrenze am nächsten gelegen ist, auf die gewünschte axiale Position für die Phasengrenze auf der Symmetrieachse der Ofenanlage gelegt. In weiteren Simulationsschritten

erfolgten dann die Kontrolle der Schmelzüberhitzung und die Einstellung der axialen Temperaturgradienten durch Veränderung der Solltemperaturen an den jeweiligen Kontrollthermoelementen. Da in jedem dieser Schritte eine Kontrolle der Leistungsaufnahme erfolgen musste, konnten diese Vorgaben nicht über die inverse Modellierung gelöst werden. Abschließend erfolgten in kritischen Fällen Testversuche an der Ofenanlage, ob die gewünschten Temperaturen trotz der vorhandenen Beschränkungen der Leistungsaufnahme auch zu erreichen waren.

### *Beschreibung der einzelnen Prozesstypen*

Die in einem früheren Projekt [Sah04] entwickelte thermische Prozessführung unter Verwendung eines Tiegels mit flachem Boden wurde im Rahmen dieses Projekts zunächst bezüglich des Einflusses der Schmelzkonvektion auf die Form der Phasengrenze untersucht. Die erzielten Ergebnisse stellten die Ausgangsbasis für die Untersuchungen zu magnetischen Wechselfeldern dar, die in Kap. 3.5 beschrieben sind. Im Folgenden wird diese Prozessführung als Typ 1 bezeichnet.

Bei der Entwicklung von Kristallzüchtungsprozessen, die konusförmige Tiegel verwenden (Typ 2), wurde als Länge der resultierenden Kristalle zunächst eine Länge von ca. 10 cm eingesetzt. Das entspricht einer Einwaage von ca. 1 kg polykristallinem InP als Ausgangsmaterial.

Dabei wurden zwei unterschiedliche Tiegelgeometrien betrachtet:

- Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  „Typ2a“
- Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  „Typ2b“.

Als Folge einer Reduzierung des Schmelzvolumens auf eine Einwaage von 500 g polykristallinem InP als Ausgangsmaterial, erfolgte die Entwicklung der Prozesstypen „Typ3a“ (für Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$ ) und „Typ3b“ (für Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$ ). Untersuchungen zum Einfluss einer Reduzierung der Wachstumsgeschwindigkeit auf 1 mm/h wurden als „Typ3A“ durchgeführt.

Da im Rahmen dieser Arbeit auch eine Variation der Wärmeleitfähigkeit der Suszeptormaterialien stattfand, wurden weitere Prozessentwicklungen für Typ3a nötig. Der in Kap. 4.1 beschriebene Einsatz eines Iso-Graphits mit geringerer Wärmeleitfähigkeit (EK93) führte zu einer thermischen Prozessführung von „Typ3a1“. Ebenso erforderte die in Kap. 4.1 beschriebene Erprobung zweier Varianten eines so genannten Doppelkonus (siehe Abb. 4.1.5) weitere Neuentwicklungen von Prozesstypen „Typ3a2“ (Doppelkonus 1) und „Typ3a3“ (Doppelkonus 2). Einen tabellari-

schen Überblick über alle mithilfe numerischer Simulation entwickelten Prozesstypen gibt Tab. 3.1.

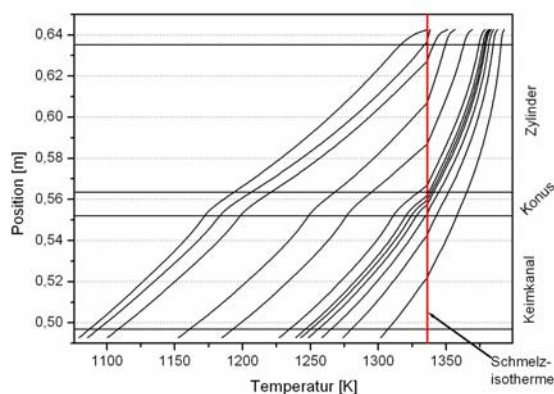
Typ	Tiegel	Einwaage	Suszeptor	Wachstumsgeschwindigkeit
1	FB	1000 g	EK906	2 mm/h
2a	160°	1000 g	EK906	2 mm/h
2b	120°	1000 g	EK906	2 mm/h
3a	160°	500 g	EK906	2 mm/h
3A	160°	500 g	EK906	1 mm/h
3b	120°	500 g	EK906	2 mm/h
3a1	160°	500 g	EK93	2 mm/h
3a2	160°	500 g	DK1	2 mm/h
3a3	160°	500 g	DK2	2 mm/h

**Tabelle 3.1:** Überblick über alle entwickelten Prozesstypen.

### Ergebnisse

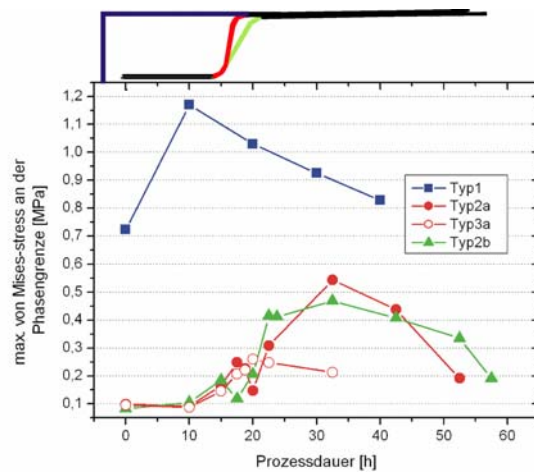
Auf Grund der großen Anzahl von Ergebnissen sollen hier nur einige ausgewählte Aspekte vorgestellt werden.

So zeigt Abb. 3.3.1 den axialen Temperaturverlauf im dem Bereich des Tiegels auf der Symmetrieachse der Zuchtungsanlage für Prozesstyp 2a.



**Abbildung 3.3.1:** Axialer Temperaturverlauf im Bereich des Tiegels auf der Symmetrieachse der Anlage für verschiedene Zeitpunkte des Zuchtungsprozesses.

Wie zu erkennen, ist der axiale Temperaturgradient in der Schmelze deutlich geringer als im Festkörper. Für den Bereich des Zylinders und im Keimkanal konnten annähernd konstante axiale Temperaturgradienten realisiert werden. Doch findet sich gerade in dem für die Zwillingsbildung kritischen Bereich des Konus eine deutliche Abweichung von der Linearität des Temperaturverlaufes im Festkörper. Dieser Effekt konnte auch bei keinem anderen der entwickelten Züchtungsprozesse eliminiert werden.

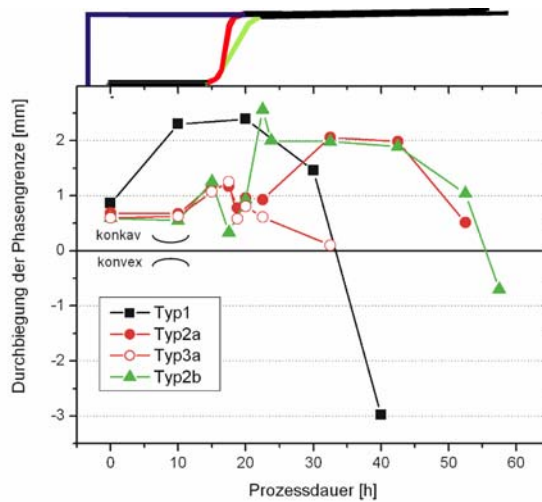


**Abbildung 3.3.2:** Maximale von Mises Spannung an der Phasengrenze für ausgewählte Züchtungsprozesse.

Wie Abb. 3.3.2 zeigt, findet in diesem Bereich der konusförmigen Tiegel auch eine sprunghafte Änderung der maximalen von Mises Spannung an der Phasengrenze statt.

Weiterhin kann Abb. 3.3.3 entnommen werden, dass bei der Prozessentwicklung für herkömmliche Tiegel die maximale von Mises Spannung im Vergleich zu Typ1 halbiert werden konnte. Eine weitere Verringerung konnte für Typ3 erreicht werden.

In Abb. 3.3.4 ist die Durchbiegung der Phasengrenze über der Prozessdauer aufgetragen.



**Abbildung 3.3.4:** Numerisch berechnete Durchbiegung der Phasengrenze für ausgewählte Züchtungsprozesse.

Eine Verringerung der Durchbiegung der Phasengrenze im zylindrischen Teil des Tiegels war nur für Prozesse des Typ3 zu beobachten. Kritisch anzumerken ist, dass sich in keinem der entwickelten Züchtungsprozesse für herkömmliche Tiegel die sprunghafte Änderung der Form der Phasengrenze im Bereich des Konus, wie sie in Abb. 3.3.4 zu beobachten ist vermeiden ließ.

### 3.4 Verifizierung des numerischen Modells

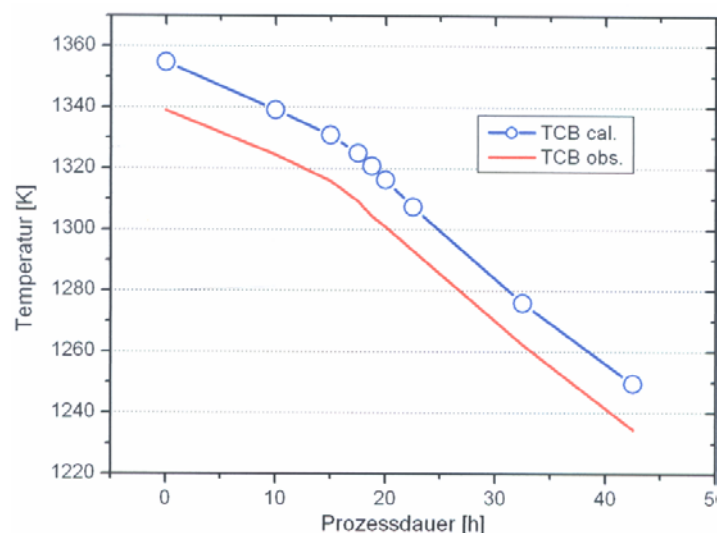
Um die Vorhersagen der numerischen Simulation zu überprüfen, bieten sich zwei Vorgehensweisen an:

- Messung der Temperaturverhältnisse in dem Bereich der Anlage, in dem sich der Tiegel befindet.
- Durchführung von Dotierstoffstreifenexperimenten

Die Resultate beider Verfahren sollen in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

#### 3.4.1 Verifizierung durch Temperaturmessungen

Die laterale und axiale Temperaturverteilung in einem Probekörper wurde im Bereich des Tiegels schon bei der Entwicklung der Anlage von Sahr [Sah04] bestimmt. Daher erfolgte im Rahmen dieser Arbeit eine Verifizierung des numerischen Modells für die verschiedenen Prozessstypen mittels zeitaufgelöster Temperaturmessung während des Züchtungsvorgangs. Zur Temperaturerfassung bieten sich die Daten der Keimthermoelemente an. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass keine neuen Materialien in den Züchtungsaufbau eingebracht werden müssen und über die gesamte Prozessdauer ein kontinuierlicher Vergleich zwischen Experiment und Modellierung möglich ist. Abb. 3.4.1 zeigt das Ergebnis einer derartigen Messung für Prozess Typ3a (siehe Kap. 3.2).



**Abbildung 3.4.1:** Vergleich zwischen modellierter (cal.) und gemessener (obs.) Temperatur am oberen Keimthermoelement für Prozess Typ3a.

Der qualitative Verlauf der berechneten und experimentell gemessenen Temperaturen stimmt hervorragend überein. Eine Erklärung für die, über die gesamte Prozessdauer annähernd konstante Temperaturdifferenz von 16 K, die bereits zu Beginn des Abkühlprozesses vorhanden ist, ist mit einigen Besonderheiten der Züchtungsanlage zu begründen, die in Kap. 4.1 ausführlich geschildert werden.

Sehr ähnliche Ergebnisse konnten auch für die anderen entwickelten Prozesstypen beobachtet werden.

### **3.4.2 Verifizierung der Ergebnisse der numerischen Simulation durch Dotierstoffstreifenexperimente**

Um die Vorhersagen der numerischen Modellierung bezüglich der Position und Form der Phasengrenze durch experimentelle Daten zu verifizieren, wurden Dotierstoffstreifenexperimente durchgeführt. Dabei wird eine Markierung der Phasengrenze durch Dotierstoffstreifen mittels Variation der Wachstumsgeschwindigkeit erreicht. Inhomogenitäten in der Wachstumsgeschwindigkeit führen auf Grund der Abhängigkeit des effektiven Verteilungskoeffizienten von der Wachstumsgeschwindigkeit [Mül88] zu Inhomogenitäten in der Dotierstoffverteilung. Erzeugt wird dies durch eine gezielte Absenkung der Heizleistung. Die daraus resultierende Erhöhung der Wachstumsrate bildet so über einen verstärkten Dotierstoffeinbau die Phasengrenze zu Beginn der Temperaturabsenkung ab. Mittels geeigneter Nachweisverfahren, die eine hohe Sensitivität auf eine Variation der Ladungsträgerkonzentration aufweisen, lässt sich dann der genaue Verlauf der Phasengrenzfläche Kristall-Schmelze ermitteln. Ist eine eindeutige zeitliche Zuordnung der Dotierstoffstreifen zu den eingebrachten Störungen des Temperaturfeldes möglich, so kann die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit zwischen zwei Dotierstoffstreifen berechnet werden.

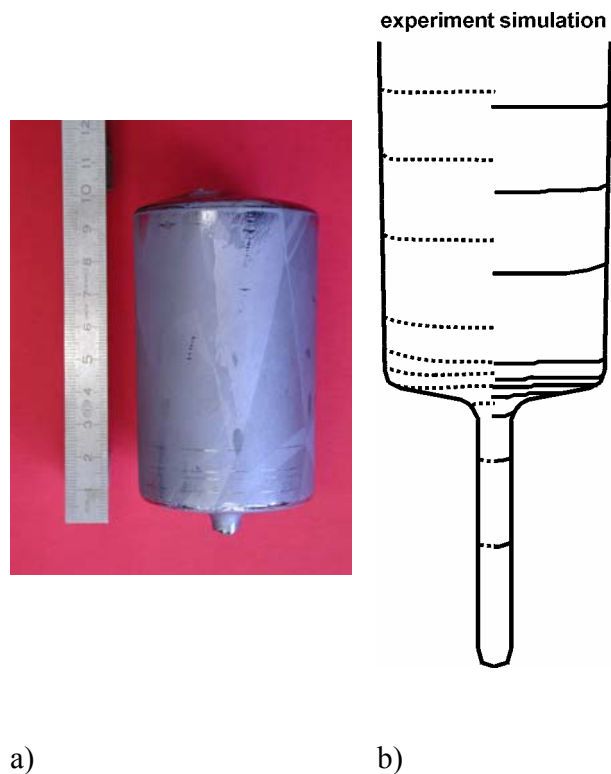
Mit dem hier gezeigten Experiment wurde die thermische Prozessführung des Typ2a aus Kap. 3.2 untersucht. Die Ausgangschmelze enthielt eine S-Konzentration von  $c[S] = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Der Zeitpunkt der gezielten Störungen des Temperaturfeldes wurde so gewählt, dass jeder Puls einem Prozessschritt in der numerischen Simulation entspricht.

Alle Dotierstoffstreifen wurden durch eine kurzzeitige abrupte Absenkung der Temperatur an dem der Phasengrenze nächstliegenden Regelthermoelement um 10 K für eine Dauer von ca. 7 min realisiert. Danach wurde die herkömmliche thermische Prozessführung fortgesetzt, wobei dann für den weiteren Züchtungsverlauf eine ungestörte Wachstumsrate angenommen wurde.

Wie in Abb. 3.4.2 a) zu erkennen lassen sich die Dotierstoffstreifen im unteren Abschnitt des angeschliffenen Kristalls an der Oberfläche eindeutig identifizieren. Eine exakte Bestimmung der Position und Form der eingebrachten Dotierstoffstreifen erfolgte an doppelseitig polierten Längsschnitten mit Hilfe der IR-Durchlichtmikroskopie bzw. mittels geeigneter Ätzverfahren (AB-Ätze, Kap. 5.1).

Abb. 3.4.2 b) zeigt den Vergleich zwischen der experimentell gefundenen Position und Form der Phasengrenze für den in Kapitel 2.3 beschriebenen Züchtungsprozess des Typ2a mit einer Züchtungsgeschwindigkeit in der numerischen Simulation von 2 mm/h.

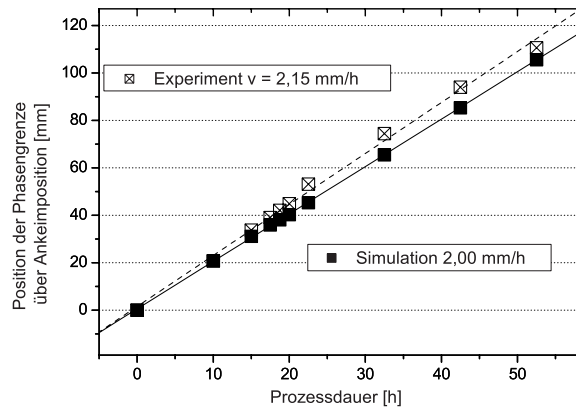
Dabei zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung in der Position und Form der Phasengrenze zwischen der numerischen Simulation und den experimentell gewonnenen Daten.



**Abbildung 3.4.2:** Lage und Form der Dotierstoffstreifen a) an der Oberfläche des Kristalls, b) durch IR-Durchlichtmikroskopie ermittelt (linke Hälfte), sowie durch numerische Simulation vorhergesagt (rechte Hälfte).

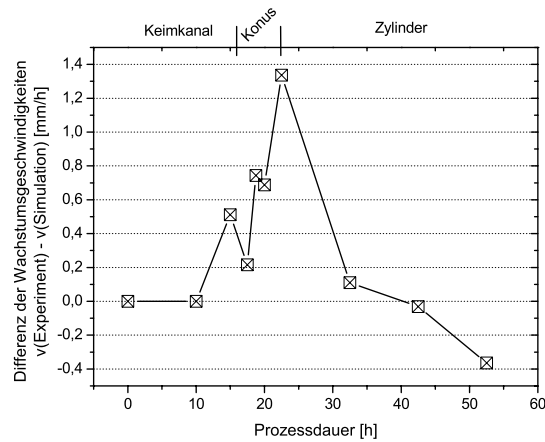


Trägt man die Positionen der Phasengrenze auf der Kristallachse über der Prozesszeit auf und führt eine lineare Regression durch so erhält man die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit. Wie aus Abb. 3.4.3 ersichtlich, ergibt sich im Experiment eine um ca. 11 % höhere mittlere Wachstumsgeschwindigkeit von 2,15 mm/h.



**Abbildung 3.4.3:** Position der Phasengrenze auf der Kristallachse über der Prozesszeit in Experiment und Simulation für Prozess Typ2a und die daraus resultierende mittlere Wachstumsgeschwindigkeit.

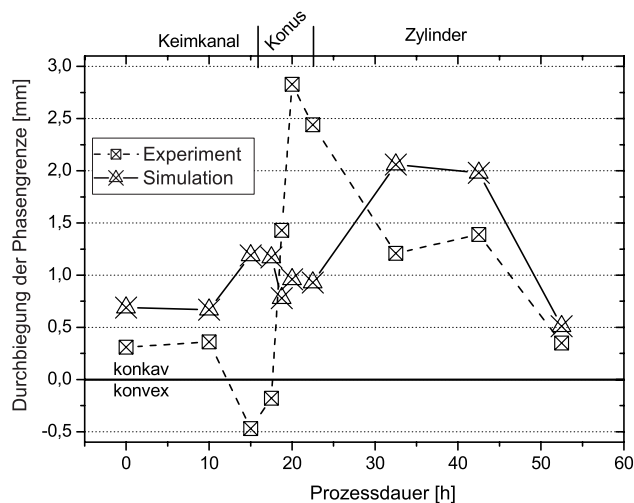
Betrachtet man die Abweichung der experimentell gefundenen Werte der Wachstumsgeschwindigkeit für die einzelnen Prozessschritte von der in der numerischen Simulation vorgegebenen Wachstumsgeschwindigkeit, wie es in Abb. 3.4.4 dargestellt ist, zeigt sich, dass in dem bei der Züchtung von InP kritischen Bereichen (siehe Kap. 6.1) des Übergangs in bzw. aus dem Konus sowie im Konus selbst, Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit festzustellen sind.



**Abbildung 3.4.4:** Differenz der Wachstumsgeschwindigkeit zwischen Experiment und Simulation über der Prozesszeit.

Auch bei der quantitativen Auswertung der Durchbiegung der Phasengrenze Kristall – Schmelze in Abb. 3.4.5 zeigt sich, dass in den kritischen Bereichen der Übergänge in bzw. aus dem Konus, sowie im Konusbereich selbst, im Experiment ein Übergang von einer streng konkaven Form der Phasengrenze zu einer konvexen Form auftritt.

Diese Effekte wurden auch in einem weiteren Dotierstoffstreifenexperiment für den Prozess des Typ3A aus Kap. 3.3 beobachtet, wobei mit einer in der numerischen Simulation vorgegebenen Wachstumsgeschwindigkeit von 1 mm/h gezüchtet wurde.



**Abbildung 3.4.5** Durchbiegung der Phasengrenze in Experiment und Simulation über der Prozesszeit.

Weder durch Variation der Wärmeleitfähigkeit des pBN-Tiegels in den Übergangsbereichen in bzw. aus dem Konus noch durch die Berücksichtigung eines Spaltes zwischen Tiegel und Suszeptormaterial [Mül02] konnten diese experimentellen Befunde in der numerischen Simulation erklärt werden.

### **3.5 Einfluss zeitabhängiger Magnetfelder auf die Züchtung von InP nach dem VGF-Verfahren**

Die Eigenschaft von Magnetfeldern zur kontaktlosen Übertragung von mechanischer Energie in elektrisch leitende Schmelzen wird in der Metallurgie seit langem ausgenutzt. Da auch Schmelzen von Halbleitermaterialien eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, kommt auch im Bereich der Kristallzüchtung dem Einsatz von Magnetfeldern zur Beeinflussung der Schmelzkonvektion eine besondere Bedeutung zu. So sind stationäre Magnetfelder in den verschiedensten Konfigurationen seit langem Gegenstand der Forschung und werden auch in industriellen Prozessen eingesetzt. Zur Züchtung von versetzungsfreiem Si [vAm04] sind mittlerweile stationäre Magnetfelder in der so genannten „cusp“ Konfiguration weit verbreitet.

Als Nachteil der stationären Magnetfelder sind vor allem die hohen benötigten Feldstärken und damit der hohe apparative Aufwand sowie Energiebedarf zu nennen. Daher sind in neuerer Zeit zeitabhängige Magnetfelder, für die deutlich geringere Feldstärken benötigt werden, in das Zentrum des Interesses gerückt [Fis01]. So konnte bereits gezeigt werden, dass der Einsatz zeitabhängiger Magnetfelder eine Kontrolle sowohl über die Homogenität des Einbaus von Dotierstoffen und der Temperaturverteilung in der Schmelze, als auch über die Form der Phasengrenze festflüssig ermöglicht [Fis99, Pät03]. Auf Grund der engen Korrelation zwischen der Form der Phasengrenze und den daraus resultierenden von Mises Spannungen, konnte in einer numerischen Studie [Hai02] gezeigt werden, dass sich bei Anwendung eines rotierenden Magnetfeldes der resultierende thermische Stress bei der Züchtung von 3<sup>rd</sup> GaAs reduzieren lässt.

Im Rahmen dieses Projekts wurde daher eine numerische Studie durchgeführt, in der sowohl der Einfluss rotierender als auch wandernder Magnetfelder auf die Züchtung von InP nach dem VGF-Verfahren untersucht wurde. Dabei wurden die Form der Phasengrenze sowie der resultierende von Mises Stress als Optimierungskriterien gewählt. Ausgangspunkt für diese Berechnungen war das numerische Model vom Typ1 unter Annahme eines Tiegels mit flachem Boden, das bereits in

Kap. 3.1 beschrieben wurde. Zunächst wurden Simulationen zur Schmelzkonvektion ohne einwirkendes Magnetfeld durchgeführt. Anschließend wurde die Stärke der magnetischen Induktion sukzessive erhöht, bis der Übergang zu zeitabhängigen Strömungsverhältnissen beobachtet wurde.

### 3.5.1 Das numerische Modell

Details, die die Implementierung der notwendigen Gleichungen zur Berechnung der Wirkung der rotierenden und wandernden Magnetfelder in dem Programm CrysVUn behandeln, sind in anderen Arbeiten [Fis01, Iug03] ausführlich beschrieben.

Der Vollständigkeit halber seien hier die Gleichungen für die mittlere Dichte der Lorentzkraft  $\langle f_L^z \rangle$  angegeben, wie sie in CrysVUn implementiert wurden:

So berechnete sich für das wandernde Magnetfeld die resultierende Dichte der Lorentzkraft in z-Richtung [Ram00] wie folgt:

$$\langle f_L^z \rangle = \frac{\sigma\omega}{2} a A_0^2 I_1^2(ar) = \frac{\sigma\omega}{2} \frac{B_0^2}{a} I_1^2(ar) \quad (\text{Gl. 3.5.1})$$

Mit:  $B_0$  magnetische Flussdichte,  $\sigma$  elektrische Leitfähigkeit der Schmelze,  $\omega$  Frequenz,  $A_0$  Amplitude,  $a = 2\pi/\lambda$  Wellenvektor,  $\lambda$  Wellenlänge und  $I_1(ar)$  modifizierte Besselfunktion erster Ordnung.

Im Falle der rotierenden Magnetfelder berechnet sich die Dichte der Lorentzkraft  $\langle f_L^\varphi \rangle$  aus dem elektrischen Potential  $\Phi_0$  [Fis01] wie folgt:

$$\langle f_L^\varphi \rangle = -\frac{\sigma B_0}{2} \left(\frac{r}{R}\right)^{p-1} \frac{\partial \Phi_0}{\partial z} + \frac{\sigma\omega B_0^2}{2p} R \left(\frac{r}{R}\right)^{2p-1} \quad (\text{Gl. 3.5.2})$$

Mit:  $p$  Anzahl der Polpaare des magnetischen Feldes und  $R$  Radius des Schmelzzyinders

Üblicherweise wird die Stärke der zeitabhängigen Magnetfelder durch die dimensionslose magnetische Taylorzahl  $Ta_m$  beschrieben. Für den Fall rotierender Magnetfelder wird folgende Definition [Fis01] verwendet:

$$Ta_m^{RMF} = \frac{B^2 R^4 \sigma \omega}{2\rho\nu^2 p} \quad (\text{Gl. 3.5.3})$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte der Schmelze,  $\nu$  die kinematische Viskosität,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze,  $\omega$  Frequenz,  $p$  Anzahl der Polpaare des magnetischen Feldes,  $R$  Radius des Schmelzzylinders,  $B_0$  magnetische Flussdichte.

Für wandernde Magnetfelder wurde folgende Definition [Iug03] benutzt:

$$Ta_{TMF}^z = \frac{\sigma \omega R^3}{\rho \nu^2 a} B_0^2 I_1(ar) \quad (\text{Gl. 3.5.4})$$

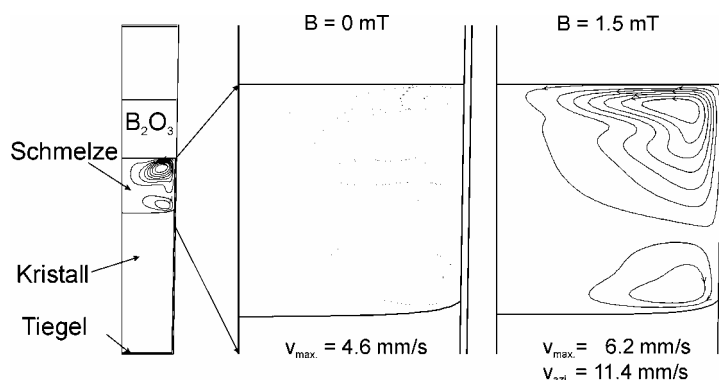
Mit:  $B_0$  magnetische Flussdichte,  $\sigma$  elektrische Leitfähigkeit der Schmelze,  $\nu$  kinematische Viskosität,  $\omega$  Frequenz,  $A_0$  Amplitude,  $a = 2\pi/\lambda$  Wellenvektor,  $\lambda$  Wellenlänge und  $I_1(ar)$  modifizierte Besselfunktion erster Ordnung.

In einer isothermen zylindrischen Schmelzkonfiguration bildet sich durch den Einsatz eines magnetischen Wanderfeldes ein einzelner Strömungswirbel in meridionaler Richtung aus [Iug03], unabhängig von der Richtung der einwirkenden Lorentzkraft. Rotierende Magnetfelder induzieren hingegen eine azimutale Flussrichtung. In beiden Fällen führt das Auftreten von Ekmann-ähnlichen Wirbeln an der Tiegelwandung zu sekundären Strömungen. Ab einem gewissen Schwellenwert der Stärke der magnetischen Induktion kommt es auf Grund der Sekundärströmungen zu einem Übergang zu instationären Strömungsverhältnissen.

Auf Grund der achsensymmetrischen Geometrie der Züchtungskonfiguration wird die Phasengrenze fest-flüssig besonders durch die meridionale Strömung beeinflusst. Daher sollten bei magnetischen Wanderfeldern stärkere Effekte beobachtbar sein als bei rotierenden Feldern.

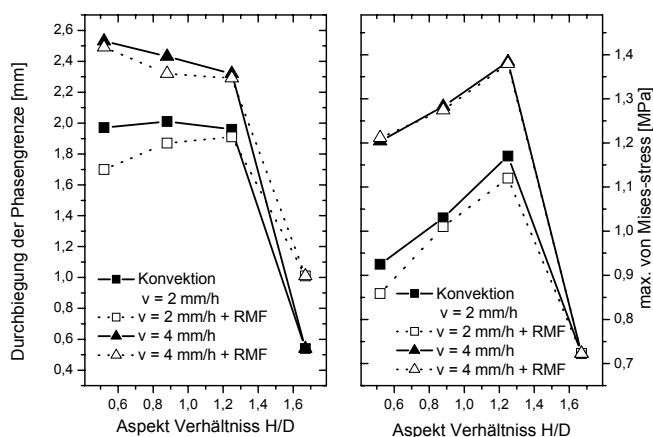
### 3.5.2 Einfluss rotierender Magnetfelder

Als Parameter für die Simulation wurde bei einer Polpaarzahl von 1 eine Rotationsfrequenz des magnetischen Feldes von 50 Hz gewählt. Abb. 3.5.1 zeigt den Strömungsverlauf in der Schmelze sowie die Form der Phasengrenze bei einem Aspektverhältnis (Verhältnis der Höhe des Schmelzzylinders zu deren Durchmesser) von  $H/D = 0,5$ , ohne anliegendes Feld und mit einer magnetischen Induktion von 1,5 mT.



**Abbildung 3.5.1:** Numerisch berechnete Strömungsmuster in der r-z Ebene einer InP-Schmelze und Form der Phasengrenze; links ohne Feld rechts mit einer magnetischen Induktion von 1,5 mT.

Die Durchbiegung der schwach konkaven Phasengrenze lässt sich durch den Einsatz rotierender Magnetfelder, wie in Abb. 2.5.2 gezeigt, nur um ca. 8 % reduzieren. Auch bei den berechneten von Mises Spannungen ist nur eine maximale Reduzierung um 10 % möglich.



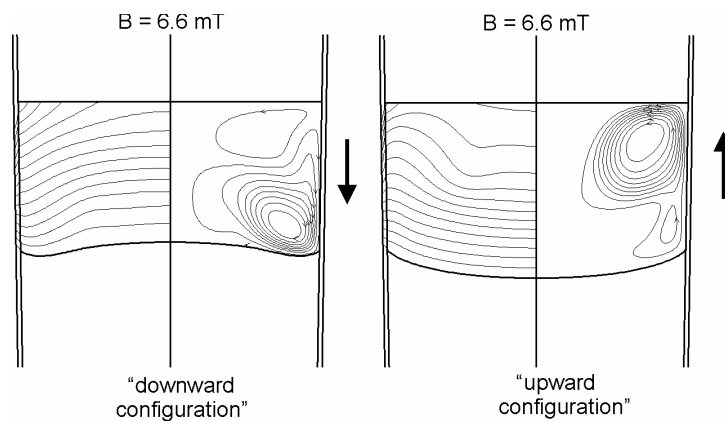
**Abbildung 3.5.2:** Durchbiegung der Phasengrenze (links) und resultierende von Mises Spannung (rechts) für verschiedene Züchtungsgeschwindigkeiten (2 mm/h und 4 mm/h) und Aspektverhältnisse unter der Einwirkung eines rotierenden Magnetfeldes

Im Gegensatz zu der Züchtung von 3<sup>rd</sup> GaAs bei der in einer numerischen Studie [Hai02] der Einsatz rotierender Magnetfelder eine Verdoppelung der Züchtungsgeschwindigkeit ermöglicht,

ohne dass eine Erhöhung der thermoelastischen Spannungen zu beobachten wäre, können in der InP-Züchtung keine signifikanten Änderungen ( $> 10\%$ ) der kritischen Parameter festgestellt werden.

### 3.5.3 Einfluss wandernder Magnetfelder

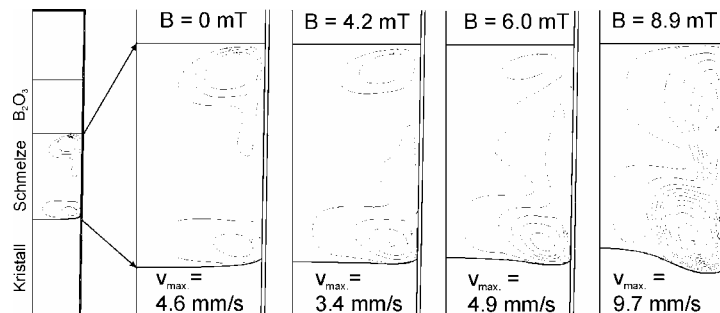
Im Rahmen einer Studienarbeit [Obi03] untersuchte G. Obigodi den Einfluss wandernder Magnetfelder. Wandernde Magnetfelder können in zwei verschiedenen Konfigurationen betrieben werden, wie in Abb. 3.5.3 gezeigt. In der so genannten „upward configuration“ zeigt der Vektor der resultierenden Lorentzkraft von der Phasengrenze in Richtung Schmelze. In der so genannten „downward configuration“ in die entgegengesetzte Richtung von der Schmelze zur Phasengrenze.



**Abbildung 3.5.3:** Einfluss der Orientierung der Lorentzkraft auf das Strömungsregime, Temperaturfeld in der Schmelze und Durchbiegung der Phasengrenze für ein Aspektverhältnis von 0,5. In der linken Hälfte jeder Zeichnung ist die Temperaturverteilung in der Schmelze gezeigt, dabei beträgt der Abstand der Iso-Thermen 1 K. In der rechten Hälfte ist die Strömungsfunktion gezeigt.

Die Durchbiegung der konkaven Phasengrenze nimmt, im Fall einer aufwärts gerichteten Lorentzkraft mit zunehmender magnetischer Induktion zu (siehe Abb. 3.5.3). Da im selben Maße auch die resultierende von Mises Spannung im Kristall ansteigt, ist diese Konfiguration nicht geeignet eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften des Kristalls zu erzielen.

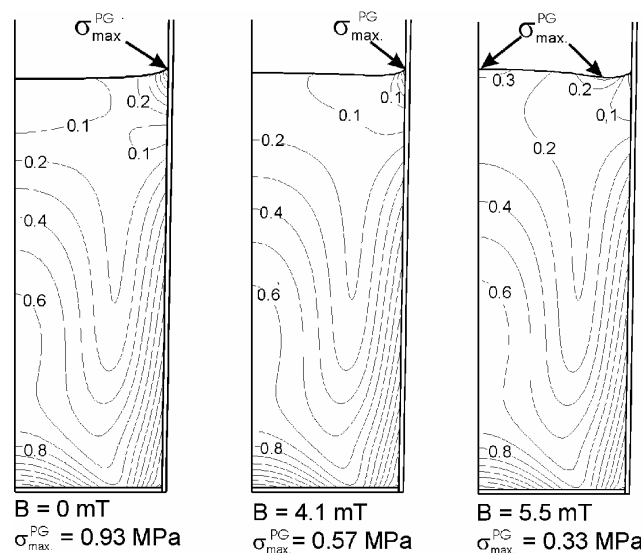
Wirkt eine abwärts gerichtete Lorentzkraft auf die Phasengrenze ein, so nimmt zunächst sowohl die Durchbiegung der Phasengrenze als auch die maximale Strömungsgeschwindigkeit in der Schmelze ab (Abb. 3.5.4). Bei weiter steigender magnetischer Induktion bildet sich eine W-förmige Phasengrenze aus und die maximale Strömungsgeschwindigkeit nimmt wieder zu, wie aus Abb. 3.5.4 zu entnehmen ist.



**Abbildung 3.5.4:** Einfluss einer abwärts gerichteten Lorentzkraft bei unterschiedlicher Stärke der magnetischen Induktion auf das Strömungsregime, Durchbiegung und Form der Phasengrenze, sowie die maximale Strömungsgeschwindigkeit.

Für alle untersuchten Aspektverhältnisse traten ab einer magnetischen Induktion von 8 mT zeitabhängige Strömungen auf und es konnte keine konvergente Lösung berechnet werden. Die resultierende von Mises Spannung an der Phasengrenze Kristall/Schmelze fällt mit steigender magnetischer Induktion (Abb. 3.5.5 und Abb. 3.5.7). Ab einem bestimmten Wert der magnetischen Induktion kann für alle untersuchten Aspektverhältnisse eine einheitliche Verteilung der von Mises Spannung an der Phasengrenze beobachtet werden (Abb. 3.5.5).





**Abbildung 3.5.5:** Verteilung der von Mises Spannung im Kristall für unterschiedliche Werte der magnetischen Induktion bei einem Aspektverhältnis von 0,5.

Somit ergeben sich für den Einsatz wandernder Magnetfelder mit einer abwärtsgerichteten Lorentzkraft zwei mögliche Optimierungsstrategien für den untersuchten VGF-Prozess:

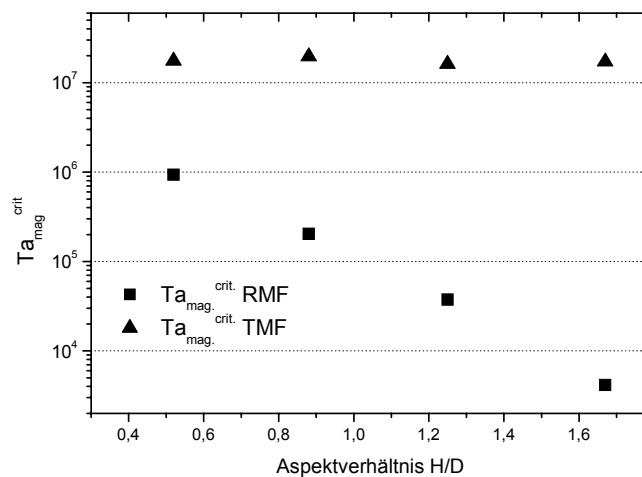
- Optimierung auf eine möglichst geringe Durchbiegung der Phasengrenze
- Optimierung auf eine Minimierung der auftretenden von Mises Spannung an der Phasengrenze

Wird die Minimierung der Durchbiegung der Phasengrenze als Optimierungskriterium gewählt, so kann bei geeigneter Wahl der magnetischen Induktion eine Reduzierung der Durchbiegung zwischen 63 % und 93 5% (von 2,01 mm auf 0,75 mm bzw. von 1,96 mm auf 0,17 mm) erreicht werden. An der schwach konkaven Phasengrenze wird in diesem Fall eine Minimierung der resultierenden von Mises Spannung zwischen 46 % und 53 % (von 0,72 MPa auf 0,46 MPa bzw. von 1,17 MPa auf 0,56 MPa) beobachtet.

### 3.5.4 Vergleich zum Einfluss rotierender und wandernder Magnetfelder auf die Züchtung von InP nach dem VGF-Verfahren

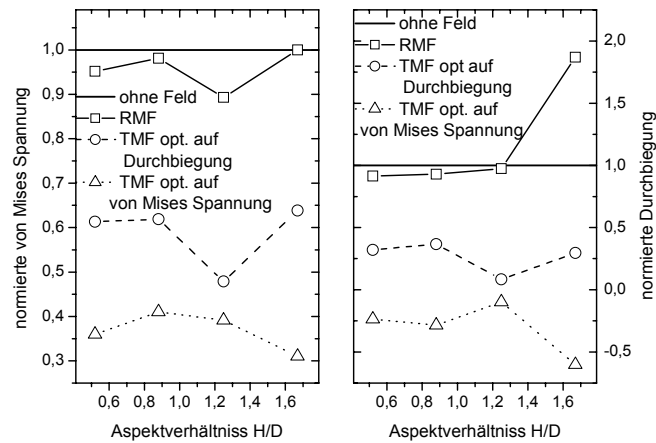
Vergleicht man die Auswirkungen der zwei verschiedenen Konfigurationen des magnetischen Feldes, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Im Falle rotierender Magnetfelder steigt die kritische magnetische Taylorzahl  $Ta_{\text{mag}}^{\text{krit}}$  mit abnehmendem Aspektverhältnis (Abb. 3.5.6). So steigt die Stärke der magnetischen Induktion von 0,1 mT auf 1,5 mT an. Für wandernde Magnetfelder hingegen bleibt die kritische magnetische Taylorzahl  $Ta_{\text{mag}}^{\text{krit}}$  für alle untersuchten Aspektverhältnisse annähernd konstant (Abb. 3.5.6) und die Stärke der magnetischen Induktion beträgt 8 mT.



**Abbildung 3.5.6:** Kritische magnetische Taylorzahl für wandernde (TMF) und rotierende (RMF) Magnetfelder.

Wie die Betrachtung der Auswirkungen der beiden Feldkonfigurationen auf die Form der Phasengrenze und der resultierenden von Mises Spannung an der Phasengrenze zeigt (Abb. 3.5.7), scheint nur der Einsatz wandernder Magnetfelder einen signifikanten Einfluss auf diese Parameter zu haben.



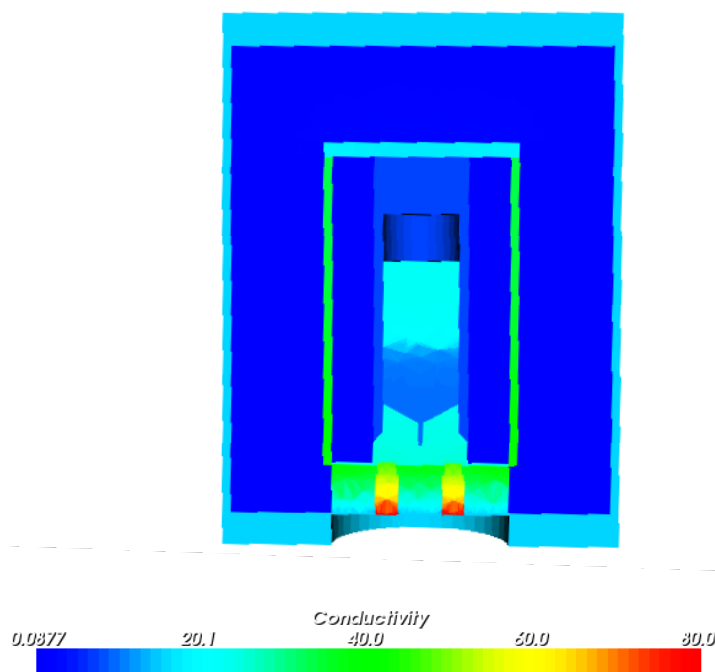
**Abbildung 3.5.7:** Durchbiegung der Phasengrenze (rechts) und resultierende von Mises Spannung an der Phasengrenze (links); normiert auf Werte ohne Feld.

Jedoch bleibt festzustellen, dass weder die rotierenden, noch die wandernden Magnetfelder die Aufbiegung der Phasengrenze direkt an der Tiegelwandung beeinflussen können, da diese durch die thermischen Eigenschaften des Tiegelmaterials (pyrolytisches Bornitrit) verursacht wird und unabhängig von den konvektiven Vorgängen in der Schmelze ist.

### 3.6 3-D Modellierung der industriellen Hochdruckanlage „Kronos“

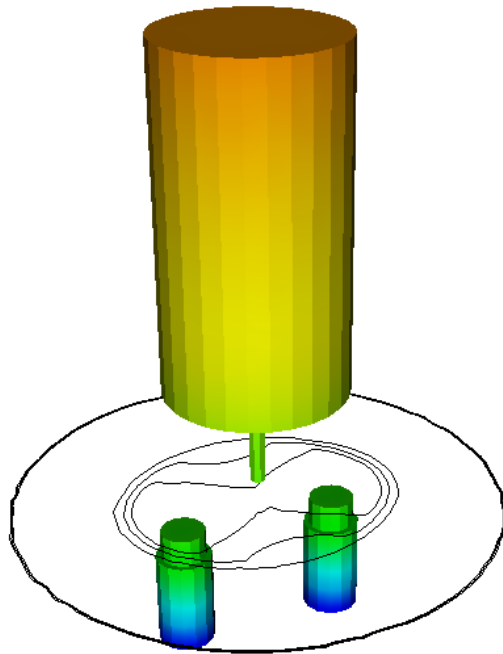
Aufgrund des axialsymmetrischen Aufbaus der von der Firma Crystal Growing Systems (CGS) Hanau entwickelten VGF-Anlage konnten die die Entwicklung begleitenden Simulationsrechnungen im wesentlichen mit einem 2-dimensionalen Modell durchgeführt werden. Mit diesem Modell war es jedoch nicht möglich einen eventuellen Einfluss der Stromzuleitungen des Bodenheizers auf das Temperaturfeld im Kristall zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde unter Verwendung des Orcan-Frameworks [Jun05] ein 3-dimensionales Modell der Anlage erstellt, welches diese Zuleitungen enthält. Abb. 3.6.1 zeigt einen Querschnitt durch das Modell, die Farbkodierung gibt die temperaturabhängig berechneten Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien wieder.

Zur Beurteilung des Einflusses der Heizerzuleitungen wurden die Heizleistungen entsprechend eines intermediären Züchtungsstadiums vorgegeben, der axiale Temperaturgradient im wachsenden Kristall beträgt ca. 10K/cm, die Phasengrenze (erkennbar an der Änderung der Wärmeleitfähigkeit in Abb. 3.6.1) befindet sich etwa auf halber Höhe des Tiegels.



**Abbildung 3.6.1:** Querschnitt durch ein 3D-Modell der VGF-Anlage „Kronos“, farbkodiert ist die (temperaturabhängige) Wärmeleitfähigkeit in W/(Km)

Abb. 3.6.2 zeigt Isolinien der Temperatur im Abstand von 10 K in einer Ebene 1 cm über dem Bodenheizer. Für eine bessere Visualisierung wurden alle Regionen außer dem wachsenden Kristall und den Zuleitungen ausgeblendet. Die durch die Zuleitungen erzeugte Asymmetrie des Temperaturfeldes ist deutlich sichtbar.



**Abbildung 3.6.2:** Berechnete Isolinien der Temperatur im Abstand von 10 K 1cm über dem Bodenheizer der VGF-Anlage Kronos, mit Darstellung des Züchtungstiegels (oben) und der beiden Stromanschlüsse (unten) des Bodenheizers.

Zur Quantifizierung der Asymmetrie wurden Temperaturprofile entlang zweier azimuthal um  $90^\circ$  versetzter axialer Linien durch den Kristall gelegt. Bei der Analyse dieser Temperaturprofile zeigte sich, dass die Asymmetrie hier bereits ausgeglichen und somit kein Einfluss auf das Kristallwachstum zu erwarten ist.

## **4. Anlagenkonzept und Durchführung der Züchtungsprozesse**

In diesem Kapitel sollen zunächst einige charakteristische thermische Eigenschaften der Züchtungsanlage beschrieben werden. Weiterhin werden die durchgeführten Modifikationen der Kernzone sowie Maßnahmen zur Reduzierung des freien Gasvolumens vorgestellt.

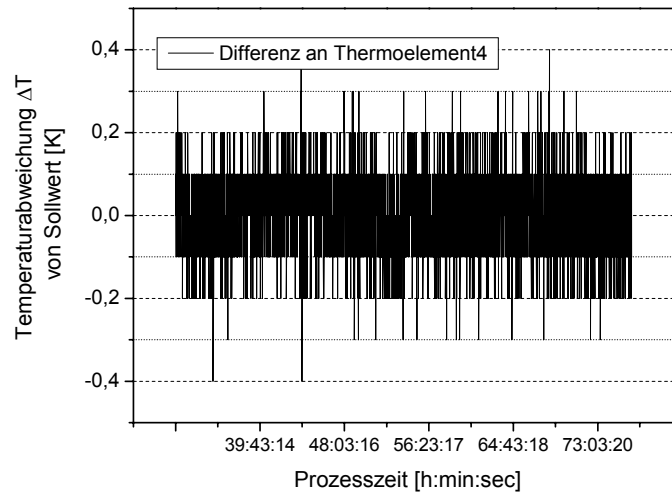
In einem weiteren Unterkapitel soll gezeigt werden, wie die Durchführung der Züchtungsexperimente vonstatten ging. Neben der Präparation der Ausgangsstoffe und der Realisierung der thermischen Prozessführung wird auch eine Übersicht über die Variation der Züchtungsparameter vorgestellt.

### **4.1 Beschreibung charakteristischer Eigenschaften der Züchtungsanlage und durchgeführter Modifikationen**

Die Züchtungsexperimente wurden in der in Kap. 3.1 beschriebenen Hochdruckanlage mit neun unabhängig regelbaren Heizzonen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Züchtungsanlage findet sich bei [Sah04, Sah01]. In diesem Kapitel soll daher nur kurz auf die thermischen Eigenschaften des Züchtungsaufbaues, sowie die durchgeführten baulichen Modifikationen eingegangen werden.

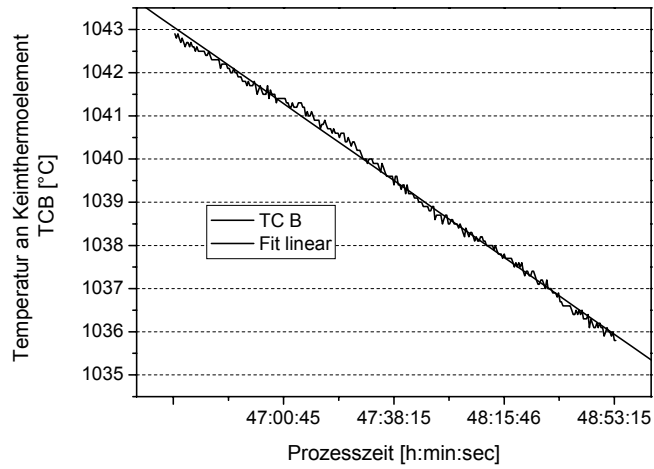
Da die thermische Stabilität einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der Kristallzüchtungsexperimente hat, sollen einige charakteristische thermische Eigenschaften dieses Anlagentyps anhand der Prozessdaten des Züchtungsexperiments InPFe20 beschrieben werden:

Auf Grund der Trägheit der Heizzonen auf Änderungen der Solltemperatur an den Kontrollthermoelementen durch das eingegebene Temperaturprogramm zu reagieren, bzw. Temperaturschwankungen die durch turbulente Gaskonvektion verursacht werden auszugleichen, kommt es zu einer Temperaturdifferenz zwischen den realen und den vorgegebenen Werten an den Kontrollthermoelementen. In Abb. 4.1.1 ist diese Abweichung während des Abkühlprozesses für das Kontrollthermoelement TC4, das auf Höhe des Tiegels positioniert ist, über die Prozesszeit aufgetragen.



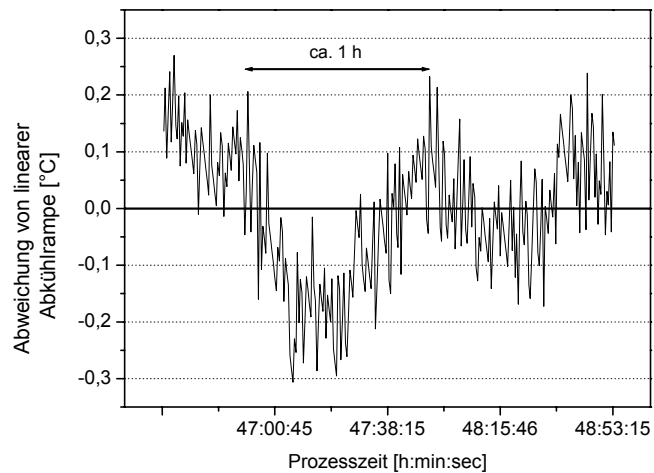
**Abbildung 4.1.1:** Abweichung der realen Temperatur an Kontrollthermoelement TC4 von der Solltemperatur während des Züchtungsexperiments InPFe20, aufgetragen über der gesamten Prozesszeit.

Daraus ergibt sich eine mittlere Temperaturabweichung von  $\pm 0,07$  K, bei einer maximalen Temperaturabweichung von  $\pm 0,4$  K. Ein ähnliches Verhalten ist auch an den anderen acht Kontrollthermoelementen zu beobachten. Allerdings konnten auch während eines Ausheizprozesses der unter Vakuum durchgeführt wurde Temperaturdifferenzen von bis zu 0,2 K festgestellt werden. Eine direkte Messung der Temperaturfluktuationen in der Schmelze war zwar nicht möglich, doch können auftretende Temperaturfluktuationen im Suszeptormaterial im Bereich des Tiegels mithilfe der Keimthermoelemente TCA und TCB beobachtet werden. In Abb. 4.1.2 ist der Temperaturverlauf an Keimthermoelement TCB in dem Zeitraum von 15-17 h nach Beginn des Abkühlprozesses gezeigt.



**Abbildung 4.1.2:** Temperaturverlauf an Keimthermoelement TCB, aufgetragen über der Prozesszeit

Führt man eine lineare Regression für diesen Datensatz durch, läßt sich die Abweichung von einer linearen Abkühlrampe berechnen, wie in Abb. 4.1.3 gezeigt. Dabei werden Temperaturfluktuationen mit einer Periodendauer von ca 1 h und einer Amplitude von ca.  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  beobachtet.



**Abbildung 4.1.3:** Abweichungen der gemessenen Temperatur an Keimthermoelement TCB von einer linearen Abkühlrampe in dem Zeitraum von 15-17 h nach Beginn des Abkühlprozesses



In den Bereichen eines linearen Temperaturverlaufes treten weiterhin oszillierende Temperaturfluktuationen mit einer Amplitude von ca.  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  auf.

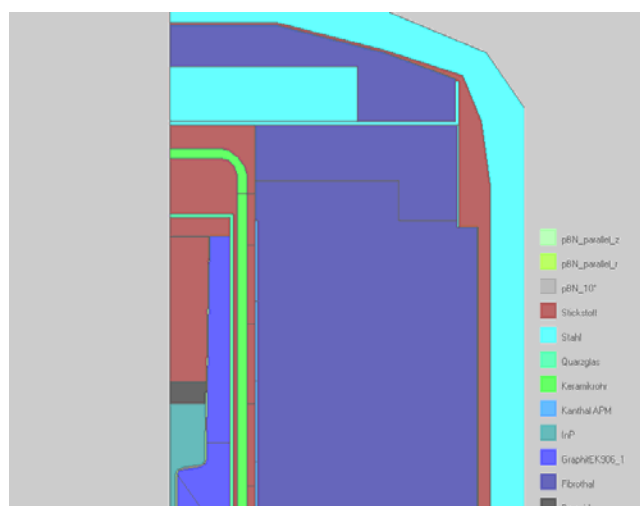
Die langperiodischen Abweichungen des Temperaturverlaufes können mit Druckschwankungen im verwendeten Kühlwasserkreislauf in Verbindung gebracht werden und wurden auch an der ebenfalls aufgenommenen Temperatur der Autoklavenwandung registriert.

Die Veränderungen des Züchtungsaufbaus die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten seien im Folgenden kurz erläutert:

- Maßnahmen zur Verringerung der Gaskonvektion

Als eine der wichtigsten Ursachen für das Auftreten von Fehlwachstum während der Kristallzuchtung in Hochdruckprozessen sind Temperaturfluktuationen anzusehen, die durch turbulente Gaskonvektion verursacht werden. Daher ist die Minimierung von turbulenter Gaskonvektion bzw. Abschirmung des Kernzonenmoduls von den daraus resultierenden Temperaturfluktuationen bei der Züchtung von InP von entscheidender Bedeutung.

Um das vorhandene Gasvolumen der Anlage zu verringern, wurde die Heizkassette mit einem zusätzlichen Deckel aus dem Isolationsmaterial Fibrothal versehen. Diese wurde passgenau an die Form des Autoklaven angefertigt und füllt somit den gesamten Raum oberhalb der Heizkassette aus wie in Abb. 4.1.4 gezeigt. Eine weitere Verringerung des freien Volumens in der Anlage ließ sich auf Grund des hier realisierten „top – loading“ Konzepts nicht erreichen.



**Abbildung 4.1.4:** Schematischer Längsschnitt des oberen Bereichs der VGF-Anlage mit Einbauten zur Verringerung der Gaskonvektion.

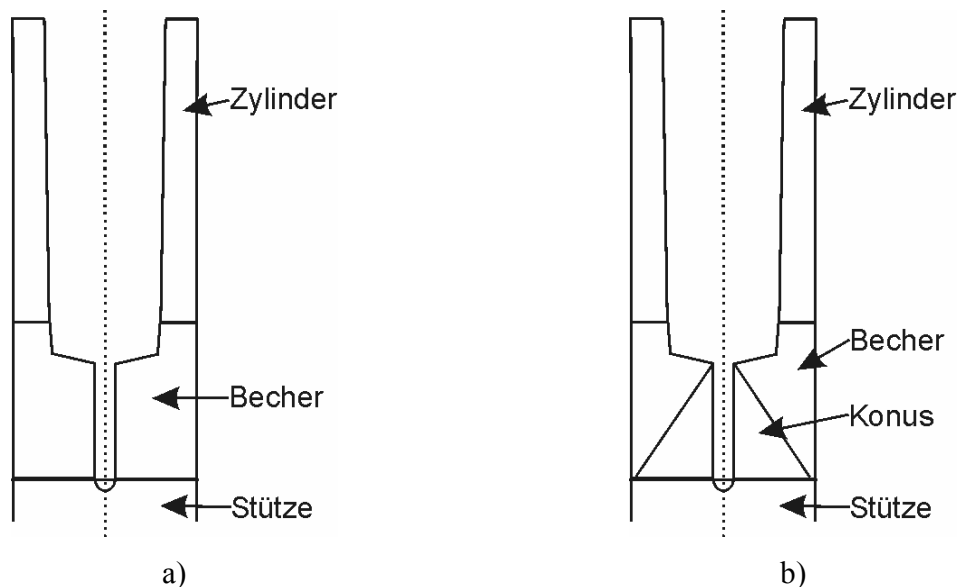
Um eine effektivere Abschirmung des Kernzonenmoduls von Temperaturfluktuationen, die durch turbulente Gaskonvektion verursacht werden, zu erreichen, wurde das offene Keramikrohr, das die Quarzglasampulle umschließt, durch ein halboffenes Pythagorasrohr ersetzt (Abb. 4.1.4).

- Variation der Tiegelgeometrie

Ausgehend von den Überlegungen zur Vermeidung der Zwillingsbildung, die in Kap. 5.1 ausführlich diskutiert werden, erfolgten Züchtungsexperimente in Tiegeln mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  bzw.  $120^\circ$ .

- Variation der Suszeptormaterialien:

Die Umstellung des Züchtungsverfahrens von Tiegeln mit flachem Boden auf die Verwendung von Tiegeln mit Konus erfordert bei der mechanischen Bearbeitung auf Grund der komplexeren Geometrie des Tiegels eine Zweiteilung des Suszeptormaterials im Bereich des Tiegels, wie sie in Abb. 4.1.5a gezeigt ist.



**Abbildung 4.1.5:** Schematischer Aufbau der Suszeptormaterialien im Bereich des Tiegels, a) „herkömmlicher“ Aufbau mit einheitlichem Suszeptormaterial, b) modularer Aufbau für „Doppelkonus“.

Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Passgenauigkeit in dem Bereich des Konus gelegt. Auf Grund des direkten Zusammenhangs zwischen dem axialen Temperaturgradienten und

der Ausbildung der Facettenflächen, sowie der engen Verknüpfung von Facettenflächen und Zwillingsbildung wie sie in Kap. 5.1 ausführlich diskutiert wird, wurde versucht, den axialen Temperaturgradienten über einen weiten Bereich zu variieren. Um diese Variation des axialen Temperaturgradienten zu realisieren, wurde neben dem Einsatz von Iso-Graphiten mit verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten auch ein so genannter Doppelkonus in modularer Bauweise entwickelt. Der Vorteil einer modularen Bauweise des Doppelkonus liegt in einer erhöhten Flexibilität bei der Variation der axialen Temperaturgradienten in den Bereichen des Keimkanals und des Konus. Bei der Entwicklung des Doppelkonus fanden auch so genannte CBCF- (Carbon Bound Carbon Fibre) Materialien der Firma Calcarb Ltd. mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit Verwendung. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die thermischen Leitfähigkeiten der eingesetzten Suszeptormaterialien und ihrer Verwendung in dem Kernzonenmodul.

Bezeichnung	Thermische Leitfähigkeit bei 1000°C nach Herstellerangaben	Verwendung
EK906	38 W/(Km)	Becher, Konus, Stütze Zylinder
EK93	26 W/(Km)	Becher, Zylinder, Konus (Doppelkonus 1),
CV100	16 W/(Km)	Becher
CV70	10 W/(Km)	Konus (Doppelkonus 2)

**Tabelle 4.1:** Übersicht über Eigenschaften und Verwendung der eingesetzten Suszeptormaterialien

Auf Grund langer Lieferzeiten für die CBCF-Materialien und verzögerter Bearbeitung wegen der starken Auslastung der universitätseigenen Mechanikwerkstatt konnten nur wenige Züchtungsexperimente mit dem Modulaufbau durchgeführt werden.

Allerdings zeigte sich bei der Auswertung der Ergebnisse der Züchtungsexperimente, die mit dem in Abb. 4.1.5 b skizzierten Modulaufbau durchgeführt wurden, eine verstärkte Tendenz zur Zwillingsbildung im Keimkanal. Dies wurde auf ein verstärktes Auftreten von Temperaturfluktuationen, die durch den mehrteiligen Aufbau begünstigt werden zurückgeführt.

## 4.2 Durchführung der Züchtungsexperimente

Neben der thermischen Prozessführung stellt auch die Reinheit der verwendeten Materialien in der Kernzone einer Züchtungsanlage eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung von hochwertigem einkristallinem Material dar [Alt96]. Daher soll im Folgenden die Präparation der Einsatzstoffe, die in der Kernzone verwendet wurden, kurz beschrieben werden.

Präparation der Einsatzstoffe

- Tiegel aus pyrolytischem Bornitrit (pBN): nach einer 24-stündigen Reinigung in Königswasser ( $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$ ) werden die Tiegel mindestens 48 Stunden in Reinstwasser unter mehrmaligen Austausch der Flüssigkeit aufbewahrt um alle Säurereste zu entfernen. Anschließend erfolgt eine Oxidation des Tiegellinneren bei ca.  $1100^\circ\text{C}$ . Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Amo98a, Bir03, Sah04]. Die Standzeit der Tiegel beträgt auf Grund der unvermeidlichen Delaminierung der pBN-Schichten bei der Entnahme des Kristalls maximal ca. 10 Züchtungen.
- $\text{B}_2\text{O}_3$ : Zur Einkapselung der Schmelze und des erstarrten Materials wurden  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Tabletten der Firma RASA Industries Ltd. unterschiedlicher Größe mit einem Wassergehalt von 253 ppm verwendet.
- Die verwendeten Einbauten aus Quarzglas (Kapillaren für Keimthermoelemente, Ampulle für die Kernzone) wurden mit einer Glassätze einer Zusammensetzung  $\text{HF}:\text{HNO}_3$  geätzt und anschließend mit Reinstwasser gereinigt.
- Dotierstoffe: Als Dotierstoffe kamen  $\text{In}_2\text{S}_3$  Pulver und Drähte aus Fe mit einer Reinheit von mindestens 99.999 % zum Einsatz.
- Vorgereinigtes (pre-pulled) polykristallines InP: Als polykristallines Ausgangsmaterial kamen InP Zylinder des Hebei Semiconductor Research Institutes mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $[\text{n}_D] = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  zum Einsatz. Um eventuell anhaftende organische Verunreinigungen zu entfernen, erfolgte zunächst ein Reinigungsschritt in Mucosol®-Lösung sowie ein anschließendes Abätzen der Oberfläche in einer 2 %-igen Lösung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .
- Für die Züchtung von InP in Tiegeln mit einem flachen Boden wurden folgende Typen von Keimkristallen mit einem Durchmesser von 2“ verwendet, die nach dem LEC-Verfahren hergestellt wurden:

- Undotierte Kristalle des Hebei Semiconductor Research Institutes mit einer Ladungsträgerkonzentration  $[n_D] = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und einer mittleren EPD  $< 120\,000 \text{ cm}^{-2}$
- S-dotierte Kristalle der Firma Wafer Technologies Ltd. mit einer Dotierstoffkonzentration  $c[S] < 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und einer mittleren EPD  $< 1000 \text{ cm}^{-2}$
- Fe-dotierte semiisolierende Kristalle der Firma Wafer Technologies Ltd. mit einem spezifischen Widerstand  $\rho > 10^7 \Omega\text{cm}$  und einer mittleren EPD  $< 30\,000 \text{ cm}^{-2}$ .

Des Weiteren kam ein S-dotierter ( $c[S] < 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) Keimkristall, der in einem Vorgängerprojekt am Erlanger Kristalllabor mithilfe des VGF-Verfahrens hergestellt wurde zum Einsatz.

Alle Keimkristalle wurden zuerst mit Hilfe einer Präzisionsschleifmaschine in die gewünschte leicht konische Form gebracht, mit Schleifpapier poliert und abschließend mit [Mucasol@-Lösung](#) sowie durch Abätzen der Oberfläche in einer 2 %-igen Lösung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gereinigt.

- Für die Züchtung von InP in Tiegeln mit Konusbereich wurden folgende Typen von Keimkristallen mit einem Durchmesser von ca. 9 mm verwendet:
  - Undotierte Kristalle aus dem LEC-Verfahren des Hebei Semiconductor Research Institutes mit einer Ladungsträgerkonzentration  $[n_D] = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  einer mittleren EPD  $< 120\,000 \text{ cm}^{-2}$ .
  - S-dotierte Kristalle, die im Rahmen dieser Arbeit nach dem VGF-Verfahren unter Verwendung von Tiegeln mit flachem Boden gewonnen wurden. (Siehe Kap 4.3.1)

Die Anpassung der Keimkristalle erfolgte in einem ersten Schritt durch Schleifen der Keime auf einen Durchmesser von ca. 8,4 mm. Ein weiterer Materialabtrag wurde durch Ätzen der Keimkristalle in einer 5 %-igen Lösung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  realisiert, bis der Kristalldurchmesser einen Durchmesser von ca. 8,2 mm betrug. Dabei wurde der Keimkristall ständig in der Ätzlösung bewegt, um einen möglichst gleichmäßigen Abtrag zu gewährleisten.

### *Thermische Prozessführung*

Der Einbau der Komponenten der Kernzone in die Züchtungsanlage sowie die prinzipielle Durchführung der Züchtung ist im Detail in [Sah04] beschrieben und soll daher im Folgenden nur kurz umrissen werden.

Nach einem ersten Aufheizschritt während der Evakuierung der Anlage wird die Ofenanlage, bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  an allen Kontrollthermoelementen zunächst mit  $\text{N}_2$  befüllt, bis ein Druck von 33 bar erreicht ist. Anschließend erfolgt ein Temperaturschritt mit einer Aufheizrate von  $500^\circ\text{C/h}$ , um eine rasche und vollständige Einkapselung des InP mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu gewährleisten. Dabei steigt der Gasdruck auf ca. 37 bar. Die weitere Temperaturerhöhung wird nun mit geringe-

ren Heizraten durchgeführt, bis an den oberen Heizzonen eine Temperatur von ca. 1120°C erreicht ist. Bei diesem Temperaturprofil schließt sich eine so genannte Homogenisierungsphase an, bei der die Temperatur für 12-14 h konstant gehalten wird, um eine Homogenisierung der Schmelze zu gewährleisten [Sch94]. Danach erfolgt eine weitere Temperaturerhöhung in kleinen Schritten, bis die gewünschte Ankeimtemperatur (siehe unten) erreicht ist. Ist dies der Fall, wird der eigentliche Züchtungsprozess begonnen.

Die Übertragung der in der numerischen Simulation gefundenen thermischen Prozessführung auf die in diesem Projekt verwendete Züchtungsanlage birgt wegen der turbulenten Gaskonvektion bei hohem Drücken einige Probleme, wie in Kap. 3.2 und 3.5 dargestellt.

Auf Grund des in der Züchtungsanlage realisierten „toploading“ Prinzips (Beschickung der Züchtungsanlage von oben) ergab sich folgende Schwierigkeit:

Um die turbulente Gaskonvektion in dem Bereich zwischen Pythagorasrohr und Heizwendeln zu minimieren, wurde bei jedem Züchtungsexperiment versucht den obersten Bereich zwischen Pythagorasrohr und Heizkassette mit Bändern aus Fibrothalmatten möglichst vollständig zu verschließen. Da eine reproduzierbare Abdichtung nach dieser Methode nicht zu gewährleisten ist, variiert die Strömungsgeschwindigkeit des Gases von Experiment zu Experiment in einem weiten Bereich. Daher ist es notwendig einen thermischen Bezugspunkt zu wählen, der gesicherte Aussagen über die thermischen Verhältnisse im Bereich des Tiegels ermöglicht. Als am besten geeignet erscheint dazu das Thermoelement in der Nähe des Keimkristalls, mit dem auch der Ankeimprozess kontrolliert wird. Wie aus den Erfahrungswerten des Vorgängerprojektes [Sah02] bekannt kann eine gute Übereinstimmung der Ankeimposition in der numerischen Simulation und den Züchtungsexperimenten (siehe auch Kap. 3.4) erzielt werden, wenn von der Temperatur des Keimthermoelementes in der numerischen Simulation ca. 15 K abgezogen werden. Damit ist ein thermischer Bezugspunkt gegeben, nach dem die Temperaturen der Regelthermoelemente der einzelnen Heizzonen ausgerichtet werden können, ohne das numerisch ermittelte Temperaturprofil zu verändern. Dies sei exemplarisch am Beispiel des Züchtungsexperiments InPFe13 verdeutlicht:

- Numerisch berechnete Temperatur für Ankeimposition  $T_{AK}(\text{num}) = 1354 \text{ K}$ ;  
 $\Rightarrow T_{AK}(\text{real}) = T_{AK}(\text{num}) - 15 \text{ K} = 1339 \text{ K}$
- Um die gewünschte Ankeimtemperatur zu erreichen, müssen alle numerisch berechneten Temperaturen an den Kontrollthermoelementen der einzelnen Heizzonen  $T_{HZ}(\text{num})$  um einen Korrekturfaktor  $f_K$ , der von Experiment zu Experiment variiert, verändert werden.

Damit ist dann das reale Temperaturfeld an den Kontrollthermoelementen  $T_{\text{HZ(real)}}$  gegeben mit dem dann der Züchtungsprozess begonnen wird (Tabelle 4.2):

Heizzone	$T_{\text{HZ(num)}}$ [K]	$f_K$	$T_{\text{HZ(real)}}$ [K]
1	1420	+ 12	1432
2	1420		1432
3	1420		1432
4	1420		1432
5	1360		1372
6	1265		1277
7	1068		1080
8	798		810
9	498		510

**Tabelle 4.2:** Berechnung des realen Temperaturfeldes an den Regelthermoelementen der einzelnen Heizzonen zu Beginn des Züchtungsexperiments InPFe13.

Welch starken Einfluss das Verschließen es Spaltes zwischen Pythagorasrohr und Heizwendeln hat, zeigt sich in der Variation des Korrekturfaktors von  $-19$  K bis  $+12$  K.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss einer Vielzahl von Parametern auf das Ergebnis der Kristallzüchtung von InP mit dem VGF-Verfahren untersucht werden. Daher sei hier eine knappe Übersicht über die durchgeführten Züchtungsexperimente sowie die durchgeführten Parametervariationen gegeben.

## Durchgeführte Züchtungsprozesse

In Tab. 4.3 sind die durchgeführten Züchtungsprozesse und die daran durchgeführten Parametervariationen aufgeführt.

Typ	Tiegel	Parametervariation Ziel des Experiments	Einwaage
1	Flacher Boden	Keimqualität Keimgewinnung	1 kg
2	Mit Konus	Tiegelgeometrie Keimqualität Dotierstoff	1 kg
3	Mit Konus	Tiegelgeometrie Dotierstoff Temperaturgradient Ankeimposition Wachstumsgeschwindigkeit	0,5 kg

**Tabelle 4.3:** tabellarische Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Prozessvariationen.

### ▪ Typ 1

Bei dieser Prozessführung (Typ1 in Kap. 3.3) kamen Keimkristalle unterschiedlicher Dotierung (undotiert, S-dotiert und Fe-dotiert) zum Einsatz. Da sich diese Keimkristalle auch in ihrer Qualität (Versetzungsdichte) deutlich unterschieden, konnten auch Aussagen über den Einfluss der Qualität der Keimkristalle auf das Züchtungsergebnis getroffen werden, wie in Kap. 5.2 ausgeführt. So wurden zwei Prozesse mit undotierten Keimkristallen mit einer mittleren Versetzungsdichte  $EPD > 60\ 000\ \text{cm}^{-2}$  und einer Fe-dotierten Ausgangsschmelze, sowie zwei Prozesse mit einem Fe-dotierten Keimkristall (mittlere  $EPD < 30\ 000\ \text{cm}^{-2}$ ) und einer Fe-dotierten Ausgangsschmelze durchgeführt.

Des Weiteren wurde diese Prozessführung auch zur Gewinnung von Keimkristallen für den Einsatz in Züchtungsexperimenten mit herkömmlichen Tiegeln verwendet. Dabei erfolgten die Züchtungen mit S-dotierten Keimen mit geringer Versetzungsdichte ( $EPD < 1000\ \text{cm}^{-2}$ ) und un-



dotiertem polykristallinen Material. Die Charakterisierungsergebnisse dieser Keimzuchtungen werden in Kap. 4.3 vorgestellt.

In allen Züchtungsexperimenten dieses Prozessstyps wurde eine Wachstumsgeschwindigkeit von 2 mm/h vorgegeben.

- Typ 2

Auch bei dieser Prozessführung (Typ2a bzw Typ2b in Kap. 3.3) kamen Keimkristalle unterschiedlicher Dotierung (undotiert und S-dotiert) und stark unterschiedlichen Versetzungsdichten ( $200\,000\text{ cm}^{-2} < \text{mittlere EPD} < 6\,000\text{ cm}^{-2}$ ) zum Einsatz.

Des Weiteren wurde sowohl Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$ , als auch Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  verwendet, um den Einfluss der Tiegelgeometrie auf das Fehlwachstum zu untersuchen.

Als Dotierstoffe wurden Fe-Draht und  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Pulver eingesetzt. Ein Experiment (InPFe09) mit GaAs-Codotierung zu Fe wurde durchgeführt, um den Einfluss gitterhärtender Dotierstoffe zu untersuchen.

Zur Verifizierung der Vorhersagen der numerischen Modellierung wurde für diese Prozessführung ein Dotierstoffstreifenexperiment (InPFe11) durchgeführt, dessen Ergebnisse in Kap. 3.4.2 ausführlich dargestellt sind.

- Typ 3

Bei dieser Prozessführung (Typ3 in Kap. 3.) kamen nur schwach S-dotierte ( $[\text{S}]_{\text{max}} < 1,4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ) Keimkristalle aus eigener Herstellung mit einer mittleren EPD  $< 6\,000\text{ cm}^{-2}$  zum Einsatz.

Die verwendeten Tiegel hatten einen Öffnungswinkel von  $160^\circ$  bzw.  $120^\circ$  (Typ3a bzw. Typ3b in Kap. 3.3).

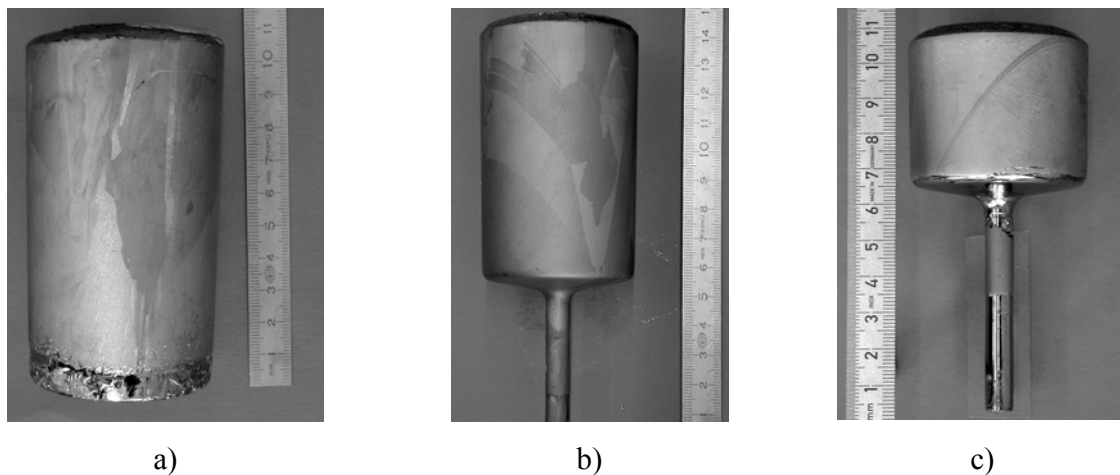
Es wurden zwei Züchtungen mit undotierter Ausgangsschmelze durchgeführt. In allen andern Züchtungsexperimenten wurden Fe-Draht oder  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Pulver als Dotierstoff eingesetzt.

Neben der in Kap. 4.1 beschriebenen Variation der Suszeptormaterialien (Typ3a1, Typ3a2, Typ3a3 in Kap. 3.3). wurde in zwei Züchtungsexperimenten auch der Einfluss des thermischen Kontaktes zwischen Tiegel und Suszeptormaterial überprüft. Dabei wurde in dem einem Fall (InPFe26), um einen vollständigen Kontakt zwischen Tiegel und Suszeptor zu gewährleisten, zwischen Tiegel und Suszeptor eine dünne Lage Graphitfilz bzw. Graphitfolie eingebracht. Im

anderen Fall (InPFe29) wurde, um die vollständige Berührungsfreiheit zwischen Tiegel und Suszeptor zu gewährleisten, im oberen Bereich des Tiegels Graphitfolie zwischen Tiegel und Suszeptor eingebracht. Da es sich, durch Schwankungen der Maßgenauigkeit in der Produktion seitens des Herstellers, dabei um einen Tiegel mit geringerem Durchmesser handelte, sollte damit über den gesamten Bereich des Tiegels ein schmaler Spalt zwischen Tiegel und Suszeptor vorhanden gewesen sein.

In zwei Züchtungsexperimenten wurde (InPFe22/23) die numerisch berechnete Wachstumsgeschwindigkeit von 2 mm/h auf 1 mm/h abgesenkt. Bei einem dieser Züchtungsexperimente (InPFe22) wurden Dotierstoffstreifen in den Kristall eingebracht, um den Einfluss der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Position und Form der Phasengrenze zu verifizieren.

Typische Kristalle für die jeweiligen Prozesstypen sind in Abb. 4.2.1 gezeigt.



**Abbildung 4.2.1:** Angeschliffene Kristalle für die jeweiligen Prozesstypen; a) Typ 1 Experiment InPFe10, b) Typ 2 Experiment InPFe08, c) Typ 3 Experiment InPFe14

## **5. Charakterisierung der gezüchteten Kristalle**

Die gewonnenen InP-Kristalle wurden sowohl im Hinblick auf ihre strukturellen als auch auf ihre elektrischen Eigenschaften charakterisiert. In den folgenden Kapiteln sollen die eingesetzten Charakterisierungsverfahren kurz beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt werden. Ein eigenes Kapitel ist der Charakterisierung der Keimkristalle aus eigener Herstellung und die Auswirkung ihrer Dotierung auf die Gewinnung von semiisolierendem Material gewidmet. Abschließend werden die Ergebnisse zusammenfassend diskutiert.

### **5.1 Strukturelle Charakterisierung und Bestimmung der mittleren Versetzungsdichte (EPD)**

Zur Beurteilung der strukturellen Güte von Wafern der III-V Verbindungshalbleiter wird üblicherweise die Ätzgruben-Dichte (engl.: **Etch Pit Density (EPD)**) als Kenngröße für die in den Kristallen vorhandene Versetzungsdichte angegeben.

Die Ätzgruben bilden sich an den Austrittspunkten der Versetzungslinien an der Oberfläche der Kristallscheiben.

Die Bestimmung der mittleren EPD erfolgte entsprechend einem modifizierten Verfahren nach DIN 50454-2 [DIN94] und wurde schon in [Sah04] ausführlich diskutiert. Der Vollständigkeit halber seien hier die einzelnen Präparationsschritte noch einmal kurz erläutert.

*Politurätze:* Um eine spiegelnde Oberfläche zu erzeugen, die für die Bestimmung der mittleren EPD notwendig ist, wurden die Kristallscheiben in einer Brom Methanol Mischung ( $\text{CH}_3\text{OH} : \text{Br}_2 = 95 : 5$ ) ca. 2 Minuten behandelt. Anschließend erfolgte eine Reinigung in einem Methanolbad sowie in Reinstwasser. Die Trocknung wurde durch Abblasen mit Druckluft realisiert.

*Versetzungsätze:* Zur Erzeugung der Ätzgruben wurde die Huber-Ätze [Hub75] eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus 85 %-iger Phosphorsäure und 47 %-igen Bromwasserstoff in einem Mischungsverhältnis 2 : 1. Die Ätzdauer betrug 90 s. Die Reinigung der Scheiben erfolgte in Reinstwasser mit anschließendem Abblasen der Oberfläche mit Druckluft.

*Bestimmung der EPD:* Die Bestimmung der mittleren EPD erfolgte in einem automatisierten Verfahren an einem Polyvar MET Lichtmikroskop, wie in [Sah04] beschrieben. Die Größe der

Messfelder betrug  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ . Wie am Erlanger Kristalllabor [Sah04, Kle01] gezeigt werden konnte, lässt sich die Messzeit, ohne Beeinflussung der Genauigkeit, drastisch reduzieren, wenn nur jedes fünfte Feld ausgezählt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, wenn nicht anders erwähnt, 100 % der Fläche zur Bestimmung der mittleren EPD herangezogen.

Ergebnisse für Fe-dotierte Kristalle:

Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang völlig defektfreie (Zwillingsbildung und polykristallines Wachstum) Kristalle herzustellen, wurde nur für wenige Kristalle eine exemplarische Bestimmung der mittleren EPD durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Typ/Experiment	Mittlere EPD [ $\text{cm}^{-2}$ ] Keimnah	Mittlere EPD [ $\text{cm}^{-2}$ ] Keimfern
1 / InPFe10	37 600	<sup>(1)</sup> 12 300
3 / InPFe14	<sup>(2)</sup> 1 660 <sup>(3)</sup> 900	- <sup>(3)</sup> 1 030
4 / InPFe29	<sup>(1), (3), (4)</sup> 141	<sup>(1), (3), (4)</sup> 830

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die erzielten Versetzungsdichten; Legende: (1) Scheibe mit polykristallinem Wachstum, (2) Wert in Scheibenbereich vor Verzwillingung, (3) Wert in Scheibenbereich nach Verzwillingung, (4) Auswertung von Halbscheiben.

Eine detaillierte Betrachtung über den lateralen und axialen Verlauf der Versetzungsdichte findet sich in Kap. 6.2.3.1 und Kap. 6.2.3.4.

Um eine schnelle, eindeutige Aussage über die Orientierung der Wachstumsrichtung nach dem Auftreten von Zwillingsgrenzen treffen zu können, bietet sich die Untersuchung der Morphologie einzelner Ätzgruben [Kle90] an.

Als weiteres Ätzverfahren kam die so genannte AB-Ätze [Abr65] als Strukturätze zum Einsatz. Mit den so genannten Strukturätzen lassen sich Inhomogenitäten die durch eine Variation der Dotierstoffverteilung verursacht werden, wie Facettenwachstum, Zwillingsgrenzen oder Dotierstoffstreifen, sichtbar machen. Andere in der Literatur als Strukturätzen beschriebene

Ätzverfahren [Wey94, Wey83a, Wey83b] konnten in mehreren Versuchsserien für Fe-dotiertes Material keine befriedigenden Ergebnisse für die Charakterisierung von Facettenflächen liefern.

Die Herstellung der AB-Ätze erfolgte nach folgendem Muster:

Es werden 240 mg  $\text{AgNO}_3$  in 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $60^\circ\text{C}$  gelöst, anschließend werden nacheinander 30 g  $\text{CrO}_3$  und 30 ml HF hinzugefügt. Der Ätzvorgang wird bei  $60^\circ\text{C}$  unter ständigem Rühren durchgeführt. Die Ätzdauer betrug 30-60 min, wobei die Ätzlösung alle 10 min erneuert werden sollte, um befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Die Untersuchungen der Ätzergebnisse wurden an einem POLYVAR MET Mikroskop der Firma Reichart Jung mithilfe der Technik der Interferenzkontrastmikroskopie durchgeführt.

Als Proben wurden nach [110] orientierte, einseitig polierte Längsschnitte verwendet. Für S-dotierte Proben ließen sich alle oben genannten Inhomogenitäten sehr deutlich beobachten. Dagegen erwies sich die Beobachtung an Fe-dotiertem oder undotiertem Material als schwierig, wie in Abb. 6.1.8 gezeigt. Zwar ließen sich die Zwillingsgrenzen, auf Grund des anisotropen Ätzverhaltens, eindeutig identifizieren doch sind die Facettenflächen, auf Grund der deutlich geringeren Dotierstoffkonzentration auf den Facettenflächen nur schwer zu erkennen. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 6.1.

Als weiteres Verfahren zur strukturellen Charakterisierung kam die **Röntgentopographie (XRT)** zum Einsatz. Dabei handelt es sich um ein abbildendes Verfahren, mit dem Inhomogenitäten in der Kristallstruktur wie Zwillinge, Facetten, Einschlüsse, etc. sichtbar gemacht [Bar04, Kla98, Roz79] werden können. Dieses Verfahren erlaubt auch eine eindeutige Bestimmung der in einem Kristall auftretenden Versetzungstypen, wie in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben. Die Darstellung der auftretenden Kontrastmechanismen sowie die Vorteile die sich durch die Verwendung einer Synchrotronquelle ergeben sind ausführlich in der Literatur dargestellt [Bar04, Bow98, Car90, Kla98, Roz79, Tuo74].

Die einzige präparative Voraussetzung für aussagekräftige Ergebnisse ist eine beidseitige planparallele Politur der zu untersuchenden Kristallschnitte. Um eventuell anhaftende Politurrückstände zu entfernen, wurden die Kristallschnitte nach der Politur mit einer Mischung von  $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  in einem Mischungsverhältnis von 2 : 98 behandelt. Alle Untersuchungen wurden an der Beamline ID19 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble unter der Leitung von Dr. Härtwig durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in [Tre04, ESR05]. Neben dem offiziellen ESRF-Experiment „X-ray Topography of InP Single Crystals with low Dislocation Density,,“ für das 24 h Strahlzeit zur

Verfügung standen, konnte auch Herr André Trepper im Rahmen seiner Studienarbeit [Tre04] an Messungen in Grenoble teilnehmen. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der Ergebnisse findet sich in Kapitel 6.2.

## 5.2 Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften

Neben den strukturellen Eigenschaften sind auch die elektrischen Eigenschaften von herausragender Bedeutung für die Hersteller von Bauelementen auf InP-Substraten. Da in diesem Projekt Untersuchungen zur Züchtung von semiisolierenden InP-Kristallen durchgeführt werden sollten, ist ein Wert des spezifischen Widerstandes von  $\rho > 2 \times 10^7 \Omega\text{cm}$  angestrebt. Dies wird durch die Zugabe des tiefen Akzeptors Fe als Dotierstoff erreicht. Eine detaillierte Untersuchung zum Kompensationsmechanismus findet sich bei [Hir94].

Neben dem Wert des spezifischen Widerstands ist auch die laterale Homogenität der elektrischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Um quantitative Aussagen über die elektrischen Eigenschaften der Kristalle zu gewinnen, wurden verschiedene Messverfahren angewandt. Im Folgenden seien die einzelnen Messverfahren kurz beschrieben.

- Hall-Messung

Die Messungen wurden an quadratischen Proben von einer Kantenlänge 5 mm bis 10 mm nach der Messanordnung von van der Pauw [vdP58] durchgeführt. Dieses Messverfahren ermöglicht die Bestimmung des spezifischen Widerstandes  $\rho$ , der Ladungsträgermobilität  $\mu$  und der Konzentration  $n$  der Ladungsträger. Eine ausführliche Diskussion des experimentellen Aufbaus findet sich bei [Hir94].

- Photolumineszenz-Topographie (PLT)

Die Untersuchungen zur lateralen Homogenität der elektrischen Eigenschaften wurden mit Hilfe der PLT am Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik von Dr. M. Baeumler durchgeführt.

Bei diesem Messverfahren werden durch eingestrahktes Licht Elektronen-Loch-Paare generiert. Dabei erfolgt die Anregung mit Licht, dessen Energie oberhalb der Bandlücke des zu untersuchenden Halbleitermaterials ( $1,34 \mu\text{m}$  bei 300 K für InP) liegt. Die strahlende Rekombination der angeregten Elektronen im Leitungsband mit den generierten Löchern im Valenzband lässt sich mittels geeigneter Detektoren optisch nachweisen. Sollen topographische

Untersuchungen durchgeführt werden so ist des Weiteren auf eine sorgfältige Politur der Oberflächen zu achten.

Um eine gute energetische Auflösung zu erhalten, wurden die Messungen bei einer Temperatur von 2 K durchgeführt. Als Anregungsquelle kam ein  $\text{Ar}^+$  - Laser mit einer Wellenlänge von 514 nm und einem Strahldurchmesser von 70  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Die Detektion der emittierten Strahlung der Rekombinationsprozesse erfolgte mit einem Ge-Detektor.

Des Weiteren wurden einige Proben aus dem Kristallzüchtungsexperiment InPFe10 dem Institut für Experimentelle Physik der TU/BA Freiberg zur Verfügung gestellt. An diesen Proben wurde erstmals mit dem, in der Arbeitsgruppe um Prof. Niklas entwickelten, Verfahren der Microwave Detected Photo-induced Current Transient Spectroscopy (MDPICTS) [Dor04, Grü03] Untersuchungen an Fe-dotiertem InP durchgeführt. Eine Beschreibung der erzielten Ergebnisse findet sich in [Hah05].

- Hall-Messungen

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften erfolgte exemplarisch an einigen Kristallen. Ausgehend von den Herstellerangaben zur Ladungsträgerkonzentration in dem polykristallinen Ausgangsmaterial von  $5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und einem effektiven Verteilungskoeffizienten  $k_{\text{eff}}$  von Fe in InP  $k_{\text{eff}} = 0.001$  [Mos93], sowie den Ergebnissen von [Mos93, For98, For96] nach denen, je nach Züchtungsbedingungen maximal ca. 70 % des eingebauten Fe in InP elektrisch aktiv ist, ergibt sich eine minimale Fe Konzentration  $c[\text{Fe}] > 8,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in der InP-Schmelze, um rein rechnerisch eine vollständige Kompensation der Ladungsträger zu gewährleisten.

In Abb. 5.2.1 ist der spezifische Widerstand  $\rho$ , in Abb. 5.2.2 die Netto-Konzentration der Ladungsträger  $n$  über dem erstarrten Schmelzvolumen für die Züchtungsexperimente InPFe10, InPFe14 und InPFe29 aufgetragen. Bei dem Züchtungsexperiment InPFe10, das in einem Tiegel mit flachen Boden unter Verwendung eines Fe-dotierten Keimkristalls durchgeführt wurde, betrug die Fe-Konzentration in der Ausgangsschmelze  $[\text{Fe}] = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Bei dem Züchtungsexperiment InPFe14, das in einem herkömmlichen Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  unter Verwendung eines S-dotierten Keimkristalls durchgeführt wurde, betrug die Fe-Konzentration in der Ausgangsschmelze  $[\text{Fe}] = 6,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Auch das Züchtungsexperiment InPFe29 wurde in einem konusförmigen Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  unter

Verwendung eines S-dotierten Keimkristalls durchgeführt, dabei betrug die Fe-Konzentration in der Ausgangsschmelze  $[Fe] = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

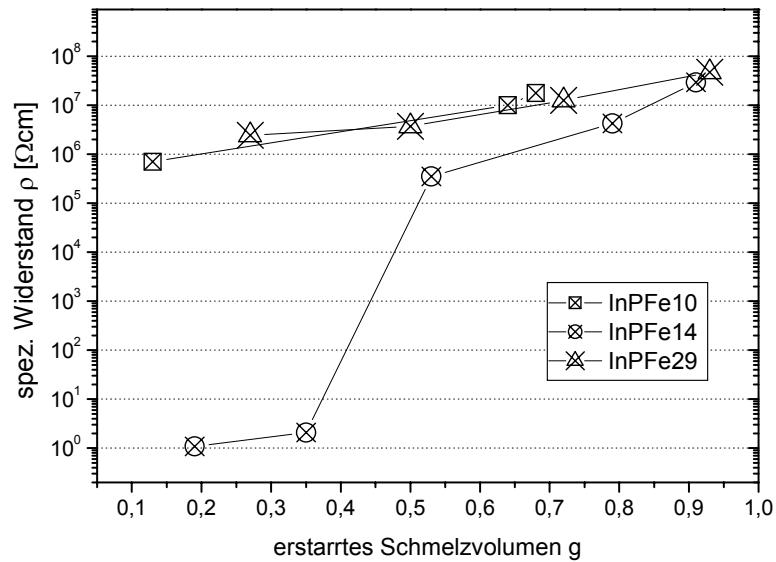


Abbildung 5.2.1: Spezifischer Widerstand  $\rho$  aufgetragen über dem erstarrten Schmelzvolumen g.

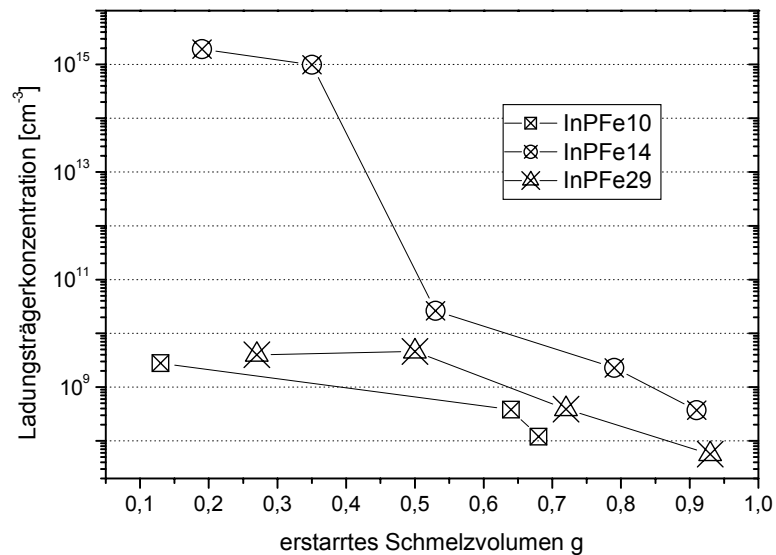


Abbildung 5.2.2: Netto-Ladungsträgerkonzentration  $n$  aufgetragen über dem erstarrten Schmelzvolumen g

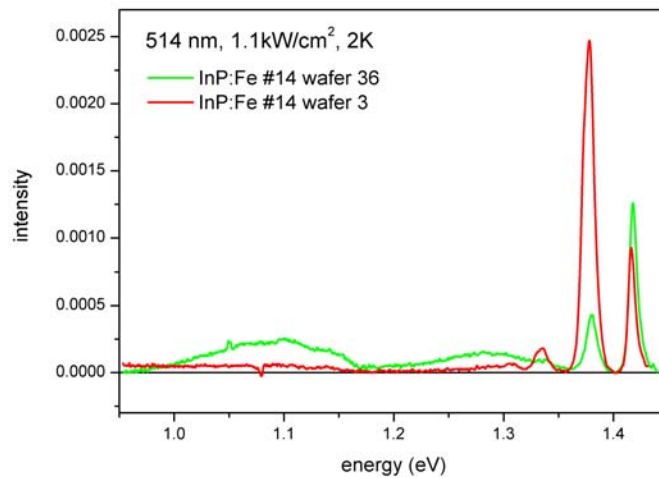


Wie aus Abb. 5.2.1 und Abb. 5.2.2 zu erkennen, ist bei der Verwendung schwach S-dotierter Keimkristalle eigener Herstellung in Züchtungsexperiment InPFe14 die zugegebene Fe-Konzentration in der Ausgangsschmelze zu gering. So ergibt sich in Abb. 5.2.1 für ein erstarrtes Schmelzvolumen  $g$  unter 0,4 ein spezifischer Widerstand  $\rho < 2,5 \Omega\text{cm}$ . Der erwünschte Kompensationseffekt [Hir94] kann ab  $g > 0,5$  beobachtet werden. Davon handelt es sich nach der herkömmlichen Nomenklatur noch um leitendes Material ( $[n] > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ).

Zwar kann in den Proben der Züchtungsexperimente InPFe10 und InPFe29 das Einsetzen des Kompensationseffektes nicht mehr beobachtet werden (Abb. 5.2.1 und Abb. 5.2.2), doch werden an kommerziellem semiisolierendem Material von den Anwendern Werte des spezifischen Widerstandes  $\rho > 2 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$  erwartet. Diese Werte werden in beiden Züchtungsexperimenten erst ab einem erstarrten Schmelzvolumen  $g > 0,7$  erreicht, so dass bei diesen experimentellen Bedingungen eine weitere Erhöhung der Fe-Konzentration auf  $3,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  notwendig wäre, um bereits in der Anfangsphase des Züchtungsexperiments semiisolierendes Material herzustellen. Diese notwendige Erhöhung der Fe-Konzentration in der Ausgangsschmelze wird durch den Eintrag von Schwefel aus den verwendeten Keimkristallen verursacht, wie in Kapitel 5.3 beschrieben.

#### PL-Messungen

Ziel der Photoluminesz Messungen war es die laterale Homogenität des Dotierstoffeinbaus zu verifizieren. Dazu wurden aus dem Züchtungsexperiment InPFe14 zwei Wafer, einer aus dem keimnahen Bereich (Wafer 3), einer aus dem keimfernen Bereich (Wafer 36) untersucht. Nach den Ergebnissen der Hall-Messungen handelt es sich bei Wafer 3 noch um leitendes Material, bei Wafer 36 hingegen um semiisolierendes InP. In Abb. 5.2.3 ist jeweils das komplette aufgenommene Spektrum für beide Wafer gezeigt.



**Abbildung 5.2.3:** Photolumineszenz Spektrum zweier Fe-dotierter Wafer aus dem Züchtungsexperiment InPFe14

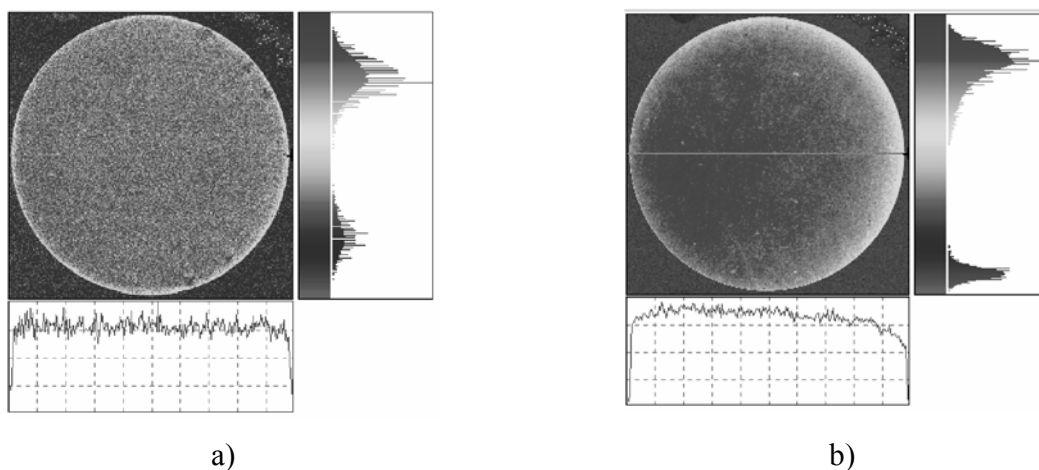
Die einzelnen Peaks werden in der Literatur [Ins91, Eav82, Hir94] folgenden Übergängen zugeordnet:

1,41 eV Band-Band bzw. Band-Donator

1,37 eV Donator-Akzeptor bzw. Leitungsband-Akzeptor

1,10 eV breite Emissionsbande, die Fe zugeordnet wird.

Die durchgeführte Photolumineszenz-Topographie für Wafer 36 aus dem keimfernen Bereich, die in Abb. 5.2.4 dargestellt ist, wurden bei Energien von 1,37 eV (874 nm) und 1,1 eV (1124 nm) aufgenommen.



**Abbildung 5.2.4:** Photolumineszenz Spektren eines keimfernen Wafers aus dem Züchtungsexperiment InPFe14 für Anregungsenergien von a) 1,37 eV (874 nm) und b) 1,1 eV (1124 nm)

Für beide Wellenlängen zeigt sich eine hohe laterale Homogenität der Dotierstoffverteilung über den gesamten Wafer mit einer Standardabweichung von 0.03 % bei einer Wellenlänge von 874 nm bzw. 0.11 % bei einer Wellenlänge von 1124 nm.

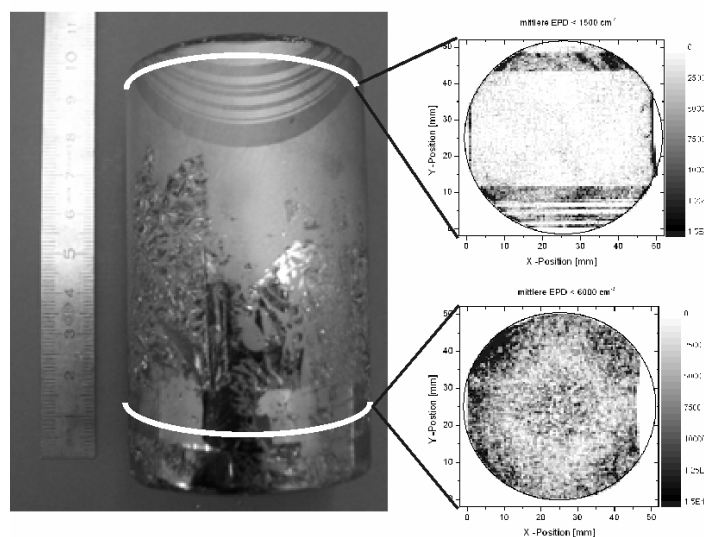
### 5.3 Charakterisierung der Keimkristalle aus eigener Herstellung

Die elektrischen und strukturellen Eigenschaften der Keimkristalle haben einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der damit gezüchteten Kristalle [Sah04]. Daher wurden die Keimkristalle aus eigener Herstellung sowohl nach strukturellen als auch nach elektrischen Gesichtspunkten charakterisiert.

Die Keimzüchtungen wurden in Tiegeln mit flachem Boden unter Verwendung eines S-dotierten Keimkristalls und undotierter Ausgangsschmelze (Prozess Typ1 in Kap. 3.3) durchgeführt.

#### *Strukturelle Charakterisierung:*

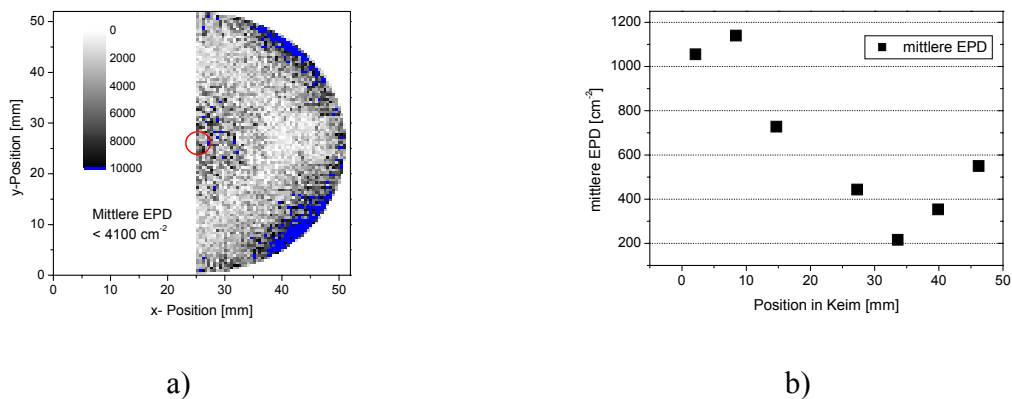
Die resultierende Versetzungsdichten für Scheiben über- und unterhalb der Keime, sowie die Lage der Scheiben im Kristall, sind für das Züchtungsexperiment InPK1 in Abb. 5.3.1 gezeigt.



**Abbildung 5.3.1:** Kristall aus dem Züchtungsexperiment InPK1 (links) mit Zwillingslamellen im oberen Bereich des Kristalls (durch Anschleifen sichtbar gemacht); resultierend mittlere EPD (rechts) für Bereich über- und unterhalb der gewonnenen Keime und Lage der Scheiben im Kristall.

Aus diesem Züchtungsexperiment wurden 14 Keime von einem Durchmesser von 8,55 mm und einer Länge von 63 mm von dem Projektpartner FCM gewonnen.

Aus einem weiteren Keimzüchtungsexperiment InPK2, das mit den gleichen Prozessparametern durchgeführt wurde, konnten 16 Keime mit einem Durchmesser von 8,55 mm und einer Länge von 49,5 mm gewonnen werden. An einer weiteren Bohrung von geringerem Durchmesser, die aus der Mitte des Kristalls entnommen wurde, wie in Abb. 5.3.2 a gezeigt, konnten Untersuchungen zur axialen Entwicklung der Versetzungsdichte durchgeführt werden (Abb. 5.3.2 b).



**Abbildung 5.3.2:** a) laterale Verteilung der Versetzungsdichte aus dem keimnahen Bereich des Kristalls InPK2 ca. 5 mm über Ankeimposition; b) axialer Verlauf der Versetzungsdichte über die Länge der gewonnenen Keime, ermittelt im Zentrum des Kristalls (Markierung in Abb. 5.3.2 a).

Da je nach Züchtungsprozess maximal 30 mm des Keimkristalls aufgeschmolzen wurden, konnte eine mittlere EPD  $< 1\,000\text{ cm}^{-2}$  an der Ankeimposition gewährleistet werden.

#### *Elektrische Charakterisierung:*

Um die S-Konzentration in den gewonnen Keimkristallen zu bestimmen, wurden an den in Abb. 5.3.3 gezeigten Scheiben Hall-Messungen durchgeführt. In S-dotiertem InP beträgt der Abstand des Donatorniveaus zum Leitungsband nur ca. 8 meV [Ins91], so dass der vorhandene

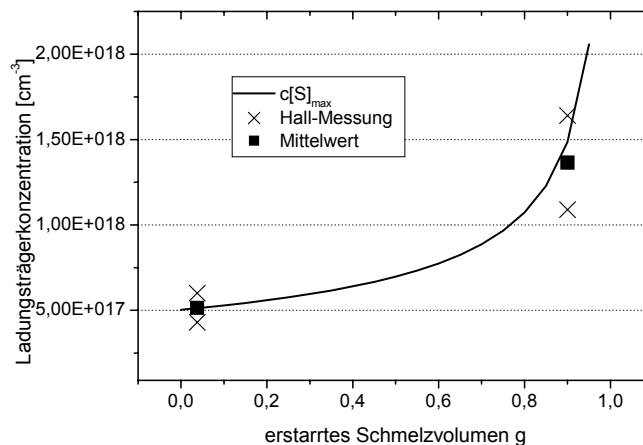
Schwefel bei Raumtemperatur nahezu vollständig ionisiert vorliegt [Log89]. Da in dem kristallinen undotierten Ausgangsmaterial nur eine geringe Restverunreinigung an Donatoren ( $[n] < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) vorliegt, erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die durch Hall-Messungen ermittelte Netto- Ladungsträgerkonzentration  $n$  bei Raumtemperatur der Konzentration des vorhandenen Schwefels entspricht.

In Abb. 5.3.3 ist neben den, als Doppelbestimmung durchgeführten, Messwerten auch der nach der Scheil'schen Gleichung berechnete axiale Verlauf der S-Konzentration wiedergegeben.

$$[c] = c_0 \cdot k_{eff} \cdot (1-g)^{k_{eff}-1} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Mit  $[c]$  Konzentration des Dotierstoffes bei  $g$ ,  $c_0$ :  $c_0$  Ausgangskonzentration in der Schmelze,  $k_{eff}$ : effektiver Verteilungskoeffizient,  $g$ : erstarrtes Schmelzvolumen

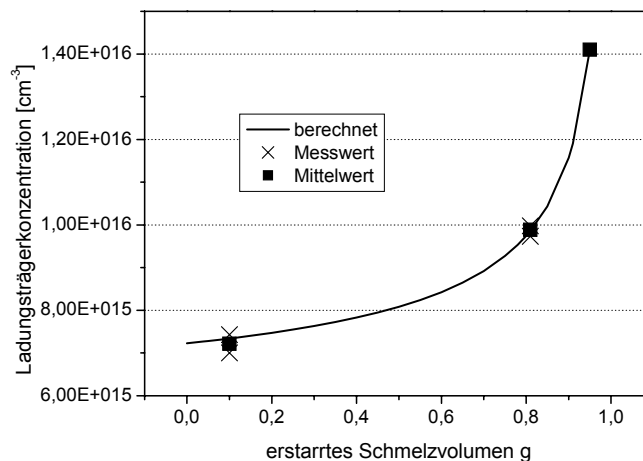
Dabei wurden für die Berechnung von  $c_0$  die S-Konzentration des Keimkristalles nach Herstellerangaben herangezogen und für  $k_{eff}$  ein Wert von 0,53 [Sah04, Zem96] eingesetzt.



**Abbildung 5.3.3:** Bestimmung der S-Konzentration in den Keimkristallen aus Züchtungsexperiment InPK1, Hall-Messwerte und berechneter Konzentrationsverlauf über dem erstarrten Anteil  $g$ .

Um die „Verunreinigung“ der gezüchteten Kristalle durch den S-Gehalt der Keimkristalle abzuschätzen, wurde in dem Züchtungsexperiment InPFe15 eine nominell undotierte Ausgangschmelze vorgelegt. Dieses Experiment wurde in einem konusförmigen Tiegel mit einem Öff-

nungswinkel von  $160^\circ$ , mit einer Einwaage von ca. 500 g und einem Keimkristall aus dem Züchtungsexperiment InPK1 durchgeführt. Dabei wurden ca. 20 mm des Keimkristalls aufgeschmolzen.



**Abbildung 5.3.4:** Verlauf der Ladungsträgerkonzentration über dem erstarrten Anteil g zur Bestimmung der durch den Keimkristall eingebrachten Ladungsträgerkonzentration für den nominell undotierten Kristall aus dem Züchtungsexperiment InPFe15.

Daraus ergibt sich eine S-Konzentration in der Ausgangsschmelze von  $1,43 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Wie in Abb. 5.3.4 zu erkennen liegt damit die Ladungsträgerkonzentration über die gesamte Länge des Kristalls unter einem Wert von  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

## 5.4 Diskussion

Die Gewinnung von Keimkristallen mithilfe des VGF-Verfahrens bietet die Möglichkeit, hochwertige Keimkristalle mit einer geringen Versetzungsdichte einzusetzen. Dadurch kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von polykristallinem Wachstum, deutlich reduziert werden (siehe Kap. 6 und [Sah04]).

Die Verwendung schwach S-dotierter Keimkristalle, wie in dieser Arbeit, erfordert allerdings eine Erhöhung der Fe-Dotierung um semiisolierendes Material zu erhalten. Jedoch ist zum einen eine möglichst geringe Dotierung der Schmelze vorteilhaft, um die Gefahr der konstitutionellen Unterkühlung [Til53, Wil88] während des Züchtungsprozesses zu minimieren. Zum anderen ist

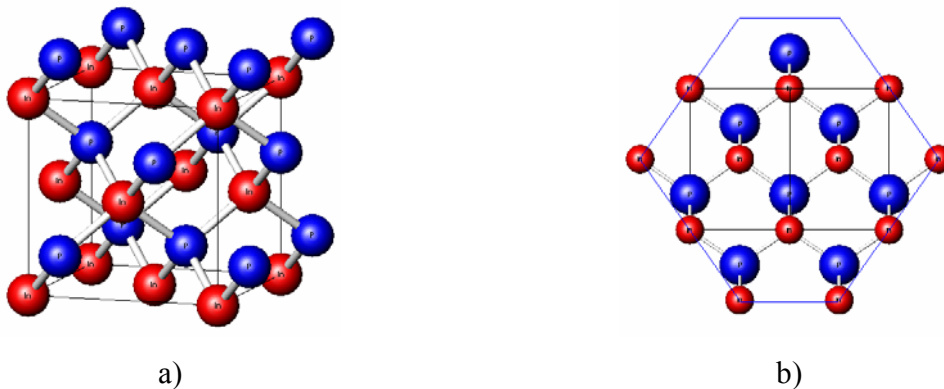
seit langem bekannt, dass Fe zur Ausdiffusion in epitaktische Schichten und zur Anreicherung an inneren und äußeren Grenzflächen neigt [Che80, Hol81]. Daher sollten Züchtungsexperimente, die die Herstellung von semiisolierendem Material zum Ziel haben mit undotierten Keimkristallen durchgeführt werden, um die Fe-Konzentration möglichst gering zu halten. Wie die Ergebnisse der PL-Topographie zeigen, ist es jedoch mit dem VGF-Verfahren möglich, die geforderte hohe laterale Homogenität der Dotierstoffverteilung zu erreichen.

## 6. Auftreten von Kristalldefekten in InP in Abhängigkeit von Züchtungsparametern

Im diesem Kapitel sollen die wichtigsten Defekte in InP-Kristallen vorgestellt werden. Dabei sollen die Natur, die möglichen Charakterisierungsverfahren sowie der Zusammenhang zwischen Prozessparametern und Defekthaushalt dargestellt werden.

Ziel eines jeden Kristallzüchtungsprozesses ist die Herstellung defektfreier „perfekter“ Kristalle. So ist die Herstellung versetzungsfreier Si-Kristalle mit einem Durchmesser bis zu 300 mm nach dem Czochralski-Verfahren in der industriellen Fertigung, durch die Anwendung der sogenannten Dünnhals- Technik nach Dash [Das59], heute ein etablierter Prozess [vAm04]. Um die Natur der auftretenden Defekte, ihre Entstehung und Möglichkeiten ihrer Charakterisierung zu verstehen, ist die genaue Kenntnis der Kristallstruktur des jeweiligen Materials eine notwendige Voraussetzung. Daher sei im Folgenden kurz die Kristallstruktur von InP beschrieben:

InP kristallisiert in dem kubischen Zinkblendetyp mit der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  mit einem Gitterparameter  $a_0 = 5,86875 \text{ \AA}$  [Gie58]. Die Elementarzelle ist in Abb. 6.1.a gezeigt.



**Abbildung 6.1:** a) Elementarzelle von InP, b) Projektion auf (110)-Ebene.

Die Projektion der Kristallstruktur entlang  $[110]$  in Abb. 6.1 b verdeutlicht den azentrischen Charakter dieses Strukturtyps. Auf Grund des azentrischen Charakters unterscheiden sich Fläche und Gegenfläche ( $[111] \neq [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ), wie am Beispiel der Facettenflächen  $\{111\}$  in Abb. 6.1 b zu



erkennen. So sind die einen Facettenflächen In-dominiert und ihre Gegenflächen P-dominiert. Da in den kubischen Kristallstrukturen die Stapelfolge in  $[111]$  Richtung  $A_{Pa_{In}}B_{Pb_{In}}C_{Pc_{In}}A_P...$  vorliegt, handelt es sich dabei um die Flächen der höchsten Packungsdichte, die so genannten singulären oder atomar glatten Flächen. Das Kristallwachstum auf diesen  $\{111\}$ -Flächen erfordert, im Gegensatz zu dem Kristallwachstum auf atomar rauen Flächen (z.B.  $\{100\}$ -Flächen), die Bildung eines Flächenkeims [Wil88]. Diesem Wachstumsmechanismus kommt, wie in Kap. 6.1 ausgeführt, eine besondere Bedeutung bei der Bildung von Zwillingen zu.

## 6.1 Zwillingsbildung und Facettenwachstum

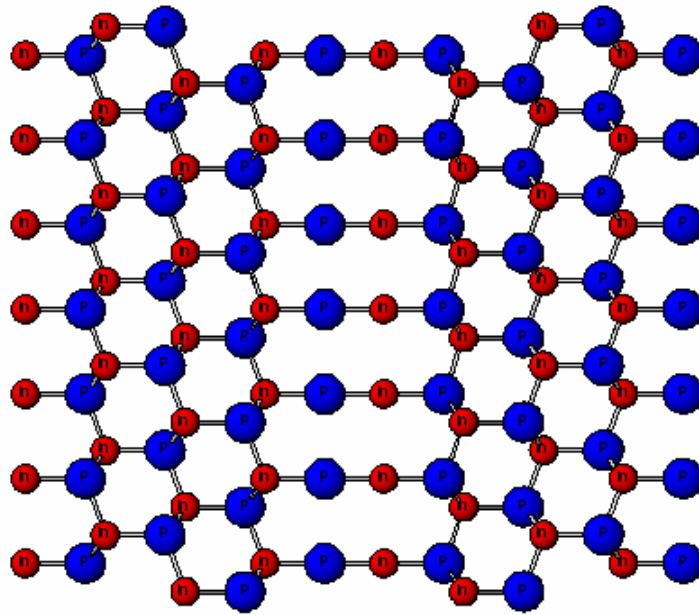
### *Grundlagen zur Zwillingsbildung und das Modell von Hurle*

Da sich eine ausführliche Darstellung zur Zwillingsbildung in der Zinkblendestruktur in den Dissertationen von Schäfer [Sch94], Zemcke [Zem96] und Amon [Amo98a] findet, sollen hier nur kurz die wichtigsten Überlegungen vorgestellt werden.

Nach den International Tables for Crystallography wird ein Zwilling wie folgt definiert: „Die Verwachsung von zwei oder mehreren makroskopischen, kongruenten oder enantiomorphen Individuen der gleichen Kristallspezies wird als Zwilling bezeichnet, wenn die Orientierungsbeziehungen häufig auftreten und „kristallographisch“ sind. ... Ein Zwilling ist charakterisiert durch das Zwillingsgesetz, d.h. über die Orientierungs- und Chiralitäts- Verhältnisse der Zwillingspartner, sowie über ihre Kontaktflächen.“ [Hah03].

Neben dieser morphologischen Klassifizierung können Zwillinge auch nach ihrer Entstehungsursache unterschieden werden [Bue45].

Bei den für III-V Verbindungshalbleitern relevanten Zwillingen handelt es sich um einen in Abb. 6.1.1 gezeigten so genannten Wachstumswilling nach dem Spinellgesetz (zweizählige Zwillingsachse  $[111]$ ).



**Abbildung 6.1.2:** Projektion entlang  $[110]$  eines Zwillings nach dem Spinellgesetz in der Zinkblendestruktur

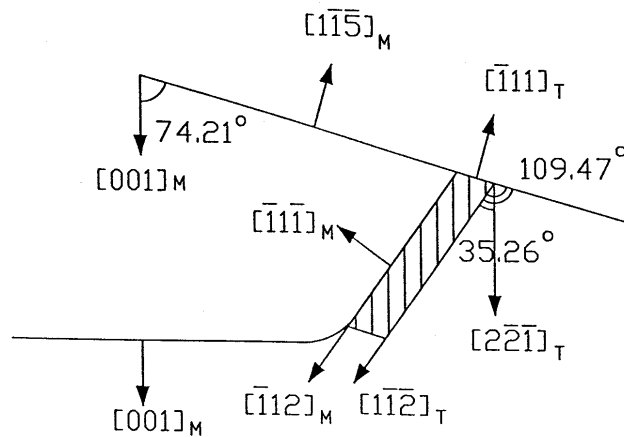
Der von Hurle vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt die Zwillingsbildung auf  $\{111\}$  Randfacetten. Dies erfolgt unter der Annahme, dass die Bildung eines Zwillingskeims bevorzugt an der Dreiphasengrenze (Kristall – Schmelze –  $B_2O_3$ ) auf einer  $\{111\}$  Facette ihren Ursprung hat. Allerdings wird die Polarität der  $\{111\}$  Facetten (Unterschied zwischen  $\{111\}_{III}$  und  $\{111\}_V$ ), die in der azentrischen Raumgruppe des Zinkblendestrukturtyps begründet ist, in diesem Ansatz nicht mitberücksichtigt.

Aus thermodynamischen Überlegungen zur Keimbildung und zum Keimwachstum ergibt sich, dass die Bildung eines Zwillingskeimes auf einer  $\{111\}$  Facette die freie Energie des Systems erhöht [Hur95, Sch94, Vor75]. Bei ausreichend starker Unterkühlung ist die Bildung und das Wachstum von Zwillingskeimen auf  $\{111\}$  Randfacetten thermodynamisch sogar begünstigt, da die Erniedrigung der freien Gibb'schen Energie durch die Ausbildung einer  $\{111\}$  Fläche an der Dreiphasengrenze ihrer Erhöhung durch das Vorhandensein einer Zwillingsene überwiegt. Unter Berücksichtigung der Grenzflächenenergien berechnet sich der maximale kritische Konuswinkel  $\nu_{max}$ , mit den von Hurle verwendeten Daten zu:  $\nu_{max} = 86,5^\circ$ , d.h. bei diesem Winkel zwischen Kristalloberfläche- und Phasengrenze ist die Wahrscheinlichkeit der

Zwillingsbildung maximal. Die zur Zwillingsbildung notwendige Unterkühlung  $\Delta T_c$  wird von Hurle mit  $\Delta T_c = 15 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben.

Allerdings wird schon in der Originalarbeit darauf hingewiesen, dass diese Werte mit großen Unsicherheiten behaftet sind, da für InP kaum gesicherte Daten zur Verfügung stehen und die Berechnungen daher mit einigen Schätzwerten durchgeführt werden mussten.

In der experimentellen Arbeit von Chung [Chu98] wird für S-dotiertes InP gezeigt, dass aus geometrischen Gründen, die sich aus den strukturellen Verhältnissen ergeben, ein weiterer kritischer Konuswinkel  $v_{\text{krit}}$  bei  $109,47^\circ$  auftritt (siehe Abb. 6.1.3).

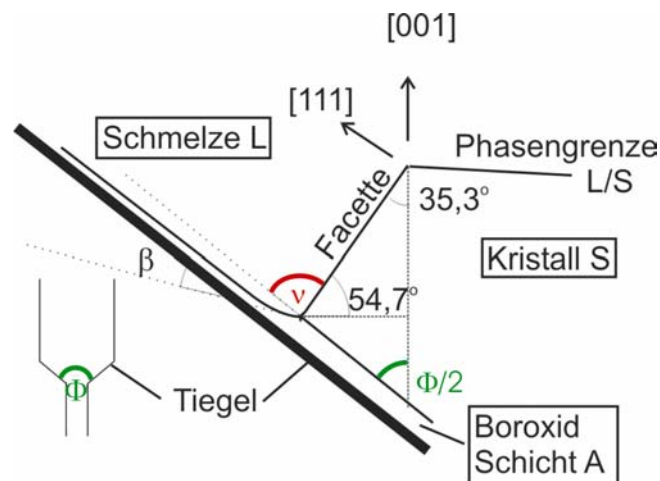


**Abbildung 6.1.3:** Illustration der kristallographischen Orientierung zwischen Kristall und Zwillingskeim (aus [Chu98]). Dabei bezeichnet  $[hkl]_M$  Richtungen des Kristalls und  $[hkl]_T$  Richtungen des Zwillingskeims.

Durch eine Reduzierung der Grenzflächenenergie Kristall/Boroxid um ca. 15% ergibt sich der maximale kritische Konuswinkel  $v_{\text{max}}$  zu:  $v_{\text{max}} = 112^\circ$ .

Die beobachtete kritische Unterkühlung  $\Delta T_c$ , die sich aus der Länge der Randfacetten und dem bei der Züchtung angewendeten Temperaturgradienten berechnen lässt, wird mit  $1-2 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben.

Im VGF-Verfahren bietet sich die Möglichkeit den kritischen Winkel  $v$  über den Öffnungswinkel  $\Phi$  des Tiegels exakt einzustellen wie in Abb. 6.1.4 gezeigt.



**Abbildung 6.1.4:** Geometrische Verhältnisse an der Dreiphasengrenze für VGF-Züchtung in [001]-Richtung im konischen Tiegelbereich. Aus [Amo98a].

Dabei ist der Öffnungswinkel  $\Phi$  im konischen Teil des Tiegels mit dem Winkel  $v$  über eine einfache geometrische Beziehung verbunden:

$$v = 35,3^\circ + \Phi/2 \quad (\text{Gl. 6.1.1})$$

Am Erlanger Kristalllabor wurde bereits der Einfluss des axialen Temperaturgradienten sowie der Tiegelgeometrie auf das Facettenwachstum und die Zwillingsbildung bei der Züchtung von GaAs in [001]-Richtung nach dem VGF-Verfahren von Amon [Amo98a, Amo98b] untersucht. Dabei konnte u. a. folgendes festgestellt werden:

- Die Länge der  $\{111\}$ -Facetten nimmt bei identischen thermischen Randbedingungen mit steigendem Öffnungswinkel stark ab, wobei die  $\{111\}_{\text{As}}$ -Facetten um ca. 30% länger sind als die  $\{111\}_{\text{Ga}}$  Facetten.
- Für bestimmte geometrische Anordnungen ( $v > v_{\text{max}}$ ) reichen die  $\{111\}_{\text{As}}$  Facetten nicht mehr bis zum Kristallrand. Nach Hurle sollte in diesem Fall keine Zwillingsbildung erfolgen. Parasitär bilden sich jedoch  $\{111\}_{\text{Ga}}$  Facetten, die zur Zwillingsbildung führen. Die Zwillingsbildung auf  $\{111\}_{\text{Ga}}$  Facetten ist jedoch bedeutend harmloser, da die Kristallorientierung dann nur in einem kleinen Bereich geändert wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Facettenmorphologie bietet der axiale Temperaturgradient  $G$  [Koh95], da die Länge der Facetten  $\lambda$  umgekehrt proportional zu diesem ist:

$$\lambda \propto 1/G \quad (\text{Gl. 6.1.2})$$

### *Facettenmorphologie und Züchtungsbedingungen*

Ausgehend von den obigen Überlegungen sollen in diesem Abschnitt der beobachtete Zusammenhang zwischen der Facettenbildung und den thermischen und geometrischen Züchtungsbedingungen dargestellt werden.

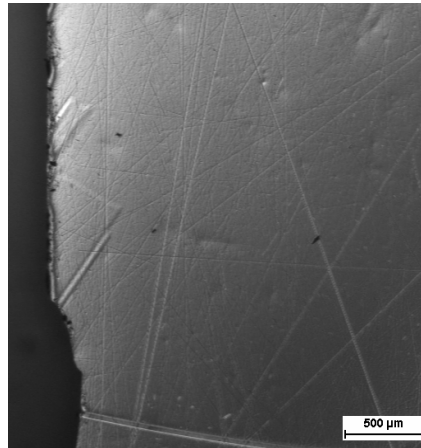
Die Untersuchungen zur Facettenbildung und des Zwillingswachstums erfolgten an mit AB-Ätze (Kap. 5.1) behandelten, nach [110] orientierten Längsschnitten durch den Keimkanal und den Konusbereich der gewonnenen Kristalle. Eine Verifizierung der Ergebnisse kann mithilfe der XRT durchgeführt werden. Bei beiden Nachweismethoden beruht der Mechanismus der Kontrastbildung an den Facettenflächen auf den erhöhten Einbau von Dotieratomen. Dies führt zu einer Veränderung der Gitterparameter in der Kristallstruktur und kann damit durch XRT detektiert werden. Allerdings sind diese Effekte gering und lokal begrenzt. Daher konnten, im Gegensatz zu dem verwendeten Ätzverfahren, einzelne Facettenflächen, auf Grund der relativ schlechten Ortsauflösung des Röntgenfilms von 1-3  $\mu\text{m}$  in der XRT nicht beobachtet werden. Bei dem Nachweis der Zwillingsbildung ist neben der Anreicherung von Dotieratomen an den Grenzflächen vor allem die Änderung der Orientierung des Kristallgitters für die Kontrastbildung verantwortlich. So zeigt InP, wie die meisten Kristalle, eine ausgeprägte Ätzanisotropie, wodurch unterschiedlich orientierte Kristallbereiche ein unterschiedliches Abtragsverhalten aufweisen. Die resultierenden Höhenunterschiede auf den geätzten Kristallscheiben lassen sich mithilfe der Interferenzkontrastmikroskopie gut beobachten. Die Änderung der Orientierung des Kristallgitters nach der Zwillingsbildung führt in XRT-Aufnahmen zu einem scharfen Kontrast. Da durch die unterschiedlichen Orientierungen die Beugungsbedingungen für die jeweiligen Kristallbereiche nicht mehr simultan erfüllt sind, wird nur ein Teil des Kristalls abgebildet.

#### **6.1.1 Einfluss des axialen Temperaturgradienten**

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des axialen Temperaturgradienten auf die Facettenmorphologie besonders im Bereich des Keimkanals sowie des Konus untersucht. Dazu wurden nach [110] orientierte Längsschnitte aus dem Keimkanal sowie aus dem konischen Bereich der erhaltenen Kristalle mit Strukturätze (Kap. 5.1) behandelt.

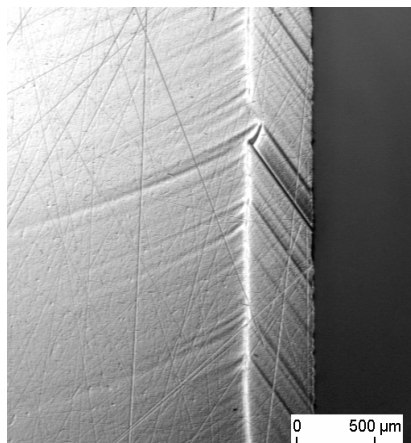
Unabhängig von den gewählten Züchtungsbedingungen (axialer Temperaturgradient, Tiegelgeometrie, Ankeimposition, Art und Konzentration des Dotierstoffes, ...) wurden bei allen

Kristallen wenige mm oberhalb der Ankeimposition ideomorph ausgebildete, einzelne Facettenflächen beobachtet, wie in Abb. 6.1.5 am Beispiel eines Fe-dotierten Kristalls aus dem Züchtungsexperiment InPFe33 gezeigt.



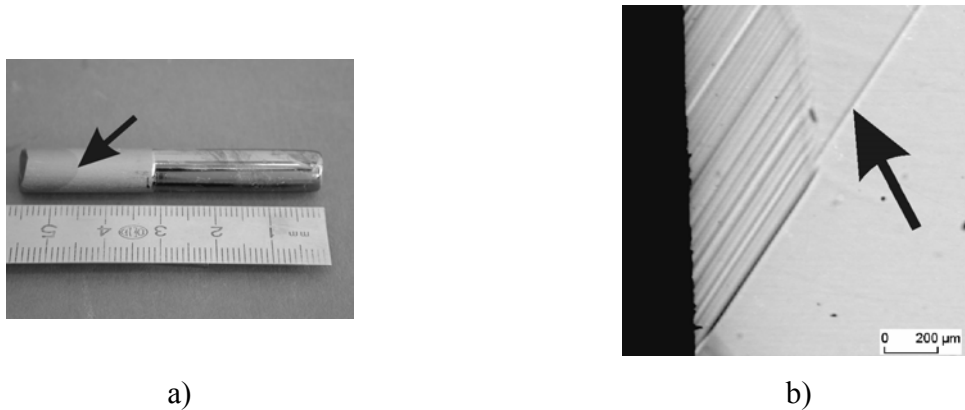
**Abbildung 6.1.5:** Facettenfläche direkt oberhalb der Ankeimposition des Fe-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe33, in der unteren Bildhälfte ist die Ankeimposition deutlich zu erkennen.

Im weiteren Verlauf des Kristallwachstums im Keimkanal bilden sich „Facettenbänder“ aus, in denen sich die einzelnen Facettenflächen nicht mehr zurückbilden, bevor eine erneute Facettenbildung auftritt, wie in Abb. 6.1.6 am Beispiel des S-dotierten Kristalls aus dem Züchtungsexperiment InPFe22 gezeigt.



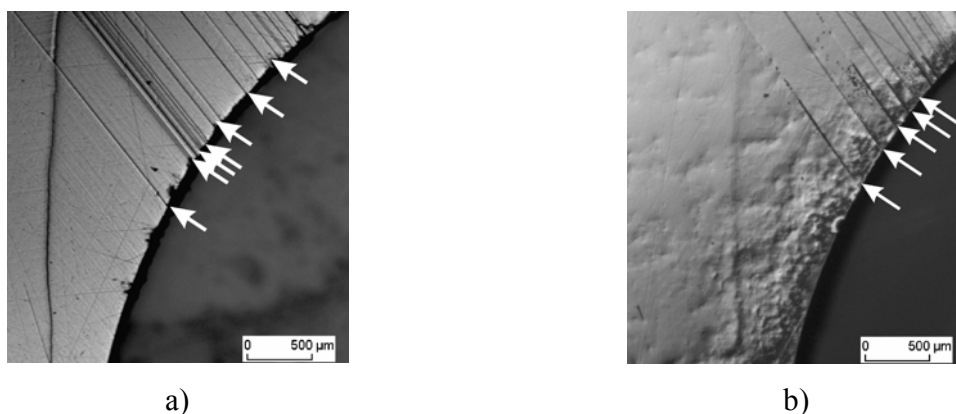
**Abbildung 6.1.6:** Facettenband in der Mitte des Keimkanals des S-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe22.

Auf diesen „Facettenbändern“ trat bei allen Züchtungsexperimenten des Typ2 aus Ta. 4.3 (1 kg Einwaage) Zwillingsbildung bereits im Keimkanal auf, wie in Abb. 6.1.7 exemplarisch gezeigt.



**Abbildung 6.1.7:** Zwillingsbildung im Keimkanal für Prozesstyp 2 (Tab. 4.3) am Beispiel des S-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe11; a) Bruchstück aus dem Keimkanal, neu gewachsener Bereich aufgeraut, Zwillingslamelle markiert (Pfeil), b) Facettenband im Keimkanal mit Zwillingsgrenze (Pfeil), IR-Durchlicht-Mikroskopie.

In allen untersuchten Längsschnitten verlaufen die „Facettenbänder“ bis in den Übergangsbereich vom Keimkanal in den Konus, unabhängig von den gewählten Züchtungsbedingungen. Wie in Abb. 6.1.8 am Beispiel für S- und Fe-dotiertes Material gezeigt weitet sich das „Facettenband“ am Übergang auf, und die resultierende Facettenlänge nimmt zu.



**Abbildung 6.1.8:** Facettenbänder und Zwillingsbildung (Pfeile) im Übergang von Keimkanal zu Konus; a) S-dotierter Kristall aus Züchtungsexperiment InPFe18, b) Fe-dotierter Kristall aus Züchtungsexperiment InPFe20

Auf den langen Facetten im Bereich des Übergangs trat in allen Züchtungsexperimenten des Typ3 aus Tab. 4.3, die mit hochdotierten Ausgangsschmelzen durchgeführt wurden, Zwillingsbildung auf, wie in Abb. 6.1.8 exemplarisch dargestellt.

Eine gesicherte Erklärung für das Auftreten der Zwillingsbildung im Keimkanal für Prozesstyp 2 aus Tab. 3.3 kann aus den vorhandenen Daten nicht geliefert werden. Doch ergibt sich aus den Daten der numerischen Simulationen im Bereich des Keimkanals nur für den axialen Temperaturgradienten an der Phasengrenze ein geringer Unterschied bei den verschiedenen Prozessführungen (Typ 2, Typ 3). Der Einfluss des axialen Temperaturgradienten auf die Länge der Facettenflächen gemäß Gl. 6.1.2 wird in Kap. 6.1.4 diskutiert.



### 6.1.2 Einfluss der Tiegelgeometrie

Ausgehend von den Ergebnissen von Amon [Amo98a, Amo98b] wurde der Einfluss der Tiegelgeometrie auf die Züchtung von InP in [001]-Richtung nach dem VGF-Verfahren für verschiedene Tiegelgeometrien untersucht.

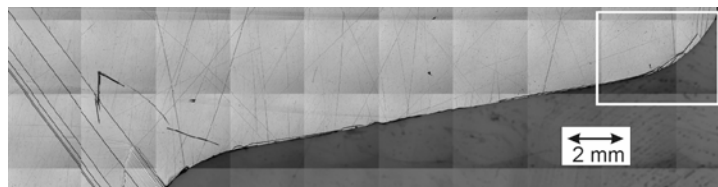
- $\varphi = 120^\circ$   $v = 95,3^\circ$ , damit liegt dieser Wert über dem Grenzwert von Hurle [Hur95] aber noch unter dem von Chung [Chu98] gefundenem Wert ( $v_{\max} = 109,47^\circ$ ).
- $\varphi = 160^\circ$   $v = 115,3^\circ$ , damit liegt dieser Wert auch über dem von Chung [Chu98] angegebenen Grenzwert.

Vergleichende Züchtungsexperimente zum Facettenwachstum im konischen Bereich wurden für beide Tiegelgeometrien sowohl mit S-dotiertem als auch mit Fe-dotiertem Material durchgeführt.

#### S-dotierte Kristalle

Insgesamt wurden vier Züchtungsexperimente mit S-dotierter Ausgangsschmelze in herkömmlichen Tiegeln mit Konus durchgeführt. Davon wurden in zwei Experimenten (InPFe11 und InPFe22) Dotierstoffstreifen eingebracht. Die dazu notwendige kurzzeitige (siehe Kap. 3.4.2) Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit kann zwar das Einsetzen der Zwillingsbildung beeinflussen, doch sollten Aussagen über die Entwicklung der Facettenmorphologie in Bereichen ungestörter Wachstumsgeschwindigkeit möglich sein.

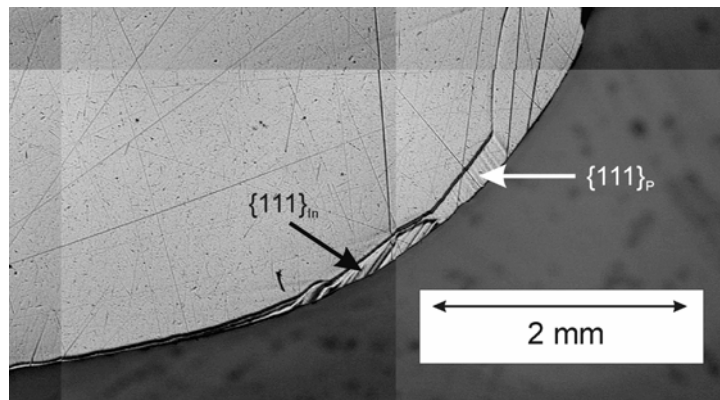
In Abb. 6.1.9 ist exemplarisch ein nach [110] orientierter Längsschnitt durch den Bereich des Konus des Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe22 gezeigt. Bei diesem Züchtungsexperiment wurde ein Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  verwendet.



**Abbildung 6.1.9:** Längsschnitt aus dem Bereich des Konus des S-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe22, Detailausschnitt Abb.6.1.10 markiert

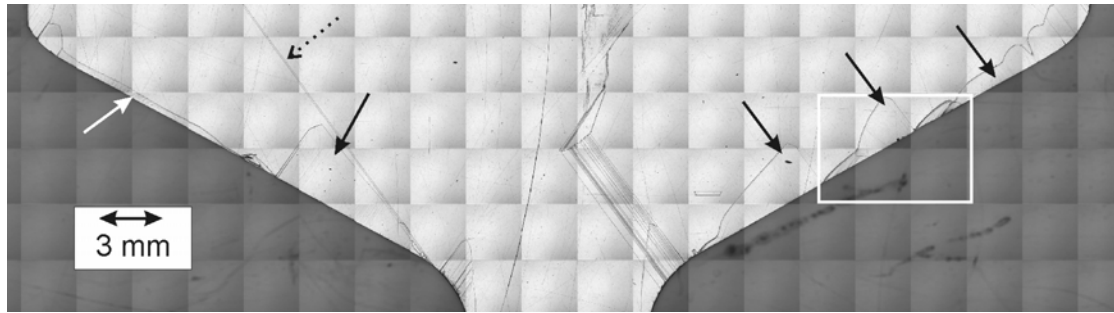
Nach der Zwillingsbildung im Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus ist über die gesamte Länge des Konus nur ein dünnes Facettenband zu erkennen. Dabei konnten keine einzelnen Facettenflächen beobachtet werden. Erst im Bereich des Übergangs von Konus in den Zylinder (Markierung in Abb. 6.1.9) treten wieder deutlich unterscheidbare Facettenflächen auf, wie in Abb. 6.1.10 gezeigt. Auf Grund ihrer Orientierung zur Wachstumsrichtung lassen sich diese Facettenflächen den  $\{111\}_{\text{In}}$ - bzw.  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten zuordnen. Dabei weisen die  $\{111\}_{\text{In}}$ -Facetten eine Länge von 196-392  $\mu\text{m}$  auf.

Das Auftreten von  $\{111\}_{\text{In}}$ -Facetten wurde bei dieser Tiegelgeometrie erwartet, doch findet sich im Gegensatz zu den Beobachtungen von Amon [Amo98a] in dieser Probe kein Beispiel für das „Abreißen“ von langen  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten bei der Bildung der  $\{111\}_{\text{In}}$ -Facetten.



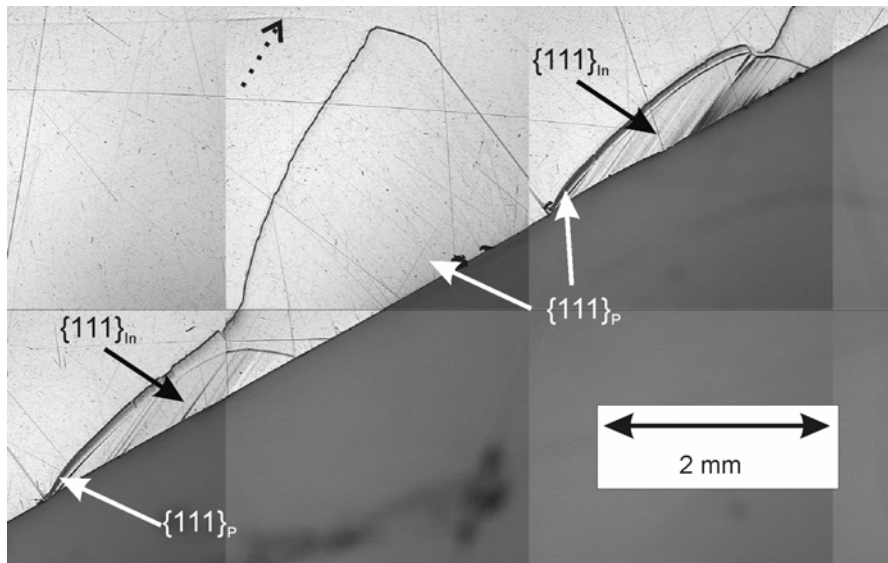
**Abbildung 6.1.10:** Detailausschnitt aus Abb. 6.1.9 aus dem Übergangsbereich von Konus zu Zylinder (InPFe22); Auftreten von  $\{111\}_{\text{In}}$ - und  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten (schwarz bzw. weiß markiert).

In Abb. 6.1.11 ist der nach  $[110]$  orientierten Längsschnitten durch den Bereich des Konus des Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe18 gezeigt. Bei diesem Züchtungsexperiment wurde ein Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  verwendet.



**Abbildung 6.1.11:** Längsschnitt aus dem Bereich des Konus des S-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe22, Detailausschnitt Abb. 6.1.12 markiert

Auffällig ist die stark asymmetrische Facettenmorphologie im Bereich des Konus. So findet sich in der rechten Bildhälfte in dem Teil des Konusbereiches, der sich nahe am Keimkanal befindet, ein keilförmiges Facettenband (schwarzer Pfeil in Abb. 6.1.11), wie sie auch in der linken Bildhälfte über den gesamten Konus zu finden sind (siehe auch Abb. 6.1.12). Im weiteren Verlauf des Kristallwachstums bildet sich dann ein schmales (ca. 270  $\mu\text{m}$ ) Band aus  $\{111\}_P$ -Facetten (weißer Pfeil in Abb. 6.1.11). Generell wurde eine asymmetrische Facettenmorphologie in den meisten Züchtungsexperimenten beobachtet was wahrscheinlich durch thermische Inhomogenitäten verursacht ist. Weiterhin ist festzustellen, dass in diesem Längsschnitt die Zwillingsbildung im Übergang vom Keimkanal zum Konus mittels des angewendeten Ätzverfahrens nur in der rechten Bildhälfte deutlich sichtbar gemacht werden konnte. In den Untersuchungen mithilfe der XRT sind diese Zwillingslamellen hingegen deutlich sichtbar. Dagegen handelt es sich bei der in Abb. 6.1.11 mit einem gepunkteten Pfeil markierten Struktur wahrscheinlich nicht um eine Zwillingslamelle, wie ein Vergleich mit den XRT nahe legt.



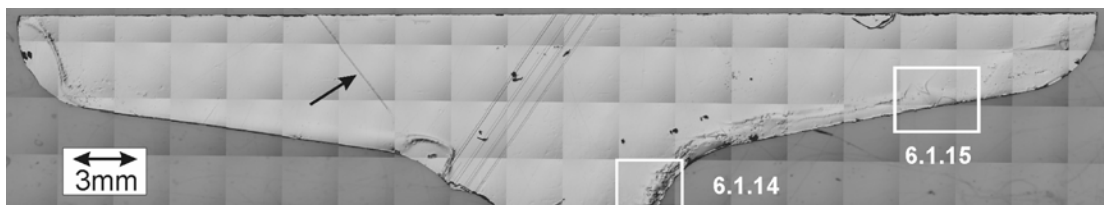
**Abbildung 6.1.12:** Detailausschnitt aus Abb. 6.1.11 aus dem Konus (InPFe18); Auftreten von  $\{111\}_{\text{In}}$ - und  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten (schwarz bzw. weiß markiert); Dotierstoffstreifen mit gepunktetem Pfeil markiert.

Entgegen den Erwartungen werden auch bei dieser Tiegelgeometrie mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  im Konusbereich  $\{111\}_{\text{In}}$ -Facetten beobachtet, die in Abb. 6.1.12 mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet sind. Die Länge dieser Facetten beträgt ca.  $270\text{-}1020\ \mu\text{m}$ . In diesem Züchtungsexperiment werden sie zum Kristallvolumen von kurzen  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten mit einer Länge von  $80\text{-}720\ \mu\text{m}$  begrenzt (weiße Pfeile in Abb. 6.1.12). In den untersuchten Proben konnte keine Ursache für das Auftreten bzw. das Verschwinden der  $\{111\}_{\text{In}}$ -Facetten gefunden werden. Die Rückbildung, der weiter oben beschriebenen keilförmigen Facettenbänder kann wie im Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus, mit dem Auftreten von schwachen Dotierstoffstreifen in Verbindung gebracht werden, der in Abb. 6.1.12 mit einem gepunkteten Pfeil markiert ist, was auf das Auftreten von Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit, schließen lässt.

#### Fe-dotierte Kristalle

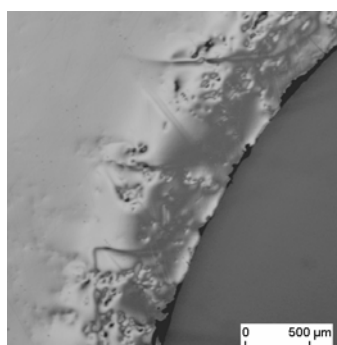
Mit Fe-dotierter Ausgangsschmelze wurden zwei Züchtungsexperimente (InPFe24 und InPFe28) in einem herkömmlichen Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  durchgeführt. Für die Ergebnisse aus Züchtungsexperimenten unter Verwendung eines Tiegels mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  ist in Abb. 6.1.13 exemplarisch ein nach  $[110]$  orientierter Längs-

schnitt durch den Bereich des Konus des Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe14 gezeigt. Untypisch an diesem Längsschnitt ist jedoch, dass nur auf einer Seite des Übergangsbereiches von Keimkanal zu Konus die Zwillingsbildung auftritt. In den restlichen Züchtungsexperimenten, außer bei InPFe31, trat auf beiden Seiten dieses Übergangs Zwillingsbildung auf. Eine weitere Besonderheit ist das Auftreten einer Zwillingslamelle im Kristallvolumen (schwarzer Pfeil in Abb. 6.1.13), das in keinem erkennbaren Zusammenhang mit Facetten gebracht werden kann und somit nach einem anderen Bildungsmechanismus entstanden sein muss als nach der oben diskutierten Theorie von Hurlé [Hur95].



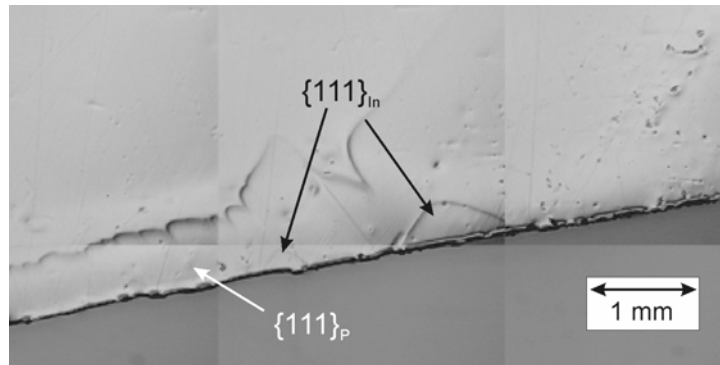
**Abbildung 6.1.13:** Längsschnitt aus dem Bereich des Konus des Fe-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe14, Zwillingslamelle im Kristallvolumen durch schwarzen Pfeil gekennzeichnet Detailausschnitt von Abb. 6.1.14 und Abb. 6.1.15 markiert

Im Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus bilden sich, anstelle der sonst häufig beobachteten Facettenbänder, in der rechten Bildhälfte von Abb. 6.1.13 einzelne ideomorphe Facettenflächen mit einer Länge von 900-1350  $\mu\text{m}$  aus, wie in Abb. 6.1.14 deutlich zu erkennen.



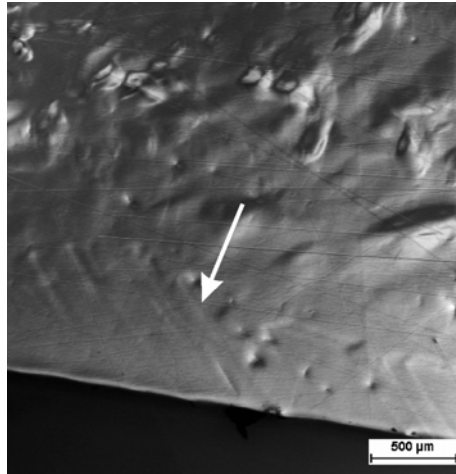
**Abbildung 6.1.14:** Ideomorphe Facettenflächen im Übergang Keimkanal zu Konus im Längsschnitt des Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe14.

Im Bereich des Konus bildet sich ein Facettenband aus  $\{111\}_P$ -Facetten mit einer anfangs annähernd konstanten Länge der Facetten von ca. 740  $\mu\text{m}$ . Wie in Abb. 6.1.15 gezeigt weitet sich das Facettenband im weiteren Verlauf des Wachstumsprozesses bis zu einer Länge von ca. 1500  $\mu\text{m}$  auf.



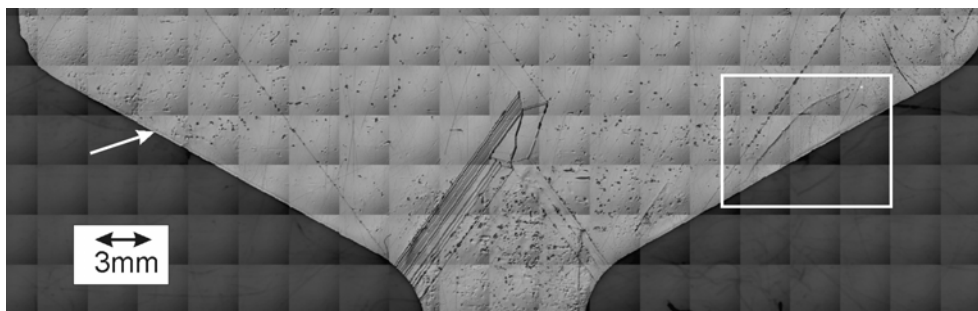
**Abbildung 6.1.15:** Detailausschnitt aus Abb. 6.1.13 aus dem Konus (InPFe14); Auftreten von  $\{111\}_{In}$ - und  $\{111\}_P$ -Facetten (schwarz bzw. weiß markiert).

Nur in lokal sehr begrenzten Bereichen kann in diesem Züchtungsexperiment das Auftreten von  $\{111\}_{In}$ -Facetten mit einer Länge  $< 530 \mu\text{m}$  (schwarze Pfeile in Abb. 6.1.15) im Konus beobachtet werden. Hingegen konnte in dem Kristall aus dem Züchtungsexperiment InPFe31, das mit einem um ca. 3 K/cm höheren axialen Temperaturgradienten an der Phasengrenze (numerischen Modellierung) durchgeführt wurde, im Bereich des Konus ein durchgehendes Facettenband aus  $\{111\}_{In}$ -Facetten beobachtet werden wie in Abb. 6.1.16 gezeigt. In dieser Probe konnte kein gemeinsames Auftreten von  $\{111\}_P$ - und  $\{111\}_{In}$ -Facetten festgestellt werden.



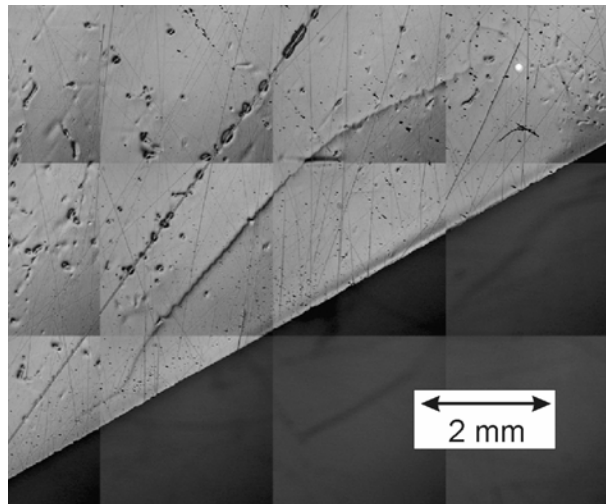
**Abbildung 6.1.16:** Facettenband bestehend aus  $\{111\}_{\text{In}}$ -Facetten (Pfeil) im Bereich des Konus in Kristall Züchtungsexperiment InPFe31.

In Abb. 6.1.17 ist der nach  $[110]$  orientierten Längsschnitt durch den Bereich des Konus des Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe24 gezeigt. Bei diesem Züchtungsexperiment wurde ein Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $120^\circ$  verwendet.



**Abbildung 6.1.17:** Längsschnitt aus dem Bereich des Konus des Fe-dotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe24, Detailausschnitt von Abb. 6.1.18 markiert

Wie in dem Züchtungsexperiment InPFe18 (Abb. 6.1.11) ist auch hier eine asymmetrische Verteilung der Facettenmorphologie im Bereich des Konus festzustellen. In der linken Bildhälfte von Abb. 6.1.17 findet sich ein schmales Facettenband. In der rechten Bildhälfte hingegen können keilförmige Facettenbänder, wie in Züchtungsexperiment InPFe18 (Abb. 6.1.12) mit einer maximalen Länge der Facetten von  $2520 \mu\text{m}$  werden beobachtet wie in Abb. 6.1.18 gezeigt.



**Abbildung 6.1.18:** Keilförmiges Facettenband, bestehend aus  $\{111\}_p$ -Facetten im Bereich des Konus, Kristall aus Züchtungsexperiment InPFe24.

Im Gegensatz zu dem Längsschnitt des S-dotierten Kristalls aus dem Züchtungsexperiment InPFe18 konnten an diesem Längsschnitt keine  $\{111\}_n$ -Facetten beobachtet werden. Allerdings ist anzumerken, dass in diesem Fall auch der Bereich des Konus, vor der Präparation des Längsschnittes, angeschliffen wurde, und somit die eigentliche Kontaktfläche zwischen Kristall und  $B_2O_3$ -Einkapselung der mikroskopischen Untersuchung nicht mehr zur Verfügung stand.

### 6.1.3 Einfluss des Dotierstoffes auf die Facettenbildung und das Zwillingswachstum

Um den Einfluss der Art und Konzentration der Dotierstoffe zu diskutieren, sollen im Folgenden noch die Untersuchungen zur Facettenbildung in nominell undotierten InP Kristallen dargestellt werden.

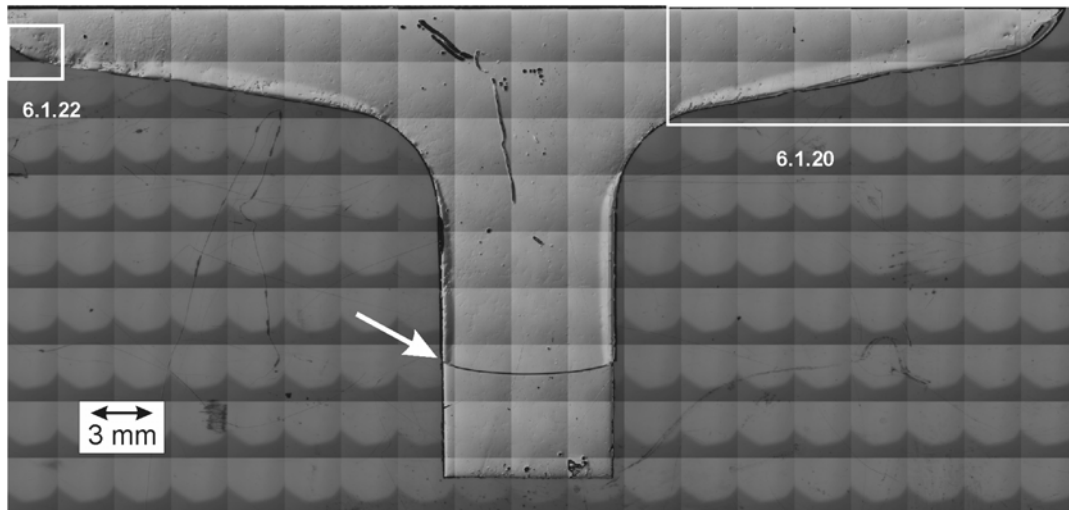
Mit nominell undotierter Ausgangsschmelze wurden zwei Züchtungsexperimente (InPFe15 und InPFe19) in herkömmlichen Tiegeln mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  durchgeführt. Die Verwendung schwach S-dotierter Keimkristalle führt zu einer S-Verunreinigung der Kristalle, wie bereits in Kap. 5.3 beschrieben. Bei keiner dieser Züchtungsexperimente konnte eine Zwillingsbildung im Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus beobachtet werden.

Als problematisch erwiesen sich die mikroskopischen Untersuchungen zur Facettenbildung, da auf Grund der geringen Dotierstoffkonzentrationen die Facettenflächen nur einen geringen



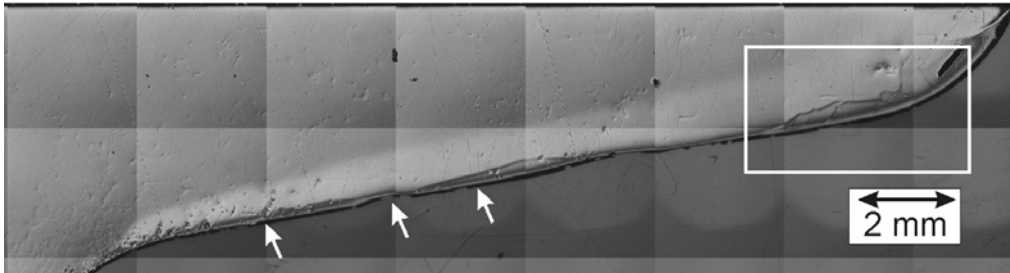
Kontrast zu der umgebenden Kristallmatrix zeigen. So ließen sich in den auftretenden Facettenbändern nur in wenigen Fällen einzelne Facettenflächen nachweisen.

Abb. 6.1.19 zeigt einen Längsschnitt aus dem Kristall des Züchtungsexperiments InPFe15. Deutlich ist hier die Ankeimposition zu erkennen, die mit einem Pfeil markiert ist.



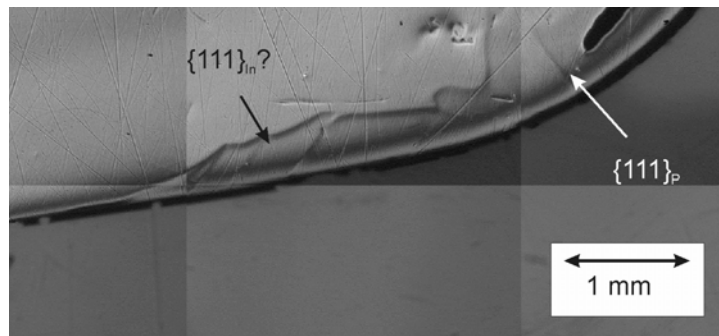
**Abbildung 6.1.19:** Längsschnitt des nominell undotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe15; Ankeimposition markiert (Pfeil); Detailausschnitte markiert.

Direkt über der Ankeimposition werden einzelne ideomorphe Facettenflächen beobachtet, wie sie bereits in Abb. 6.1.5 gezeigt sind. Im weiteren Verlauf des Kristallwachstums durch den Keimkanal bildet sich ein schmales (ca. 250  $\mu\text{m}$ ) Facettenband in dem einzelne Facettenflächen allerdings nicht aufgelöst, und somit die exakte Facettenlänge nicht bestimmt werden konnten. Dieses Facettenband weitet sich im Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus auf. An dem Längsschnitt aus Züchtungsexperiment InPFe19 konnten einzelne Facettenflächen beobachtet und deren maximale Länge zu 1070  $\mu\text{m}$  bestimmt werden. Zwillingsbildung konnte in diesem, in Züchtungen mit dotierter Ausgangsschmelze kritischen, Bereich nicht beobachtet werden. In dem konischen Bereich des Tiegels finden sich unregelmäßige Facettenbänder, wie in Abb. 6.1.20 gezeigt. Da auch hier die Auflösung einzelner Facettenflächen nicht möglich war, war keine Bestimmung des Facettencharakters möglich.



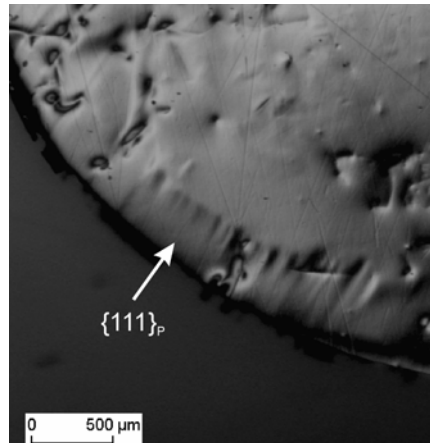
**Abbildung 6.1.20:** Längsschnitt aus dem Bereich des Konus des nominell undotierten Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe15, Detailausschnitt Abb.6.1.21 markiert

Der Detailausschnitt in Abb. 6.1.21 zeigt eine starke Ähnlichkeit mit dem in Abb. 6.1.10 gezeigten Verhältnissen. Zwar ließen sich keine einzelnen Facettenflächen nachweisen, doch sollten es sich dabei, sowohl um  $\{111\}_{\text{In}}$ - als auch um  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten handeln, wie in Abb. 6.1.21 gezeigt.



**Abbildung 6.1.21:** Detailausschnitt aus Abb. 6.1.20 aus dem Übergangsbereich von Konus zu Zylinder (InPFe15); Auftreten von  $\{111\}_{\text{In}}$ - und  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten (schwarz bzw. weiß markiert).

Im Übergangsbereich von Konus zu Zylinder in der rechten Bildhälfte von Abb. 6.1.19 zeigt sich ein Facettenband aus  $\{111\}_{\text{P}}$ -Facetten mit einer Länge von ca. 500  $\mu\text{m}$ , wie in Abb. 6.1.22 gezeigt.



**Abbildung 6.1.22:** Facettenband aus dem Übergangsbereich von Konus zu Zylinder des Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe15, Detailaufnahme aus Abb. 6.1.19.

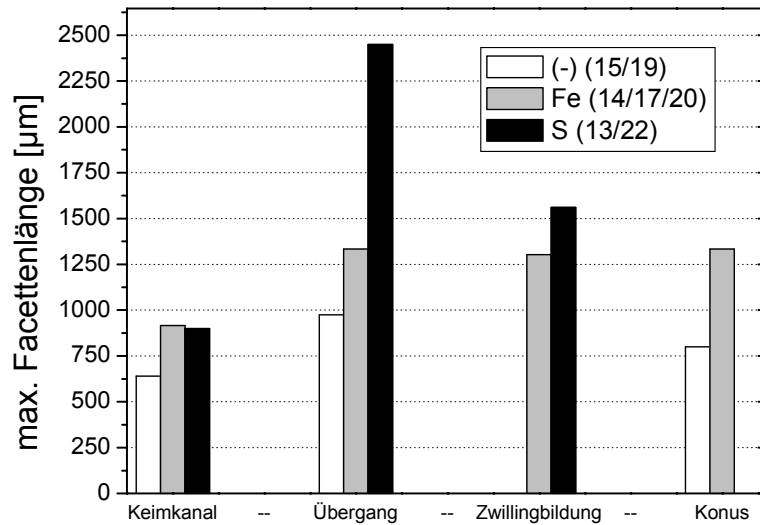
#### 6.1.4 Diskussion

Bis auf wenige Ausnahmen wurde die Zwillingsbildung stets in Zusammenhang mit Randfacetten beobachtet. Daher sollen im Folgenden die Einflussmöglichkeiten auf die Facettenmorphologie, die durch das Design des Züchtungsaufbaus und der thermischen Prozessführung beeinflussbar sind, verglichen werden.

In den in dieser Arbeit untersuchten Proben weisen nominell undotierte Kristalle in allen Bereichen des Tiegels geringere Facettenlängen auf, als Kristalle die aus hoch dotierten Ausgangsschmelzen gezüchtet wurden, wie aus Abb. 6.1.23 für die Prozessführung des Typ3a (Kap. 3.1) zu entnehmen. Zwillingsbildung auf Facettenflächen konnte in den zwei durchgeführten Züchtungsexperimenten mit nominell undotierter Ausgangsschmelze nicht beobachtet werden, wie weiter oben bereits ausgeführt.

Abb. 6.1.23 zeigt einen Vergleich der maximalen gefundenen Facettenlängen bei identischer thermischer Prozessführung für Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$  in Abhängigkeit von der Dotierung der Ausgangsschmelzen. Dabei wurden die Facettenlängen im Keimkanal, im Übergang von Keimkanal zu Konus und im Konus ausgewertet.

Um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten, wurden Mittelwerte aus den in der Graphik angegebenen Züchtungsexperimenten gebildet.



**Abbildung 6.1.23:** Maximale Facettenlänge (Mittelwert aus mindestens zwei Experimenten, in Klammern angegeben) in Abhängigkeit des Dotierstoffes bei identischer thermischer Prozessführung (Typ3a) für Tiegel mit einem Öffnungswinkel von 160°.

Neben der maximalen Facettenlänge in den einzelnen Bereichen des Tiegels, ist in Abb. 6.1.23 auch die jeweilige Facettenlänge angegeben, bei der das Einsetzen der Zwillingsbildung beobachtet wurde.

Im Bereich des Keimkanals konnten keine signifikanten Unterschiede in der beobachteten Facettenlänge bei dotierten ( $[c] > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) Ausgangsschmelzen festgestellt werden. Hingegen weisen nominell undotierte Kristalle im Mittel eine um ca. 30 % verringerte Facettenlänge auf.

Bei der Verwendung von dotierten Ausgangsschmelzen variiert die Facettenlänge in Abhängigkeit von der Art des Dotierstoffes besonders in dem kritischen Bereich des Übergangs von dem Keimkanal in den Konus. So sind die Facetten die in S-dotierten Kristallen beobachtet wurden im Mittel um 80 % länger als in Fe-dotierten Kristallen. Nominell undotierte Kristalle weisen im Mittel dagegen um ca. 26 % kürzere Facetten auf. Dies verdeutlicht den signifikanten Einfluss der Art und Konzentration des Dotierstoffes auf die Facettenbildung.

Ob das Auftreten von  $\{111\}_P$ -Randfacetten in Züchtungsexperimenten mit Fe-dotierten Ausgangsschmelzen unter Verwendung von Tiegeln mit einem Öffnungswinkel von 160° durch den Einfluss des Dotierstoffes (siehe Abb. 6.1.15 und Abb. 6.1.21) hervorgerufen wird, kann anhand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden. Wie in Kap 6.1.1 bereits ausgeführt, sollten

$\{111\}_P$ -Facetten laut Theorie bei dieser Tiegelgeometrie nicht mehr bis an die Dreiphasengrenze Kristall-Schmelze- $B_2O_3$  reichen. Zwar kann das Auftreten von „Mikro-“  $\{111\}_I$ -Facetten mit extrem kleinen Facettenlängen in Bereich des Konus nicht völlig ausgeschlossen werden, doch konnten in einigen Fällen auch gut ausgebildete  $\{111\}_I$  Facetten beobachtet werden (siehe Abb. 6.1.16). In anderen Fällen war das Auftreten von  $\{111\}_I$ -Facetten, unabhängig von der Tiegelgeometrie oder der Art des Dotierstoffes, auf „blasenartige“ Bereiche (siehe Abb. 6.1.10 und Abb. 6.1.12) beschränkt. In diesen Bereichen könnten unterkühlte Schmelzen, verursacht durch lokal unterschiedlichen Kontakt zwischen Tiegel und Suszeptor, aufgetreten sein. Eindeutige Aussagen zum Einfluss der Tiegelgeometrie auf die Facettenbildung, wie sie für GaAs getroffen werden konnten [Amo98a], sind auf Basis der hier erzeugten Daten nicht möglich.

Grundlage der heute allgemein akzeptierten [Hah03] Theorie zur Zwillingsbildung in III-V Verbindungshalbleitern von Hurle [Hur95] sind Ideen von Voronkov [Vor75]. Darin spielt das Gleichgewicht der an der Dreiphasengrenze Kristall-Schmelze- $B_2O_3$  auftretenden Grenzflächenenergien eine entscheidende Rolle. So gilt im Gleichgewichtsfall:

$$\sigma_{KB} - \sigma_{KS} \cdot \cos(\nu) - \sigma_{SB} \cdot \cos(\beta - \nu) = 0 \quad (\text{Gl. 6.1.3})$$

Mit:  $\nu$  = Winkel zwischen Kristallaußenfläche und Randfacette  $\beta$  = Benetzungswinkel,  $\sigma$  = Grenzflächenenergie,  $K$  = Kristall,  $S$  = Schmelze,  $B$  =  $B_2O_3$

Somit kann aus den oben geschilderten Unterschieden in der Facettenlänge, bei identischer thermischer Prozessführung, auf eine Veränderung der Grenzflächenenergien durch die Dotierung geschlossen werden. Nach einer thermodynamischen Betrachtung zur Bildungsrate von Keimen auf einer singulären Fläche (Facette) [Sch94], findet man als einzigen Unterschied zwischen Zwillingskeimen und normal orientierten Keimen nur den Betrag der Oberflächenenergie, der von der Fehlorientierung des Zwillingskeims herrührt. Geht man davon aus, dass die notwendige Unterkühlung zur Zwillingsbildung proportional zur Facettenlänge ist, so lassen sich aus Abb. 6.1.23 folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Energie, die zur Ausbildung von Facettenflächen notwendig ist, fällt in den untersuchten Systemen in folgender Reihenfolge:  
S-dotiert < Fe-dotiert < undotiert

Dies spiegelt sich zum einen in der Facettenlänge, zum anderen in der Morphologie der Facetten wieder.

- Die zur Bildung eines Zwillingskeims notwendige Unterkühlung  $\Delta T$  für hochdotierte InP-Schmelzen ist abhängig von der Art des Dotierstoffes und läßt sich aus den beobachteten Facettenlängen und dem axialen Temperaturgradient in der numerischen Simulation für die thermische Prozessführung des Typ3a abschätzen:

$$\Delta T(\text{InP:Fe}) > 1,3 \text{ K}, \Delta T(\text{InP:S}) > 1,5 \text{ K}$$

Mangels ausreichender Datenpunkte erscheint eine analoge Auswertung für andere Prozesstypen nicht sinnvoll.

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Zwillingsbildung stellen Temperaturfluktuationen [Sah04] in der Züchtungsanlage dar. So wurde im Rahmen dieser Arbeit keine Zwillingsbildung auf stabilen, ideomorphen Facettenflächen (Abb. 6.1.14) gefunden. Häufig jedoch ließ sich die Bildung von Zwillingen mit dem Auftreten von schwachen Dotierstoffstreifen korrelieren.

Eine Reduzierung der Facettenlänge mit steigenden axialen Temperaturgradienten konnte zwar beobachtet werden, doch konnte kein signifikanter Einfluss auf die Zwillingsbildung in dem Übergangsbereich vom Keimkanal zu Konus festgestellt werden.

Auch prozessspezifische Besonderheiten könnten die Zwillingsbildung in den untersuchten Kristallen beeinflusst haben. So zeigen die Ergebnisse der Dotierstoffexperimente (Kap. 3.4.2) gerade in dem kritischen Bereich des Übergangs vom Keimkanal in den Konus eine sprunghafte Änderung in der Form der Phasengrenze und der Wachstumsgeschwindigkeit (Abb. 3.4.4 und Abb. 3.4.5). Da dieses Verhalten aber mit den zu Verfügung stehenden numerischen Methoden nicht reproduziert werden konnte, war eine entsprechende Optimierung der thermischen Prozessführung nicht möglich.

In einigen wenigen Fällen trat Zwillingsbildung auf, die nicht mit der Theorie von Hurler in Einklang zu bringen ist. Als Beispiel sei die Zwillingsbildung im Kristallvolumen genannt.

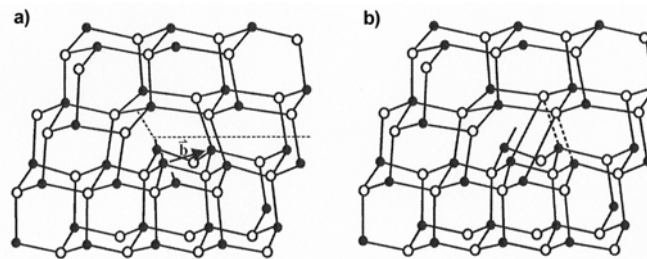
## 6.2 Versetzungsbildung und polykristallines Wachstum in InP-Kristallen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen zur Bildung von Versetzungen im Allgemeinen und zu den Versetzungen in der Zinkblendestruktur im Speziellen vorgestellt werden. Die auftretenden Versetzungstypen und ihre Nachweisverfahren werden kurz beschrieben. Außerdem wird der Einfluss der Prozessparameter auf das Auftreten von Fehlwachstum und die laterale und axiale Versetzungsverteilung aufgezeigt. Nach einer kurzen Beschreibung der Möglichkeiten der numerischen Modellierung zur Versetzungsverteilung werden die experimentellen Ergebnisse diskutiert.

### 6.2.1 Grundlagen der Versetzungstheorie

Im Gegensatz zu der Zwillingsbildung, die wie Korngrenzen als flächenhafte Defekte bezeichnet werden sind Versetzungen linienhafte Defekte der Kristallstruktur. Diese Defekte in Substratmaterialien können sich in die Epitaxieschichten fortsetzen und zu einem Ausfall des Bauteils führen. Sie entstehen im Wesentlichen durch mechanische Beanspruchung des Kristalls und sind somit maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften von Metall- und Halbleiterkristallen verantwortlich.

Die Auswirkungen auf die Kristallstruktur vom Zinkblendetyp lassen sich am anschaulichsten durch eine Zeichnung wie in Abb. 6.2.1 verdeutlichen.



**Abbildung 6.2.1:** a) 60°-Versetzung in der Kristallstruktur vom Zinkblendetyp, b) Gleiten der Versetzung durch umklappen von Bindungen. Aus [Boh95].

In einem Gedankenexperiment wird die Kristallstruktur entlang der gestrichelten Linie in Abb. 6.2.1 a) aufgeschnitten und ein Teil der Struktur oberhalb dieser Linie um einen Vektor  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  verschoben. Dieser Verschiebungsvektor, der immer einen der kürzest möglichen Vektoren des Kristallgitters darstellt, wird Burgersvektor genannt. Die Linie an der dadurch

ungesättigte Bindungen auftreten wird als Versetzungslinie mit dem Linienvektor  $\mathbf{l}$  bezeichnet. Eine Klassifizierung der Versetzungstypen erfolgt über den Winkel zwischen dem Linienvektor  $\mathbf{l}$  und dem Burgersvektor  $\mathbf{b}$ . Beträgt dieser Winkel  $90^\circ$ , so spricht man von einer reinen Stufenversetzung. Verlaufen Burgersvektor und Linienvektor parallel, so wird dieser Versetzungstyp als Schraubenversetzung bezeichnet. In dem hier gezeigten Beispiel bildet der Burgersvektor  $\mathbf{b}$  mit dem Linienvektor  $\mathbf{l}$  einen Winkel von  $60^\circ$ , man spricht von einer so genannten  $60^\circ$ -Versetzung, die den häufigsten Versetzungstyp in III-V Halbleitern darstellt.

Versetzungen können sich, auch über makroskopische Distanzen, im Kristall bewegen. Dabei unterscheidet man zwei Bewegungsmechanismen, das Gleiten und das Klettern. Durch ein „Umkappen“ von Bindungen, wie es in Abb. 6.2.1 b dargestellt ist, kann sich die Versetzung bewegen, ohne dass eine Umlagerung von Atomen oder ein Materialaustausch stattfindet. Man spricht hier von einer „konservativen“ Bewegung. Beschrieben wird dieser Vorgang durch die Ebene in der sich die Versetzungslinie bewegt und der Richtungsvektor der Bewegung, der einem Burgersvektor entspricht. Zusammen wird dies als Gleitsystem bezeichnet. Im Beispiel in Abb. 6.1 b ist  $\{111\}$  die Gleitebene und  $\frac{1}{2} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  der Burgersvektor. Das Gleitsystem wird dann mit  $\{111\} \frac{1}{2} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  als Symbol beschrieben. Entgegen dieser Modellvorstellung wird in realen Systemen eine Rekonstruktion des Kristallgitters sowie ein Aufspalten der Versetzungen in Partialversetzungen beobachtet [Boh95].

Neben der Form des Gleitens können sich Versetzungen auch aus der Gleitebene hinaus bewegen. Diese Art der (nichtkonservativen) Bewegung, die man Klettern nennt, erfordert die Umlagerung von Materie [Boh95].

Durch die Verformung des Kristallgitters baut sich in der Umgebung einer Versetzung ein Spannungsfeld auf. Dabei nimmt die Verspannung des Kristallgitters mit  $1/r$  ab ( $r$  = Entfernung von der Versetzung). Der Betrag an elastischer Verformungsenergie  $E$ , der in diesem Spannungsfeld enthalten ist, berechnet [Wil88] sich wie folgt:

$$E \propto G \cdot \mathbf{b}^2 \quad (\text{Gl. 6.2.1})$$

Mit  $E$  als elastische Energie pro Linienlänge,  $G$  Schubmodul und  $\mathbf{b}$  dem Burgersvektor der Versetzung.

Der Energiegehalt des Spannungsfeldes liegt in der Größenordnung von einigen eV und weist eine quadratische Abhängigkeit von der Länge des Burgersvektors auf. Daher werden stets



Versetzungen mit möglichst kurzem Burgersvektor gebildet. Im Strukturtyp der Zinkblende ist dies der Vektor  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ . Im Gegensatz zu Punktdefekten liegen aufgrund der hohen Energien Versetzungen nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines Kristalls [Hur04] und müssen somit durch Nicht-Gleichgewichtsprozesse entstehen.

Für Kristalle, die aus der Schmelze gezüchtet werden kommen die folgenden Prozesse für die Entstehung von Versetzungen in Betracht:

- Entstehung der Versetzungen durch plastische Deformation des Kristalls, verursacht durch thermische Spannungen.
- Versetzungen wachsen vom Keim in den Kristall ein.
- Kondensation von Punktdefekten

Allerdings spielen die letzten beiden Mechanismen nur in versetzungsarmen Kristallen der III-V Verbindungshalbleiter eine Rolle.

Jordan [Jor89] entwickelte ein einfaches theoretisches Modell um die Entstehung von Versetzungen mit den auftretenden thermischen Spannungen zu verknüpfen. Darin postuliert er einen kritischen Spannungswert den CRSS „Critical Resolved Shear Stress“. Übersteigen die auftretenden thermischen Spannungen diesen materialspezifischen Wert, so ist die entstehende Versetzungsdichte proportional zu dieser Differenz. Sind die auftretenden Spannungen kleiner, reagiert der Kristall mit elastischer Verformung und die Versetzungsdichte bleibt konstant. Obwohl in diesem Modell einige unrealistische Annahmen [Bir03, Völ88] eingehen, lässt sich in der Praxis häufig eine qualitative Übereinstimmung zwischen dem Modell und Experiment beobachten [Böt99].

Ein realitätsnäheres Modell wurde von Müller und Völkel [Völ89] vorgestellt. Basierend auf dem Modell von Haasen und Alexander wird in diesem Modell die zeitliche Entwicklung der Versetzungsdichte mit der plastischen Deformation verknüpft und in zwei gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben:

$$\dot{\epsilon}_{pl} = K_1 \rho (\tau - A\sqrt{\rho})^m \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 6.2.2})$$

$$\dot{\rho} = K_2 \rho (\tau - A\sqrt{\rho})^{m+1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 6.2.3})$$

Dabei ist  $\rho$  die Versetzungsdichte,  $\epsilon_{pl}$  die plastische Verformung,  $\tau$  die Schubspannung die zur Verformung führt und  $A$ ,  $E$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  und  $m$  stellen Materialkonstanten dar. Völkel konnte dieses Modell im Rahmen seiner Dissertation [Völ88] durch den Vergleich zwischen berechneter und

experimentell gefundener Versetzungsdichte für die Züchtung von InP nach dem LEC-Verfahren verifizieren.

### 6.2.2 Versetzungstypen in dem Strukturtyp der Zinkblende

Wie bei den Betrachtungen zum Energiegehalt von Versetzungen gezeigt, besitzen alle Versetzungen im Strukturtyp der Zinkblende Burgersvektoren von  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ , da diese den kürzest möglichen Gittervektor in diesem Strukturtyp darstellen. Aus rein geometrischen Überlegungen [Boh95, Ho58] ergeben sich eine Vielzahl von Versetzungstypen in dieser Kristallstruktur, die sich nicht nur auf das Gleitsystem  $\{111\} \frac{1}{2}\langle \bar{1}10 \rangle$  beschränken. In Tab. 6.2.1 sind alle in diesem System möglichen Versetzungen aufgelistet.

Versetzungs- Typ	Linien- vektor $\underline{\mathbf{L}}$	Winkel zwischen $\underline{\mathbf{l}}$ und $\underline{\mathbf{b}}$	Gleitebene
Schrauben-Versetzung	$\langle 110 \rangle$	$0^\circ$	-
60°- Versetzung	$\langle 110 \rangle$	$60^\circ$	$\{111\}$
Stufen-Versetzung	$\langle 110 \rangle$	$90^\circ$	$\{100\}$
30°- Versetzung	$\langle 211 \rangle$	$30^\circ$	$\{111\}$
Stufen-Versetzung	$\langle 211 \rangle$	$90^\circ$	$\{111\}$
73°- Versetzung	$\langle 211 \rangle$	$73^\circ 13'$	$\{311\}$
54°- Versetzung	$\langle 211 \rangle$	$54^\circ 44'$	$\{110\}$
Stufen-Versetzung	$\langle 100 \rangle$	$90^\circ$	$\{110\}$
45°- Versetzung	$\langle 100 \rangle$	$45^\circ$	$\{100\}$

**Tabelle 6.2.1:** Geometrisch mögliche Versetzungen im Strukturtyp der Zinkblende nach [Hor58].

Nicht notwendigerweise existieren alle in Tab. 6.2.1 aufgeführten Versetzungstypen auch in der Realität.

Bei höheren Versetzungsdichten dominieren typischerweise  $60^\circ$ -Versetzen, mit denen der Kristall auf thermische Spannungen reagiert. Das Modell von Ono [Ono88], das bereits in [Bir03, Sah04] ausführlich diskutiert wird, ermöglicht eine Bewertung, welches Gleitsystem auf eine auftretende Spannung reagiert. Damit kann die laterale Versetzungsverteilung bei hohen Versetzungsdichten gut beschrieben werden.

Für InP konnten bisher außer  $60^\circ$ -Versetzen in VGF-Material ein weiterer Versetzungstyp zweifelsfrei identifiziert werden [Sah04]:

- Stufenversetzungen mit Linienvektor parallel zu  $\langle 211 \rangle$ .

Zwar fanden sich auch Hinweise auf das Auftreten von  $45^\circ$ -Versetzen, doch konnte ihre Existenz nicht eindeutig bewiesen werden.

Auch für GaAs wurden in früheren Arbeiten am Erlanger Kristalllabor weitere Versetzungstypen beschrieben:

- Stufenversetzungen mit Linienvektoren parallel zu  $\langle 100 \rangle$  bzw.  $\langle 211 \rangle$ , [Bir04]
- Schraubenversetzungen mit einem Linienvektor parallel zu  $\langle 100 \rangle$  [Bir04]
- $45^\circ$ -Versetzen [Bir04]

Allerdings wird in den Arbeiten darauf hingewiesen, dass diese Versetzungstypen erst bei niedrigen Versetzungsdichten ( $EPD < 200 \text{ cm}^{-2}$ ) auftreten und bei höheren Versetzungsdichten  $60^\circ$ -Versetzen den dominierenden Versetzungstyp darstellen.

### 6.2.3 Experimentelle Befunde zur Versetzungsbildung in InP-Kristallen

Die Charakterisierung von Versetzungen kann, wie in Kap. 4.3.1 beschrieben, mittels Ätztechniken oder Beugungsverfahren durchgeführt werden.

Mit Hilfe der mit geringem experimentellem Aufwand durchführbaren Ätzverfahren erfolgt die Bestimmung der mittleren Versetzungsdichte, doch ist eine Charakterisierung der Versetzungstypen anhand der Form der Ätzgruben nur unter Vorbehalten möglich [Hir98]. Mit Hilfe der XRT können, wie in Kap. 6.2.3.5 ausgeführt, nicht nur die einzelnen Versetzungstypen eindeutig identifiziert, sondern auch die Ergebnisse neuer Ätzverfahren zur Bestimmung der mittleren Versetzungsdichte verifiziert werden.

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Prozessparameter auf die Verteilung und das Auftreten der einzelnen Versetzungstypen, sowie auf die Entwicklung der mittleren Versetzungsdichte aufgezeigt werden.

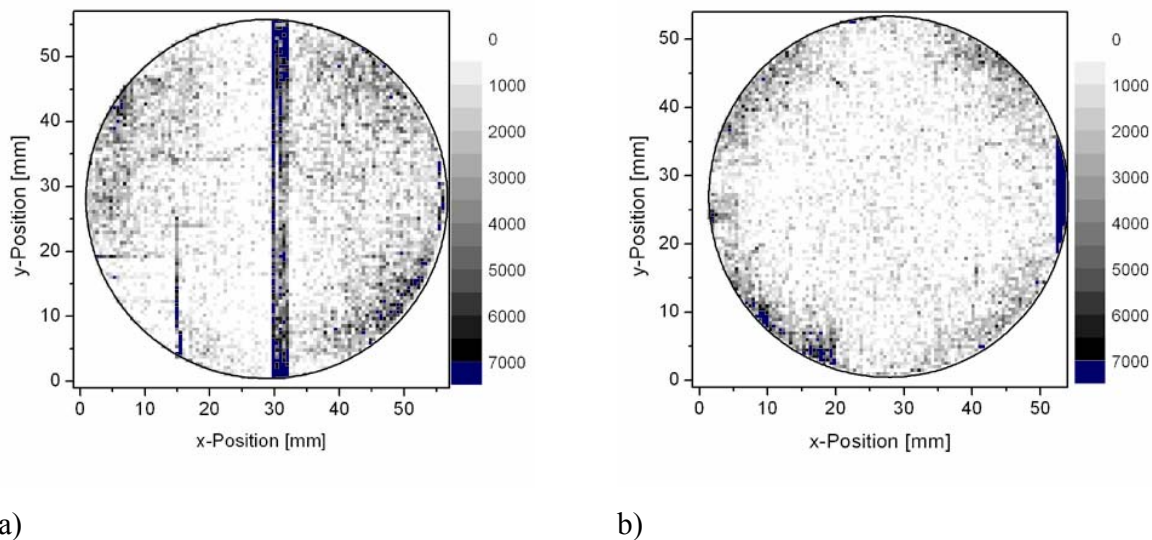
### 6.2.3.1 Verteilung der Versetzungen auf Testscheiben

#### *Laterale Verteilung der Versetzungen:*

Die Kenntnis der lateralen Verteilung von Versetzungen auf den Substratwafern ist für Hersteller von Epitaxieschichten von entscheidender Bedeutung, da gegebenenfalls Bauelemente in Gebieten mit hoher Versetzungsdichte vermieden werden können.

Abbildung 6.2.2 zeigt die laterale Verteilung der Versetzungen auf Scheiben aus dem Kristallzüchtungsexperiment InPFe14. Die Züchtung erfolgte aus Fe-dotierter Ausgangsschmelze in einem herkömmlichen Tiegel nach der Prozessführung Typ3a in Kap. 3.3.

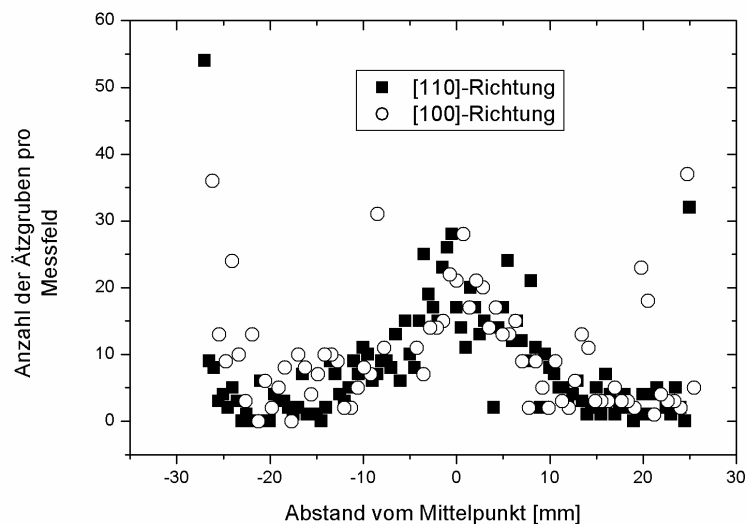
In Abb. 6.2.2 sind deutliche Zwillingslamellen zu erkennen. Dabei entspricht die rechte Hälfte der Scheibe der ursprünglich vorgegebenen Wachstumsrichtung  $\langle 100 \rangle$  mit einer mittleren EPD  $< 1700 \text{ cm}^{-2}$ . Durch Untersuchungen der Symmetrie der Ätzgrübchen konnte gezeigt werden, dass auch die Bereiche, die nach der Entstehung der Zwillingslamelle gewachsen sind, nach  $\langle 100 \rangle$  orientiert sind und in diesem Bereich der Scheibe eine mittlere EPD  $< 1000 \text{ cm}^{-2}$  aufweisen. So weist die in Abb. 6.2.2 gezeigte Scheibe mit einer mittleren EPD  $< 1000 \text{ cm}^{-2}$  keinerlei Bereich der ursprünglichen Orientierung mehr auf.



**Abbildung 6.2.2:** laterale Verteilung der Versetzungsdichte auf Testscheiben aus dem Fe-dotierten Kristall InPFe14; a) Scheibe direkt überhalb des Konus, b) Scheibe aus dem keimfernen Bereich des Kristalls.

Auf beiden Scheiben ist die häufig beschriebene W-förmige Verteilung der Versetzungsdichte zu erkennen, wie in Abb. 6.2.3 gezeigt. Diese weist eine charakteristische Anhäufung der Versetzungen an den [100]-Polen, sowie generell in den Randbereichen auf.

In Abb. 6.2.3 ist die Anzahl der Ätzgruben pro Messfeld für die kristallographische [110]- und [100]-Richtung aufgetragen. Dabei lässt sich für die [100]-Richtung über den gesamten Durchmesser im Mittel eine um 20 % größere Anzahl an Ätzgruben pro Messfeld feststellen. Nach Ono [Ono88] wird das beobachtete Verteilungsmuster durch die Einwirkung thermischer Spannungen während des Abkühlungsprozesses erzeugt. Wie weiterhin gezeigt, werden dabei für dieses Verteilungsmuster bevorzugt  $60^\circ$ -Versetzen in dem Gleitsystem  $\{111\} \frac{1}{2} \langle \bar{1}10 \rangle$  gebildet.



**Abbildung 6.2.3:** Anzahl der gefundenen Ätzgruben pro Messfeld für die zwei kristallographischen Richtungen [110] und [100] eines Wafers direkt über dem Konus des Kristalls InPFe14 mit einer mittleren EPD  $< 3000 \text{ cm}^{-2}$

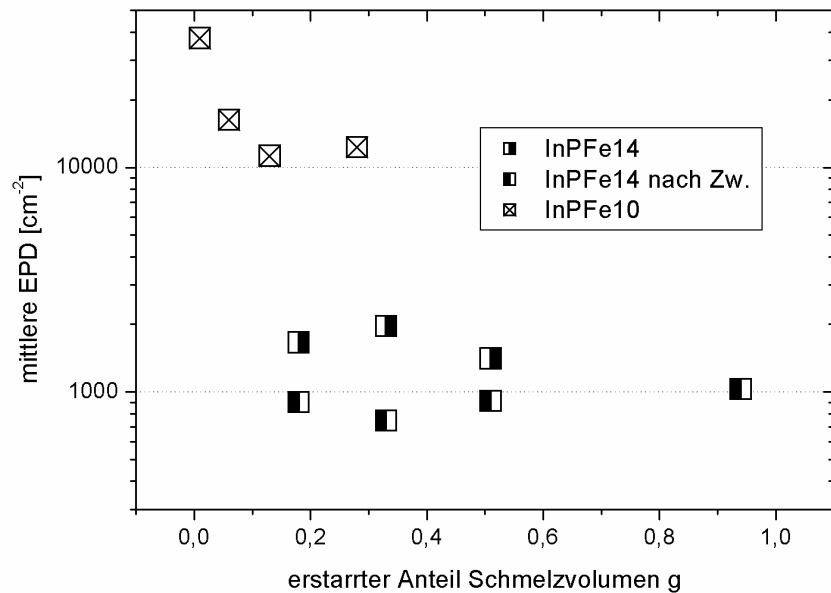
Besonders deutlich ausgeprägt konnte dieses Versetzungsmuster in Testscheiben mit einer EPD  $> 2000 \text{ cm}^{-2}$  beobachtet werden (siehe Abb. 5.3.1).

Zwar lassen sich an allen untersuchten Testscheiben versetzungsfreie Bereiche erkennen, die in manchen Fällen netzartig von Versetzungen umgeben sind, doch ist die ausgeprägte zelluläre Struktur, die für GaAs häufig beschrieben wird [Nau01], in InP nicht zu beobachten [Rud04].

Die Auswirkungen auf die Verteilung der Versetzungen, die sich durch Art und Menge von Dotierstoff, Veränderung der Tiegelgeometrie und der Prozessführung ergeben, betreffen den Wert der mittleren EPD sowie deren axialen Verlauf und sollen in den nächsten Kapiteln aufgezeigt werden.

*Axiale Verteilung der Versetzungen:*

In Abb. 6.2.4 ist der axiale Verlauf der mittleren EPD einiger Testscheiben von Fe-dotierten InP-Kristallen über dem erstarrten Anteil an Schmelzvolumen aufgetragen.



**Abbildung 6.2.4:** Axialer Verlauf der mittleren EPD einzelner Testscheiben über dem Anteil des erstarrten Schmelzvolumen g für Fe-dotierte InP-Kristalle; Prozess unter Einsatz eines Tiegels mit flachem Boden (InPFe10) bzw. eines herkömmlichen Tiegels mit einem Öffnungswinkel von 160° (InPFe14).

Wie aus Abb. 6.2.4 zu entnehmen bewegt sich die mittlere EPD für die in Kap. 3.3 beschriebene Prozessführung Typ3a in einem herkömmlichen Tiegel mit einem Öffnungswinkel von 160° in dem Bereich von ca. 1000 cm<sup>2</sup>. Dieser Wert scheint unabhängig von der Position der entnommenen Test-Scheibe. Dabei ist festzustellen, dass sich nach der schon beschriebenen Zwillingsbildung die mittlere EPD zunächst geringfügig verringert.

Im Falle einer Prozessführung für einen Tiegel mit flachem Boden (InPFe10) sinkt die mittlere EPD direkt nach der Ankeimposition auf einen Wert im Bereich von  $10\,000\text{ cm}^{-2}$ . Von einer Auswertung weiterer Scheiben bzgl. der mittleren EPD für diesen Züchtungsprozess wurde abgesehen, da bereits in der Scheibe bei einem erstarrten Anteil an Schmelzvolumen  $g = 0,3$  polykristallines Wachstum zu beobachten war, wie in Kap. 6.2.3.2 ausgeführt.

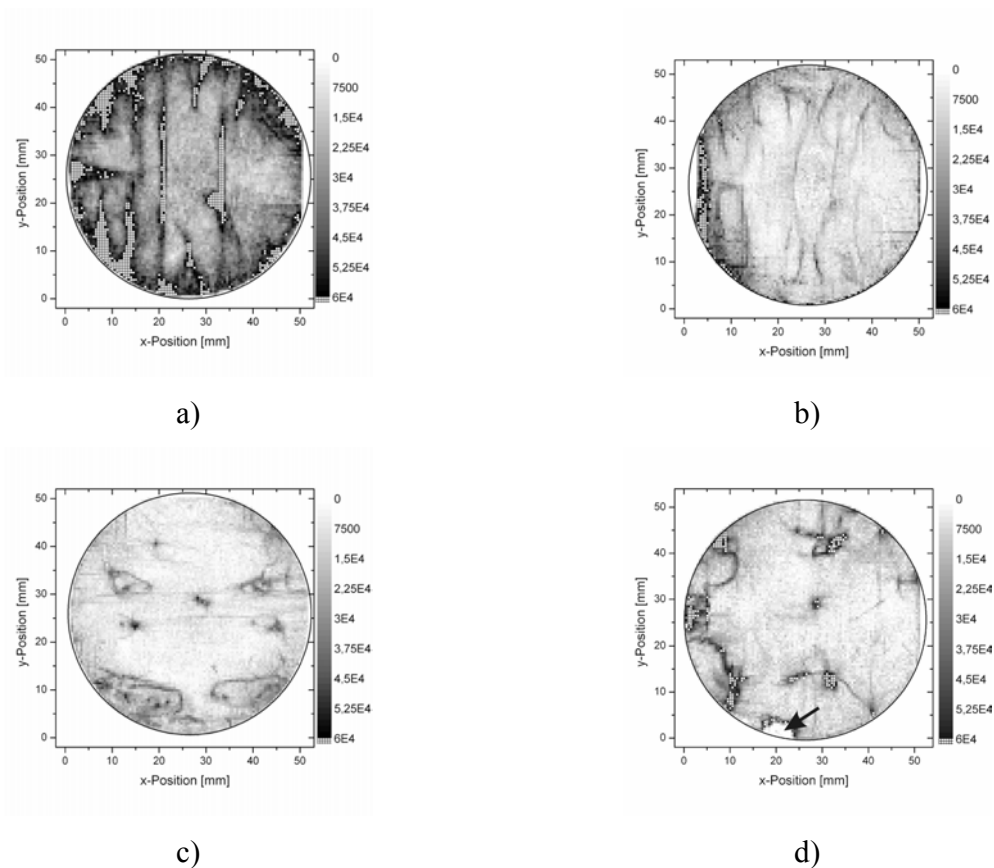
Der deutliche Unterschied in der mittleren EPD zwischen einer Züchtung in einem Tiegel mit flachem Boden (InPFe10) und einer Prozessführung in einem herkömmlichen Tiegel mit einem Öffnungswinkel von  $160^\circ$ , der sich in dem Bereich einer Größenordnung bewegt, kann zum einen auf die unterschiedliche Qualität der Keimkristalle, zum anderen auf die von der Prozessführung abhängigen thermischen Spannungen an der Phasengrenze (Abb. 3.3.3) zurückgeführt werden.

Wie schon in Abb. 5.3.1 b und Abb. 5.3.2 an der axialen Versetzungsverteilung in Keimkristallen eigener Herstellung gezeigt, kann bei Verwendung geeigneter „gitterhärtender“ Dotierstoffe auch bei Prozessführung von Typ1 eine deutliche Reduktion der Versetzungsdichte erreicht werden. Auf den Einsatz gitterhärtender Dotierstoffe wird in Kap. 6.2.3.4 noch eingegangen.

### **6.2.3.2 Versetzungsdichte und polykristallines Wachstum**

Bereits in früheren Arbeiten [Sah04, Ste00] konnte ein Zusammenhang zwischen hohen Versetzungsdichten und dem Auftreten von polykristallinem Wachstum beobachtet werden.

Das Auftreten von polykristallinem Wachstum erwies sich bei der Züchtung von Fe-dotierten InP-Kristallen vor allem bei der Verwendung von Tiegeln mit flachem Boden als Problem. Wie schon von Sahr [Sah04] für S-dotierte InP-Kristalle gezeigt ist bei dieser Art von Prozessführung die Qualität der eingesetzten Keimkristalle von entscheidender Bedeutung. Die im Rahmen dieser Arbeit qualitativ hochwertigsten eingesetzten Fe-dotierten Keimkristalle für die Züchtung von Fe-dotierten InP-Kristallen wiesen eine mittlere EPD  $< 30\,000\text{ cm}^{-2}$  auf.



**Abbildung 6.2.5:** Verteilung der Versetzungsdichte und Entstehung von polykristallinem Wachstum in Züchtungsexperiment InPFe10 (Tiegel mit flachem Boden); a) Scheibe aus dem Bereich der Ankeimposition, b) Scheibe ca. 4 mm über Ankeimposition, c) Scheibe ca. 9 mm über Ankeimposition, d) Scheibe ca. 15 mm über Ankeimposition mit polykristallinem Bereich durch Pfeil markiert.

Abb. 6.2.5 zeigt eine in dieser Arbeit mehrfach beobachtete Entwicklung der Versetzungsverteilung des Fe-dotierten Kristalls InPFe10 bis zum ersten Auftreten von polykristallinen Bereichen (Pfeil in Abb. 6.2.5 d).

So entwickeln sich im Verlauf des Züchtungsprozesses aus der hohen Versetzungsdichte im Bereich der Ankeimposition (Abb. 6.2.5 a), auf die in Kap. 6.2.3.3 im Detail eingegangen wird, zunächst Versetzungsbänder (Abb. 6.2.5 b) die bei weiterem Fortschreiten des Kristallisationsprozesses zu Versetzungsbündeln agglomerieren (Abb. 6.2.5 c). Gelangen diese Versetzungsbündel an die Grenzfläche Kristall- $B_2O_3$ , so wurde meist polykristallines Wachstum beobachtet (Abb. 6.2.5 d).

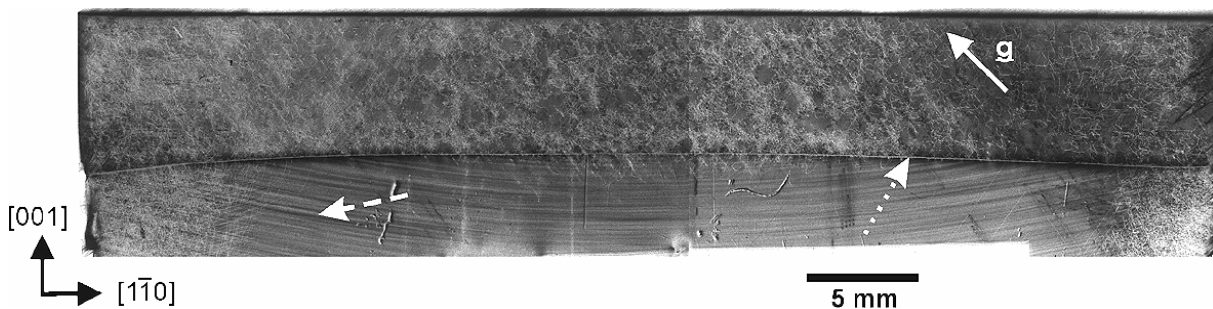


Dieser Zusammenhang von Versetzungsbündeln und polykristallinem Wachstum an der Grenzfläche Kristall-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde auch schon für GaAs [Ste00] beschrieben.

Ein weiteres Indiz für den Einfluss der Versetzungsdichte auf die Bildung von polykristallinen Bereichen liefert auch die Tatsache, dass bei identischen Prozessparametern die Herstellung von S-dotierten InP-Kristallen möglich ist die keine polykristallinen Bereiche aufweisen. Dabei ist neben der Reduktion der resultierenden Versetzungsdichte durch die gitterhärtende Wirkung der S-Dotierung auch die Qualität der Keimkristalle von entscheidender Bedeutung [Sah04].

### 6.2.3.3 Versetzungsbildung an der Ankeimposition

Auf Grund der entscheidenden Bedeutung der Versetzungsentwicklung an der Ankeimposition für den Erfolg eines Züchtungsexperiments wurden von einigen ausgewählten Kristallen orientierte Längsschnitte angefertigt und für die Untersuchung mittels Röntgentopographie (XRT) präpariert (siehe Kap. 5.1).

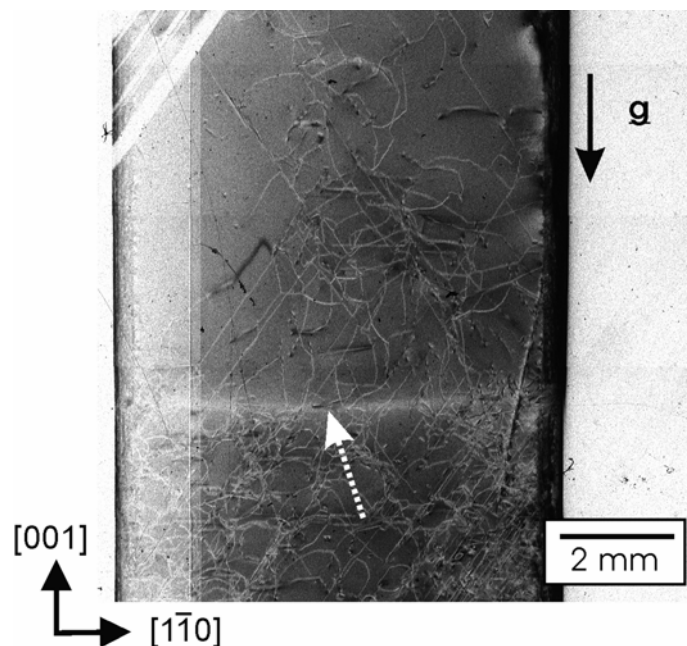


**Abbildung 6.2.6:** Längsschnitt durch den Bereich der Ankeimstelle des S-dotierten InP-Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe16; Ankeimposition durch gepunkteten Pfeil, Dotierstoffstreifen des Keimkristalls durch gestrichelten Pfeil markiert; Beugungsvektor  $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$ .

Abb. 6.2.6 zeigt den Längsschnitt durch den Bereich der Ankeimposition des S-dotierten InP-Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe16. Dabei kam ein S-dotierte LEC Keimkristall mit einer mittleren EPD  $< 1000 \text{ cm}^{-2}$  in einem Tiegel mit flachem Boden zum Einsatz. Wie aus der Abbildung deutlich zu erkennen sind im zentralen Bereich des Keimkristalls neben deutlichen Dotierstoffstreifen (gestrichelter Pfeil) nur vereinzelte Versetzungen zu beobachten. In den Randbereichen des Keimkristalls finden sich eine markante Anhäufung von Versetzungen die, wie durch die numerische Simulation gezeigt werden kann, durch thermische Spannungen

induziert werden (Abb.6.2.19 b). An der Ankeimposition (gepunkteter Pfeil) ist dann ein sprunghafter Anstieg der Versetzungsdichte festzustellen. Da im Volumen des Keimkristalls nur vereinzelt Versetzungen beobachtet werden können, ist in diesem Fall der Einfluss der vom Keimkristall in das Volumen eingewachsenen Versetzungen als gering anzusehen. Doch macht die Versetzungsmultiplikation an der Ankeimposition deutlich, wie wichtig die Keimqualität bei dieser Art der Prozessführung für das Ergebnis des Züchtungsexperiments ist.

Eine völlig andere Situation zeigt Abb. 6.2.7 für einen Längsschnitt durch die Ankeimstelle des Züchtungsexperiments InPFe08. Hier beobachtet man in dem nicht aufgeschmolzenen Keimkristall eine, im Vergleich zu dem gewachsenen Bereich, erhöhte Versetzungsdichte. Die aus dem Keimkristall einwachsenden Versetzungen annihilieren zum großen Teil nach wenigen mm oberhalb der Ankeimposition.



**Abbildung 6.2.7:** Längsschnitt durch den Bereich der Ankeimstelle des Fe-dotierten InP-Kristalls aus Züchtungsexperiment InPFe08; Ankeimposition ist markiert durch gepunkteten Pfeil, Beugungsvektor  $\mathbf{g} = [\bar{4}00]$ .

Allerdings konnte eine Reduzierung der Versetzungsdichte an anderen Längsschnitten aus Züchtungsexperimenten unter Verwendung herkömmlicher Tiegel nicht in dieser Ausprägung beobachtet werden. Eine Versetzungsbündelung oberhalb der Ankeimposition, wie sie für GaAs

beschrieben wurde [Amo98a, Bir03, Ste00], konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

Vergleicht man die Situation direkt über der Ankeimposition für die beiden gezeigten Prozessführungen, so lässt sich auch ein Unterschied in den auftretenden Versetzungstypen feststellen. So stellen für Prozesstyp I Versetzungen mit gekrümmten Linienvektor ( $60^\circ$ -Versetzungen) den dominierenden Versetzungstyp dar. Für die Prozessführung bei herkömmlichen Tiegeln finden sich neben wenigen Versetzungen mit gekrümmten Linienvektoren Versetzungen mit geraden Linienvektoren. Eine eindeutige Identifizierung des Versetzungstyps war auf Basis der vorliegenden Topogramme allerdings nicht möglich.

Untersuchungen im Bereich der Ankeimposition mittels Transmissionselektronenmikroskopie führten zu keinen verwertbaren Ergebnissen.

#### **6.2.3.4. Züchtung versetzungsarmer InP-Kristalle**

Für die Gewinnung versetzungsarmer InP-Kristalle bieten sich grundsätzlich zwei mögliche Ansätze an:

- Einsatz gitterhärtender Dotierstoffe [Sek78]
- Weitere Reduktion der beim Wachstum auftretender thermischen Spannungen durch eine Optimierung des experimentellen Aufbaus

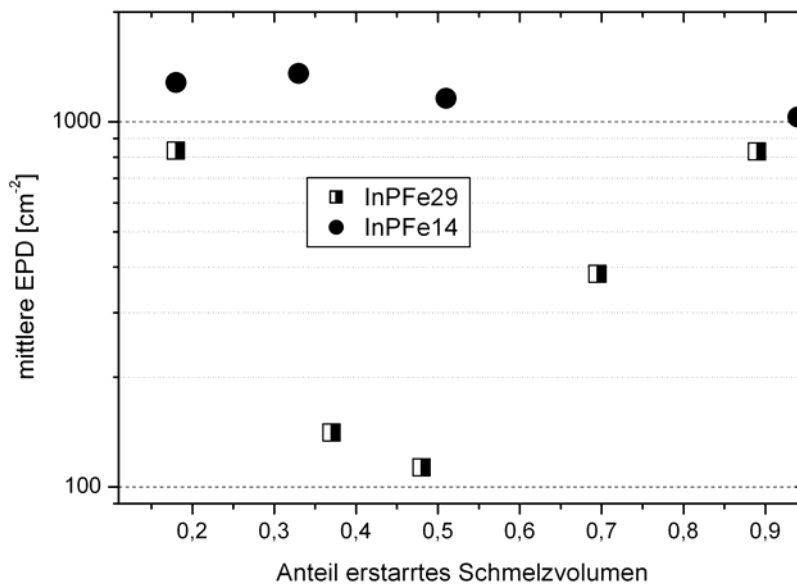
##### *Einsatz gitterhärtender Dotierstoffe*

Um den semiisolierenden Charakter der gezüchteten Kristalle nicht zu verändern, beschränkt sich die Auswahl möglicher gitterhärtender Dotierstoffe auf isoelektronische Elemente (Ga, As, Sb). Die Eigenschaften solcher Co-Dotierungen wurden bisher nur für LEC-Kristalle [Coq87, Haj87, Jac83, Kat86, Shi86, Toh84] untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur in einem Züchtungsexperiment InPFe09 der Einsatz isoelektronischer Co-Dotierungen in Form von GaAs untersucht. Dabei trat jedoch bereits an der Ankeimposition polykristallines Wachstum auf. Da durch die notwendigen hohen Konzentrationen an Dotierstoffen (ca.  $5,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) die Gefahr der Bildung von polykristallinem Wachstum durch konstitutionelle Unterkühlung stark ansteigt, wurde im weiteren Fortgang der Arbeit die Optimierung des experimentellen Aufbaus in den Vordergrund des Interesses gestellt.

### *Optimierung des experimentellen Aufbaus*

Da für die resultierende Versetzungsdichte in den gewonnenen Kristallen in erster Linie die auftretende von Mises Spannung verantwortlich ist, war die Reduzierung dieser thermischen Spannung bei der Auswahl der möglichen Prozessparameter ein entscheidendes Kriterium, wie in Kap. 3.3 beschrieben. Um den Einfluss des thermischen Kontaktes zwischen Tiegelwandung und Suszeptormaterial zu untersuchen wurde in einem Züchtungsexperiment (InPFe29), wie in Kap. 4.2 beschrieben, der Tiegel von dem Suszeptor entkoppelt. Dadurch sollten Inhomogenitäten in der Wärmeableitung aus dem Tiegel, die durch Fehlpassung des Suszeptorbechers an den Tiegel hervorgerufen werden, eliminiert werden. Ansonsten wurden, wie auch für das Züchtungsexperiment InPFe14, die thermische Prozessführung vom Typ3a aus Kap. 3.3 angewandt. Dadurch ergaben sich allerdings in der nachträglich durchgeführten numerischen Simulation deutliche Abweichungen von der angestrebten konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von 2 mm/min. Bei diesem Züchtungsexperiment trat im Bereich des Konus polykristallines Wachstum und im Keimkanal Zwillingsbildung auf. Doch konnten über die gesamte Kristalllänge Halbscheiben mit einer Orientierung nach [001] für eine Bestimmung der mittleren EPD ausgewertet werden. Um die Messzeit zu verkürzen, wurde dabei nur jedes 5-te Feld (Kap.5.1) ausgewertet.

Wie in Abb. 6.2.8 gezeigt ist über die gesamte Länge des Kristalls die mittlere EPD  $< 1000 \text{ cm}^{-2}$ . Über den Bereich des erstarrten Schmelzvolumens von 0,35-0,7 wird sogar eine mittlere EPD  $< 500 \text{ cm}^{-2}$  beobachtet. Als Vergleich ist in Abb. 6.2.8 auch der axiale Verlauf der mittleren EPD aus dem Züchtungsexperiment InPFe14, das unter den Prozessbedingungen vom Typ3a (Kap. 3.3) durchgeführt wurde, aufgetragen.



**Abbildung 6.2.8:** Axialer Verlauf der mittleren EPD für die Züchtungsexperimente InPFe14 (Mittelwert aus Abb. 6.2.4) und InPFe29 (Halbscheiben ausgewertet) über dem erstarrten Anteil.

Der Vergleich zwischen diesen zwei Züchtungsexperimenten belegt auch die Effektivität dieses experimentellen Aufbaus hinsichtlich der Versetzungsdichte, da in beiden Fällen Zwillingsbildung auftrat, und die erzielten Ergebnisse somit vergleichbar sind.

Das in Züchtungsexperiment InPFe29 auftretende Fehlwachstum lässt sich durch folgende Mängel in der Realisierung des experimentellen Aufbaus plausibel erklären:

Durch das Einbringen der Graphitfolie kann zwar größtenteils von einer räumlichen Trennung des zylindrischen Teils des Tiegels vom Suszeptor ausgegangen werden, doch kann nicht sichergestellt werden, dass dies auch für den Konus bzw. den Keimkanal gewährleistet ist.

Wie in Abb. 4.1.5 gezeigt ist der Tiegel durch einen (mindestens) dreigeteilten Aufbau in der Züchtungsanlage positioniert. Damit ist die Möglichkeit einer Gasströmung bei hohem Drücken entlang der Kontaktflächen der einzelnen Baueinheiten gegeben. Da auf Grund der gegebenen Umstände das Einbringen der Graphitfolie nur punktuell möglich war, könnte diese Strömung durch einen „Kamineffekt“ noch verstärkt werden.

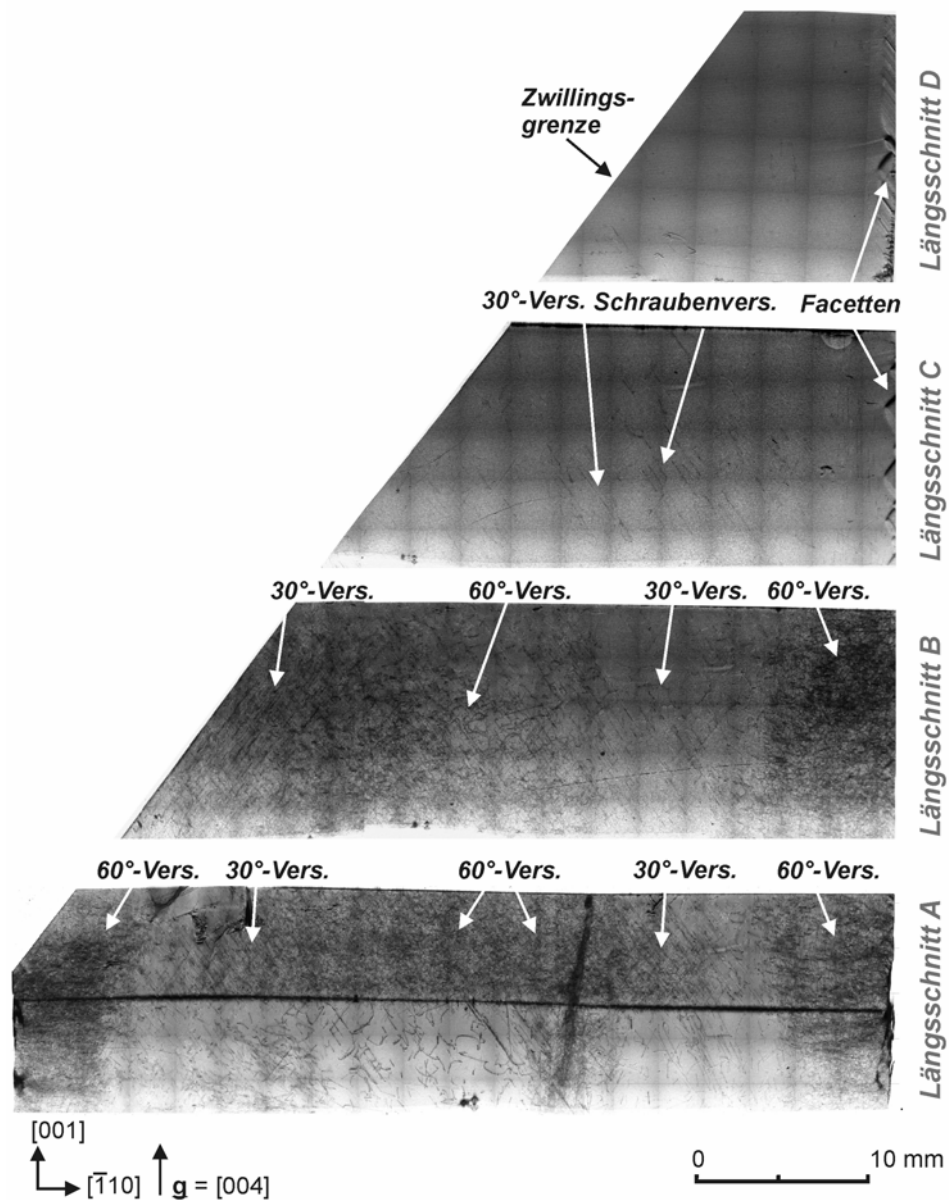
### 6.2.3.5 Versetzungstypen in InP-Kristallen mit niedriger Versetzungsdichte

Mit Hilfe der XRT-Technik kann durch das so genannte  $\mathbf{g} \times \mathbf{b}$ -Kriterium der jeweilige Versetzungstyp identifiziert werden. Für eine reine Schraubenversetzung ist der Kontrast annähernd proportional zu dem Skalarprodukt aus dem Burgersvektor  $\mathbf{b}$  und dem Beugungsvektor  $\mathbf{g}$ . Stehen diese beiden Vektoren senkrecht aufeinander, so gilt  $\mathbf{g} \times \mathbf{b} = 0$  und der Kontrast verschwindet. Bei reinen Stufenversetzungen gilt als zusätzliche Bedingung für ein vollständiges Verschwinden des Kontrastes  $(\mathbf{g} \times \mathbf{l}) \times \mathbf{b} = 0$ . Für Mischtypen wie  $60^\circ$ -Versetzen kann ein vollständiges Verschwinden des Kontrastes nicht erreicht werden. Doch wird auch in diesem Fall eine Minimierung des Kontrastes beobachtet [Bow98]. Damit kann durch die Analyse von Topogrammen, die mit unterschiedlichen Beugungsvektoren aufgenommen wurden (Abb.6.2.12), der Burgersvektor bestimmt und unter Berücksichtigung des Linienvektors der Versetzungstyp identifiziert werden.

#### *Kristalle aus Tiegelrn mit flachem Boden*

Im Rahmen seiner Studienarbeit am Erlanger Kristalllabor untersuchte Herr André Trepper [Tre04] die axiale Verteilung von verschiedenen Versetzungstypen in einem S-dotierten InP-Kristall, der nach der Prozessführung vom Typ1 aus Kap. 3.3 gewonnen wurde. Abb. 6.2.9 zeigt den gesamten Kristall, sowie in den einzelnen Längsschnitten auftretende Versetzungstypen.

Direkt über der Ankeimposition steigt die mittlere EPD am Ende des Längsschnittes A auf  $EPD < 5500 \text{ cm}^{-2}$ . In diesem Bereich stellen  $60^\circ$ -Versetzen den dominanten Versetzungstyp dar. Daneben lassen sich vereinzelt auch  $30^\circ$ -Versetzen beobachten. In Längsschnitt verringert sich die Anzahl der  $60^\circ$ -Versetzen.



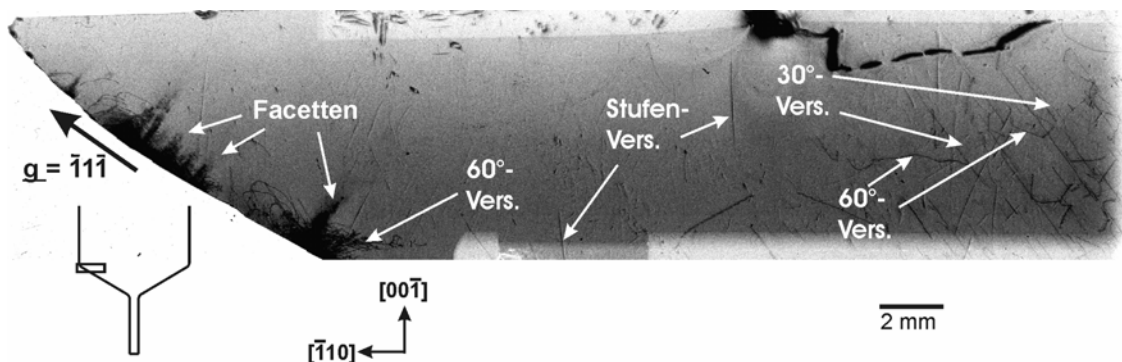
**Abbildung 6.2.9:** Röntgentopogramm eines S-dotierten InP-Kristalls, der mit der Prozessführung Typ1 aus Kap. 3.3 gewonnen wurde.

Am Anfang von Längsschnitt C beträgt die mittlere EDP  $< 1800 \text{ cm}^{-2}$ . In diesem Abschnitt sind nur noch vereinzelt 60°-Versetzungen zu beobachten. Neben 30°-Versetzungen, die hier den dominanten Versetzungstyp darstellen, lassen sich auch Schraubenversetzungen beobachten. Längsschnitt D ist annähernd frei von Versetzungen. Dies bestätigt den starken gitterhärtenden

Effekt von S in hohen Konzentrationen, der für diesen Prozess auch von Sahr [Sah04] schon beschrieben wurde.

### *Kristalle aus herkömmlichen konusförmigen Tiegeln*

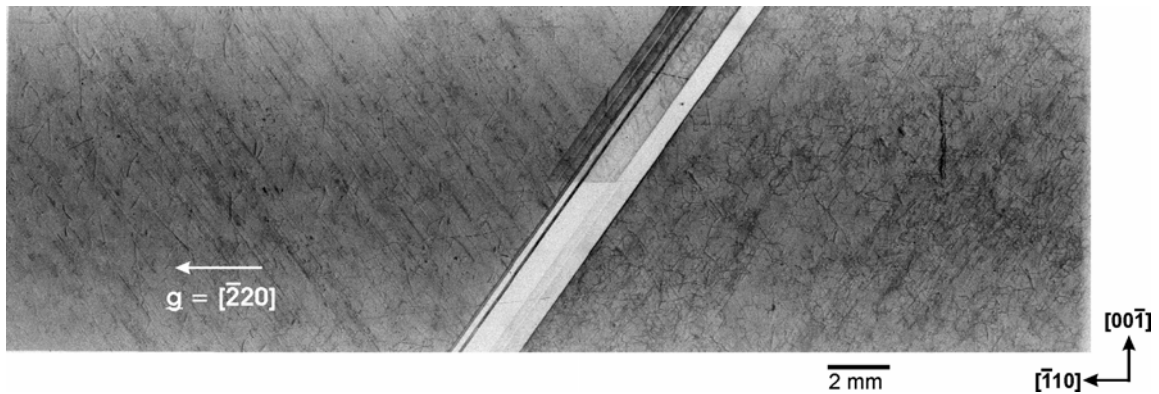
Neben den Kristallen, die im Erlanger Kristalllabor gezüchtet wurden, waren auch Kristalle des Industriepartners FCM Gegenstand der XRT-Untersuchungen. Dabei handelte es sich um Längsschnitte von Fe-dotierten 4<sup>++</sup>-InP-Kristallen. Abb. 6.2.10 zeigt ein Röntgentopogramm einer solchen Probe.



**Abbildung 6.2.10:** Röntgentopogramm vom versetzungsarmen Bereich des Längsschnittes der Probe FCM05 (Fe-dotierter 4<sup>++</sup>-InP Kristall).

Direkt über diesem Längsschnitt wurde (von FCM) eine mittlere EPD  $< 350 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Anzumerken ist, dass in dieser Probe im Übergangsbereich von Keimkanal zu Konus Zwillingsbildung auftrat. Dies ist in soweit von Bedeutung, da die Versetzungsdichte nach einer Zwillingsbildung abnimmt [Han99]. Wie Abb. 6.2.11 zeigt, ändert sich dabei auch die Natur des dominierenden Versetzungstyps.



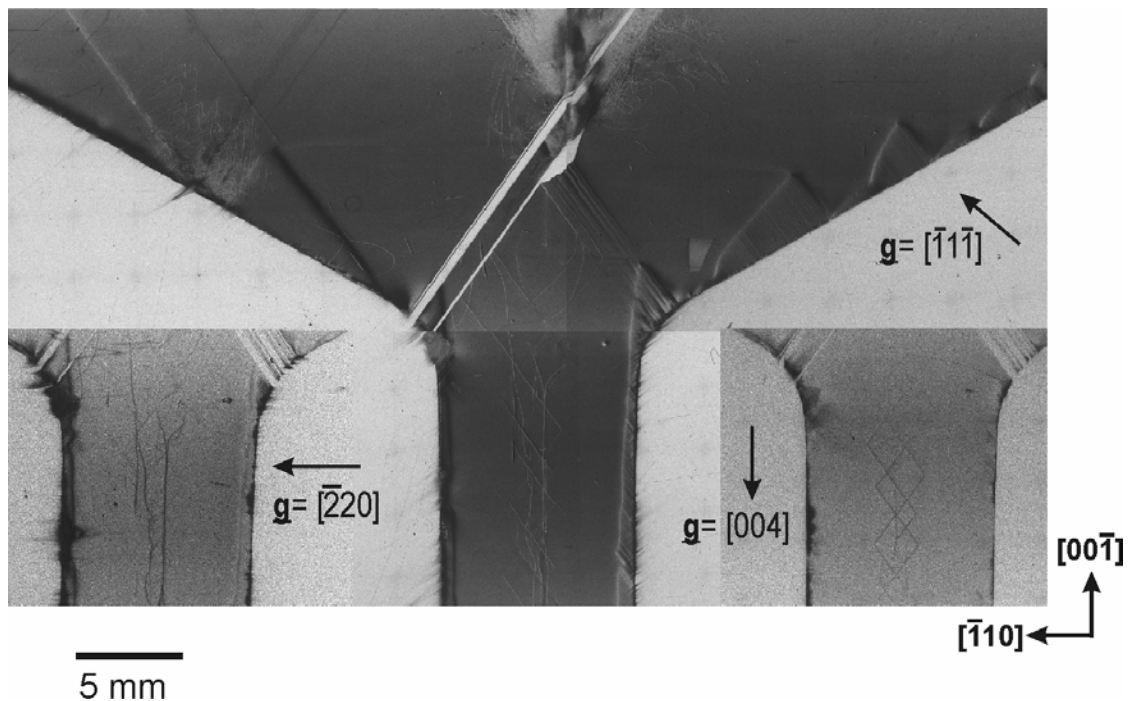


**Abbildung 6.2.11:** Änderung des dominierenden Versetzungstyps nach der Zwillingsbildung (linke Bildhälfte) in Probe FCM05.

In der rechten Bildhälfte (vorgegebene Wachstumsrichtung) finden sich zahlreiche  $60^\circ$ -Versetzungen mit einem gekrümmten Linienvektor. Dagegen dominieren in der linken Bildhälfte (nach der Zwillingsbildung)  $30^\circ$ -Versetzungen. Außerdem konnten in dieser Probe noch folgende Versetzungstypen eindeutig identifiziert werden:

- $45^\circ$ -Versetzungen mit Linienvektor  $\langle 100 \rangle$
- Schraubenversetzungen mit Linienvektor  $\langle 110 \rangle$

Abb. 6.2.12 zeigt Röntgentopogramme eines Längsschnittes eines 2“ S-dotierten InP Kristalls aus dem Züchtungsexperiment InPFe18.



**Abbildung 6.2.12:** Röntgentopogramme eines Längsschnitts aus dem S-dotierten InP-Kristall aus Züchtungsexperiment InPFe18.

Durch die Variation des Beugungsvektors  $\mathbf{g}$  lassen sich folgende Versetzungstypen identifizieren:

- Schraubenversetzungen mit Linienvektor  $\mathbf{l} = \langle 001 \rangle$ , ausgelöscht bei einem Beugungsvektor  $\mathbf{g} = (004)$
- $54^\circ$ -Versetzen mit Linienvektor  $\mathbf{l} = \langle 211 \rangle$ , ausgelöscht bei einem Beugungsvektor  $\mathbf{g} = \langle \bar{2}\bar{2}\bar{0} \rangle$
- $60^\circ$ -Versetzen mit gekrümmten Linienvektoren.

Das Auftreten der Schrauben- und  $54^\circ$ -Versetzen beschränkt sich in diesem Beispiel auf den Keimkanal. Da es an diesem Längsschnitt nicht möglich war die Ankeimposition zu untersuchen, kann keine Aussage getroffen werden, ob diese Versetzungen aus dem Keimkristall eingewachsen sind.  $60^\circ$ -Versetzen treten in diesem Beispiel an flächenhaften Defekten auf. In der rechten Bildhälfte an dem Ursprung einer (dünnen) Zwillingslamelle, in der Bildmitte in dem Bereich in dem sich zwei Zwillingslamellen vereinigen und polykristallines Wachstum einsetzt. Die restlichen Bereiche des Kristalls sind annähernd frei von Versetzungen.

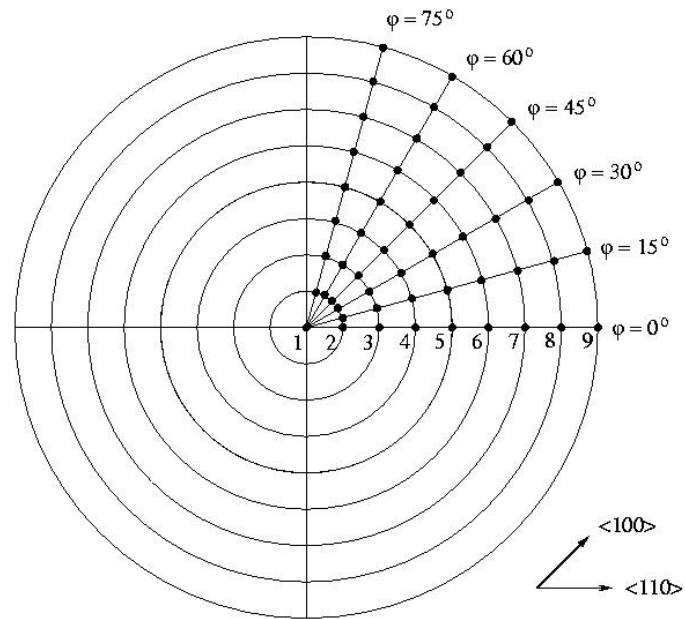
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in Kristallen mit einer niedrigen Versetzungsdichte bisher für VGF-InP noch nicht beschriebene Versetzungstypen identifiziert werden konnten. Dies

steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von Moore [Moo99], die in S-dotiertem InP mit  $EPD < 200 \text{ cm}^{-2}$  nur  $60^\circ$ -Versetzungen detektieren konnten.

#### **6.2.4 Versetzungsmodellierung**

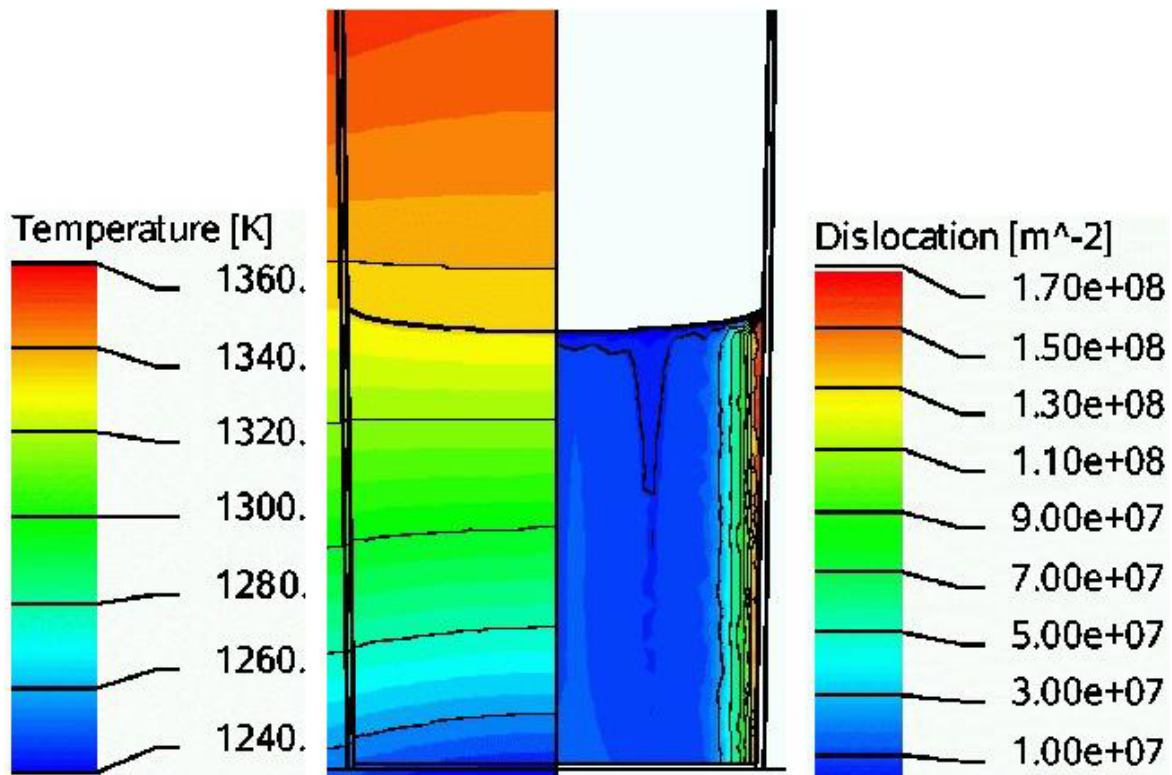
Im Rahmen einer Dissertationsarbeit von N. Banos [Ban05] am Erlanger Kristalllabor wurde für die Modellierung der Versetzungsbildung ein quasistationäres Alexander-Haasen-Modell in die Software CrysVUn implementiert. Um die numerischen Ergebnisse zu verifizieren, wurden unter anderem auch Züchtungsprozesse und Kristalle aus der vorliegenden Arbeit untersucht. Dabei waren sowohl Kristalle aus der Prozessführung 1 als auch aus Prozessführung 3 (Tab. 4.3) Gegenstand der Untersuchungen.

Weil die experimentell gefundene EPD-Verteilung auf dem Wafer eine typische 4-er Symmetrie zeigt (Kap. 6.2.3.1), die numerischen Resultate jedoch die Symmetrie des Kristalls nicht berücksichtigen, wurde folgende Vorgehensweise für die Mittelung der experimentellen Daten entlang des Azimuts angewandt: Entlang des Radius wurde in 9 Punkten für 6 unterschiedliche azimutale Koordinaten (siehe Abb. 6.2.13) die EPD aus der Tabelle gelesen. Die 9 Punkte sind gleichmäßig zwischen Mitte und Rand des Wafers verteilt. Die 6 azimutalen Koordinaten wurden so gewählt, dass ein Viertel des Wafers abgedeckt wird. Eine schematische Darstellung dieser Punkte auf dem Wafer ist in Abb. 6.2.13 gezeigt. Aus jeweils 6 EPD-Werten, mit gleichem Abstand von der Wafer Mitte, wurde ein Mittelwert gebildet, der anschließend mit den Simulationsergebnissen verglichen wurde.



**Abbildung 6.2.13:** Schematische Darstellung der Punkte auf dem Wafer die für die Bildung des azimuthalen Mittelwerts der EPD herangezogen werden.

Abb. 6.2.14 zeigt die berechnete Temperaturverteilung sowie die aus den thermischen Randbedingungen entstehende Versetzungsverteilung für eine Prozessführung des Typs 1 aus Tab. 4.3.

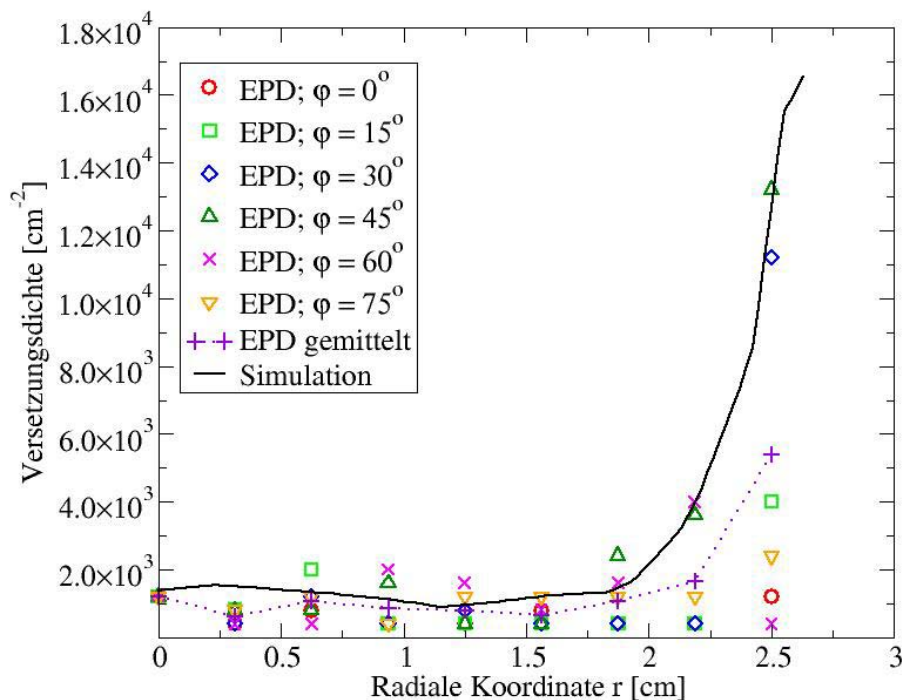


**Abbildung 6.2.14:** Axialer Schnitt der Geometrie des Tiegels mit flachen Boden zur Herstellung von 2" InP nach den VGF-Verfahren mit dem in CrysVUn berechneten Temperaturfeld (links) und der berechneten Versetzungsdichte (rechts).

Die Verteilung der gemessenen EPD auf dem Wafer, der etwa 2 cm über der Ankeimstelle entnommen wurde, ist aus der Studienarbeit von A. Trepper [Tre04] zu entnehmen.

Die numerisch ermittelte radiale Versetzungsverteilung wurde mit dem Mittelwert der experimentellen Daten verglichen. Die experimentellen Daten waren für den gesamten Wafer in tabellarischer Form bekannt. Die Mittelwertbildung der gemessenen EPD-Werte in azimuthaler Richtung erfolgte nach dem beschriebenen Algorithmus (siehe Abb. 6.2.13).

Abb. 6.2.15 stellt graphisch die gemessene EPD auf einem Wafer, der auf Höhe der in Abb. 6.2.14 gezeigten Phasengrenze entnommen wurde, für 6 azimuthale Koordinaten, deren Mittelwert und die numerisch berechnete Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der radialen Koordinate dar.



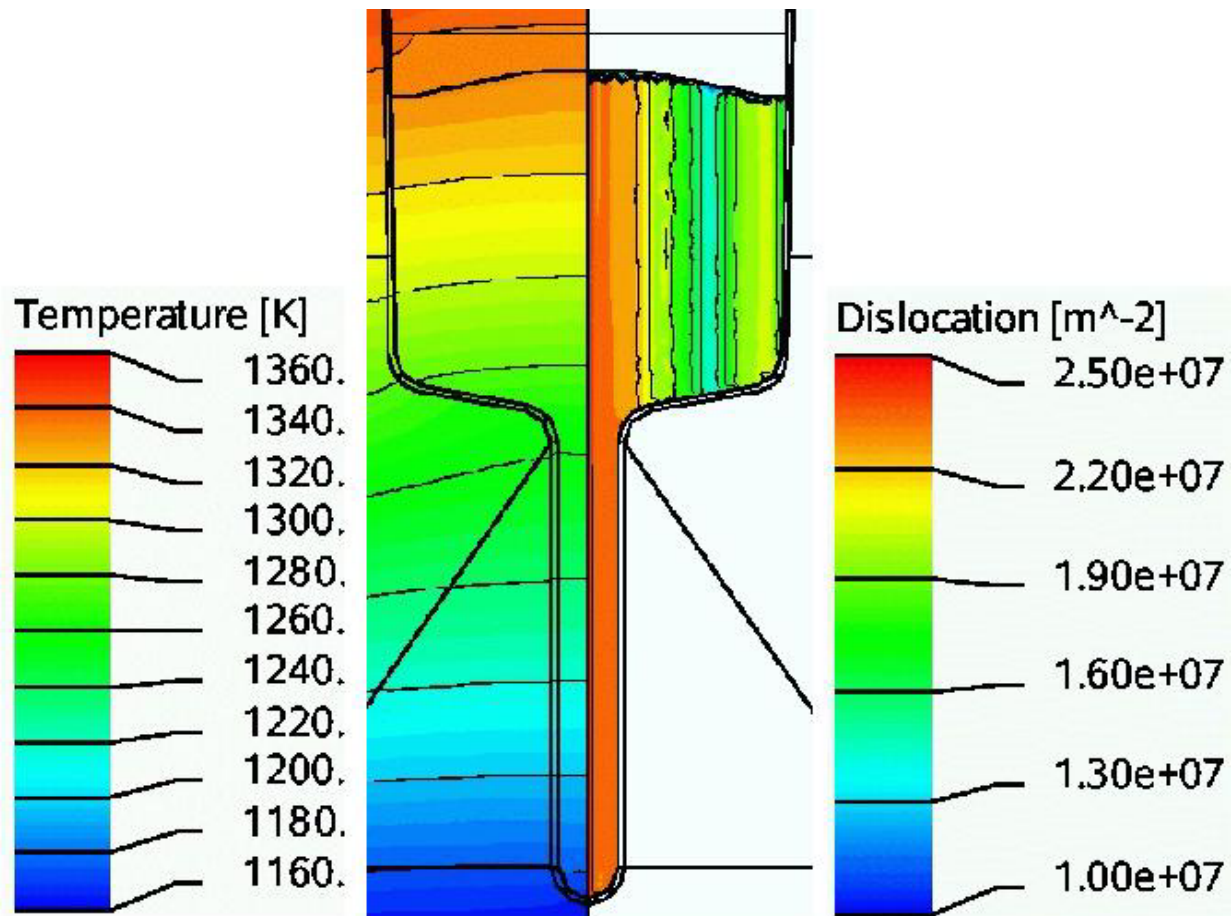
**Abbildung 6.2.15:** radiale Verteilung der berechneten und experimentell ermittelten Versetzungsdichte in 6 unterschiedlichen azimuthalen Richtungen auf einem 2" InP-Wafer. Die gepunktete Linie gibt den Mittelwert der experimentellen Daten an.

Wie Abb. 6.2.15 zeigt, sind für eine radiale Koordinate  $r < 2$  cm die EPD-Werte klein und nahezu unabhängig von der azimuthalen Koordinate. In diesem Bereich kann eine sehr gute qualitative, aber auch eine relativ gute quantitative Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Simulationsergebnissen festgestellt werden. Am Rand der Wafer (für  $r > 2$  cm) steigt die Versetzungsdichte. Qualitativ stimmt der Verlauf der numerisch ermittelten Versetzungsdichte mit dem experimentellen Mittelwert überein, doch weichen die Absolutwerte stark voneinander ab.

Im Abb. 6.2.15 ist weiterhin zu erkennen, dass der numerisch ermittelte Wert mit dem experimentellen Wert für azimuthale Winkel  $\varphi = 300^\circ$  bzw.  $\varphi = 45^\circ$  übereinstimmt. Der radiale Verlauf der numerischen Daten stimmt am besten mit dem Verlauf der experimentellen EPD-Werten für azimuthale Koordinate  $\varphi = 45^\circ$  (entspricht der Kristallographischen Richtung [100]) überein.

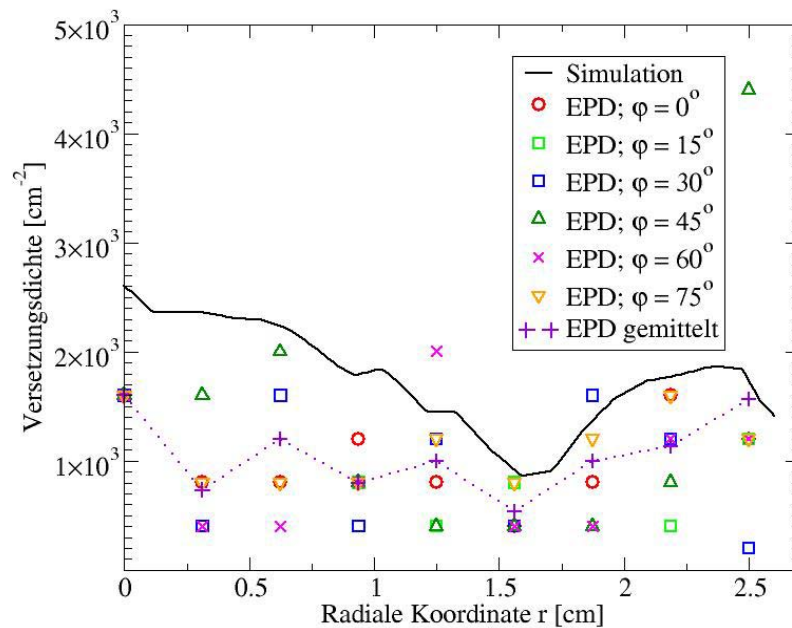
Die Simulationsergebnisse sind entlang des gesamten Radius höher als die gemittelten EPD-Werte. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass in dem numerischen Modell die Anihilation der Versetzungen nicht berücksichtigt ist.

Abb. 6.2.16 zeigt die berechnete Temperaturverteilung sowie die aus den thermischen Randbedingungen entstehende Versetzungsverteilung für eine Prozessführung des Typs 3 aus Tab. 4.3.



**Abbildung 6.2.16:** Axialer Schnitt der Tiegelgeometrie mit Kristall und Schmelze sowie das berechnete Temperaturfeld (links) und Isolinien der Versetzungsdichte (rechts).

Der Vergleich zwischen der experimentell bestimmten EPD und den numerischen Werten wurde an einem Wafer aus dem Kristallzüchtungsexperiment InPFe14 (siehe Abb. 6.2.2b) durchgeführt. In Abb. 6.2.17 ist die radiale Verteilung der gemessenen EPD entlang der 6 azimuthalen Richtungen (siehe Abb. 6.2.13), der gebildete Mittelwert der EPD und die numerisch ermittelte Versetzungsdichte gezeigt.



**Abbildung 6.2.17:** Vergleich der experimentellen und simulierten Versetzungsdichte für einen 2" Fe-dotierten InP Wafer entlang der radialen Koordinate  $r$ .

Abb. 6.2.17 zeigt, dass die radiale Verteilung der EPD für die unterschiedlichen azimuthalen Koordinaten nicht homogen ist. Der in azimuthaler Richtung gemittelte EPD-Wert stimmt qualitativ gut mit den Simulationsergebnissen überein. Die numerisch berechnete Versetzungsdichte ist größer als der experimentelle Mittelwert. In der Mitte des Wafers sind die Unterschiede zwischen experimentell und numerisch ermittelten Werten etwa doppelt so groß wie am Rand des Wafers.

Da sich die experimentellen EPD-Werte auf Grund der anisotropen Eigenschaften des Kristallgitters für die verschiedenen azimuthalen Koordinaten unterscheiden, ist es schwer einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit dem vorhandenen Simulationsmodul durchzuführen.

Mit dem in CrysVUn implementierten Simulationsmodul lässt sich, wie gezeigt, die Versetzungsdichte für die jeweiligen Züchtungszeitpunkte qualitativ – in manchen Fällen auch quantitativ – gut vorhersagen.

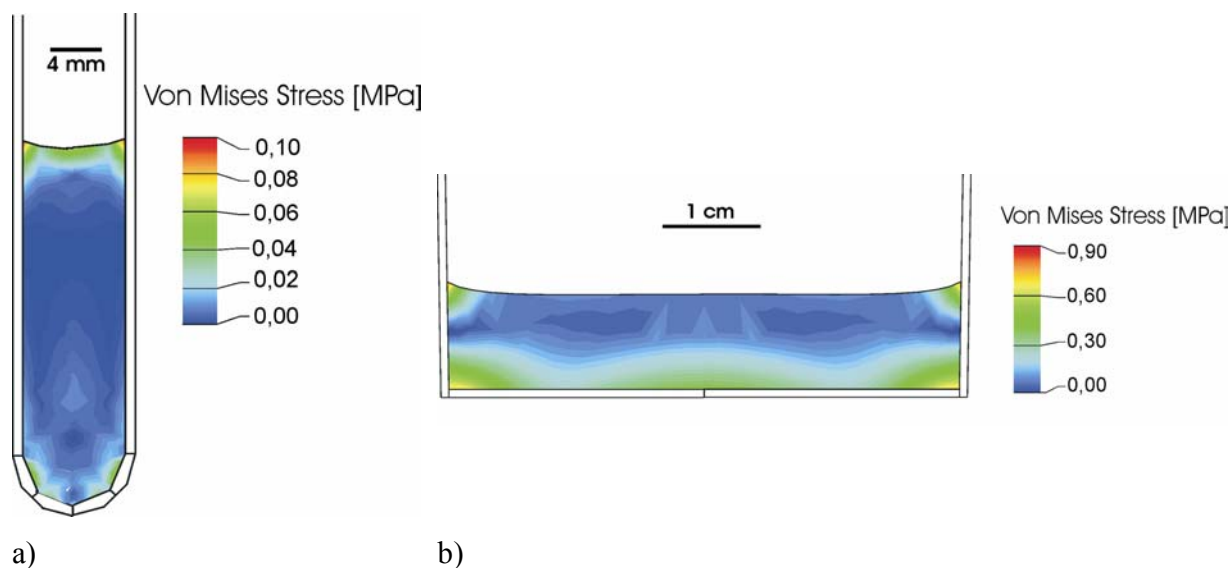


### 6.2.5 Diskussion

Die Untersuchung zu polykristallinem Wachstum die im Rahmen dieser Arbeit in Tiegeln mit flachem Boden durchgeführt wurden (siehe Kap. 6.2.3) zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte und dem Auftreten von polykristallinem Fehlwachstum. Die verursachende Wirkung der beschriebenen Versetzungsbündel besteht hier in der zunehmenden Fehlorientierung des Kristallgitters. Treffen diese Bereiche auf die Grenzfläche Kristall-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so kommen als zusätzliche Faktoren, die ein Fehlwachstum verursachen können, noch Temperaturfluktuationen hinzu [Sah04, Ste00]. Eine mangelnde Benetzung des Kristalls mit B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelze, wie sie für GaAs beobachtet wurde [Amo98a, Ste00], konnte in den durchgeführten Züchtungsexperimenten nicht beobachtet werden. Neben der Akkumulation von Versetzungen könnte nach neueren Überlegungen [Eic05] aber auch eine Aufbiegung der Phasengrenze an der Tiegelwandung über den Gibbs-Thompson Effekt, eine entscheidende Rolle bei der Bildung von polykristallinem Wachstum spielen. In diesem Fall wären die beobachteten Versetzungsbündel, die mit dem polykristallinem Wachstum verknüpft sind als Sekundärbildungen anzusehen.

Wie wichtig die strukturelle Qualität der Keimkristalle für das Auftreten von polykristallinem Wachstum ist [Sah04], konnte nicht nur bei den Züchtungsexperimenten unter Verwendung eines Tiegels mit flachem Boden beobachtet werden. Auch bei der Verwendung von herkömmlichen Tiegeln und Keimkristallen mit  $EPD > 100\,000\text{ cm}^{-2}$  wurde im Rahmen dieser Arbeit nach wenigen mm polykristallines Wachstum beobachtet. Allerdings kann in herkömmlichen Tiegeln mit Keimkristallen mit  $EPD < 30\,000\text{ cm}^{-2}$  das polykristalline Wachstum vermieden werden [Köh05]. Solch hohe Versetzungsdichten führten in Züchtungsexperimenten mit Tiegeln mit flachem Boden nach wenigen cm zu dem Auftreten von polykristallinem Wachstum.

Wie die Untersuchungen zu der Versetzungsentwicklung an der Ankeimposition (Kap. 6.2.3.3) zeigen, weisen diese beiden Typen von Züchtungsprozessen charakteristische Unterschiede auf, wie Abb. 6.2.6 und 6.2.7 zeigen. Eine plausible Erklärung hierfür kann durch die numerische Simulation geliefert werden wie in Abb. 6.2.18 gezeigt.

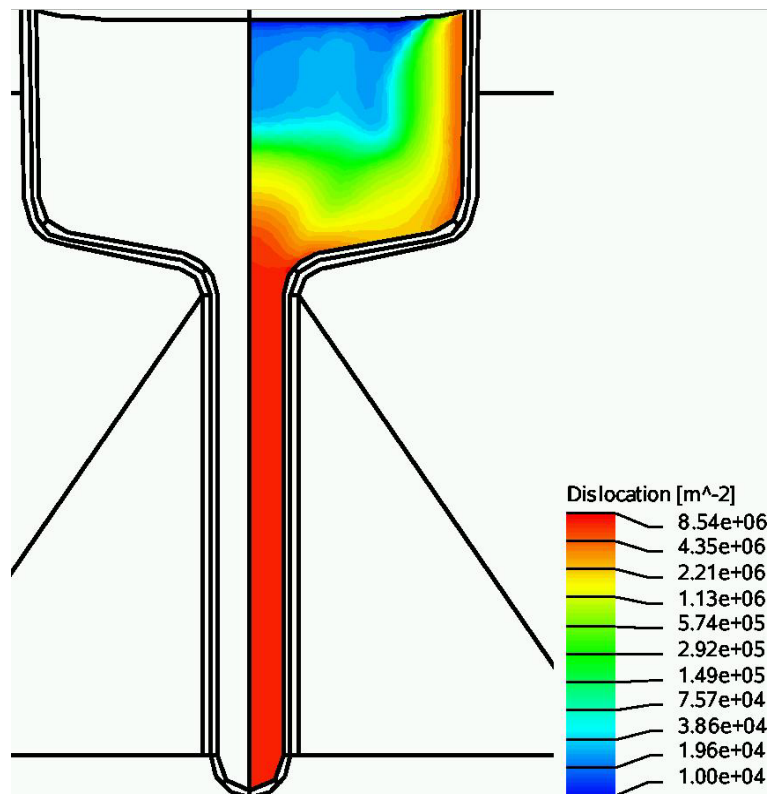


**Abbildung 6.2.18:** Verteilung der numerisch berechneten von Mises Spannung in der Ankeimsituation, a) im Keimkanal eines herkömmlichen Tiegels, b) für die Prozessführung bei Verwendung eines Tiegels mit flachem Boden.

So ist in Abb. 6.2.18 b eine fast um eine Größenordnung erhöhte von Mises Spannung im Vergleich zu Abb. 6.2.18 a festzustellen. Wie ein weiterer Vergleich mit Abb. 6.2.6 und Abb. 6.2.7 zeigt, finden sich bei der Verwendung eines Tiegels mit flachem Boden auch deutlich höhere Versetzungsdichten. In Übereinstimmung mit der Theorie von Ono [Ono88] stellen bei den hohen auftretenden thermischen Spannungen  $60^\circ$ -Versetzung den dominierenden Versetzungstypus dar. Hingegen finden sich in der Ankeimsituation unter geringen thermischen Spannungen nur vereinzelt  $60^\circ$ -Versetzung. Diese Beobachtung wird auch von den Untersuchungen zur Identifizierung von Versetzungstypen in InP Kristallen mit niedriger Versetzungsdichte (Kap 6.2.3.5) bestätigt. Wie schon von Birkmann [Bir05] für das Gleitsystem  $\{100\}$  diskutiert und durch eigene Rechnungen für das Gleitsystem  $\{110\}$  bestätigt, können die in Kristallen mit niedriger Versetzungsdichte auftretenden Versetzungstypen nicht mit dem Modell von Ono erklärt werden.

Wie die Ergebnisse aus Kap. 6.2.4 und Kap. 5.1 zeigen ist unter Verwendung von herkömmlichen Tiegeln, auch ohne den Einsatz gitterhärtender Dotierstoffe, die Züchtung von Fe-dotierten InP Kristallen mit einer mittleren EPD  $<1000 \text{ cm}^{-2}$  möglich. In dieser Arbeit konnte der größte Fortschritt hinsichtlich der Reduzierung der Versetzungsdichte durch die Minimierung des

direkten Kontaktes zwischen Tiegel und Suszeptormaterial erreicht werden. Dies wird auch durch die Ergebnisse der numerischen Modellierung der Versetzungsdichte bestätigt. So zeigt die in Abb. 6.2.19 numerisch berechnete Verteilung der Versetzungsdichte für ein Aspektverhältnis von 0,5 im Vergleich zu Abb. 6.2.16 eine deutlich reduzierte Versetzungsdichte.



**Abbildung 6.2.19:** Numerisch berechnete Verteilung der Versetzungsdichte für das Züchtungsexperiment InPFe29 bei einem Aspektverhältnis von 0,5.

Eine Prozessführung, die auf Tiegel mit flachem Boden ausgelegt ist, dürfte in nächster Zeit für die Züchtung von Fe-dotiertem InP kaum noch eine Rolle spielen. Zum einen sind Keimkristalle mit der für diese Prozesse notwendigen strukturellen Qualität (noch) nicht verfügbar, zum anderen stellt das „upscaling“ auf größere Durchmesser hier ein ernstes Problem dar. Für Prozesse, die herkömmliche Tiegel verwenden ist, die Vergrößerung des Durchmessers auf 4“ bzw. 6“ bereits sowohl für das Vertical-Boat-Verfahren [Has03, Hos05] als auch für das VGF-Verfahren demonstriert [Asa99, Sch05, AXT02].

## **7. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick**

Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammenfassend diskutiert und ein Ausblick auf weiterführende Arbeiten zur Herstellung defektarmer InP-Kristalle gegeben werden.

### *Numerische Modellierung*

Zwar konnte mit der vorhandenen Version des Softwarepaketes CrysVUn kein globales numerisches Modell der Hochdruckzüchtungsanlage erstellt werden, doch hat sich die numerische Simulation als ein unverzichtbares Werkzeug bei der Entwicklung und Optimierung von Kristallzüchtungsprozessen erwiesen. So können, unter bestimmten Annahmen, die thermischen Verhältnisse in unmittelbarer Nähe des Tiegels recht exakt beschrieben und damit hinreichend genaue Aussagen über die Position und Form der Phasengrenze während eines Züchtungsprozesses getroffen werden. Durch die stetige Weiterentwicklung der Software, die unter anderem auch eine Berücksichtigung turbulenter Konvektionsvorgänge auf einem strukturierten Gitter ermöglicht, sollte sich in der nächsten Zukunft ein globales numerisches Modell für Hochdruckanlagen entwickeln lassen.

Weiterhin ermöglicht ein neu implementiertes Modul für beliebige Kristallzüchtungsprozesse die Abschätzung der maximal zu erwartenden Versetzungsdichten. Die begonnene Weiterentwicklung des Softwarepaketes zur Behandlung dreidimensionaler Geometrien, ermöglicht in nächster Zukunft auch die Beschreibung von Geometrien, die keine Rotationssymmetrie aufweisen (Heizer- und Thermoelementdurchführungen, ...).

### *Bildung von Defekten*

Die Vermeidung der Zwillingsbildung stellt, bei der Verwendung herkömmlicher konusförmiger Tiegel, die größte Schwierigkeit bei der Züchtung von InP nach dem VGF-Verfahren dar. So muss der Übergangsbereich vom Keimkanal in den Konus als der kritischste Bereich bezüglich der Zwillingsbildung angesehen werden. Es konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Art des Dotierstoffes und dem Facettenwachstum und der Bildung von Zwillingen hergestellt werden. Auch die theoretisch erwartete Verkürzung der Facettenlänge bei einem erhöhten axialen Temperaturgradienten konnte bestätigt werden. Doch scheint nach den vorliegenden Ergebnissen

der Einfluss der thermischen Stabilität der Zuchtungsanlage den entscheidenden Faktor bei der Bildung von Zwillingen auf  $\{111\}_p$ -Randfacetten darzustellen.

#### *Konzeption des experimentellen Aufbaus*

Für die Züchtung von versetzungsarmen InP Kristallen scheint eine Reduzierung des direkten Kontaktes zwischen Tiegel und Suszeptormaterial, auf Bereiche, in denen keine Schmelzphase vorhanden ist, ein viel versprechender Ansatz zu sein. Damit konnte semiisolierendes Material mit einer mittleren EPD von  $150-900 \text{ cm}^{-2}$  über die gesamte Kristalllänge hergestellt werden.

Generell muss allerdings das Konzept des „toploading“, das eine Beschickung der Anlage von oben beinhaltet, für die Tauglichkeit zur Züchtung von InP in herkömmlichen Tiegeln in Frage gestellt werden. Die dadurch vorhandenen Gasräume führen zu einem verstärkten Auftreten von turbulenter Gaskonvektion, die die notwendige thermische Stabilität der Zuchtungsanlage verschlechtert.

Ein Anlagenkonzept, das die Beschickung von unten vorsieht, wie es auch bei dem Industriepartner FCM verwendet wird („Kronos“-Anlage), ermöglicht die Reduzierung der vorhandenen Gasräume auf ein Minimum.

## 8. Literaturverzeichnis

- [Abr65] M.S. Abrahams, C.J. Buiocchi:  
„Etching of Dislocations on the Low-Index Faces of GaAs“  
J. Appl. Phys. **36** (1965), 2855-2863
- [Alt96] M. Althaus:  
„Industrierelevante Entwicklungen der Vertikalen Bridgman-Methode zur Herstellung von versetzungsarmen Gallium-Arsenid“  
Forschungszentrum Jülich, Forschungsbericht Jül-3252 (1996)
- [Amo98a] J. Amon:  
„Züchtung von versetzungsarmem, Silicium-dotiertem Galliumarsenid mit dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1998)
- [Amo98b] J. Amon, F. Dumke, G. Müller:  
„Influence of the crucible shape on the formation of facets and twins in the growth of GaAs by the vertical gradient freeze technique“  
J. Crystal Growth **187** (1996), 1-8
- [Amo99] J. Amon, P. Berwian, G. Müller:  
„Computer-assisted growth of low –EPD GaAs with 3“ diameter by the vertical gradient-freeze technique“  
J. Crystal Growth **198/199** (1999), 361-366
- [Asa99] T. Asahi, K. Kainosho, T. Kamiya, T. Nozaki, Y. Matsuda, O. Oda:  
„Growth of 100-mm-Diameter <100> InP Single Crystals by the Vertical Gradient Freezing Method“  
Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999), 977-980
- [AXT02] „AXT samples 6 inch InP substrates“  
Compound Semiconductors **8** (2002), 4
- [Ban05] N. Banos:  
„Implementierung eines Modells zur Simulation der Versetzungsmultiplikation bei Kristallzüchtungsprozessen“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2006)
- [Bar04] J. Baruchel:  
„Synchrotron radiation x-ray imaging: a tool for crystal growth“  
in: Crystal Growth - from Fundamentals to Technology, G. Müller, J.-J. Métois, P. Rudolph (eds), Elsevier, Amsterdam (2004), 345-367
- [Ben05] H.S. Bennet, J. Costa, A.A. Immorlica, C.E. Weitzel:

- „Opportunities and challenges for Indium Phosphide and related Materials: the international technology roadmap for semiconductors perspective“  
Conf. Proc. 17<sup>th</sup> IPRM, Glasgow (2005)
- [Bir03] B. Birkmann:  
„Züchtung und Charakterisierung von versetzungsarmen Silizium-dotierten GaAs-Substratkristallen“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2003)
- [Bir05] B. Birkmann, J. Stenzenberger, M. Jurisch, J. Härtwig, V. Alex, G. Müller:  
„Investigation of residual dislocations in VGF-grown Si-doped GaAs“  
J. Crystal Growth **276** (2005), 335–346
- [Boh95] J. Bohm:  
„Realstruktur von Kristallen“  
Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1995)
- [Bon81] W.A. Bonner:  
„InP synthesis and LEC Growth of twin-free crystals“  
J. Crystal Growth **54** (1981), 21-31
- [Böt99] K. Böttcher, P. Rudolph, M. Neubert, M. Kurz, A. Pusztai, G. Müller:  
„Global temperature field simulation of the vapour pressure controlled Czochralski (VCz) growth of 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> gallium arsenides crystals“  
J. Crystal Growth **198/199** (1999), 349–354
- [Bow98] D.K. Bowen, B.K. Tanner:  
„High resolution X-ray diffractometry and topography“  
Taylor and Francis, London, (1998)
- [Bue45] M.J. Buerger:  
„The genesis of twin crystals“  
Am. Mineral. **30** (1945), 469-482
- [Car90] C.A.M. Carvalho, Y. Epelboin:  
„Contrast Formation in Synchrotron White-Beam Topographs“  
Acta Cryst. **A46** (1990), 449-459
- [Che80] J. Chevrier, M. Armand, A.M. Huber, N.T. Linh:  
„Vapor growth of InP for MESFET's“  
J. Elektron. Mat. **9** (1980), 745-761
- [Che82] T.P. Chen, D.E. Holmes:  
„Effect of Melt Stoichiometry on Twin Formation in LEC GaAs“  
J. Elektrochem. Soc. **129** (1982) 2382-2383

- [Che90] T.P. Chen, Y.D. Guo, T.S. Huang, L.J. Chen:  
 „Characteristics of facets in Si-doped GaAs crystals grown by the horizontal Bridgman technique“  
 J. Crystal Growth **103** (1990), 243-250
- [Chu98] H. Chung, M. Dudley, D.J. Larson, D.T.J. Hurle, D.F. Bliss, V. Prasad:  
 „The mechanism of growth-twin formation in zincblende crystals: insights from a study of magnetic liquid encapsulated Czochralski grown InP single crystals“  
 J. Crystal Growth **187** (1998), 9-17
- [Coq87] R. Coquille, Y. Toudic, L. Haji, M. Gauneau, G. Moisan, D. Lecrosnier:  
 „Growth of low-dislocation semi-insulating InP(Fe, Ga)“  
 J. Crystal Growth **83** (1987), 167-173
- [Das59] W.C. Dash:  
 „Growth of silicon crystals free from dislocations“  
 J. Appl. Phys. **30** (1959), 459-474
- [Dor04] K. Dornich, B. Gründig-Wendrock, T. Hahn, J.R. Niklas:  
 „Topography of Defect Parameters on Si and GaAs wafers“  
 Adv. Eng. Mat. **6** (2004), 598-602
- [DIN94] DIN-50454-2  
 „Bestimmung der Versetzungsätzgrubendichte in Einkristallen von III-V-Verbindungshalbleitern, Teil 2: Indiumphosphid“, (1994)
- [Dud98] M. Dudley, B. Raghothamachar, Y. Guo, X.R. Huang, H. Chung, D.T.J. Hurle, D.F. Bliss:  
 „The influence of polarity on twinning in zincblende structure crystals: new insights from a study of magnetic liquid encapsulated, Czochralski grown InP single crystal“  
 J. Crystal Growth **192** (1998), 1-10
- [Eav82] L. Eaves, A.W. Smith, M.S. Skolnick, C.R. Whitehouse, B. Cockayne:  
 „Photoluminescence Characterisation of InP:Mn, InP:Fe, and Undoped InP“  
 in Conf. Proc. Semi-Insulating III-V Materials, Evian 1982, S. Makram-Ebeid, B. Tuck (eds), Shiva Publishing Ltd., Cheshire, (1982), 199-207
- [Eic05] S. Eichler, et al.  
 Vortrag beim DGKK III-V AK, Erlangen (2005)
- [Esr05] [www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/](http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/)
- [Fis99] B. Fischer, J. Friedrich, H. Weinmann, G. Müller:  
 „The use of time-dependent magnetic fields for control of convective flows in melt growth configurations“  
 J. Crystal Growth **199/198** (1999), 170-175
- [Fis01] B. Fischer:



- „Modellierung zeitabhängiger Magnetfelder in Kristallzüchtungsanordnungen“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2001)
- [Fis05] B. Fischer, J. Friedrich, T. Jung, M. Hainke, J. Dagner, T. Fühner, P. Schwesig:  
„Modeling of industrial bulk crystal growth – state of the art and challenges“  
J. Crystal Growth **275** (2005), 240-250
- [For96] R. Fornari, E. Gilioli, M. Moriglioni, A. Zappettini, M. Thirumavalavan:  
„A study of iron incorporation in LEC-grown indium phosphide“  
J. Crystal Growth **166** (1996), 572-577
- [For98] R. Fornari, A. Zappettini, G. Bagnoli, M. Taddia, M. Battagliarin:  
„Incorporation and electrical activity of Fe in LEC InP“  
Semicond. Sci. Technol. **13** (1998), 512-516
- [Fra94] C. Frank, K. Hein, E. Buhning:  
„Description of Facet Growth during VGF Growth“  
Cryst. Res. Technol. **29** (1994), K12-K16
- [Gau86] W.A. Gault, E.M. Monberg, J.E. Clemans:  
“A novel application of the vertical gradient freeze method to the growth of high  
quality III-V crystals”  
J. Crystal Growth **74** (1986), 491-506
- [Gies58] G. Giesecke, H. Pfister:  
„Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten von A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen“  
Acta Cryst. **11** (1958), 369-371
- [Got78] H. Gottschalk, G. Patzer, H. Alexander:  
„Stacking fault energy and ionicity of cubic III-V compounds“  
Phys. Stat. Sol. (a) **45** (1978), 207-217
- [Grü03] B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas:  
„Defect Topography on Wafers by MD-PICTS“  
Phys. Stat. Sol. (c) **0** (2003), 885-888
- [Hah03] T. Hahn, H. Klapper:  
„Twinning of crystals“  
in International Tables for Crystallography, Volume D, Physical Properties of  
Crystals, A. Authier (ed), Kluwer Academic Publishers, Dodrecht (2003), 393-448
- [Hah05] S. Hahn, K. Dornich, T. Hahn, B. Gründig-Wendrock, J.R. Niklas, P. Schwesig, G.  
Müller:  
„Contact free defect investigation in as grown Fe-doped SI-InP“  
MRS Spring Meeting 2005 Conference Proceedings, **864** (2005)
- [Hai00] M. Hainke:  
„Verifizierung der Strömungsberechnung und Implementierung des Stofftransportes

in das Softwareprogramm CrysVUn++“  
Diplomarbeit, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2000)

- [Hai02] M. Hainke, J. Friedrich, G. Müller:  
„Numerical Study of the Effects of Rotating Magnetic Fields during the VGF Growth of 3“ GaAs Crystals“  
Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Pamir Conference, Fundamental and Applied MHD (2002) Ramatuelle, V1-6
- [Haj87] L. Haji, R. Coquille, M. Gauneau, Y. Toudic:  
„X-ray topography and tem studies of (Ga,Fe)-double-doped LEC grown InP crystals“  
J. Crystal Growth **82** (1987), 487-494.
- [Han99] Y. Han, L. Lin:  
„New insight into the origin of twin and grain boundary in InP“  
Solid State Com. **110** (1999), 403-406
- [Has97] K. Hashio, S. Sawada, M. Tatsumi, K. Fujita and S. Akai,  
“Low dislocation density Si-doped GaAs single crystal grown by the vapor-pressure controlled Czochralski method”  
J. Crystal Growth **173** (1997), 33-41
- [Has03] K.Hashino, N. Hosaka, M. Matsushima, T.Sakuraba, T. Kawase, R. Nakai:  
„Development of 4-Inch Fe-Doped InP Substrate Using VB Method“  
SEI Technical Review•**56** (2003), 41-45
- [Hos05] N. Hosaka, K. Hashio, S. Fujiwara, K. Okita, Y. Hosokawa:  
„Development of 6-Inch Fe-Doped InP Single Crystal By Vertical Boat Method“  
Conf. Proc. 17<sup>th</sup> IPRM, Glasgow (2005)
- [Hir98] R. Hirano:  
„Growth characterization of highly qualified InP crystals“  
Dissertationsschrift, Gakushuin University, (1998)
- [Hir01] R. Hirano, A. Noda:  
„Growth of low EPD InP crystals“  
Conf. Proc., 13<sup>th</sup> IPRM, Nara (2001), 529-532
- [Hir94] G. Hirt:  
„Herstellung von semiisolierendem Indium-Phosphid durch Tempern - eine Analyse des Kompensationsmechanismus“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1994)
- [Hof92] D. H. Hofmann:  
„Untersuchungen zum vertikalen Bridgman-Prozeß als Herstellungsverfahren für semiisolierende InP Kristalle“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1992)

- [Hol81] D.E. Holmes, R.G. Wilson, P.W. Yu:  
„Redistribution of Fe in InP during liquid phase epitaxy“  
J. Appl. Phys. **52** (1981), 3396-3399
- [Hor58] J. Hornstra,  
„Dislocation in the diamond lattice“  
J. Phys. Chem. Solids **5** (1958), 129-141
- [Hub75] A.M. Huber, N.T. Linh:  
„R v lation m tallographique des d fauts cristallins dans InP“  
J. Crystal Growth **29** (1975), 80-84
- [Hur91] D.T.J. Hurle:  
„Speculation concerning the causes of twinning during Czochralski growth of crystals having diamond cubic or Zincblende structure“  
in Sire Charles Frank, OBE, FRS: An eightieth birthday tribute, Adam Hilger, Bristol (1991), 239-250
- [Hur94] D.T.J. Hurle, B. Cockayne:  
“Czochralski Growth”  
in Handbook of Crystal Growth, Vol. 2, ed. by D.T.J. Hurle, Elsevier Science, Amsterdam (1994), 99-211
- [Hur95] D.T.J. Hurle:  
„A mechanism for twin formation during Czochralski and encapsulated vertical Bridgman growth of III-V compound semiconductors“  
J. Crystal Growth **147** (1995), 239-250
- [Hur04] D.T.J. Hurle, P. Rudolph:  
„A brief history of defect formation segregation, faceting and twinning in melt-grown semiconductors“  
J. Crystal Growth **264** (2004), 550-564
- [Ins91] INSPEC,  
Properties of Indium Phosphide, EMIS Datareviews Series No.6, Gresham Press Surrey (1991)
- [Iug03] M. Iuga:  
„Study of the influence of Traveling magnetic Fields on Melt Convection“  
Diplomarbeit, Technische Fakult t FAU Erlangen-N rnberg, (2003)
- [Jac83] G. Jacob, M. Duseaux, J.P. Farges, M.M.B. van den Boom, P.J. Roksnoer:  
„Dislocation-free GaAs and InP crystals by isoelectronic doping”  
J. Crystal Growth **61** (1983), 417-424
- [Jor89] A.S. Jordan, A.R. von Neida, R. Caruso:  
„The theoretical and experimental fundamentals of decreasing dislocations in melt

- grown GaAs and InP“  
 J. Crystal Growth **79** (1986), 243-262
- [Jun05] T. Jung, H. Hadler, M. Kellner:  
 „ORCAN: An Open Component Framework, and its Application to the Development of Complex Simulation Software“  
 Proceedings of the 9th World Multi-conference on Systemics, Cybernetics and Informatics (2005), 345-350
- [Kat86] A. Katsui, S. Tohno:  
 „Growth and characterization of isoelectronically double-doped semi-insulating InP(Fe) single crystals “  
 J. Crystal Growth **79** (1986), 287-290.
- [Kla98] H. Klapper:  
 „Structural Defects in Crystals and Techniques for Their Detection“  
 Mat. Sci. For. **276-277** (1998), 291-306
- [Kle90] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm:  
 „Einführung in die Kristallographie“  
 Verlag Technik Berlin (1990)
- [Kle01] S. Kleber:  
 „Züchtung und Charakterisierung von InP-Kristallen nach dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren“  
 Studienarbeit, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2001)
- [Koh95] H.J. Koh, M.H Choi., I.S. Park, T. Fukuda:  
 „Twins in GaAs Crystals Grown by the Vertical Gradient Freeze Technique“  
 Cryst. Res. Technol. **30** (1995), 397-403
- [Köh05] A. Köhler, Private Mitteilung
- [Kur98] M. Kurz:  
 „Development of CrysVUn++, a software for numerical modelling and control of industrial crystal growth processes“  
 Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1998)
- [Ku00] M. Kurz, G. Müller:  
 „Control of thermal conditions during crystal growth by inverse modeling“  
 J. Crystal Growth **208** (2000), 341-349
- [Log89] R.A. Logan, T. Tanbun-Ek:  
 „Doping of InP and GaInAs with S during metalorganic vapor-phase epitaxy”  
 J. Appl. Phys. **65** (1989), 3723-3725.
- [Mat93] F. Matsumoto, Y. Okano, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, T. Fukuda:  
 „Growth of twin free <100> InP single crystals by the liquid encapsulated vertical

- Bridgman technique“  
J. Crystal Growth **132** (1993), 348-350
- [Mon87] E.M. Monberg, W.A. Gault, F. Simchock, F. Domiguez:  
„Vertical gradient freeze growth of large diameter, low defekt indium phosphide“  
J. Crystal Growth **83** (1987), 174-153
- [Mon89] E.M. Monberg, H. Brown, C.E. Bonner:  
„The dynamic gradient freeze growth of InP“  
J. Crystal Growth **94** (1989), 109-114
- [Mon94] E. Monberg:  
„Bridgman and Related Growth Techniques“  
in Handbook of Crystal Growth, Vol. 2, ed. by D.T.J. Hurle, Elsevier Science,  
Amsterdam (1994), 53-97
- [Moo99] C.D. Moore, B.K. Tanner:  
„X-Ray characterisation of indium phosphide substrates“ Mater. Sci. Eng. B **99**  
(1999), 11-14
- [Mos93] F. Mosel:  
„Kristallzüchtung von semiisolierenden Fe-dotierten InP-Kristallen mit dem  
Czochralski-Verfahren (LEC)“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1993)
- [Mül88] G. Müller:  
„Convection and Inhomogeneities in Crystal Growth from the Melt“  
Crystals, Vol. 12, Springer 1988
- [Mül01] G. Müller:  
„The Potential of Computer Modeling for the Industrial Growth of Single Crystals“  
Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. **74C** (2001), 217-232
- [Mül02] G. Müller:  
„Experimental analysis and modeling of melt growth processes“  
J. Crystal Growth **237-239** (2002), 1628-1637
- [Mül02] G. Müller, B. Birkmann:  
„Optimization of VGFF-growth of GaAs crystals by the aid of numerical modelling“  
J. Crystal Growth **237-239** (2002), 1745-1751
- [Mül04] G. Müller, J. Friedrich:  
„Challenges in modeling of bulk crystal growth“  
J. Crystal Growth **266** (2004), 1-19
- [Nau01] M. Naumann, P. Rudolph, M. Neubert, J. Donecker:  
„Dislocation studies in VCz GaAs by laser scattering tomography“  
J. Crystal Growth **231**, (2001), 22-30

- [Obi03] G. Obigodi:  
 „Numerische Studie zum Einfluss wandernder Magnetfelder auf die InP-Züchtung nach dem VGF-Verfahren“  
 Studienarbeit, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2003)
- [Ono88] H. Ono:  
 „Dislocation reactions and lineage formation in liquid encapsulated Czochralski grown GaAs crystals“  
 J. Crystal Growth **89** (1988), 209-219
- [Pät03] O. Pätzold, I. Grants, U. Wunderwald, K. Jenker, A. Cröll, G. Gerbeth:  
 „Vertical Gradient Freeze growth of GaAs with a rotating magnetic field“  
 J. Crystal Growth **245** (2003), 237-247
- [Ram00] N. Ramachandran, K. Mazuruk, M.P. Volz:  
 „Use of Traveling Magnetic Fields to control Melt Convection“  
 J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **17** (2000), 98-103
- [Roz79] G.A. Rozgonyi, D.C. Miller:  
 „X-ray Topographic Techniques for electronic Materials Characterization“  
 in: Crystal Growth: A Tutorial Approach, W. Bardsley, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin (eds), North Holland Publishing Company, Amsterdam (1979), 307-351
- [Rud96] P. Rudolph, F. Matsumoto, T. Fukuda:  
 „Studies on interface curvature during vertical Bridgman growth of InP in a flat-bottom container“  
 J. Crystal Growth **158** (1996), 43-48
- [Rud97] P. Rudolph, M. Neubert, S. Arulkumaran, M. Seifert:  
 “Vapour pressure controlled Czochralski (VCZ) growth - a method to produce electronic materials with low dislocation density”  
 Cryst. Res. Technol. **32** (1997), 35-50
- [Rud99] P. Rudolph, M. Jurisch:  
 „Bulk growth of GaAs An overview“  
 J. Crystal Growth, **198/199** (1999), 325-335
- [Rud03] P. Rudolph:  
 „Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals – a review“  
 Cryst. Res. Technol. **38** (2003), 542-554
- [Rud04] P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Naumann, M. Neubert:  
 „Studies on dislocation patterning and bunching in semiconductor compound crystals (GaAs)“  
 J. Crystal Growth **265** (2004), 331-340
- [Sah01] U. Sahr, I. R. Grant, G. Müller:

- „Growth of S-doped 2“ InP crystals by the Vertical Gradient Freeze Technique“  
Conf. Proc., 13<sup>th</sup> IPRM, Nara (2001), 533-536
- [Sah02] Persönliche Mitteilung
- [Sah04] U. Sahr:  
„Prozessentwicklung und Züchtung von versetzungsarmen, Schwefel-dotierten Indium-phosphid-Kristallen mit dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2004)
- [Sch94] N. Schäfer:  
„Zum Einfluß der Stöchiometrie bei der Kristallzüchtung von InP“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1994)
- [Sch05] P. Schwesig, U. Sahr, J. Friedrich, G. Müller, A. Köhler, U. Kretzer, S. Eichler, A. Mühe:  
„Growth and Characterization of 2“ and 4“ low EPD InP substrate crystals by the Vertical Gradient Freeze (VGF)-Method“  
Conf. Proc. 17<sup>th</sup> IPRM, Glasgow (2005)
- [Shi90] M. Shibata, Y. Sasaki, T. Inada, S. Kuma:  
„Observation of Edge-Facets in <100> InP Crystals Grown by the LEC Method“  
J. Crystal Growth **102**, (1990), 557-561
- [Shi86] Shimizu, S. Nishine, M. Morioka, K. Fujita, S. Akai:  
„XYZ“  
Semi-Insulating III-V Materials, Hakone 1986, 41-46
- [Sho01] Showa Denko K.K.:  
„III-V Materials for Communication Devices“  
Firmenschrift, Saitama, Japan (2001)
- [Ste63] A. Steinmann, U. Zimmerli:  
„Growth peculiarities of Gallium Arsenide single crystals“  
Solid State Electron. **6** (1963), 597-604
- [Ste00] J. Stenzenberger:  
„Entwicklung einer industriellen Kristallzüchtungsanlage zur Herstellung von langen semiisolierenden 4“ GaAs-Kristallen nach dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2000)
- [Sum02] Sumitomo Electric Industries Ltd.:  
„Technical Information, Standard products of VCZ InP wafer“  
Firmenschrift, Itami, Japan (2002)
- [Til53] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers:  
„The redistribution of solute atoms during the solidification of metals“

Acta Metallurgica **1** (1953), 428-437

- [Toh84] S. Tohno, E. Kubota, S. Shinoyama, A. Katsui, C. Uemura:  
„Isoelectronic Double Doping Effect on Dislocation Density of InP Single Crystal“  
Jap. J. Appl. Phys. **23** (1984), L72-L74
- [Tow91] J.P. Tower, R. Tobin, P.J. Pearah, R.M. Ware:  
„Interface shape and crystallinity in LEC GaAs“  
J. Crystal Growth **114**, (1991), 665-675
- [Tre04] A. Trepper:  
„Untersuchung von Versetzungsstrukturen in Indiumphosphid-Einkristallen mithilfe der Röntgentopographie und Ätzverfahren“  
Studienarbeit, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (2004)
- [Tuo74] T. Tuomi, K. Naukkarinen, P. Rabe:  
„Use of Synchrotron Radiation in X-Ray Diffraction Topography“  
Phys. Stat. Sol. (a) **25** (1974), 93-106
- [vAm04] W. von Amon:  
„Silicon Crystal Growth“  
in: Crystal Growth - from Fundamentals to Technology, G. Müller, J.-J. Métois, P. Rudolph (eds), Elsevier, Amsterdam (2004), 239-270
- [vdP58] L.J. van der Pauw:  
„A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape“  
Phillips Res. Repts **13** (1958),1-9
- [Völ88] J. Völkel:  
„Über den Einfluß von thermischen Spannungen auf die Versetzungsentstehung bei der Kristallzüchtung von InP nach dem LEC-Verfahren“  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1988)
- [Völ89] J. Völkel, G. Müller:  
„A New Model for the Calculation of Dislocation Formation in Semiconductor Melt Growth by Taking into account the Dynamics in Plastic Deformation“  
J. Crystal Growth **97**, (1989), 169-178
- [Vor75] V.V. Voronkov:  
„Processes at the boundary of a crystallization front“  
Sov. Phys. Crystallogr. **19** (1975), 573-577
- [Waf02] <http://www.wafertec.co.uk/data/InP.html>
- [Wel52] H. Welker:  
„Über neue halbleitende Verbindungen I“  
Z. Naturforschung **7a** (1952), 744-749



- [Wel52] H. Welker:  
 „Über neue halbleitende Verbindungen II“  
 Z. Naturforschung **8a** (1953), 248-251
- [Wey83a] J. Weyher, J. Van Den Ven:  
 “Selective Etching and Photoetching of GaAs in CrO<sub>3</sub>-HF Aqueous Solutions, I.  
 Influence of composition on etching behaviour”  
 J. Crystal Growth **63**, (1983), 285-291
- [Wey83b] J. Weyher, W. J. P. Van Enckevort:  
 “Selective Etching and Photoetching of GaAs in CrO<sub>3</sub>-HF Aqueous Solutions, II. The  
 nature of etch hillocks”  
 J. Crystal Growth **63**, (1983), 292-298
- [Wey94] J. Weyher, R. Fonari, T. Görög, J.J. Kelly, B. Erné:  
 „HBr-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O etching system for indium phosphide“  
 J. Crystal Growth **141**, (1994), 57-67
- [Wil88] K.T. Wilke, J. Bohm:  
 „Kristallzüchtung“  
 Hari Deutsch, Frankfurt (1988)
- [You99] M. Young, X. Liu, D. Zhang, X.Y. Hu:  
 „Latest developments in the vertical gradient freeze (VGF) technologie: GaAs, InP,  
 GaP“  
 Mater. Sci. Eng. **B66** (1999), 1-6
- [Zem96] D. Zemke:  
 „Kristallzüchtung von InP mit dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren“  
 Dissertationsschrift, Technische Fakultät FAU Erlangen-Nürnberg, (1996)