für die Universitätsbibliothek Hannover



Institut für Kristallzüchtung Berlin

Entwicklung eines VCz-Züchtungsverfahrens für 150 mm SI GaAs-Kristalle

(Schlussbericht zum BMBF - Fördervorhaben 01 BM 501/A0)



Berlin, Januar 2003

Schlußbericht (BNBest BMBF 98)

zum BMBF - Vorhaben 01 BM 501/A0

Entwicklung eines VCz-Züchtungsverfahrens für 150 mm SI GaAs-Kristalle

Kurztitel:	150 mm GaAs-VCz Kristalle
Berichtszeitraum:	01. 08. 1998 - 31. 07. 2002
Projektleiter:	Herr Dr. M. Neubert
Projektmitarbeiter:	Herr M. Czupalla Herr J. Fischer (bis 10/01) Herr A. Hojnacki (ab 09/01) Herr RP. Lange (ab 06/02), Herr M. Pilatzek (bis 06/01) Frau Dr. Frank-Rotsch Herr U. Kupfer Herr M. Naumann Herr M. Pietsch Herr Prof. Dr. P. Rudolph
Mitwirkung der IKZ-Arbeitsgruppen Kristallbearbeitung: Kristallcharakterisierung:	Herr B. Lux, Frau M. Imming, Herr Th. Wurche Herr Dr. J. Donecker, Herr Dr. K. Irmscher, Herr Dr. V. Alex, Frau H. Baumüller, Frau Dr. U. Juda
Anlagenentwicklung: Numerische Modellierung:	Herr J. Weissenburg, Frau P. Krause, Herr K. Trompa (bis 12/01), Herr M. Ziem Herr U. Rehse, Herr Dr. W. Miller

Berlin, Dezember 2002

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Kurzd	arstellung	5
	1.1.	Aufgabenstellung	5
	1.2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
	1.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
	1.4.	Wissenschaftlich-technischer Stand bei Projektbeginn	7
		1.4.1. Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte	7
		1.4.2. Verwendete Fachliteratur und Informationsdienste	7
	1.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2			
2.	Einge	hende Darstellung Wissenschaftlich technische Ergebnisse	0
	2.1.	2.1.1 Konstruktive Arbeiten	9
		2.1.1. Konstruktive Albenen	جع 0
		2.1.1.2. Innensufbau für 6 Zoll Kristalle	9
		2.1.1.2. Aufstallung und Installation der 6 Zoll Züchtungsenlage	10
		2.1.1.5. Aufstehning und installation der 0-Zon-Zuchlungsanlage	10
		2.1.2. FIOZESSautomatisterung	11 11
		2.1.2.1. Temperaturregiung	11
		2.1.2. Durchinessenegiung	11
		2.1.5. Deglettellde globale Computersiniulation	12
		2.1.3.1. Untersuchungen zur wahnenussgestahung	13
		2.1.3.2. Ellilluss del Gaskolivekuoli.	14
		2.1.3.5. Kollvektioli ili dei Schliftelze	15
		2.1.3.4. Optimierung der Form der Flasengrenze	10
		2.1.4. Thermochemische Modellierung und Komenstonkontrone	19
		2.1.5. KIIstanzuchungsversuche	21
		2.1.5.1.4 Z011	21
		2.1.5.2. 0 Zoll	23
		2.1.5.2.1. Detektspezifikation	23 24
		2.1.5.2.2. Scherung der Zmitistammat	2 4 25
		2.1.5.2.5. Vermeidung von Versetzungsaglomeration	23 28
		2.1.3.2.4. Vermeluung von Versetzungsaggiomeration	20
		2.1.0. Charaktensierung der Kinstanquantat	30
		2.1.0.2. 4-2011	
		2.1.6.1.2 Elektrische Eigenschaften	
		2.1.0.1.2. Electrische Eigenschaften	52
		2.1.0.1.5. Dewortung	
		2.1.0.3. 0-2011	
		2.1.6.2.7 Strukturene Ferenkilon	
		2.1.0.2.2 Electrisene Ergensenarten	30
		2.1.7. Bauelementtest (MOVPE HBT's und QW's auf VCz Wafern)	40
	2.2.	Zusammenfassende Bewertung der Projektergebnisse	42
	2.3.	Nutzen und Verwertbarkeit	44
	2.4.	Fortschritte bei anderen Stellen	44
	2.5.	Erfolgte Publikationen der Ergebnisse	45

	2.5.1. Veröffentlichungen	45
	2.5.2. Vorträge	46
Anlage:	Berichtsblatt/Document Control Sheet ("Kurzfassung")	50

1. Kurzdarstellung

1.1. Aufgabenstellung

Hauptziel des Vorhabens war die Entwicklung einer industrieausgerichteten VCz-Kristallzüchtungstechnologie für semiisolierende (SI) GaAs-Einkristalle mit Durchmessern bis zu 150 mm (6 Zoll) und einer Gesamtlänge von 200 mm. Die Projektarbeiten gliederten sich in zwei Stufen:

- 1 Entwicklung eines neuen Innengefäßes (2. VCz-Generation) mit durchgehender visueller Kontrolle für die Züchtung von 100-mm (4-Zoll) SI VCz-Kristallen mit Längen um 150 mm. Abschließende Züchtung von zwei 4-Zoll-Demonstrationskristallen mit einer Kohlenstoffkonzentration ≤ 10¹⁵ cm⁻³ und Übergabe zur Standardcharakterisierung an die Freiberger Compound Materials GmbH (FCM).
- 2 Installation der Industrieanlage ECM Mark IV. Entwicklung und Erprobung einer neuen VCz-Anordnung für die Züchtung von 6-Zoll-Kristallen (3. VCz-Generation). Erarbeitung einer industrieausgerichteten Züchtungstechnologie für 6-Zoll-VCz-Kristalle.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeiten knüpften an das vorangegangene BMBF-Projekt 522-4001-01 BM 501/0 an, in welchem es zunächst darauf ankam, die prinzipielle Machbarkeit der VCz-Züchtung zu demonstrieren. Gleichzeitig wurden damit die wissenschaftlich-technischen Grundlagen des Verfahrens erarbeitet. Sie sind dem Abschlußbericht vom November 1998 zu entnehmen.

Prinzipiell konnten in diesem Vorläuferprojekt ganz wesentliche Erfahrungen gesammelt werden, die dem vorliegenden Projekt zugute kamen. So wurden auch die Entwicklungsarbeiten zur Züchtung von 100-mm-Kristallen an einer bereits eingefahrenen Anlage (CI 358) fortgeführt und erfolgreich abgeschlossen.

Für die 6-Zoll-Technologie musste eine völlig neue Züchtungsanlage im IKZ installiert werden, die in ihrem Ausmaß das bisherige maschinentechnische Niveau der Gruppe deutlich übertraf. Die außerordentlichen Bemühungen des Projektteams führten dazu, dass diese Anlage termingerecht ab 1/2000 für erste Versuche zur Verfügung stand. Mit dem Ziel, die Industrierelevanz der Technologieentwicklung zu sichern, wurde eine Anlagensteuerung übernommen, die mit der bei FCM genutzten identisch war. Einerseits war so eine bestmögliche Übergabe der entwickelten Technologie an FCM gesichert, andererseits erwies sich die Unkenntnis der Software-Quelltexte über den gesamten Projektzeitraum als unvorteilhaft für die Arbeiten.

Insgesamt stimmte das Vorhaben mit den förderpolitischen Richtlinien des BMBF zur III-V-Elektronik überein und wurde während seiner Laufzeit vom Nationalen GaAs-Koordinierungsrat aus Vertretern von Industrie, Hochschul- und Forschungseinrichtungen kritisch begutachtet und hilfreich begleitet.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Folgende Forschungsschwerpunkte wurden für das Balkendiagramm in der Vorhabensbeschreibung zusammengefasst:

- Konstruktion und Bau eines neuen VCz-Innengefäßes für 4-Zoll-Kristalle in der Anlage CI 358 (bis Ende 1998),
- 2. Züchtung von 4-Zoll-Kristallen mit Übergabe zweier Abschlußmuster an FCM (bis Ende 2000),
- 3. Kauf und Installation einer neuen Industrieanlage (Mark 4) für die 6-Zoll-Züchtung (bis Ende 1999),
- Entwicklung und Bau eines neuen VCz-Innengefäßes für die 6-Zoll-Züchtung an der Mark 4 (bis Ende 1999),
- 5. Einbau und Test des 6-Zoll-VCz-Gefäßes (bis Sommer 2000),
- 6. Züchtung von 6-Zoll-VCz-Kristallen (bis Projektende, Sommer 2002),
- 7. Thermochemische Modellierung und Kohlenstoffkontrolle (gesamte Laufzeit),
- 8. Begleitende globale Computersimulationen (gesamte Laufzeit),
- 9. Kristallpräparation und -charakterisierung (ab 1999 bis Projektende).

Alle o.g. Aufgaben wurden erfüllt. Zwei Aufgaben wurden entsprechend der sich verändernden internationalen Entwicklungen während der Arbeiten am Projekt auf Empfehlung des Industriepartners nuanciert: - Pkt. 6: Schwerpunktsverlagerung der Forschungen von möglichst geringen Versetzungsdichten zu moderaten homogenen Werten um (1-3) x 10⁴ cm⁻² ohne makroskopische Defektbündelungen; - Pkt. 9: Einstellung der Untersuchungen zur drastischen Absenkung der Kohlenstoffkonzentration in 6-Zoll-Kristallen Ende 2000, da aus dem internationalen Trend eine zunehmende Hinwendung zu epitaktischen Bauelementen mit rückläufigem Bedarf an "low carbon doped" Wafern abzusehen war (der Nachweis einer C-Wert-Einstellung in niedrigen Konzentrationsbereichen war ohnehin für VCz-Kristalle bis zu diesem Zeitpunkt bereits erbracht worden; siehe Zwischenberichte 1-5); Zusätzlich wurden in gemeinsamen Testprogrammen mit dem FBH Berlin und der Universität Helsinki MOVPE-gefertigte Bauelementstrukturen auf VCz-Wafern des IKZ gefertigt und charakterisiert.

1.4. Wissenschaftlich-technischer Stand bei Projektbeginn

1.4.1. Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Wie bereits unter Pkt. 1.2. ausgeführt, stellte das Vorhaben in wissenschaftlich-technischer Hinsicht eine Fortführung der Entwicklungsarbeiten zum VCz-Verfahren dar, die im vorangegangenen BMBF-Projekt Nr. 01 BM 501/0 begonnen wurden. Insofern lag bereits eine ausführliche Literatur- und Patentstudie vor (von den Projektautoren zusammengefasst und publiziert in¹) auf die weiterhin zurückgegriffen werden konnte.

Für die Entwicklung des neuen VCz-Innengefäßes für 6-Zoll-Kristalle wurde die Literatur stetig weiterverfolgt und insbesondere die Patentsituation noch einmal gründlich analysiert. Beim gemeinsamen Patentservice des Forschungsverbundes Berlin e.V. wurde unter Hinzuziehung von Rechts- und Patentanwälten in Japan, USA, Deutschland, Frankreich und GB eine aktuelle Rechtstandsanalyse in Auftrag gegeben. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass seit 2001 alle Patentanmeldungen zurückgezogen wurden bzw. erloschen sind. Somit wäre eine Industrieüberführung der vorliegenden Projektergebnisse rechtlich unanfechtbar.

1.4.2. Verwendete Fachliteratur und Informationsdienste

Während des gesamten Projektverlaufes wurde der internationale Literaturstand durch Fachliteraturstudium und regelmäßiges Abfragen der INSPEC-Datenbank aktualisiert. Folgende Zeitschriften wurden laufend verfolgt:

- Journal of Crystal Growth
- Crystal Research and Technology
- Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials
- Journal of Applied Physics
- Materials Research Engineering
- III-V Reviews
- Semiconductor International.

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

 FCM - industrieller Kooperationspartner mit Projektteilfinanzierung, stetige Beratung, jährliche Statusseminare, Standardcharakterisierung von VCz-Kristallen, "epiready" Waferpräparation für Bauelementetest am FBH, gemeinsame Vorträge und Publikationen

^[1] P.Rudolph, M. Neubert, S. Arulkumaran, M.Seifert, Cryst. Res. Technol. 32 (1997) 35-50.

Leischnig Schaltschrankbau Automatisierungstechnik GmbH, Hilbersdorf/Sa. - Lieferung und Wartung der Anlagensteuerung ECM-Mark IV (6-Zoll-Kristalle)

Auteam Industrieelektronik GmbH, Berlin - Anlagenautomatisierung CI385 (4-Zoll-Kristalle)

- Inst. f. Werkstoffwiss. der Univ. Erlangen-Nürnberg / Fraunhofer Gesellschaft Erlangen (Prof.
 G. Müller) Computersimulation, Bereitstellung von Lizenzen für die Programme CrysVUN++ und STHAMAS, gemeinsame Publikationen
- Institut für Festkörperforschung FZ Jülich (Prof. H. Wenzl) Thermodynamik, thermochemische Modellierung
- Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin (Prof. W. Ulrici) Kohlenstoff- und Restverunreinigungsanalyse, gemeinsame Vorträge und Publikationen
- Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik im FVB (Dr. Th. Bergunde) MOVPE-Epitaxie und HBT-Bauelementstrukturen auf VCz-GaAs-Substraten
- Technische Universität Dresden, Institut für Reglungs- und Steuerungstheorie (Dr. J. Rudolph, J. Winkler) - Erfahrungsaustausch, Zusammenarbeit zur Durchmesserregelung
- Helsinki University of Technology, Optoelectronics and Microelectronics Laboratories (Prof. T. Tuomi) - Versetzungsanalyse mit X-ray Synchrotron Topography; (Prof. H. Lipsanen) - MOCVD-Epitaxie einer Quantum-Well-Struktur auf VCz-GaAs-Substraten.

2. Eingehende Darstellung

2.1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

2.1.1. Konstruktive Arbeiten

2.1.1.1. Verbessertes VCz-Gefäß für 4-Zoll-Kristalle

Mit den im vorangegangenen BMBF-Projekt gewonnenen Erfahrungen bezüglich der 1. VCz-Gefäßgeneration für die Züchtung von 4-Zoll-Kristallen wurden folgende Lösungen erarbeitet und konstruktiv in der 2.Gefäßgeneration umgesetzt (s. Abb. 2.1):

a) *Klärung der Sichtproblematik.* Um zu einer uneingeschränkten Sicht während des gesamten Versuches zu gelangen, wurde in zwei Schritten vorgegangen. Erstens dreht sich das Innengefäß nicht mehr mit dem Tiegel sondern es ist feststehend. Dies bedeutete die Integration einer zweiten Drehdurchführung für die Tiegelwelle. Konstruktiv wurde diese wie an der Ziehstange als Lamellendichtung ausgeführt (Eigenpatent DE 196 027 C1). Ein feststehendes Gefäß hat den Vorteil, dass der Sichtring der 1. Gefäßgeneration durch einen axial fixierten Einblick ersetzt werden kann. Um die Bedampfung des Sichtfensters durch Reaktionen der Züchtungskonstituenten zu verhindern, wurde eine in der Kristallzüchtung bisher noch nicht verwendete Lösung entwickelt. Es muss an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass es sich hierbei um eine der wesentlichsten Leistungen handelt, die im Projekt Anwendung fand. Erst mit der Klärung der Sicht auf den wachsenden Kristall kann von einer Industrierelevanz des Verfahrens gesprochen werden.

Thermische Isolation. Mittels Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass das b) Temperaturfeld im wachsenden Kristall wesentlich von der thermische Isolation des VCz-Gefäßes bestimmt wird. Ein nahezu uniaxialer Wärmefluss wurde durch die Einkleidung des VCz-Gefäßes mit dem neuartigen Isolationsmaterial CBCF (carbon bonded carbon fibers) erzielt. Hierbei handelt es sich nach Kenntnis der Autoren um die erstmalige Verwendung dieses Werkstoffes für die LEC-Technik, also eine weitere Pionierleistung. So gelang es, die Innenaufbauten thermisch weitestgehend autark zu gestalten, also von den Einflüssen der eigentlichen Züchtungsapparatur abzuschirmen - eine Grundvoraussetzung zur effektiven Übertragung der Ergebnisse der 4-Zoll-Technik auf die 6-Zoll-Technik, wie sie in der Mitte des Projektes erfolgte. Außerdem wurde hiermit die Energiekonsumtion der Anlage erheblich gesenkt. Des weiteren wurde durch die komplette Einkleidung der Innenaufbauten der Wärmetransport zum Rezipientendeckel drastisch reduziert. Hierdurch wurden die bisher notwendigen aufwendigen Strahlungsschirme im oberen Gefäßdrittel überflüssig und somit die Positionierung der As-Quelle oberhalb des Innengefäßes ermöglicht. Die für die 4-Zoll-Technik entwickelten thermischen sowie konstruktiven Gegebenheiten konnten so nahezu

problemlos auf die 6-Zoll-Variante übertragen werden. Ebenso ist es aufgrund der thermischen Autarkie der Inneneinbauten möglich, diese mit minimalem Aufwand in nahezu jeden beliebigen Anlagentyp zu integrieren.

c) *Separate Arsenquellenkontrolle*. Mit CBCF- Hartfilzisolation konnte auch die Arsenquelle thermisch unabhängig vom Züchtungsgefäß und den Inertgasdrücken betrieben und die Temperatur der unbeheizten Quelle bei Züchtungstemperatur des Hauptheizers auf 300 °C und darunter gesenkt werden (die für einen dampfdruckkontrollierten Betrieb erforderlichen Temperaturen liegen zwischen 550°C und 620°C und werden vom separaten Heizer erzeugt). Besonderes Augenmerk wurde auf eine möglichst konstante Temperatur im gesamten Raum der Arsenquelle gelenkt.

d) *Erhöhung der Gefäßdichte*. Mit dem Ziel der Reduzierung des diffusiven Abflusses von Arsen durch die Gefäßwandung und Senkung des Kohlenstoffgehaltes im Züchtungsraum wurde neben einem Graphitgefäß ein weiteres Innengefäß aus Aluminium-Oxidkeramik gefertigt. Die Testuntersuchungen ergaben jedoch eine hohe thermisch bedingte Rißanfälligkeit des Keramikgefäßes unter Züchtungsbedingungen. Außerdem konnte die Ausdiffusion von Arsen durch eine Beschichtung der Graphitgefäße mit pyrolytischem Graphit genauso effektiv reduziert werden. Schließlich ergaben die thermochemischen Modellierungen und experimentellen Untersuchungen zum Kohlenstoffeinbau in den wachsenden Kristall, dass der Einfluss des reinen Gefäßkohlenstoffes vernachlässigt werden kann. Deshalb wurden im weiteren Verlauf alle Innengefäße aus beschichtetem Graphit gefertigt.

2.1.1.2. Innenaufbau für 6-Zoll-Kristalle

Für die 6-Zoll-Züchtung an der Anlage ECM Mark 4 wurde der Einsatz einer neuen VCz-Variante vorgeschlagen. Ihre Umsetzung wurde gemeinsam mit dem Industriepartner FCM am 22.02.99 beschlossen. Ein besonderer Schwerpunkt der Überlegungen war die CO-Steuerung.

Alle bei der Entwicklung der 2. Gefäßgeneration für die 4-Zoll-Züchtung gewonnenen Erkenntnisse und verbesserten Konstruktionsprinzipien (s. Pkt 2.1.1.1., Anstriche a-d) wurden für die 6-Zoll-Züchtung vollständig übernommen.

2.1.1.3. Aufstellung und Installation der 6-Zoll-Züchtungsanlage

Parallel zu den Arbeiten an der 4-Zoll-VCz-Variante erfolgte in der ersten Projekthälfte die Vorbereitung, Aufstellung und Inbetriebnahme der neuen 6-Zoll-Züchtungsanlage "ECM Mark 4" (Anlieferungstermin war der 26. 07. 1999). Die gesamte Anlage stellte eine neue

Dimension für das Projektteam dar. Es bestand die Aufgabe, die ECM "Mark 4" entsprechend der vom Hersteller geforderten Anschlussparameter in die Hausinstallation des IKZ einzubinden. Als Standort wurde wegen der Toxizität des Arsens eine gut belüftete Einhausung gewählt (Abb.2.2.). Da jedoch die Maschinenhöhe von 6,5 m die der Standard-Einhausung (5 m) überstieg und zudem die Tragfähigkeit des Hallenfußbodens sich bei ca. 10 t Anlagengewicht als nicht ausreichend erwies, wurde die Maschine auf dem Boden des Erdgeschosses aufgestellt, wobei die Bedienungsebene auf dem Niveau der Züchtungshalle verblieb. Dazu wurde ein Deckendurchbruch innerhalb der Einhausung vorgenommen. Parallel dazu wurde ein Absetzhocker und Putzgestell für den Rezipienten konzipiert und angefertigt. Kleinere Modifikationen des Anlagengestells wurden mit dem französischen Hersteller vereinbart. Die Inbetriebnahme der Anlage erfolgte termingerecht ab Januar 2000. Abb. 2.2. zeigt den maßstabsgerechten Aufstellungsplan der ECM "Mark 4" in der Züchtungshalle des IKZ.

2.1.2. Prozeßautomatisierung

Während des gesamten Projektverlaufes wurde besonderes Augenmerk auf die Verbesserung der Regeleigenschaften bei der automatischen Führung des Züchtungsprozesses gelegt.

2.1.2.1. Temperaturreglung

Um die, durch die VCz-typischen geringen Temperaturgradienten verursachten Verzögerungszeiten im System etwas zu kompensieren, erwies es sich bei der 4-Zoll-Technik als sinnvoll, die Prozeßführung durch das Tiegelbodenthermoelement zu realisieren. Allerdings zeigte sich, dass ein simpler PID-Regler zu ungenau arbeitet (\pm 2 K). Das Problem konnte durch Anwendung eines Kaskadenreglers gelöst werden (Abb. 2.3). Solche Regler sind von Vorteil, wenn zwei Regelkreise mit deutlich unterschiedlichen Zeitkonstanten miteinander gekoppelt werden können - ein innerer schneller (Heizerthermoelement) und ein äußerer träger (Tiegelbodenthermoelement). Auf diese Weise konnte bei der 4-Zoll-Züchtung die Regelgenauigkeit auf etwa \pm 0,1 K verbessert werden. Die deutlich höhere Trägheit eines Kaskadenreglers fällt bei dem an sich trägen Prozess nicht ins Gewicht.

2.1.2.2. Durchmesserreglung

Es wurden zwei Wege beschritten. Zum einen wurde die Anpassung der bereits integrierten PID-Regler optimiert. Wie bereit in den Zwischenberichten angeführt, kann ein klassischer PID-Regler für das nichtlineare, mit Totzeiten behaftete LEC-Verfahren keine robuste Durchmesserregelung realisieren. Deshalb wurden verschiedene Konzepte erprobt, mit leichten Modifikationen den PID-Regler soweit anzupassen, dass wenigstens im zylindrischen Teil eine halbwegs vernünftige Durchmesserkonstanz erzielt werden kann. Letztlich zeigte sich, dass es durch Beeinflussung des Integrals über die Regelabweichungen im I-Teil des Reglers gelingt, den Regler "von Hand einzuschwingen". Auf die geregelte Züchtung des Konusbereiches wurde gänzlich verzichtet, da dies von Hand besser gelang. Abb. 2.4. zeigt den mitgeschriebenen Durchmesserverlauf eines typischen 6-Zoll-Kristalls.

Der zweite Weg war die Entwicklung eines völlig neuen Regelkonzeptes. Hierzu wurde die Kooperation mit dem Inst. für Steuerungs- und Regelungstechnik der TU Dresden aufgebaut. Im Rahmen einer Diplomarbeit² wurde die vorhandene Regelstrecke zunächst untersucht und ein modellbasiertes Regelkonzept entwickelt, was gegenüber PID-Reglern entscheidende Vorteile, wie z.B. die exakte Vorgabe des dynamischen Verhaltens und einen qualitativen Einblick in das Systemverhalten besitzt. Die praktische Erprobung dieses neuen Konzeptes ist zentraler Schwerpunkt des BMBF-Nachfolgeprojektes zur InP-VCz-Züchtung.

2.1.3. Begleitende globale Computersimulation

Während des gesamten Projektes wurden die Arbeiten von globaler Simulation der Temperatur- und Spannungsfelder begleitet. Damit war es möglich, die Konstruktionen vor ihrer praktischen Umsetzung zu optimieren und viele Parameter für den späteren Züchtungsprozess vorher zu testen. Schließlich trugen die Modellierungen wesentlich zur Einsparung von Zeit und Geld bei.

Auf der Basis eines Lizenzvertrages mit dem IIS-B der Fraunhofer Gesellschaft in Erlangen (Gruppe Prof. G. Müller) wurden die beiden Programme CrysVUN++ und STHAMAS eingesetzt. Während CrysVUN++ für die Abschätzung der Temperaturfelder und von-Mises-Spannungen im wachsenden Kristall ohne Berücksichtigung der Konvektion diente, wurden mit STHAMAS die Wirkung konvektiver Prozesse simuliert. Darüber hinaus wurde in der Abt. Numerik des IKZ mit dem kommerziellen Code FIDAPTM die Strömung in der GaAsund Boroxidschmelze auf der Basis des mit CrysVUN++ ermittelten globalen Temperaturfeldes berechnet. Die Modelluntersuchungen zur Optimierung der Form der Phasengrenze (d.h. des Verlaufes der Schmelzpunktisotherme) wurden mit Striation-Analysen (DSL-Ätzen) an Längsschnitten der gezüchteten Kristalle verglichen.

Methodik und Ergebnisse der Simulationsrechnungen wurden in allen Zwischenberichten des Projektes (1/1998 - 7/2002) ausführlich dargestellt, so dass hier nur die wesentlichsten Resultate referiert werden sollen.

^[2] J.-Ch. Winkler, Diplomarbeit TU Dresden 2001.

2.1.3.1. Untersuchungen zur Wärmeflussgestaltung

Vor der praktischen Ausführung der VCz-Innenaufbauten wurden der Wärmefluss durch den wachsenden Kristall in Abhängigkeit von Material und Geometrie der Inneneinbauten optimiert. Abb. 2.5. zeigt den Isothermen-Plot (ohne Konvektion) für eine bestimmte Ausführung der VCz-Gefäßisolation für die 4-Zoll-Züchtung. Deutlich erkennbar ist die ausgezeichnete Wärmeisolation des Innengefäßes mit CBCF-Hartfilz auf Abb. 2.5a.

Dicke der Ab- schirmung [mm]	konsumierte Leistung [kW]	Durchbiegung Phasengrenze [mm]	max. Streß (B ₂ O ₃ -Oberfläche) [MPa]	max. Streß (Schulter) [MPa]
10	2.704	4.01	2.57	2.01
30	2.588	4.07	2.21	1.88
40	2.562	3.49	2.23	1.93

Tab. 2.1. Ergebnisse der Simulation verschiedener axialer Wärmeisolationen in der Anordnung auf Abb. 2.5.

In Tabelle 2.1. ist dargestellt, wie sich die Änderungen auf die Verhältnisse im wachsenden Kristall auswirken. Bezüglich der Verspannung des Kristalls wurde herausgefunden, dass ein Optimum der Wandstärke der Isolation bei etwa 30 mm liegt. Es erwies sich demnach nicht als sinnvoll, die axiale Wärmedämmung so gut wie möglich zu gestalten, sondern einen gewissen axialen Wärmefluss aufrecht zu erhalten.

Aus Abb. 2.5c folgt eine recht gute Übereinstimmung der praktisch analysierten leicht konvexen Durchbiegung der Phasengrenze mit dem modellierten Verlauf in Abb. 2.5b, wenn eine Isorotation von Kristall (10 U/min) und Tiegel (25 U/min) eingestellt wurde.

Bei der 6-Zoll-Anordnung wurde insbesondere untersucht, welchen Anteil die VCz-Gefäßkonstruktion am Wärme- und Spannungsfeld im Kristall hat. Die Modellierung ergab die generelle Aussage, daß die sich in Kristall und Schmelze einstellenden Temperaturfelder auch hier vorrangig durch die Gefäßisolation (radiale Abschirmung, Boden- und Dekkelisolation) und weniger von Material und Form der sonstigen Innenaufbauten bestimmt werden. Abb. 2.6a zeigt die modellierten Isothermeverläufe in einem 6-Zoll-Kristall. Zu Beginn der Entwicklungen wurde das Augenmerk auf die Erzielung einer möglichst flachen Phasengrenze gelenkt, was im Modell sichtlich erzielt und durch Striation-Analysen (Abb. 2.6b) belegt wurde (diese Aufgabe erfuhr jedoch im Verlauf des Projektes eine Modifizierung in Richtung konvexer Durchbiegung; s. Pkt. 2.1.3.4.). Alle Rechnungen wurden entsprechend den Experimenten mit aktiven Haupt- und Bodenheizer ausgeführt. Durch Einbeziehung des Nachheizers könnten zwar die Spannungen im wachsenden Kristall merklich verringert werden, allerdings reduziert dies die ohnehin schon geringen axialen Temperaturgradienten noch weiter, was zu erheblichen Problemen bei der Abführung der Wärme durch den wachsenden Kristall führt. Deshalb wurde bei den Experimenten auf dessen aktive Verwendung verzichtet.

Die Abführung der freiwerdenden Kristallisationswärme erweist sich als ein wesentliches Problem für die Aufrechterhaltung einer konvex gekrümmten Phasengrenzfläche, vor allem bei Kristalllängen ab ca. 100 mm. Auch zu diesem Problem wurde im 7. Zwischenbericht ausführlich Stellung genommen.

Generell wurde festgestellt, dass der axiale Temperaturgradient im Kristall nicht zu gering gewählt werden darf. Ein Wert um 15 - 20 K/cm erwies sich in der 6-Zoll-Anordnung als gerade noch beherrschbar.

2.1.3.2. Einfluss der Gaskonvektion

Fainberg et al.³ zeigten rechnerisch, dass bei der Standard-LEC-Züchtung die Gaskonvektion von signifikantem Einfluss auf die Form der Phasengrenze und die thermischen Verhältnisse im Kristall ist. Deshalb wurden solche Simulationen mit dem gleichen Programm STHAMAS erstmals auch für das VCz-Verfahren durchgeführt. Als erstes Modell diente eine 3-Zoll-VCz-Anordnung in der Anlage LPA "Mark 3". Eine ausführliche Ergebnisdarstellung erfolgte im 3. Zwischenbericht und in einer gemeinsamen Publikation⁴. Die wesentliche Aussage war, dass der axiale Temperaturgradient im Kristall bei der VCz-Züchtung kaum von der Gaskonvektion abhängt. Er war nahezu identisch für vergleichende Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Gasströmung. Dieses Ergebnis ist von evidenter Wichtigkeit. Zeigt es doch einen wesentlichen Unterschied zwischen VCz und LEC. Beim VCz-Verfahren wird der Kristall nur von einem kleinem Gasraum umgeben, der keinen konvektiven Kontakt mehr mit der gekühlten Wand des Außenkessels, wie beim LEC hat. Die Folge sind wesentlich geringere Temperaturdifferenzen und kleinere Grashof-Zahlen, die eine drastisch verringerte Konvektion und damit einen stabileren Strömungszustand innerhalb des VCz-Innengefäßes bedingen.

Das mit STHAMAS berechnete Temperatur- und Strömungsfeld (der Gasphase) in der 6-Zoll-Anordnung zeigte, dass die Temperaturdifferenzen zwischen Schmelzoberfläche und Gefäßdeckel nur noch ca. 250 K betragen (im Vergleich zu 1200-1300 K unter LEC-Beding-

^[3] J. Fainberg, H.-J. Leister, G. Müller, J. Crystal Growth 180 (1997) 517.

^[4] Ch.Frank, K.Jacob, M.Neubert, P.Rudolph, J.Fainberg, G.Müller, J.Crystal Growth 213 (2000) 10.

ungen). Der axiale Temperaturgradient entlang der Mittelachse wird nur geringfügig von der Gaskonvektion innerhalb des Gefäßes beeinflusst. Er errechnete sich für den Fall ohne Konvektion zu ca.19 K/cm (übereinstimmend mit CrysVUN++) und mit Konvektion (Arbeitsgasdruck 4 bar) zu 21 K/cm, wobei nur eine leichte Zunahme seines Wertes mit dem Druck gefunden wurde (22 K/cm bei 8 bar). In der Schmelze dagegen ist dieser Effekt noch geringer (bei 5,5 K/cm an der Phasengrenze).

Das Temperaturfeld in Kristall und Schmelze wird unter VCz- deutlich weniger als unter LEC-Bedingungen von der Gasphase beeinflusst. Deshalb konnten im vorliegenden Projekt viele Fragestellungen unter Vernachlässigung der Gaskonvektion mit CrysVUN++ studiert werden. Es wurden allerdings Kontrollrechnungen unter Einbeziehung der Gaskonvektion (STHAMAS) durchgeführt, um die Gültigkeit obiger Feststellung zu überprüfen.

2.1.3.3. Konvektion in der Schmelze

Im Gegensatz zur Konvektion in der Gasphase darf auch bei der VCz-Züchtung die Strömung in der Schmelze und ihr Einfluss auf die Form der Phasengrenze und das Temperaturfeld im Kristall nicht vernachlässigt werden. Zunächst wurde am IKZ mittels FIDAPTM die Strömung in der GaAs- und Boroxidschmelze auf der Basis des mit CrysVUN++ ermittelten globalen Temperaturfeldes der 4-Zoll-Anordnung in der CI 358 berechnet (das methodische Vorgehen ist im 2. Zwischenbericht und in ^{4,5} ausführlich beschrieben). Untersuchungsgegenstand war die Korrelation zwischen Rotationsrichtung und -geschwindigkeit auf der einen und dem Strömungsbild in der Schmelze und damit der Einfluss auf die Form der Phasengrenze auf der anderen Seite. Abb. 2.7. verdeutlicht diesen Zusammenhang. Parallel dazu wurde in Kooperation mit der Universität Erlangen die gleiche Anordnung mit STHAMAS berechnet. Die Ergebnisse beider Simulationen waren sehr ähnlich. Wenn auch die Rechnungen nach wie vor in einer 2D-Geometrie durchgeführt wurden (mittlerweile zeigen neuere 3D-Rechnungen, das dies eine unzulässige Vereinfachung ist). Trotzdem ließen sich folgende für die Züchtung wichtige Trendaussagen ableiten:

- das Temperaturfeld wird signifikant von der Auftriebskonvektion geprägt;
- bei Gegenrotation von Tiegel und Kristall bilden sich stets Konvektionsrollen unterhalb des Kristalls aus, was die Gefahr unerwünschter konkaver Phasengrenzsegmente hervorruft (Abb. 2.7a);
- Isorotation von Tiegel und Kristall verdrängt die Konvektionsrollen aus dem Bereich unterhalb der Phasengrenze in das Randgebiet unter die Boroxidschmelze, was zu einer

^[5] W. Miller, U. Rehse, K. Böttcher, Solid State Electronics 44 (2000) 825.

erheblichen Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeiten in der Schmelze führt. Ergebnis ist eine sichtlichen Einebnung der Phasengrenze, da der Wärmetransport durch Wärmeleitung dominant wird (Abb. 2.7b); die Phasengrenzform stimmt in diesem Falle sehr gut mit den Rechnungen ohne Konvektion (CrysVUN++) überein (vgl. z.B. Abb. 2.5a).

Diese Aussagen wurden durch vergleichende FIDAP/CrysVUN++ - Rechnungen des 6-Zollzüchtungsregimes für die Anlage ECM "Mark 4" bestätigt ⁶. Abb. 2.8a-b vergleicht die Simulationsergebnisse zur Isorotation und Gegenrotation. Abb. 2.10c zeigt den striations-Verlauf in einem 6-Zoll-Kristall, gezüchtet mit Gegenrotation. Wie zu sehen ist, entspricht eine derartig gewellte Phasengrenzform, wie im Modell (a), nicht der Realität, wenn auch die meisten gemessenen striations-Bilder eine Neigung zur Konkavität im Randgebiet des Kristalls aufweisen (vgl. Abb. 2.22). Hier wird die derzeitige Unzulänglichkeit der 2D-Modell-rechnungen deutlich.

Dennoch konnten aus den 2D-Ergebnissen wesentliche Erkenntnis für die Züchtung gewonnen werden: mit Zunahme der Schmelzvolumina, wie im 6-Zoll-Fall, nehmen die zeitlichen Fluktuationen des Strömungs- und Temperaturfeldes deutlich zu⁷. Obwohl die berechneten Oszillationsfrequenzen im Sekundenbereich und damit theoretisch für eine Fluktuation der Phasengrenzlage unterkritisch sind, ist ihr Einfluss auf das Temperatur- und damit auf das Spannungsfeld im Phasengrenzbereich des Kristalls evt. nicht zu vernachlässigen. Jedoch sind dazu weitere Analysen mit 3D-Programmen erforderlich.

Da die Versuche mit Gegenrotation zwar eine etwas erhöhte EPD jedoch mit besserer radialer Homogenität zeigten, wurde im Ergebnis einer gemeinsamen Beratung mit FCM am 10.10. 2000 festgelegt, die Versuche zur Isorotation nicht weiter fortzusetzten (Pkt. 2.1.5.1.4).

2.1.3.4. Optimierung der Form der Phasengrenze

Im Verlauf des Projektes kam es zu einer gegenüber dem Projektantrag modifizierten Anforderung an die strukturelle Perfektion von 6-Zoll-Kristallen. So forderte der Industriepartner FCM, das Hauptaugenmerk mehr auf die Verhinderung von Versetzungsbündelungen und vorerst weniger auf die Senkung der absoluten Versetzungsdichte ($\approx 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) zu lenken (s. Protokoll der Statusberatung am 16.04.2002). Nach übereinstimmender Auffassung von FCM und IKZ erfordert eine derartige Fragestellung den Übergang von einer nahezu ebenen zu einer über den gesamten Zylinderbereich des Kristall leicht konvex gekrümmten Phasengrenze, was unweigerlich zu

^[6] U. Rehse, W. Miller, Ch. Frank, P. Rudolph, M. Neubert, J. Crystal Growth 230 (2001) 143.

^[7] W. Miller, U. Rehse, Cryst. Res. Technol. 36 (2001) 685.

höheren Versetzungsdichten führt (siehe hierzu auch Pkt. 2.1.5.2.3.). Die erforderlichen Züchtungsbedingungen für die 6-Zoll-Anordnung in der ECM "Mark 4" wurden zunächst wieder simulativ studiert. Die Ergebnisse seien wie folgt zusammengefasst (eine ausführliche Diskussion erfolgte im 7. Zwischenbericht):

- Tiegelposition: die Konvexität der Phasengrenze erhöht sich, je tiefer der Tiegel im Heizer steht. Dies ist durch die Wahl einer tieferen Startposition als auch durch eine nicht vollständig (schmelzlevel-) kompensiertes Nachfahren des Tiegels möglich. Letztere Maßnahme wurde hierbei favorisiert. Nebeneffekte sind die weitere Verringerung des axialen Temperaturgradienten (Probleme mit dem Abtransport der latenten Wärme durch den Kristall) sowie eine weitere Verringerung der thermoelastischen Spannungen (erwünscht).
- Dicke der B_2O_3 Schicht: mit der Erhöhung der Dicke der Abdeckschmelze wird die konvexe Durchbiegung der Phasengrenze deutlich vergrößert. Eine etwa 50%-ige Erhöhung der B_2O_3 -Einwaage von 1100 g auf 1600 g führte in der Simulation zu einer Vergrößerung der Durchbiegung von 1,7 auf 3,5 mm. In Kombination mit einer tieferen Tiegelstellung wird dieser Effekt verstärkt. Allerdings verringern sich die radialen Temperaturgradienten in der Schmelze geringfügig, was die Durchmesserkontrolle verkompliziert.
- Leistungsverhältnis zwischen Haupt- und Bodenheizer: die Reduzierung der Bodenheizerleistung bewirkt eine konvexe Krümmung der Phasengrenze und gleichzeitig einen Zuwachs des radialen Temperaturgradienten in der Schmelze. Bei einem Leistungsverhältnis zwischen Haupt- und Bodenheizer von beispielsweise 13,4 kW zu 2 kW beträgt die Durchbiegung 3,2 mm. In Kombination mit einer tieferen Tiegelstellung kann bis in den Endbereich hinein eine durchweg konvexe Krümmung erzielt werden.
- Kritische Wachstumsgeschwindigkeit: im Zusammenhang mit den o.g. Maßnahmen zur Erhöhung der Konvexität der Phasengrenze und damit Verhinderung von Versetzungsbündelungen (s. Pkt. 2.1.5.2.3.) trat bei den 6-Zoll-Züchtungsexperimenten ein bisher unbekannter Effekt auf: der Meniskus rutschte schlagartig an der Phasengrenze nach innen, was einer Verringerung des Kristalldurchmessers entspricht. Als Gründe für dieses Verhalten wurden zu stark verringerte axiale Temperaturgradienten in Kristall und Schmelze sowie konkave Phasengrenzen ermittelt. Durch zu geringe Gradienten gerät die wärmebilanzierte Wachstumsgeschwindigkeit in den kritischen bzw. überkritischen Bereich (s. 7. Zwischenbericht). Die Folge ist ein lokales Überhitzen an der Phasengrenze und damit Abschmelzungen des Meniskus. Da die Inneneinbauten und deren Isolation

nicht verändert werden sollten, wurde zur Beseitigung des Effektes die *Erhöhung des Arbeitsgasdruckes* gewählt. Wie sich aus den STHAMAS-Berechnungen ergab, wird mit der Erhöhung des Stickstoffdruckes eine deutlich höhere Kühlung des Kristalls durch konvektiven Wärmeaustrag erreicht. Außerdem stellen sich etwas höhere axiale Gradienten im Kristall ein, während die Schmelze aufgrund der Abschirmung durch das isolierende Boroxid davon kaum beeinträchtigt wird. Seitdem werden die Experimente bei einem Stickstoffdruck von 8 bar (an Stelle von 4 bar) durchgeführt. Allerdings wurde dadurch ein leichtes Ansteigen der thermischen Spannungen im Kristall von 10 % errechnet, was eine leicht erhöhte Versetzungsdichte fördert..

Tabelle 2.2. fasst die berechneten Einflüsse der verschiedenen Parameter zur Erzielung einer konvexen Phasengrenze zusammen. Aus den analytischen Untersuchungen zur Verhinderung von Versetzungsbündelungen folgte, eine Durchbiegung der Phasengrenze von 5 (-10) mm anzustreben. In Abb. 2.9. sind verschiedene simulierte axiale Verläufe der Durchbiegung der Phasengrenze nebst der Maßnahmen zur Erzielung des Ergebnisses eingetragen. Von rot nach grün kann der Prozess der Optimierung nachvollzogen werden. Offensichtlich führt nur eine Kombination der oben beschriebenen Maßnahmen zum gewünschten Ziel.

		Sonstigo		
Parameter	T-Gradient	kritische Geschwin- digkeit	Form der Pha- sengrenze (+/- konvex/konkav)	Bemerkungen
Tiegelposition ↓	axialer↓ radialer↑	-	++	 thermischen Spannung im Kristall ↓ Temperatur am Kristallmantel ↑
B ₂ O ₃ ↑	Gering	-	++	- Einfluss auf Zwillingsbldg. ?
BH-Leistung↓	axialer↓ radialer↑	+	++	
Inertgasdruck ↑	axialer ↑	++	+	- thermische Spannung im Kristall ↑
Züchtungsge- schwindigkeit↓	Gering	+	++	 Produktivität ↓ Einfluss auf Zwillingsbldg. ?
Radiale Isolation \downarrow	axialer↓ radialer ↑	-	++	

Tabelle 2.2. Vergleich der Einflussfaktoren auf die Form der Phasengrenze

Insgesamt kann aus den Modellierungsuntersuchungen geschlossen werden, dass das VCzgegenüber dem LEC-Verfahren die Einstellung nahezu beliebiger Phasengrenzformen gestattet, da hier auf die Dissoziation der Kristalloberfläche keine Rücksicht genommen werden muss und so nahezu beliebige Temperaturfelder in Kristall und Schmelze erzielbar sind. Dies ist ein wesentlicher technologischer Vorteil.

Aus technologischer Sicht konnte folgender Schluss gezogen werden: die oben geschilderten Maßnahmen führen im Ensemble zu einer gewissen "statischen" Phasengrenzform. Nur zwei davon sind aber effektiv nutzbar, um die sich während der Erstarrung des Kristalls drastisch ändernden thermischen Verhältnisse (Zunahme der Masse festen GaAs und Abnahme der Masse flüssigen GaAs mit ihren sehr unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten) gezielt zu kompensieren. Dabei handelt es sich zum einen um die Tiegelstellung und zum anderen um das (dynamische !) Zusammenspiel von Haupt- und Bodenheizer während der Züchtung. Generell wurde folgendes Prinzip festgestellt und sehr erfolgreich angewendet: der Hauptheizer regelt den Radius der Kristalle, während der Bodenheizer für die Form der Phasengrenze zuständig ist. Es war überraschend, wie sauber sich diese beiden Einflussfaktoren voneinander trennen lassen.

2.1.4. Thermochemische Modellierung und Kohlenstoffkontrolle

Die ersten zwei Jahre des Projektes wurden intensiv dazu genutzt, die Untersuchungen zur Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration in einem VCz-Gefäß fortzuführen und abzuschließen. Ziel war die kontrollierte Senkung des C-Gehaltes in VCz-Kristallen bis in Bereiche um 10¹⁴ cm⁻³. Als Experimentieranordnung wurde die 3-Zoll-Variante (erste Gefäßgeneration) in der Anlage LPA "Mark 3" benutzt. Die methodischen Arbeiten wurden stetig von thermochemischen Rechnungen mit dem Programm ChemSage gestützt. Alle Verfahrensparameter und Ergebnisse wurden ausführlich in den Zwischenberichten 1-6 und in einer Publikation⁸ dargestellt, so dass hier wiederum nur die wesentlichen Aussagen zusammengefasst werden sollen.

Zunächst wurde die Wirksamkeit herkömmlicher, vom LEC-Verfahren bekannter Einflussfaktoren auf die Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes für das VCz-Verfahren getestet. Von besonderem Interesse war hierbei, ob sich die für das LEC-Verfahren beobachteten Abhängigkeiten auch bei Verwendung eines VCz-Gefäßes aus Graphit einstellen, und ob

^[8] K. Jacob, Ch. Frank, M. Neubert, P. Rudolph, W. Ulrici, M. Jurisch, J. Korb, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 1163.

unter diesen Bedingungen überhaupt eine Absenkung des Kohlenstoffgehaltes auf Werte unterhalb 10^{15} cm⁻³ möglich ist.

- VCz-Gefäß aus Graphit: die ChemSage-Analyse zeigte, dass der durch das verwendete Graphitgefäß zusätzlich in das System eingebrachte Kohlenstoff aufgrund der Omnipräsenz von Kohlenstoff bei allen Einbauten (Heizer, Isolation etc.) keinen zusätzlichen Beitrag zur CO-Konzentration im Züchtungsgefäß und damit den C-Gehalt im Kristall liefert.
- Ausgangsmaterial: wie zu erwarten war, werden auch in VCz-Kristallen grundsätzlich die geringsten Kohlenstoffkonzentrationen bei Verwendung frischen Ausgangsmaterials erreicht.
- *Art des Arbeitsgases*: analog den Erkenntnissen beim LEC-Verfahren reduziert Stickstoff gegenüber Argon auch bei VCz-Verfahren den Kohlenstoffgehalt.
- Wassergehalt des Boroxids: während bei wiederverwendetem Material und geringeren Wassergehalten (200 ppm) der C-Gehalt am Kristallanfang stets oberhalb 5x10¹⁵ cm⁻³ lag, wurden mit erhöhten Wassergehalten (500, 1000 ppm) Kohlenstoffkonzentrationen deutlich unterhalb dieses Wertes erzielt.
- Einsatzmenge des Boroxids: eine Verdoppelung der Boroxidhöhe erbrachte bei gleichem Wassergehalt erwartungsgemäß keinen wesentlichen Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt der Kristalle.
- *Ga*₂*O*₃-*Zugabe*: wie beim LEC-Verfahren führt die Zugabe von Ga₂O₃ in das Ausgangsmaterial zu einer effektiven Absenkung des C-Gehaltes im Kristall und insbesondere zur Verringerung dessen Startwertes (Abb. 2.10.).
- *Titan-Getter*: bei Einbau eines Titan-Bleches (oder Drahtes) ins VCz-Gefäß konnte ebenfalls eine deutliche Verringerung des CO-Gehaltes in der Züchtungsatmosphäre erzielt und der Kohlenstoffgehalt am Kristallanfang unter 10¹⁵ cm⁻³ abgesenkt werden. Eine anwachsende Verunreinigung des Kristalls durch Ti-Einbau wurde nicht gemessen. Allerdings wird die Getterwirkung durch eine, sich im Verlaufe des Prozesses bildenden Titanoxid- und -carbidschicht, verringert. In der Folge steigt die Kohlenstoffkonzentration entgegen des zu erwartenden Segregationsverlaufes in Richtung Kristallende wieder an.
- In-situ-Reinigung: das Ablassen und Erneuern des Arbeitsgases während der Homogenisierungszeit (also vor Züchtungsbeginn und vor VCz-Gefäßverschluss) führte zu einer deutlichen Verringerung des Kohlenstoffgehaltes.

Strömendes Züchtungsgas im Außenkessel: dies erwies sich als effektivste Maßnahme zur Steuerung des Kohlenstoffgehaltes im Kristall. Da das VCz-Gefäß aus Graphit nicht vollkommen gasdicht ist und ein ständiger diffusiver Kontakt mit der Umgebung existiert, greift ein kontinuierlicher Gasstrom mit definiertem CO-Vorlauf im Außenkessel auch in das VCz-Innengefäß durch. So wird eine Kontrolle des CO- und O-Potenziales darinnen ermöglicht. Dieser Vorgang besitzt allerdings eine erhebliche diffusionsbedingte Zeittransiente. Auf diese Weise konnte der C-Gehalt in VCz-Kristallen gegenüber der Literatur⁹ erstmals unter 10¹⁵ cm⁻³ bis hinab zu Werten < 10¹⁴ cm⁻³ gesenkt werden. Abb. 2.11. zeigt den Parameterverlauf für die Steuerung eines solchen Prozesses in einem konventionellen VCz-Gefäß. In Abb. 2.12. ist der radiale Kohlenstoffverlauf in zwei VCz-Kristallen, gezogen in unterschiedlicher CO-Atmosphäre dargestellt.

Das bei der 6-Zoll-Züchtung angewendete neue Gefäßprinzip ermöglichte von vornherein die Übernahme der vollständigen LEC-Technologie zur Kontrolle des C- und O-Gehaltes im Kristall. Der folgende praktische Zusammenhang wurde ermittelt:

Bei Wahl eines CO-Sollwertes von 1000 ppm stellte sich eine Konzentration von (2,5 - 3) x 10^{15} cm⁻³ ein. Mit einem geringeren CO-Vorlauf von 700 ppm wurde ein C-Gehalt von (1-1,5) x 10^{15} cm⁻³ erzielt. Diese Werte entsprechen den Forderungen des Industriepartners, wonach für Epitaxiewafer der elektrische Widerstand > 2 x $10^7 \Omega$ cm (C-Konzentration > 10^{15} cm⁻³) betragen sollte. Abb. 2.13. zeigt radiale Kohlenstoffverteilungen in Kopf und Fuß eines 6-Zoll-Kristalls, gezogen bei einem kontrolliert konstantem CO-Vorlauf von 700 ppm.

2.1.5. Kristallzüchtungsversuche

2.1.5.1. 4 Zoll

Entsprechend der gemeinsamen Vereinbarung, zum Abschluss der Projektarbeiten zur 4-Zoll-Züchtung (Ende 2000) zwei 4-Zoll-VCz-Musterkristalle an FCM zu liefern, wurden zunächst alle bis dato durchgeführten Versuche an der CI 358-Anlage ausgewertet und nach ihren wesentlichen Merkmalen in drei Gruppen unterteilt (s. Tabelle 2.3.). Gemeinsam mit FCM wurde dann beschlossen, welche der drei Versuchsgruppen für die Herstellung der Musterkristalle am besten geeignet sei. Entscheidungskriterien waren die strukturelle Qualität, Durchmesserkonstanz, Homogenität der Versetzungsdichteverteilung sowie Ausbeute-

^{[&}lt;sup>9</sup>] M. Tatsumi, T. Kawase, Y. Iguchi, K. Fujita, M. Yamada Semi-insulating III-V Materials, ed. by M. Godlewski (World Sci. 1994) 11; (s. auch M. Tatsumi, Proceed. German-Japan-Poland Crystal Growth Meeting, April 19 – 20 in Berlin 1999, p.70).

erwartung. Favorisiert wurde letztlich Gruppe III. Damit fiel die Entscheidung zu Gunsten einer homogenen EPD-Verteilung um (1-2) x 10^4 cm⁻² statt einer möglichst geringeren EPD unter 10^4 cm⁻² mit allerdings radial inhomogenerer Verteilung (Gruppe I).

Züchtungsparameter	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	
VCz-Gefäßvariante	rotierend/1.Generation	stehend/2.Generation	stehend/2.Generation	
Visuelle Kontrolle	Keine	durchgängig gut	durchgängig gut	
GaAs-Einwaage [g]	3000	6000	6000	
B ₂ O ₃ -Menge [g]	150	150	150	
Arbeitsgas	Argon	Argon	Argon	
Druck [bar]	6,8	4,0	4,2	
Arsen-Abfluß [g/h]	~ 1,5	~ 1,8	~ 2	
Rotationsmode	Isorotation	Isorotation	Gegenrotation	
Tiegelrotation [U/min]	20	25	- 15	
Kristallrotation [U/min]	26	10	10	
Startabkühlung [K/h]	- 4	- 2	- (1-2)	
Ziehrate [mm/h]	3 – 3,5	3,4	3,0	
Tiegelhub [mm/h]	1,2 - 1,5	0,8	1,3	
Kristallkühlrate [K/h]	50	54	52	
Kristallqualität				
Phasengrenzform	nahezu eben	leicht konvex	konvex-rand konkav	
EPD-Verteilungsbild	U-förmig	U/W-förmig	nahezu homogen	
EPD im Kern [cm ⁻²]	5×10^3	$8 \ge 10^3$	$1 \ge 10^4$	
EPD am Rand [cm ⁻²]	5×10^4	2×10^4	2×10^4	
Durchmesserkontrolle	problematisch	sehr gut	sehr gut	

Tabelle 2.3. Kategorisierung der bis Ende 2000 gezüchteten 4-Zoll-VCz-Kristalle.

Um eine Kohlenstoffkonzentration $\leq 10^{15}$ cm⁻³ zu erzielen, wurde zusätzlich zu den Bedingungen III eine in-situ-Gasspülung während der Homogenisierungsphase durchgeführt. Es gelang, beide 4-Zoll-VCz-Kristalle nach Parametersatz III zu züchten. Sie wurden am 07. 11. 2000 an FCM übergebenen. Dort erfolgte eine bulk-Temperung sowie die Wafer-Herstellung. Die Ergebnisse der anschließenden Analytik sind im Abschnitt 2.1.6.1. dargestellt. Abb. 2.14a zeigt einen der beiden Kristalle. In Abb. 2.14b ist das mit CrysVUN für diese Versuchsbedingungen berechnete Temperatur- und Spannungsfeld dargestellt. Teilbild c enthält das DSL-Ätzbild mit striations-Verlauf eines weiteren VCz-Kristalls, gezogen unter ähnlichen Versuchsbedingungen.

Es muss hervorgehoben werden, dass bei der Züchtung von 4-Zoll-VCz-Kristallen in der VCz-Gefäßgeneration 2, also mit gesicherter Beobachtbarkeit des Wachstumsprozesses, die zu Umschlägen führende Zwillingsbildung kein Problem darstellte.

2.1.5.2. 6-Zoll

Im Mai 2000 erfolgten planmäßig die ersten Ankeimversuche mit der 6-Zoll-VCz-Anordnung (ECM Mark IV), nachdem noch zahlreich in dem neu entwickelten Anlagen-Steuerungssystem auftretende Fehler gemeinsam mit der Herstellerfirma Leischnig beseitigt wurden (etwa ½ Jahr). Zunächst kam es darauf an, die Ankeimtemperatur und die Temperatur der As-Quelle ungefähr zu ermitteln, wozu nur Schultersegmente bis auf den Enddurchmesser von 150 - 160 mm gezogen wurden. Erste nachfolgende Versuche aus Startschmelzen von 13 bis 16 kg dienten der Beherrschung der Durchmesserkontrolle, der Gestaltung des As-Quelltemperaturverlaufes sowie der Frage, wie sich die Gefäßkonstruktion bewährt. Insgesamt wurden hierfür 15 Versuche gefahren. Diese Testphase war Ende 2000 abgeschlossen.

Die gezielte Züchtung von 6-Zoll-Einkristallen aus 25 kg-Schmelzen begann Ende 2000 mit Versuchsnummer E016 (Versuchsprotokoll vom 27. 11. 2000). E018 war der erste 6-Zoll-Einkristall ohne zwillingsverursachte Orientierungsumschläge quer durch den Kristall (s. Pkt. 2.1.5.2.1.) mit einem Gewicht von 16,2 kg und einer Gesamtlänge von 232 mm (Abb.2.15.). Damit wies er einen in Scheiben "schneidbaren" Zylinderteil auf. Seine radiale EPD war im Kopfbereich nahezu homogen und betrug entlang <110> (0,8-1) x 10⁴ cm⁻². Damit war der Nachweis erbracht, dass die im IKZ entwickelte 6-Zoll-Anordnung für das Züchten solcher Kristalle prinzipiell geeignet ist.

Die sich daran anschließenden Versuche bis Projektende (E019 - E062) waren durchgängig von einer zufriedenstellenden Durchmesserkonstanz um 160-165 mm geprägt. Die erzielten Kristallmassen lagen um 18 - 22 kg bei Gesamtlängen von 210 bis 250 mm. Damit wurden die geometrischen Ziele des Projektes (s. Vorhabensbeschreibung S. 3) erfüllt. Entscheidendes Problem war die Sicherung einer reproduzierbaren Kristallperfektion und damit der Ausbeute. Im Folgenden sind die wesentlichsten Erkenntnisse und Erklärungen zu dieser Problematik zusammengefasst.

2.1.5.2.1. Defektspezifikation

Die an den 6-Zoll-VCz-Kristallen beobachteten Defekte lassen sich wie folgt spezifizieren:

1. Wachstumszwillinge:

sie entstehen an {111}-Facetten an der Dreiphasengrenze Schmelze-Kristall- B_2O_3 , bevorzugt an den beiden {111}As-Facetten. Da die Facetten zur <100>-Ziehrichtung einen Winkel von 54°74' bilden, durchziehen solche Zwillinge mit einer entsprechenden Schräglage den gesamten Kristallkörper. Nach der Zwillingsgrenze ändert sich die Orientierung des Kristalls von <100> auf <122>. Man spricht von einem *Umschlag* (Abb. 2.16). Der umgeschlagene Bereich lässt sich nicht mehr mit dem angewandten Ätzmittel auf EPD ätzen und ist ohnehin für die weitere Verwertung unbrauchbar. Deshalb sind Kristalle mit solchen Zwillingsumschlägen für die Industrie nicht verwertungsfähig.

Eine besondere Erscheinung sind sog. "*patch" (Flecken)-Zwillinge*. Sie entstehen am Rand einer Schulter und wachsen noch vor Einschwenkung ins Zylindergebiet wieder aus (Abb. 2.16). Solche Zwillinge sind unkritisch, da das Schultergebiet vor der Scheibenherstellung abgetrennt und damit die Ausbeute nicht beeinträchtigt wird.

Eine Zwillingslamelle erzeugt einen doppelten Umschlag innerhalb einer kurzen Distanz. Das Kristallgebiet unter der Lamelle ist sodann wieder <100>-orientiert. Nach Auswachsen der Lamelle ist zwar der Kristall wieder brauchbar, jedoch entsteht ein erheblicher Materialverlust.

Gegen Ende des Kristalls, also bei Veränderung der Ziehparameter und Einleitung des Abzugsvorganges werden oftmals "*Bodenzwillinge"* beobachtet. Sie setzen sich oft aus mehreren Zwillingslamellen zusammen und reichen gewöhnlich nicht sehr tief in den Kristallkörper hinein (Abb. 2.16) und beeinträchtigen nicht wesentlich die Ausbeute.

2. Deformationszwillinge:

sie entstehen während des Abkühlvorganges nur in solchen Kristallen, die zu hohen thermo-mechanischen Spannungen, wie z.B. beim Abschrecken, ausgesetzt sind. Sie können unter optimalen Abkühlbedingungen vollständig vermieden werden.

3. Polykristalline Segmente (sog. "Sprenkel"):

diese bilden sich zumeist an einer Fremdpartikeleinwachsung an der Kristalloberfläche oder an der Stoßnaht zwischen zwei zusammentreffenden {111}-Zwillingen (Abb. 2.16). Zwillingsfreie Sprenkel breiten sich nicht sehr tief in das Kristallinnere aus (≤ 1 cm). Sie werden deshalb zumeist beim Rundschleifprozeß der Kristalle, die immer mit Übermaß gezüchtet werden (bei uns in der Regel mit 160 –165 mm), auf den Normdurchmesser von 150 mm mit entfernt.

3. Versetzungsagglomeration im Kristallinneren (Spezifikation siehe Pkt. 2.1.5.2.4.).

2.1.5.2.2. Sicherung der Einkristallinität

Prinzipiell hängt diese entscheidend von der <u>Qualität der Ausgangsschmelze</u> ab. Kristalle ohne Orientierungsumschläge schräg durch die gesamte Schulter- oder Zylinderregion (im Sinne von Abschn 1. in Pkt .2.1.5.2.1) konnten entweder nur aus frisch synthetisiertem sog. "Regulusmaterial" oder bei FCM umgeschmolzenen Kristallresten gezogen werden. Grundsätzlich weist wiederverwendetes Ausgangsmaterial, dass nicht umgeschmolzen wurde, im flüssigen Zustand zahlreiche Schwimmpartikel auf und ist zudem Ga-reich. Solche Merkmale befördern Wachstumszwillinge und polykristallines Wachstum. Auch ein mehrfaches Umschmelzen führt zur Anreicherung solcher Partikel und ist damit ebenfalls nicht mehr für einkristallines Wachstum geeignet. Es handelt sich damit hierbei um ein zentrales Problem des Projektes: das außerordentlich teure Ausgangsmaterial (ca. 25 T€ für 25 kg, d.h. pro Versuch !) ließ entsprechend den bewilligten Projektmitteln nur eine sehr begrenzte Versuchszahl mit frischen "Reguli" zu. Alle anderen Versuche erfolgten mit wiederverwendetem (Kristall- und Tiegelresten vorangegangener Versuche) oder bei FCM in den Syntheseöfen umgeschmolzenem Material (ebenfalls aus Kristallresten). Letzteres hatte zum Ziel, wenigstens die Stöchiometrie des Materials vor den Versuchen wieder herzustellen. Somit wurden die meisten 6-Zoll-Versuche mit Material durchgeführt, welches von vornherein keine befriedigenden Ergebnisse erwarten ließ. Deshalb trat eine Vielzahl von Nebeneffekten auf, die etwas mit der Materialqualität, nicht aber primär mit den Züchtungsbedingungen zu tun hatten. Mit anderen Worten, eine eindeutige Zuordnung des Zwillingswachstums zu den Züchtungsbedingungen war nur bei den wenigen Versuchen aus Regulus- oder stöchiometrisch umgeschmolzenem Material möglich. Diese Umstände reduzierten deutlich die Erfolgsaussichten für diese neuartige Technologieentwicklung und schränkten das angestrebte industrienahe Vorgehen von vorn herein ein.

2.1.5.2.3. Verhinderung der Zwillingsbildung

Auf Grund der VCz-spezifisch geringen axialen und radialen Temperaturgradienten erhöht sich drastisch die Gefahr der Zwillingsbildung (Abb. 2.17a), da zwillingsfördernde Temperaturoszillationen und die deutlich verbreiterten Facetten einen erheblich größeren Einfluss erlangen. Die Zwillingsbildung erwies sich als das <u>zentrales technologische Problem</u> bei der Züchtung von 6-Zoll-VCz-Kristallen. Die Verhinderung der Zwillingsbildung stand dann auch im Mittelpunkt der Arbeiten von etwa Januar bis Oktober 2001.

Im Folgenden sind jene Faktoren aufgeführt, die die Wahrscheinlichkeit der aus industrieller Sicht gefährlichsten {111}-Wachstumszwillinge mit komplettem Orientierungsumschlag schräg durch die Kristallschulter oder den Zylinderteil (Abschn. 1., Pkt .2.1.5.2.1) reduzieren:

- · Verwendung von frischem As-reichen Ausgangsmaterial (sehr wirksam)
- Verringerung von Temperaturoszillationen im Gesamtsystem durch Optimierung der Temperaturregelung
- · Komplette Isolation des Innengefäßes zur Reduzierung der Gaskonvektion
- · Reduzierung der durch Schmelzkonvektion hervorgerufenen Temperaturfluktuationen

(die Temperaturdifferenz zwischen Hauptheizer und Tiegelboden sollte in der vorliegenden Anordnung nicht über 120 K liegen)

- · Wahl der höchstmöglichen Ziehrate
- Verhinderung von Schwankungen der Wachstumsrate (Meniskusdynamik) und Rückschmelzungen, besonders im Schultergebiet
- \cdot Schulterwinkel von ca. 60°
- · Keine abrupten Winkeländerungen im Schulterbereich (Meniskusdynamik).

Das Problem solcher Zwillingsbildungen unter geringen Temperaturgradienten kann nicht als vollständig gelöst angesehen werden. Ganz offensichtlich wird die Zwillingsbildung von einer Vielzahl von Faktoren begünstigt, die kollektiv abgestellt werden müssen, um zwillingsfreies Wachstum zu ermöglichen. So sehr die Projektbearbeiter darum bemüht waren, dies zu erreichen, zeigte sich doch, dass diesem Problem eine gewisse Stochastik innewohnt. Es gelang nicht, Züchtungsbedingungen herauszufinden, unter denen reproduzierbar zwillingsfreies Wachstum in den 6-Zoll-VCz-Kristallen stattfindet (so drastisch stand dieses Problem bei den 4-Zoll-Kristallen nicht; s. Schlussbericht des Vorlaufprojektes und Pkt. 2.1.6.1.)

Kristal	Material-	B ₂ O ₃ -	Gas-	Tiegel-	T-Differenz	Zieh-	Schulter-	Schulter
l-Nr.	beschaffe	Masse	druck	position	$(\mathbf{T}_{\mathbf{HH}} - \mathbf{T}_{\mathbf{TB}})$	rate	winkel	stufen
	nheit	[g]	[bar]	[mm]	[K]	[mm/h]	(mittel) [°]	[ja/nein]
E 018	HDS	1100	4	30	95	5	50	+
E 021	US	1100	4	30	105	5	58	-
E 024	US	1100	4	20	116	5	60	-
E 027	HDS	1100	4	20	110	5	58	-
E 028	US	1600	4	20	114	5	60	+
E 032	US	1600	4	20	124	4	56	+
E 038	US	1100	8	20	116	4,3 – 5	70	-
E 040	US	1100	8	20	127	4,6-5	70	-
E 049	US	1600	8	20	27 (ThE neu)	4	65	-
E 059	HDS	1550	8	20	66	4	65	-

Tabelle 2.4. Übersicht über jene 6-Zoll-VCz-Kristalle, die keine {111}-Zwillingsumschläge in Schulter und Zylinder, also solche, die schräg durch den gesamten Kristall verlaufen, aufwiesen. Einige Kristalle davon besitzen Rand- oder Fußdefekte, darunter auch ein Fußsegment aus Zwillingslamellen (E 021) und ein "Patch"-Zwillingssegment in der Schulter (E 024), die die Schnittausbeute der Kristalle nicht wesentlich beeinträchtigen (s. Spezifikation unter Pkt. 2.1.5.2.1.). Der komplette Kristall E 027 und die Zylinderabschnitte von E 021, E040 und E 059 wurden an FCM übergeben.

Es bedeuten: HDS - frische Hochdrucksynthese (FCM), US - Umschmelzer (FCM), T_{HH} - Temperatur am Hauptheizer, T_{TB} - Temperatur am Tiegelboden.

In Tabelle 2.4. sind die Züchtungsbedingungen für jene 6-Zoll-VCz-Kristalle zusammengefasst, bei denen keine Orientierungsumschläge (im Sinne von Abschn. 1. in Pkt. 2.1.5.2.1) in der Schulter oder im Zylindergebiet festgestellt wurden. Dies soll nicht bedeuten, dass die Kristalle damit frei von Randdefekten waren. Bei einem Kristall (E 024) wurde ein "Patch"-Zwilling (s. Abschn. 1., Pkt .2.1.5.2.1) in der Schulter gefunden, der nach einigen Zentimetern diese wieder verlassen hatte und damit nicht die Ausbeute beeinträchtigte. In einem weiteren Kristall aus den Anfängen der 6-Zoll-Züchtungsversuche (E 021) wurde am Fuß ein Segment aus Bodenzwillingslamellen gefunden, das vom Rand ausgehend ein etwa 1,5 cm tief eindringendes fehlorientiertes Gebiet erzeugte. An den Kristallen E 018, E 028 und E 049 wurden flache polykristalline Randsegmente (im Sinne von Abschn. 3., Pkt. 2.1.5.2.1) festgestellt.

Aus Tabelle 2.4. geht hervor, dass kein wiederverwendetes Ausgangsmaterial aus Kristallund Tiegelresten ohne Umschmelzen verwendet werden sollte (die aufgezeigten Kristalle wurden ausschließlich aus frisch synthetisiertem und bei FCM rückgeschmolzenen Material gezogen). Im Zeitraum Juli 2001- Juli 2002 (Versuche E031-E056) erfolgte überwiegend der Einsatz von "umgeschmolzenen GaAs". Bei diesen 24 Züchtungsversuchen gelangen nur drei Kristalle ohne Umschläge in Schulter und Zylinder. Die in diesem Zeitraum eingesetzten zwei "GaAs-Reguli" (E035 und E041) führten ebenfalls nicht zum zwillingsfreien Wachstum, hier konnte die Zwillingsbildung zum einem mit einem zu geringen Schulterwinkel (ca. 50° bei E035) und zum anderen mit einer Stufe in der Kristallschulter (E 041) in Verbindung gebracht werden. Aus diesem Ergebnis leitete sich unter anderem die Aufgabenstellung ab, solche Züchtungsbedingungen zu ermitteln, die reproduzierbar das Wachstum eines stufenfreien Kristallschulterwinkels von ca. 60° ermöglichen.

Prinzipiell gehört die Zwillingsbildung in III-V-Halbleiterkristallen zu den noch nicht ganz geklärten wissenschaftlichen Problemstellungen^{10,11,12}. Die Autoren setzen einige Hoffnungen darauf, mit einem völlig neuartigen Regelungskonzept das Kristallwachstum zu stabilisieren und auf diesem Weg einen neuen, erfolgreicheren Zugang zu dieser Problematik zu erlangen. Jüngst startete ein BMBF-Projekt zu diesem Thema am Beispiel der InP-Kristallzüchtung.

^[10] D.T.J. Hurle, J. Crystal Growth 147 (1995) 239.

^[11] H. Chung, M. Dudley, D.J. Larson, D.T.J. Hurle, D.F. Bliss, V. Prassad, J. Crystal Growth 187 (1998) 9.

^[12] M. Dudley, B. Raghothamachar, Y. Guo, X.R. Huang, H. Chung, D.T.J. Hurle, D.F. Bliss, J. Crystal Growth 192 (1998) 1.

2.1.5.2.4. Vermeidung von Versetzungsagglomeration

Wie bereits unter Pkt. 1.3. und Pkt. 2.1.3.4. ausgeführt, kam es ab Sommer 2001 auf Anregung des Industriepartners FCM zu einer Präzisierung der Aufgabe in der Versuchsgestaltung, die bei Projektbeginn noch nicht absehbar war. Gegenstand war die Eliminierung von häufig zu beobachteten Versetzungsbündelungen (Abb. 2.18a-b). Diese laufen nach ihrer Entstehung parallel zur Wachstumsrichtung strangförmig, und zwar der Phasengrenze folgend (s. Abb. 2.18c), durch den Kristall. Sie werden genauso in LEC-¹³ und VGF-Kristallen¹⁴ gefunden. Ihre Entstehungsursache ist noch nicht befriedigend geklärt ^{15,16,17,18,19,20}. Während für konventionelle Bauelemente auf Implantationsbasis (FETs) kein Einfluss dieser Defekte auf die Bauelemente (HBTs). Der in den letzten zwei Jahren forcierte Zuwachs an epitaktischen GaAs-Schaltkreisen erzwang die genauere Betrachtung solcher Defekte.

Im 7. Zwischenbericht wurden der derzeitige Kenntnisstand aus der Literatur sowie eigene experimentelle Erfahrungen ausführlich dargestellt. Lediglich die wichtigsten Merkmale solcher Defektagglomerate seien an dieser Stelle nochmals zusammengefasst:

- Eine Erscheinungsart solcher Defekte ist an den Einbau von *Fremdphasen* gekoppelt.
 Sie werden nachweislich an Ga-reichen Einschlüssen generiert. Solche Einschlüsse entstehen entweder durch Einbau Ga-reicher Segmente der Schmelze oder über den "travelling-solvent-effect" von einer dissoziierten Kristalloberfläche ausgehend. Bei letzterer Ursache konzentrieren sie sich im Randgebiet der Kristalle (1-2 mm vom Kristallmantel entfernt) und generieren ausgeprägte Versetzungsbündel. Solche Defekte werden durch den Einsatz stöchiometrischer (bzw. As-reicher) Schmelzen sowie den Schutz der wachsenden Kristalloberfläche vor As-Abdampfung verhindert. Das VCz-Verfahren mit kontrollierter As-Atmosphäre ist hierfür besonders gut geeignet.
- Eine weitere Art besteht aus einer sehr hohen Dichte nicht mehr gleitfähiger Versetzungen außerhalb des Basisgleitsystems, die zumeist auf den <110>-Achsen bei etwa R/2 erscheinen. Sie sind von einem unorientiertem Netz aus Versetzungswänden

- [18] J.L. Weyher et al., Semicond. Sci. Technol. 7 (1992) A45.
- [19] H. Ono, J. Crystal Growth 89 (1988) 209.

^[13] M. Shibata, T. Suzuki, S. Kuma, T. Inada, J. Crystal Growth 128 (1993) 439.

^[14] J. Stenzenberger, Dissertationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg 2000.

^[15] J.P. Tower, R. Tobin, P.J. Perah, R.M. Ware, J. Crystal Growth 114 (1991) 665.

^[16] G. Frigerio, L. Zanotti, J.L. Weyher, C. Paorici, C. Muchino, C. Bucci, Crystal Prop. and Prep. Vol. 36-38 (Trans. Tech. Publ.1991) 312.

^[17] F.-Ch. Wang, M.-F. Rau, J. Kurz, M.F. Ehman, D.-D. Liao, R. Carter, Defect Recog. and Image Processing in III-V Compounds, ed. By E.R. Weber (Elsevier 1987) 117.

^[20] S. Kuma, M. Shibata, T. Inada, Inst. Phys. Conf. Ser. No 136, Ch. 8 (IOC Publishing 1994) 497.

umgeben. Diese entstehen offensichtlich durch Sekundärreaktionen, das Auflaufen von "slips" und die Bildung nichtbeweglicher Lomer-Cotrell-Versetzungswände¹⁹.

- Eine solche kristallographisch bevorzugte Anordnung lässt einen Zusammenhang mit der Spannungsverteilung im Kristall erwarten. Es ist nicht auszuschließen, dass die Versetzungen in die Spannungsminima entlang der <110>-Achsen hineingleiten und sich hier aufstauen. Für ihre Verhinderung muss demnach das Temperaturfeld im Kristall unmittelbar hinter der Phasengrenze so gestaltet werden, dass möglichst keine Spannungsminima über den Radius auftreten. Wie eigene neuere Computersimulationen zeigen, wird dies bei einem leicht konvexen Isothermenverlauf erzielt und nicht unbedingt bei einer ebenen Phasengrenze (!). Dieses Ergebnis scheint zunächst überraschend, stimmt aber mit den Beobachtungen überein, wonach auch bei ebenen Phasengrenzen Defektagglomerate beobachtet wurden (Abb.2.19). Konkave Krümmungen erzeugen stets Spannungsminima.
- Als eine weitere Ursache für Makros können örtliche Zusammensetzungsschwankungen in der Schmelze, die zur Kondensation von Punktdefektagglomeraten führen, angenommen werden¹⁷. Solche Konzentrationsanhäufungen können an Nähten von Konvektionsrollen oder morphologisch instabilen Einsprüngen an der Phasengrenze entstehen ("liquation effect"). Bündelungen können sich besonders an konkaven Phasengrenzregionen oder unterkühlten Facetten bilden^{13,21}. Für eine solche Ursache würde die beobachtete *Stochastik* des Auftretens von Defektbündelungen sprechen.

Mit dem Ziel einer Optimierung der Züchtungsbedingungen wurden mehrere bis zum Sommer 2000 gezüchtete 4- und 6- Zoll-Kristalle nochmals einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. Dabei wurde das Auftreten von Defektanglomeraten mit den jeweiligen Verläufen der Phasengrenze (striations-Analysen, Simulationsergebnisse, abrupt abgezogene Kristalle) verglichen. Es ergab sich ein deutlicher Trend, dass eine leicht konvexe Phasengrenze möglichst ohne konkave Randgebiete günstig wirkt (Abb. 2.19). Für 6-Zoll-Kristalle sollte das Krümmungsmaß um 10 mm betragen. Eine weit größere Krümmung, wie sie für das LEC-Verfahren charakteristisch ist, führt zum Auftreten von facettierten Regionen und damit zur erneuten Gefahr von Versetzungsagglomerationen (Facetten wachsen mit einer höheren Unterkühlung, bleiben leicht hinter der Schmelzpunktisotherme zurück und bilden somit ein quasikonkaves Gebiet²¹).

^[21] T. Inada, Vortrag auf der 2-d Asian Conf. on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-2), August 28 – 31 in Seoul 2002.

So wurde das letzte Projektjahr vorrangig dazu genutzt, die Züchtungsbedingungen für die Sicherung einer durchgehend leicht konvexen Phasengrenze über die gesamte Kristalllänge zu optimieren (Versuche E031 – E057, s. Abb 2.20). Als wichtigste Maßnahmen wurden ermittelt: a) die Einstellung eines wesentlich geringeren Tiegelhubfaktors als 1 und b) eine programmierte, leistungsgesteuerte Abkühlung des Bodenheizers.

Mit Versuch E042 wurde eine erste Erprobung der Züchtung mit verringertem Tiegelhubfaktor durchgeführt wurde. Die Phasengrenze zeigte erstmals eine sehr günstige durchweg konstant konvexe Krümmung (siehe Abb. 2.8c). Spätere Untersuchungen ergaben zudem, dass tatsächlich weniger Defektbündelungen vorlagen.

Von den unter diesen Bedingungen gezüchteten Kristallen wurden Bereiche dem Industriepartner zur Untersuchung übergeben (z.B. E059). Die dort durchgeführten Analysen (FCM-Testbericht) zur strukturellen Perfektion zeigten, dass die Versetzungsverteilung über dem Wafer deutlich homogener geworden ist. Weiterhin wurde bestätigt, dass die Versetzungsbündelungen deutlich reduziert bzw. über längere Kristallbereiche vermieden werden konnten. Neben den Versetzungsbündelungen konnte auch das Auftreten von Lineages reduziert werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass die gezielte leicht konvexe Einstellung der Phasengrenze ein geeigneter Weg zur Verbesserung der strukturellen Perfektion der VCz-Kristalle darstellt.

2.1.6. Charakterisierung der Kristallqualität

2.1.6.1. 4 Zoll

Im Rahmen des vorliegendes Projektes wurden entsprechend der Vorhabensbeschreibung bis Ende 2000 noch 4-Zoll-Versuche mit einer Innengefäßkonstruktion der 2. Generation durchgeführt (s. auch Pkt.1.3). Auf einer gemeinsamen Beratung am 10. 10. 2000 wurde festgelegt, dieses Teilprogramm mit der Übergabe von zwei 4-Zoll-Musterkristallen der sogenannten Entwicklungsgruppe III (vgl. Pkt.2.1.5.1.) an FCM zu beschließen. Es soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass das wesentliche Merkmal dieser Gruppe nicht eine geringst mögliche EPD (unter 10^4 cm⁻² - im Kernbereich der Kristalle wie bei Entwicklungsgruppe I erzielt) sondern eine homogene EPD-Verteilung um (1-2) x 10^4 cm⁻² ist. Damit sind diese Kristalle nicht unmittelbar mit dem VGF-Material vergleichbar.

Anfang Dezember 2000 wurden zwei nach optimierten Bedingungen der Kategorie III gezogene 4-Zoll-VCz-Musterkristalle (C 131 und C 132) mit Massen von ca. 6 kg und Längen von 133 bzw. 148 mm an FCM übergeben. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser beiden repräsentativen Kristalle zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der

Eigenschaften von 4-Zoll-Kristallen erfolgte bereits im Schlussbericht des vorangegangenen Fördervorhabens (s. 01 BM 501/0) und im Testbericht von FCM (im Anhang des 6. Zwischenberichtes).

2.1.6.1.1. Strukturelle Perfektion

Grundsätzlich wiesen beide Kristalle keinerlei Zwillinge auf.

Die mittels Ganzwafer-Mapping analysierte durchschnittliche EPD beträgt im as-grown Zustand im Kopfgebiet des zylindrischen Teiles $1,19 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (C 131) bzw. $1,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (C132) und im Fußgebiet 1,06 x 10^4 cm⁻² (C131) bzw. 1,36 x 10^4 cm⁻² (C132). In bulkgetemperten Wafern beträgt die mittlere EPD im Kopfgebiet 1,69 x 10⁴ cm⁻² (C131) bzw. $1,62 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (C132) und im Fußgebiet $1,87 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (C131) bzw. $1,74 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Der leichte EPD-Anstieg im getemperten Material (Abb. 2.21) wird auf die noch nicht für VCz-Material optimierte Temperprozedur (Abkühlprogramm nach der Temperung) zurückgeführt (lt. FCM-Bericht). Die radiale Verteilung zeigt einen leicht W-förmigen Verlauf mit Werten entlang <110> zwischen $(1 - 2.5) \times 10^4$ cm⁻² nach dem Tempern. Eine sichtbar vierzählige Symmetrie der mittleren Versetzungsverteilung mit in <110>-Richtung zur Peripherie der Wafer verlaufenden Bändern geringerer Versetzungsdichte (s. Abb. 2.21.) wurde bisher an LEC-Material in dieser Deutlichkeit nicht beobachtet. Die mittleren EPD-Werte von "State of the Art" 4-Zoll-SI-LEC-Einkristallen betragen im Vergleich hierzu ca. 6,5 x 10^4 cm⁻² für den keimnahen Bereich und ca. 7,5 x 10^4 cm⁻² für den Endabschnitt. Selbst noch nicht optimal getempertes 4-Zoll-VCz-Material weist somit eine beträchtlich niedrigere Versetzungsdichte als getempertes LEC-Material auf (lt. FCM-Bericht).

Die Struktur weist einige *"lineages"* der FCM-internen Skala 2 auf und besteht aus *Versetzungszellen*. Letztere besitzen im Zentrum und Randbereich der VCz-Kristalle einen polygonalen Querschnitt mit einer mittleren Größe von 0,5 bis über 1 mm. Vor allem in den kopfnahen Abschnitten der Kristalle sind die Zellwände teilweise in einzelne Fragmente zerfallen, die die Zellstruktur nur noch schwer erkennen lassen. Die Versetzungsdichte in den Zellwänden ist kleiner als im LEC-Material. An beiden Kristallen wurden *keinerlei Versetzungsbündelungen* im Sinne von Pkt. 2.1.5.2.4. gefunden.

Die erstmals an VCz-Kristallen in Kooperation mit der Universität Helsinki durchgeführte X-Ray-Synchrotron-Topographie bestätigte dieses Bild²². Aus der Burgers-Vektoranalyse folg-

^[22] T. Tuomi, L. Knuuttila, J. Riikonen, P.J. McNally, W.-M. Chen, J. Kanatharana, M. Neubert, P. Rudolph, J. Crystal Growth 237 (2002) 350.

te, dass der überwiegende Teil der *Versetzungen vom 60°-Typ* ist, der im Basisgleitsystem $<110>\{111\}$ liegt. Es werden aber auch andere Versetzungsarten in anderen Gleitsystemen gefunden, die sich im Hochtemperaturzustand ausbilden.

Spannungstopogramme vom as-grown-Zustand der VCz-Kristalle weisen ein deutlich geringeres Restspannungsniveau als ungetemperte LEC-Wafer gleichen Durchmessers auf und sind vergleichbar mit getempertem LEC-Material.

Die Messung der mittleren Halbwertsbreiten der *Rockingkurven* (FWHM-RC) an beiden Kristallen ergaben an ungetemperten Scheiben aus dem Anfangsbereich $10,79 \pm 0,98$ arcsec für C131 und $11,22 \pm 1,05$ für C132 (Werte getemperter Proben s. Tabelle 2.5.). Diese sind vergleichbar mit getempertem LEC-Material.

Die Anzahl der *Partikel* auf der Oberfläche der Wafer (LPD – light point defects) im Größenbereich zwischen (0.2 - 1.2) µm bzw. (0.3 - 1.2) µm ist ein weiterer wichtiger Leistungsparameter der Wafer. Sie wird zu einem erheblichen Teil durch die beim Polierprozess freigelegten As-Ausscheidungen bestimmt. Die Ergebnisse von Surfscan-Untersuchungen (FCM) ergaben eine über die Länge der Kristalle nahezu konstante Partikeldichte (LPD um 400 für 0.2 - 1.2 µm und um 20 für 0.3 - 1.2 µm), die der von LEC-GaAs entspricht.

Die Qualitätsparameter der beiden 4-Zoll-VCz-Musterkristalle sind ausführlich in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

2.1.6.1.2. Elektrische Eigenschaften

Die explizite Darstellung der elektrischen Parameter beider 4-Zoll-VCz-Kristalle erfolgt in Tabelle 2.5. Die spezifischen elektrischen Widerstände und Hall-Beweglichkeiten vor und nach der Temperung sowie die an den Nachbarscheiben bestimmten C-Gehalte der Kristalle zeigen in bekannter Weise eine Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstandes und eine Zunahme der Hall-Beweglichkeit des getemperten im Vergleich zum as-grown Material. Das wird durch die mit der Wärmebehandlung der Kristalle verbundene Erhöhung der mittleren EL2-Konzentration und die verbesserte mesoskopische Homogenität des Materials bewirkt. Ein geringer Anstieg des C-Gehaltes über die Kristalllänge wird deshalb beobachtet, weil wie im vorliegenden Fall während des Ziehvorganges ohne aktive Kontrolle der Sauerstoff- und Kohlenstoffpotenziale im Reaktionsraum gezüchtet werden musste. Die mittels LVM bestimmte Konzentration des gelösten Sauerstoffs lag in den untersuchten Proben unter der Nachweisgrenze von ca. 1×10^{14} cm⁻³. Die Bor-korrelierten Komplexe BX1 – BX3 werden in einer LEC-vergleichbaren Konzentration beobachtet. Da auch aus der GDMS-

Parameter	4-Zoll-V	Cz C131	4-Zoll-VCz C132			
Züchtungsbedingungen						
Verfahrenskategorie	Gruppe III		Gruppe III			
Züchtungsdatum	23 24. 10. 2	000	30 31. 10. 20	000		
Materialbeschaffenheit	HDS 66529 v	on FCM	HDS 64317(27 (945g) + HDS 62	HDS 64317(2737g)+HDS 62867 (945g) + HDS 62868(427g) von FCM		
GaAs-Einwaage [g]	6417		5894			
Keim	6x6 FCM Nr.	45881-50	6x6 IKZ aus V	Cz E002		
B ₂ O ₃ - Menge/H ₂ O-Gehalt	150 g/200 ppr	n	150 g/200 ppm	1		
Arbeitsgas / Druck [bar]	Argon / 4		Argon / 4			
In-situ Gasspülung	Keine		bis vor Züchtu	ngsbeginn		
Kristallrotation [U/min]	10		10			
Tiegelrotation[U/min]	-15		-15			
Kristallziehrate [mm/h]	3		3			
Tiegelhub [mm/h]	1,3		1,3			
Kristallabkühlrate [K/h]	52		52			
Kristallabmessungen						
Gesamtlänge [mm]	148		133			
Zylinderlänge [mm]	90		80			
Durchmesser [mm]	112 - 117		113 - 120	113 - 120		
Strukturelle Perfektion	Kopfgebiet	Endgebiet	Kopfgebiet	Endgebiet		
Zwillinge	keine	Keine	keine	Keine		
mittl. EPD (as-grown) [cm ⁻²]	$1,19 \ge 10^4$	$1,06 \ge 10^4$	$1,26 \ge 10^4$	$1,36 \ge 10^4$		
mittl. EPD (getempert) [cm ⁻²]	$1,69 \ge 10^4$	$1,87 \ge 10^4$	$1,62 \ge 10^4$	$1,74 \ge 10^4$		
RC FWHM (as-grown)[asec]	11,22	10,79				
RC FWHM (getemp.) [asec]	11,32	10,89	11,44	11,32		
Fremdstoffkonzentration						
[C]-Konzentration [cm ⁻³]	$7,8 \ge 10^{14}$	$1,2 \ge 10^{15}$	$5,2 \ge 10^{14}$	7,6 x 10^{14}		
$[\text{oc-O}_{\text{As}}]$ 715/730 cm ⁻¹ [cm ⁻³]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
$[Oi] 845 \text{ cm}^{-1} [\text{cm}^{-3}]$	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
$[B X1] 1244 \text{ cm}^{-1} [\text{cm}^{-3}]$	$1,2 \ge 10^{14}$	$6,0 \ge 10^{13}$	$1,2 \ge 10^{14}$	$4,8 \ge 10^{13}$		
$[B X2] 1325 \text{ cm}^{-1} [\text{cm}^{-3}]$	$2,0 \ge 10^{14}$	$6,9 \times 10^{13}$	$2,1 \ge 10^{14}$	7,6 x 10^{13}		
[Si] [ppb at]	< 1					
[Zn] [ppb at]	1					
Elektrische Parameter						
Widerstand $\rho(as-grown)[\Omega cm]$	$3,62 \ge 10^7$	$1,01 \ge 10^8$	$1,14 \ge 10^7$	$1,97 \ge 10^7$		
Widerstand ρ (getemp.)[Ω cm]	$3,69 \times 10^7$	$3,48 \times 10^7$	$1,05 \ge 10^7$	$1,29 \ge 10^7$		
rad. $\Delta \rho / \rho$ STD (as-grown) [%]	10,9	12,9	27,4	18,8		
rad. $\Delta \rho / \rho$ STD (getemp.) [%]	4,8	4,4	13,5	6,3		
Bewegl. u (as-grown)[cm ² /Vs]	6513	5526	4452	3346		
Bewegl II (getemp)[cm ² /Vs]	7786	7957	8373	8057		
$EI 2^{\circ}$ -Konz (as-grown) [cm ⁻³]		8.25×10^{15}	1.04×10^{16}	8.31×10^{15}		
$EL2^{\circ}$ -Konz (getemp) [cm ⁻³]	1.62×10^{16}	1.55×10^{16}	$1,01 \times 10^{16}$	1.59×10^{16}		
rad AFL 2°/FL 2°(as-grown)[%]	1,02 / 10	19.3	15.1	17.6		
rad AEL $2^{\circ}/\text{EL} 2^{\circ}(\text{geterm}) [\%]$	16	17	32	1.8		
I_TSC/I_PhotoT5(FI 6)getemp	1,0	1,1	7.1×10^{-5}	1,0		
I-TSC/I-PhotoT2(FI 3)getemp			$\frac{7,1 \times 10}{8.9 \times 10^{-5}}$			

Tabelle 2.5. Züchtungsbedingungen und Qualitätsparameter der 4-Zoll-VCz-Musterproben

Restverunreinigungsanalysen keine besonderen Konzentrationsanstiege bestimmter Elemente feststellbar sind, verhält sich das VCz-Material wie typisches nominell undotiertes GaAs.

Die mittlere *EL2^o Konzentration* der as-grown VCz-Testwafer ist im Unterschied zu LEC-Material signifikant kleiner als die der wärmebehandelten Proben (Abb. 2.22). Das entspricht einem auch an VGF-Material beobachteten Verhalten und steht in einem direkten Zusammenhang zur reduzierten Versetzungsdichte und deren Einfluss auf die Einstellung des (lokalen) Punktdefektgleichgewichtes. Die mittlere EL2^o-Konzentration getemperter VCz-Proben unterscheidet sich nicht von getempertem LEC-Material. Die radiale makroskopische und mesoskopische EL2^o-Homogenität wird im FCM-Testbericht im Vergleich zu optimal getempertem 4-Zoll-LEC-GaAs als exzellent bewertet (radiale Schwankungen in C131 unter 2,3 %). Das sei auch in sofern bemerkenswert, als wegen der größeren Zellgröße die Variation der EL2^o-Konzentration zwischen Zellwand und Zellinnerem aufgelöst werden kann.

Zur Beurteilung der radialen makroskopischen *Homogenität* des elektrischen Widerstandes wurden bei FCM radiale TDCM-line scans mit einer lateralen Auflösung von 2.3 mm und einem Messpunktabstand von 1.25 bei 2.5 mm Randausschluß in <110>-Richtung durch-geführt (Abb. 2.23). Die Standardabweichung des mittleren radialen Widerstandes als Maß für die Homogenität ist selbst für das as-grown VCz-Material zumeist kleiner als die für getempertes LEC-Material typischen ca. 25 %. Wie die radiale ist auch die axiale Homogenität der allerdings nur ca. 40 mm langen getemperten VCz-Kristallstücke als exzellent zu beurteilen (FCM-Testbericht).

Generell folgt aus dem Vergleich der Kenndaten für as-grown und as-annealed VCz-Material, dass die Wärmebehandlung der Kristalle zu einer signifikanten Verbesserung der makroskopischen und mesoskopischen Homogenität führt. Somit müssen auch VCz-GaAs Kristalle des derzeitigen Entwicklungsstadiums noch wärmebehandelt werden.

2.1.6.1.3. Bewertung

Die 4-Zoll-GaAs-VCz-Kristalle der Entwicklungsgruppe III besitzen im as-grown Zustand mit (1-2) x 10^4 cm⁻² eine signifikant geringere Versetzungsdichte als Standard 4-Zoll-LEC-Material. Auch der Restspannungsgehalt in as-grown VCz-Kristallen ist signifkant kleiner und vergleichbar mit getemperten LEC-Kristallen. Eine weitere Senkung unter 10^4 cm⁻² bis hin zu vergleichbaren VGF-Werten erfordert, wie im 5. Zwischenbericht dargestellt (vgl. auch Tabelle 2.3), die Wahl der Bedingungen der Entwicklungsgruppe I. Allerdings kann aus jetziger Sicht nicht behauptet werden, dass damit ähnliche Ergebnisse wie bei heutigen VGF-Kristallen erzielt worden wären. Dazu wären weitere Entwicklungsarbeiten nötig gewesen.

Weiterhin muss in diesem Zusammenhang betont werden, dass beim VCz-Verfahren die radialen Gradienten nicht, wie beim VGF-Verfahren, immer weiter reduziert werden können, da es sich bei der Czochralski-Technik um einen frei aus der Schmelze wachsenden Kristall ohne Formgeber handelt. Auf dem jetztigen Entwicklungsstadium gibt es also noch prinzipielle Unterschiede zwischen beiden Verfahren.

VCz-Kristalle benötigen im gegenwärtigen Entwicklungsstadium ebenso wie LEC- und VGF-Material noch ein bulk-Tempern.

Die elektrischen Eigenschaften von wärmebehandeltem semiisolierenden VCz-Material unterscheiden sich nicht von 4-Zoll-LEC-GaAs. Die makroskopische radiale und axiale Homogenität der elektrischen Parameter ist ausgezeichnet.

FCM betrachtete damit die 4-Zoll-VCz-GaAs betreffende Zielsetzung, festgelegt anlässlich einer gemeinsamen Beratung am 10. 10. 2000, als erfüllt.

2.1.6.2. 6 Zoll

Wie bereits unter Pkt. 2.1.5.2. ausgeführt, scheint die Gefahr der Zwillingsbildung bei der 6-Zoll-Züchtung in geringen Temperaturgradienten in der VCz-Anordnung der 3. Generation wesentlich vergrößert zu sein. Ein wesentlicher Grund war aber auch die Wiederverwendung von bereits eingesetztem und damit Ga-reichen Ausgangsmaterial.

Im Folgenden sollen die Analyseergebnisse der zwillingsfreien 6-Zoll-VCz-Kristalle (Tabelle 2.4.) zusammengefasst werden.

2.1.6.2.1 Strukturelle Perfektion

An herauspräparierten Scheiben der Kristalle (alle ungetempert) wurden EPD-, X-Ray RC FWHM- und Restspannungsmessungen durchgeführt.

Tabelle 2.6 zeigt die Versetzungsdichten einiger Kristalle im Kopf- und Fußgebiet. Demnach betragen die *mittleren Versetzungsdichten* im Kopfgebiet entlang <110> der in Tabelle 2.6 dargestellten Kristalle zwischen $(1,3 - 1,9) \ge 10^4$ cm⁻² und entlang <100> zwischen $(1,9 - 3,0) \ge 10^4$ cm⁻². Im Fußgebiet der Kristalle ist die EPD etwas erhöht (vor allem durch den Anstieg am Rand) und beträgt entlang <110> im Mittel $(1,5 - 2,7) \ge 10^4$ cm⁻². Bei R/2 werden bisweilen Werte etwas unter 10^4 cm⁻² gemessen (E 027/2 und 70, E 035/1, 35/4, E 040/a). Damit weisen auch 6-Zoll-VCz-Kristalle gegenüber LEC-Standardkristallen (mit ca. 1 $\ge 10^5$ cm⁻²) ²³ eine um den Faktor 8 - 10 verringerte Versetzungsdichte auf. Da auch hier die

^[23] T. Flade, M. Jurisch, A. Kleinwechter, A. Köhler, U. Kretzer, J. Prause, T.H. Reinhold, B. Weinert, J. Crystal Growth 198/199 (1999) 336.

vorrangige Forderung nach einem möglichst homogenen radialen EPD-Verlauf und erst in zweiter Linie nach einer minimal machbaren stand, wurde von vornherein ein Züchtungsregime mit Gegenrotation von Kristall und Tiegel, ähnlich der Entwicklungskategorie III für die 4-Zoll-Musterkristalle, gewählt und keine Versuche zur Isorotation durchgeführt.

Abb. 2.24. zeigt den nahezu homogenen radialen EPD-Verlauf eines 6-Zoll-VCz-Kristalls im Kopfgebiet (E 018/1). Die mittlere EPD beträgt entlang $<110>1,27 \times 10^4$ cm⁻². In Abb. 2.25a-b sind die radialen EPD-Verläufe eines weiteren 6-Zoll-Kristalls (E 040) dargestellt. Hier ist die Inhomogenität erhöht und nimmt zum Fuß hin zu. Die mittleren EPD-Werte entlang <110> betragen 1,86 x 10^4 cm⁻² (Kopf) und 2,66 x 10^4 cm⁻² (Fuß).

Typisch für GaAs sind auch hier die Versetzungen in *Zellen* angeordnet. Die Zellabmessungen sind mit ca. 1 mm (Abb. 2.26) größer als die in LEC-Kristallen und können bei R/2eine Ausdehnung von bis zu 3 mm erreichen. Bei einer Versetzungsdichte um 10^4 cm⁻² sind die Zellen oftmals nicht mehr geschlossen, das Zellinnere ist zumeist versetzungsfrei.

Abb. 2.27. zeigt as-grown Spannungstopogramme von zwei 6-Zoll-VCz-Wafern im Vergleich zu einem getemperten 6-Zoll-LEC-Wafer (die Messungen erfolgten bei FCM). Während die

Wafer- Nr.	Rand <110>	R/2 <110>	Mitte <110>	Mittelwe rt <110>	Rand <100>	R/2 <100>	Mitte <100>	Mittelwe rt <100>
E 018/1	20 570	10 372	18 323	12 676	23 867	22 299	18 323	19 526
E 018/5	48 511	12 930	13 028	22 185	109 280	24 272	13 028	35 484
E 027/2	23 523	5 075	10 364	13 089	36 439	16 701	10 364	19 946
E 027/70	32 401	9 373	10 146	14 547	46 567	15 439	10 146	19 523
E 028/1	39 794	7 712	11 080	18 386	92 185	18 586	18 586	11 080
E 035/1	19 859	6 408	13 239	14 139	27 905	20 951	13 239	22 864
E 035/4	35 219	5 357	6 245	14 933	58 836	11 202	14 844	33 133
E 040/a	28 475	8 250	27 487	18 614	47 262	14 766	27 487	25 220
E 040/b	61 075	10 240	23 518	26 624	86 464	11 127	23 518	30 567
E 049/1	39 205	8 930	10 489	19 219	55 000	28 104	10 489	29 526

Tabelle 2.6 : EPD-Werte in 6-Zoll-VCz-Kristallen (1 und a bedeuten Kopfgebiet, b und steigende Nummern bedeuten Kristallende; E 035 wies eine Zwillingslamelle im Schultergebiet auf, womit im Sinne von Abschn.1, Pkt. 2.1.5.2.1.der Zylinderteil für EPD-Analysen verwertbar war; die weiteren Kristalle waren umschlagsfrei; vgl. Tab. 2.5). E 027 wurde bei FCM in 70 Scheiben zerlegt.
Restspannungen der ungetemperten Wafer aus dem Anfanggebiet (oben links) vergleichbar mit getempertem LEC-Material sind, weist das Endgebiet des untersuchten Kristalls einen im Vergleich dazu erhöhten Betrag auf. Die Ursache für diesen Spannungsanstieg im Fußteil dieses Kristalls liegt darin, dass zu diesem Zeitpunkt das Abziehen noch nicht beherrscht wurde. Durch die konkave Form der Phasengrenze kam es zu einem stufenweisen Abriss der Kristallisationsfront (s. Abb. 2.27 unten rechts) und durch den damit verbundenen Temperaturschock zu einem Zurücklaufen von Gleit-Versetzungen in den Kristall. Dementsprechend wurde eine mittlere EPD von 2,04 x 10^4 cm⁻² am Fuß im Vergleich zu 1,66 x 10^4 cm⁻² im Kopf gemessen.

Am IKZ wurde eine quantitative Bestimmung der normalen und tangentialen Spannungskomponenten an weiteren as-grown 6-Zoll-VCz-Wafern durchgeführt. Nach der Skala von Yamada ²⁴ wurde an einem Wafer ein Mittelwert von $|s_r - s_t| \le 1$ MPa $\cong 2 \ge 10^{-6}$ bestimmt. Solche Spannungswerte sind geringer als in getemperten 6-Zoll-LEC-Kristallen (1,35 x 10⁻⁵) und liegen im Bereich der 6-Zoll-VCz-Scheiben (6,2 x 10⁻⁶) von Sumitomo Electric Ltd.⁹

Das an einer ungetemperten 6-Zoll-VCz-Scheibe am IKZ durchgeführte Topographie der Rockingkurven-Halbwertsbreite ergab im Mittel 13,06 +/- 3,02 arcsec (Abb. 2.28), was nicht ganz den besten Werten von 4-Zoll-VCz-Kristalle (vgl. Pkt. 2.1.6.1.1.) entspricht.

Wie die Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Krümmung der Phasengrenze und *Versetzungsbündelungen* ergaben, wurde bei durchgehend konstanter leichter Konvexität, wie im Kristall E 038 (Abb. 2.8c), keine solchen gefunden. Bei Kristall E 049 veränderte sich die Form der Phasengrenze von konvex im Kopfgebiet zu flach mit konkaven Anteilen im Fußgebiet (Abb. 2.20.). Dementsprechend wurde in den Fußscheiben die Tendenz einer beginnenden Versetzugsagglomeration beobachtet (linke Viertelscheibe Abb. 2.29).

2.1.6.2.2 Elektrische Eigenschaften

Für die Kontrolle der elektrischen Parameter ist die gezielte Beeinflussung des *Kohlenstoffgehaltes* im Kristall über den CO-Vorlauf in der Gasphase erforderlich. Zu dieser Problematik wurden zwei gezielte 6-Zoll-Versuche durchgeführt. In Versuch E 027 wurde ein Sollwert von 1000 ppm CO eingestellt. Die Untersuchungen ergaben *as-grown Widerstandswerte* von 5,7 x $10^7 \Omega$ cm (Kopf) und 5,3 x $10^7 \Omega$ cm (Fuß). Dies entspricht

^[24] M. Yamada, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 365; (s. auch M. Yamada, M. Fukuzawa, Semiinsulating III-V Materials, ed. by M. Godlewski (World Sci. 1994) 95).

einem C_{As}-Gehalt im Kristall von $(2,5 - 3,3) \times 10^{15}$ cm⁻³. Versuch E 035 wurde mit einem geringeren CO-Sollwert von 700 ppm gefahren. Die am PDI-Berlin (Prof. W. Ulrici) durchgeführten LVM-Messungen des [C]-Gehaltes ergaben mittlere Werte in Kopf und Fuß von 1,25 x 10^{15} cm⁻³ und $1,5x10^{15}$ cm⁻³, respektive (Abb. 2.13.), was einem elektrischen Widerstand von ca. (2-4) x $10^7 \Omega$ cm entspricht. Tabelle 2.7. fasst die [C]-Gehalte in CO-kontrollierten und -unkontrollierten 6-Zoll-VCz-Kristallen zusammen.

Bei den as-grown Kristallen, die ohne CO-Kontrolle gezüchtet wurden, ist ein allmähliches axiales Ansteigen der Werte gemessen worden. Dies weist auf eine zeitliche (nichtkonservative) CO-Anreicherung im Züchtungssystem hin.

Abb. 2.30. zeigt den radialen Verlauf der *EL2°-Konzentration* in Kopf und Fuß des as-grown Kristalls E 035. Die Homogenität ist zufriedenstellend, kann aber durch Tempern weiter verbessert werden. Die recht gute Übereinstimmung der Kopf- und Fußwerte deuten auch auf eine homogene axiale Verteilung im verwertbaren Kristallzylinder hin.

Wafer-Nr.	CO-Kontrolle	Mittlere EPD	Mittelwert [C]	Mittelwert EL2°
(ungetemp.)	in ppm	<110> <100>	in cm ⁻³	in cm ⁻³
		in cm ⁻²		
E 021/K1	Ohne	22 700	3,71 x 10 ¹⁵	0,95 x 10 ¹⁶
E 021/E1	Ohne	18 300	2,18 x 10 ¹⁵	0,9 x 10 ¹⁶
E 025/1	Ohne	15 152 21 988	4,5 x 10 ¹⁵	1,3 x 10 ¹⁶
E 025/5	Ohne	21 178 33 490	4,25 x 10 ¹⁵	0,8 x 10 ¹⁶
E 027/K1	1 000	16 600	$\sim 2,5 \ge 10^{15}$	
E 027/E6	1 000	20 400	$\sim 3 \times 10^{15}$	
E 035/2	700	14 139 22 864	1,25 x 10 ¹⁵	1,25 x 10 ¹⁶
E 035/5	700	14 933 33 133	1,5 x 10 ¹⁵	1,1 x 10 ¹⁶
E 040/K1	Ohne	17 232	8,06 x 10 ¹⁵	
E 040/E1	Ohne	20 114	8,14 x 10 ¹⁵	
E 059/K1	Ohne,Regulus	21 300	9,03 x 10 ¹⁵	1,24 x 10 ¹⁶
E 059/E1	Ohne	39 000	$1,81 \ge 10^{16}$	9,9 x 10 ¹⁵

Tabelle 2.7. Kohlenstoff- und EL2°-Konzentrationen in as-grown 6-Zoll-VCz-Kristallen (zumeist CO-unkontrolliert; E 027 und 035 sind kontrolliert. K1 und 1,2 bedeuten Wafer aus dem Kopfteil, E1, E6 und 5 aus dem Fußteil. Die EPD- und C-Werte von E 027/K1 und E6, E021/K1 und E1, E040/K1 und E1, E059E1 und K1 wurden von FCM angegeben.

Sauerstoffzentren konnten mittels LVM-Analysen nicht detektiert werden.

Für die elektrischen Messungen (Hall-Methode, am IKZ) wurden aus Kopf- und Fußscheiben entlang der <110>-Richtungen bis zu 11 Meßproben mit einer Fläche von 1 cm² heraus-

präpariert. Tabelle 2.8. fasst die Mittelwerte des Kristalls E 035 zusammen. Wie an diesem Beispiel zu sehen ist, sind recht gute Werte der *Ladungsträgerbeweglichkeit* in Kopf- und Fußgebiet von 6800 bis 7100 cm²/Vs bereits in as-grown Zustand erzielbar. Die *Ladungsträgerkonzentration* zeigt ebenfalls Standardverhalten. Der *elektrische Widerstand* korreliert gut mit den Kohlenstoffgehalten, die an Nachbarscheiben gemessen wurden (s. auch Tab. 2.7.).

Probennummer (ungetempert)	KohlstKonz. [C], [cm ⁻³]	LTK n, [cm ⁻³]	el. Widerstd. ρ, [Ω cm]	Elektronenbewegl. μ, [cm ² /Vs]
E 035/3 (1 – 8)	1,25 x 10 ¹⁵	$5,3 \pm 0,40 \ge 10^7$	$1,7 \pm 0,10 \ge 10^7$	7100 ± 227
E 035/6 (1 – 11)	1,50 x 10 ¹⁵	$2,5 \pm 0,56 \ge 10^7$	$3,8 \pm 0,97 \ge 10^7$	6833 ± 348

Tabelle 2.8. Elektrische Eigenschaften aus dem Kopf- und Fußgebiet (gemittelte Werte aus 8 bzw. 11 Meßproben) des as-grown 6-Zoll-VCz-Kristalls E 035.

Abb. 2.31 zeigt die radialen Verläufe der Ladungsträgerkonzentration, des elektrischen Widerstandes und der Elektronenbeweglichkeit einer Kopf- und Fußscheibe aus dem asgrown Kristall E035. Eine deutliche Homogenisierung ist erst nach dem Tempern zu erwarten.

2.1.6.2.3 Bewertung

Es wurde gezeigt, dass eine Züchtung von GaAs-Kristallen mit 150 mm Durchmesser in der am IKZ entwickelten VCz-Anordnung prinzipiell möglich ist. Die mittlere Versetzungsdichte guter Kristalle lag im Bereich um (1-3) x 10⁴ cm⁻², also sehr deutlich unter der von 6-Zoll-LEC-Kristallen. Eine Senkung der EPD unter 10⁴ cm⁻² war bei der Aufgabenstellung nicht als vorrangiges Ziel formuliert worden. Im Vordergrund stand vielmehr eine möglichst homogene Verteilung. Dies wurde unter den gewählten Züchtungsbedingungen erreicht. Die Verringerung der Versetzungsagglomeration konnte noch nicht abschließend belegt werden, da sehr häufig Zwillinge auftraten und dadurch keine eindeutige Analyse möglich war.

Völlig unbefriedigend ist immer noch das gehäufte Auftreten von Zwillingsumschlägen im Sinne von Abschn. 1. in Pkt .2.1.5.2.1. Eine notwendige Grundvoraussetzung zu ihrer Vermeidung wird in der Verwendung von frischem, leicht As-reichem Ausgangsmaterial gesehen. Diesbezüglich sei nochmals auf die Wertung in 2.1.5.2.2. verwiesen.

Grundsätzlich stand über den gesamten Projektzeitraum die Bewältigung der strukturellen Probleme (Zwillingsbildung, Versetzungsagglomeration) im Vordergrund der 6-ZollEntwicklungsaufgaben. Deshalb wurden nur einige Stichprobenmessungen zu elektrischen Eigenschaften durchgeführt. Sie liegen im Rahmen von SI-GaAs-Standard-Material, was vor allem durch die Ergebnisse der mit CO-Kontrolle gezogenen Kristalle unterstrichen wird. Da die Werte bisher nur an as-grown (ungetemperten) Kristallen erhalten wurden, sind sie für einen endgültigen Vergleich mit (getempertem) LEC-Material noch nicht relevant.

2.1.7. Bauelementtest (MOVPE HBT's und QW's auf VCz Wafern)

Erstmals wurden SI-GaAs-VCz-Wafer zur Herstellung von Bauelementstrukturen getestet.

Am FBH Berlin (Th. Bergunde, A. Braun) wurden mittels MOVPE *GaInP/GaAs-HBTs* auf 4-Zoll-VCz-GaAs-Substraten des IKZ hergestellt (Abb. 2.32.). Diese wurden danach mit simultan hergestellten, am FBH standardmäßig eingesetzten 4-Zoll-LEC-Wafern von FCM, verglichen. Beide Substrattypen erfuhren die gleiche epiready-Endbehandlung bei FCM, da diese bekanntlich einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Epitaxieschichten hat. Die Bauelemente und spezielle (60 x $60\mu m^2$)-Teststrukturen wurden anschließend hinsichtlich ihrer DC-Eigenschaften charakterisiert (Tabelle 2.9.).

Insgesamt weisen die untersuchten GaInP-HBT's auf VCz-Substraten vergleichbare Transistoreigenschaften auf wie die auf kommerziellen LEC-Substraten gewachsenen. Die für die HBT-Funktion charakteristischen Daten, wie der Gütefaktor, die Idealitätsfaktoren oder die Kennlinienspannungen V_{on} und V_{off} unterscheiden sich zwischen den beiden Substratarten nicht. Das gilt im Prinzip auch für den Isolationswiderstand der Transistoren untereinander und gegen das Substrat. Das Dotierungsverhalten von einzelnen Teilen des HBT-Schichtstapels ist dagegen unterschiedlich. So sind der Schichtwiderstand von Basis (GaAs:C) und Kollektor (GaAs:Si) auf VCz-Substraten um 5 - 9 % geringer. Auch ist eine bessere Basishomogenität auf den VCz-Substraten zu verzeichnen. Die Gründe hierfür sind noch nicht geklärt und erfordern weitere Untersuchungen (Interesse des FBH bereits bekundet).

Am Optoelektronik Labor der "Helsinki University of Technology" (Prof. H. Lipsanen, T. Hakarrainen) wurde auf einem 4-Zoll-VCz-GaAs-Substrat des IKZ (Kristall C 131) mittels MOCVD eine *Quantum-Well-Struktur* der Schichtfolge "GaAs buffer layer (100 nm) - Ga_{0,68}In_{0,32}N(1,5%)As QW (6 nm) - GaAs top layer (6 nm)" aufgebracht. Ga(In)Nas-QWs auf GaAs sind von wachsendem Interesse wegen ihrer Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik (1,3 -1,55 μ m), Photovoltaik und als langwellige HBTs ²⁵. In Abb. 2.33. ist das Photolumineszenz (PL) - Spektrum einer solchen Struktur dargestellt. Es besteht aus

^[25] T. Hakarrainen, J. Toivonen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Crystal Growth 234 (2002) 631.

einem sehr gut ausgeprägten schmalen QW-Peak (bei 95 eV bzw. 1,3 μ m) und einem Substrat-Peak (bei 1,425 eV). Die PL-Spektren wurden mit jenen gleicher QW-Struktur, simultan auf GaAs-VGF-Substraten gewachsen, verglichen. Nach Einschätzung der Gruppe um Prof. H. Lipsanen ist das optisches Verhalten der Struktur auf dem VCz-Substrat vergleichbar mit den besten Teststrukturen auf VGF-Substraten.

HBT-Nummer	KMA 86	KMA 89	KMA 87	KMA 85	KMA 82
Epitaxienummer	E-0189-5	E-0193-5	E-0190-5	E-0193-2	E-0189-2
Substrat	VCz	VCz	VCz	LEC	LEC
Wafernummer	C131/6	C131/29	C132/4	48246/30	48246/26
Basis-Schichtwiderstand R _{sbi}	231	233	234	246	245
(Ohm/sq)					
Homogenität R _{sbi} / ΔR_{sbi}	9	9	9	18	14
(Ohm/sq)					
Emitter-Schichtwiderstand R _{sE}	60	61	61	61	59
(Ohm/sq)					
Isolationswiderstand R _{iso}	35	4,5	5,6	1,8	16
(GOhm/sq.)					
Kollektorwiderstand R _K	10,9	11,1	11,3	12,2	12,4
(Ohm/sq)					
Gütefaktor beta / R _{sbi}	0,52	0,50	0,53	0,53	0,54
Idelation Emitterdiode n _{ei}	1,17	1,14	1,18	1,20	1,24
Idealität Kollektordiode n _{ci}	1,01	1	1,01	1,00	1,02
V _{on} (V)	0,83	0,84	0,85	0,86	0,87
Einsatzspannung V _{off} (mV)	85	80	85	80	76

Tabelle 2.9. Bauelementdaten von HBT-Strukturen auf VCz- und LEC-Substraten (FBH-Berlin)

2.2. Zusammenfassende Bewertung der Projektergebnisse

Es wurden folgende technisch-technologische Ergebnisse erzielt:

- Entwicklung eines VCz-Kristallzüchtungsverfahrens für GaAs-Kristalle mit konstanten Durchmessern von 100 (4 Zoll) in geringen Temperaturgradienten bei verbesserter struktureller Perfektion.
- Entwicklung eines VCz-Kristallzüchtungsverfahrens für GaAs-Kristalle mit konstanten Durchmessern bis 150 mm (6 Zoll) und Längen über 200 mm (6-Zoll) in geringen Temperaturgradienten.
- Entwicklung von verschiedenartigen VCz-Gefäßgenerationen, die wahlweise eine breite Einsatzmöglichkeit auch f
 ür andere Materialien ermöglicht.
- 4. Entwicklung des Prinzips des "halboffenen VCz-Gefäßes", welches viele technologische Vereinfachungen brachte.
- 5. Entwicklung und Einsatz neuartiger Lamellendichtungen für Zieh- und Tiegelwelle.
- 6. Dichtung des porösen Graphitgefäßes durch CVD-Beschichtung der VCz-Gefäßwandungen mit pyrolytischem Graphit.
- 7. Lösung des Sichtproblems.
- 8. Erstmaliger Einsatz von CBCF-Hartfilz als Isolationsmaterial in LEC-Anlagen.
- Entwicklung des Prinzips der thermischen Autarkie der VCz-Inneneinbauten. Dies ermöglicht die Übertragung solcher Einbauten auf maschinenbautechnisch sehr unterschiedliche Züchtungsapparaturen und reduziert den Energieverbrauch drastisch (50 % und mehr).
- 10. Entwicklung einer gut funktionierenden Anordnung für die Arsen-Zusatzquelle.
- 11. Beitrag zur Klärung der Rolle der Phasengrenze für die zu erzielende Versetzungsdichte sowie deren Einfluss auf Versetzungsagglomerate. Entwicklung der Prinzipien für eine nahezu beliebig einstellbare Krümmung der Phasengrenze.
- 12. Züchtung bei tiefen Tiegelpositionen, ohne Zersetzung der Kristalloberfläche.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Projektzielsetzung in Übereinstimmung mit FCM in erster Linie auf eine möglichst homogene EPD um 10^4 cm⁻² gelegt wurde und erst in zweiter Linie auf eine möglichst geringe EPD. Deshalb wurde eine Optimierung der Versuche mit Isorotation von Kristall und Tiegel, die bei 4-Zoll-Kristallen zu EPD-Werten unter 10^4 cm⁻² führte, nicht weiter verfolgt. Im Vergleich zum konventionellen LEC-Züchtungsverfahren wurden folgende <u>verbesserte</u> <u>Kristalleigenschaften</u> erzielt:

- 1. Homogene Senkung der Versetzungsdichte in 6-Zoll-Kristallen auf Werte um (1-3) x 10^4 cm⁻².
- 2. Senkung der Restspannungsbeträge in ungetempertem 6-Zoll-Material auf Werte, die vergleichbar mit getempertem LEC-Material gleichen Durchmessers sind.
- 3. In 4-Zoll-Kristallen Nachweis von Versetzungsdichten unter 10^4 cm⁻².
- 4. Erstmaliger Nachweis von [C]-Konzentrationen $\leq 10^{14}$ cm⁻³ in VCz-GaAs-Kristallen.
- 5. Erstmalige Verwendung der CO-Kontrolle für einen axial wie radial sehr homogenen Dotierstoffeintrag (Kohlenstoff) in VCz-Kristallen.
- Elektrische Eigenschaften wärmebehandelter 4-Zoll-VCz-Kristalle sind denen von Standard LEC-GaAs vergleichbar. Die radiale und axiale Homogenität mancher Parameter ist sogar etwas besser.
- 7. Erstmalige Anwendung von VCz-GaAs-Substratscheiben für die epitaktische Herstellung von Bauelementstrukturen mit sehr guten Ergebnissen.

Folgende Fragestellungen konnten noch nicht zur Zufriedenheit gelöst werden:

- Es konnte nicht geklärt werden, unter welchen Bedingungen bei 6-Zoll-VCz-Kristallen gesichert keine Zwillingsbildung auftritt.
- Es konnte noch nicht abschließend geklärt werden, unter welchen Bedingungen bei 6-Zoll-VCz-Kristallen gesichert die Versetzungsbündelung vermieden werden kann. Es wurden lediglich begünstigende Umstände zu deren Vermeidung gefunden (leicht konstant konvexe Form der Phasengrenze).
- 3. Die Perfektion von VGF-Kristallen wurde noch nicht erreicht.

Im Nachhinein seien die beiden folgenden Aspekte der Projektdurchführung im Hinblick auf künftige Projektarbeiten einer <u>kritischen Sicht</u> unterzogen:

Eine hohe Reproduzierbarkeit der Züchtungsergebnisse, gerade bei Verbindungshalbleitern, erfordert den Einsatz von Ausgangsmaterial, welches definierte Eigenschaften aufweist. Im vorliegenden Fall betrifft dies vor allem dessen Zusammensetzung (Stöchiometrieabweichung). Probleme, wie die Bildung von Zwillingen, hängen hiervon erwiesener Maßen dramatisch ab. Die aus finanziellen Gründen eingeplante Arbeit mit wiederverwendetem Material führt also unweigerlich zu erheblichen Problemen, da hier dieses Qualitätskriterium nicht eingehalten wird (Kap. 2.1.5.2.2.). Bezüglich dieser Erkenntnis besteht Konsens mit dem Industriepartner FCM. So wurden bei der Gestaltung des bereits laufenden InP-Projektes entsprechende Konsequenzen gezogen und auf eine rein technologische Ausrichtung des Projektes von vornherein verzichtet.

Die Autoren empfehlen, diesen Fakt bei zukünftiger Projektmittelvergabe an Forschungseinrichtungen zu bedenken.

2.3. Nutzen und Verwertbarkeit

Das Projekt zielte auf die industrienahe Entwicklung einer neuen Kristallzüchtungstechnologie für (4)- und 6-Zoll-GaAs-Kristalle mit verbesserten strukturellen Eigenschaften. Eine Überführung der Technologie ist jedoch erst möglich, wenn die noch offenen Fragen erfolgreich gelöst worden sind. Es konnte gezeigt werden, dass hierfür das VCz-Verfahren geeignet erscheint. Damit ständen dann in Deutschland und insbesondere beim industriellen Hersteller von GaAs (FCM) alle drei gängigen bulk-Züchtungsverfahren für Kristalle großer Durchmesser (\geq 100 mm) zur Verfügung (LEC, VCz und VGF). Eine solche Situation existiert international betrachtet nur noch in Japan (und im Entwicklungsstadium auch in China).

Die Zeichnungssätze der VCz-Gefäßkonstruktion wurden FCM im Jahre 2001 übergeben. Einige erfolgreiche Teilergebnisse wurden von FCM übernommen und bereits in die Anwendung überführt.

2.4 Fortschritte bei anderen Stellen

In den Zwischenberichten wurde regelmäßig über den recherchierten Ergebnisstand zur VCz-Entwicklung bei anderen Stellen berichtet. Deshalb seien hier nur die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst:

Sumitomo Electric Ltd. (Japan) produziert mit dem VCz-Verfahren erfolgreich 3- und 4-Zoll-InP-Kristalle in angeblich sehr hoher Qualität. Temperaturfluktuationen und damit Zwillingsbildungen werden durch ein zusätzliches Magnetfeld eingedämmt. Diese VCz-Kristalle werden auf dem Markt angeboten. Die Entwicklungen für VCz-GaAs sind abgeschlossen und scheinen zu ruhen.

Ein weiterer japanischer Produzent für 3-Zoll-InP-VCz-Kristalle ist Japan Energy.

Kürzlich stellte Showa Denko Ltd. (Japan) erste 6-Zoll-InP-Kristalle vor, die mit einer sogenannten Hot-Wall-LEC-Technik, einem Quasi-VCz-Verfahren, gezogen werden.

Auch am Pekinger General Research Institute for Non-ferrous Metals wird seit einiger Zeit das VCz-Verfahren für 4-Zoll-GaAs-Kristalle entwickelt. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse ist über das Internet verfügbar (<u>http://zhangfengyi.51.net/work.htm</u>).

2.5. Erfolgte Publikationen der Ergebnisse

2.5.1. Veröffentlichungen

- M. Neubert, P. Rudolph, DGKK-Mitteilungsblatt Nr. 69 (1999) 11-16: Das VCz-Verfahren - eine Technologie zum Ziehen defektarmer GaAs- und anderer III-V-Kristalle großer Durchmesser.
- K. Böttcher, P. Rudolph, M. Neubert, M. Kurz, A. Pusztai, G. Müller, J. Crystal Growth 198/199 (1999) 349-354:
 Global Temperature Field Simulation of the Vapour Pressure Controlled Czochralski (VCZ) Growth of 3" - 4" Gallium Arsenide Crystals.
- 3. P. Rudolph, M. Jurisch, J. Crystal Growth 198/199 (1999) 325-335: Bulk Growth of GaAs - an Overview
- Ch. Frank, K. Jacob, M. Neubert, P. Rudolph, J. Fainberg, G. Müller, J. Crystal Growth 213 (2000) 10-18: Temperature field simulation and correlation to the structural quality of semiinsulating GaAs crystals grown by Vapor-Pressure-Controlled Czochralski Method.
- K. Jacob, Ch. Frank, M. Neubert, P. Rudolph, W. Ulrici, M. Jurisch, J. Korb, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 1163-1171: A study on carbon incorporation in semi-insulating GaAs crystals grown by the vapor pressure controlled Czochralski technique (VCz).
- 6. M. Naumann, J. Donecker, M. Neubert, J. Crystal Growth 210 (2000) 203-206: Laser scattering experiments in VCz GaAs.
- 7. U. Rehse, W. Miller, Ch. Frank, P. Rudolph, M. Neubert, J. Crystal Growth 230 (2001) 143-147:
 A numerical investigation of the effects of iso- and counter-rotation on the shape of the VCz growth interface.
- M. Naumann, P. Rudolph, M. Neubert, J. Donecker, J. Crystal Growth 231 (2001) 22-33: Dislocation studies in VCz GaAs by laser scattering tomography.
- 9. J. Donecker, M. Naumann, M. Neubert, Mat. Sci. Eng. B80 (2001) 210-214: Quantitavive approaches in laser scattering tomography.
- M. Neubert, P. Rudolph, Progress in Crystal Growth and Charact. of Materials 43 (2001) 119-185: Growth of semi-insulating GaAs crystals in low temperature gradients by using the vapour pressure controlled Czochralski method (VCz).
- T. Tuomi, L. Knuuttila, J. Riikonen, P.J. McNally, W.-M. Chen, J. Kanatharana, M. Neubert, P. Rudolph, J. Crystal Growth 237 (2002) 350-355:

Synchrotron X-ray topography of undoped VCz GaAs crystals.

- 12. J. Donecker, M. Naumann, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 147-157: Laser scattering tomography for crystal characterization: quantitative approach.
- E.V. Yakovlev, V.V. Kalaev, I.Yu. Evstratov, Ch. Frank, M. Neubert, P. Rudolph, Yu.N. Makarov, J. Crystal Growth 2002 (submitted): Global heat and mass transfer in vapor pressure controlled Czochralski growth of GaAs crystals.
- P. Rudolph, M. Czupalla, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, F. Kiessling, M. Neubert, M. Pietsch, J. Korean Crystal Growth and Crystal Technol. 2002 (submitted): Semi-insulating 4 - 6-inch GaAs crystals grown in low temperature gradients by the VCz method.

2.5.2. Vorträge

- M. Neubert, P. Rudolph, K. Böttcher, III-V Arbeitskreis der DGKK in Freiberg, 21. Oktober 1998: Reduzierung der Versetzungsdichte bei der VCz-GaAs-Züchtung (Modellierung und Experiment).
- P. Rudolph, M. Neubert, British-Dutch-German Meeting on Crystal Growth in Zeist/The Netherlands, March 15 - 17, 1999: New approaches to the Czochralski growth of large GaAs crystals.
- M. Neubert, K. Jacob, Ch. Frank, P. Rudolph, Crystal Growth Meeting, Germany-Japan-Poland at the IKZ Berlin, April 19 - 20, 1999: Modelling and experiments of 4 inch GaAs growth by VCZ.
- K. Jacob, K. Bournot, M. Czupalla, M. Neubert, P. Rudolph, W. Ulrici, DGKK-GaAs-Arbeitskreistagung, 23. - 24. 03. 1999 in Erlangen: Versuche zur Reduzierung der Kohlenstoffkonzentration in VCz-Kristallen
- Ch. Frank, K. Jacob, M. Neubert, P. Rudolph, Eleventh American Conference on Crystal Growth & Epitaxy, August 1-6, 1999 in Tucson, Arizona/USA: Growth of Semi-Insulating (SI) GaAs Crystals by the Vapor Pressure Controlled Czochralski (VCz) Method.
- Ch. Frank, K. Jacob, M. Neubert, P. Rudolph, DGKK-GaAs-Arbeitskreistagung, 27. -28. 10. 1999 in Freiberg: Beispiele zur numerischen Optimierung des VCz-Verfahrens von SI GaAs-Kristallen.
- 5. K. Jacob, M. Czupalla, K. Bournot, W. Ulrici , M. Neubert, P. Rudolph, Crystal Growth Meeting, Germany-Japan-Poland at the IKZ Berlin, April 19 - 20, 1999: Carbon in VCz-GaAs (Poster).
- P. Rudolph, M. Neubert, Second Int. School on Crystal Growth Technology, August 24 29, 2000 in Zao, Japan:
 Fundamentals and methodical developments of GaAs melt growth.

- P. Rudolph, M. Neubert, Ch. Frank, M. Czupalla, M. Pietsch, DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Kristallen der Verbindungshalbleiter GaAs, InP und SiC, 22. 03. 2000 in Erlangen: Stand der 4- und 6-Zoll-VCz-GaAs-Züchtung
- P. Rudolph, M. Neubert, 17th Conference on Crystal Growth and Epitaxy of the American Association for Crystal Growth (west) at Stanford Sierra Camp, Sierra Nevada/USA, 04.-07.06.2000: Recent developments of semi-insulating GaAs crystal growth.
- M. Neubert, P. Rudolph, Twelfth American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 13 - 18, 2000, Vail, Colorado, USA: VCz development at the IKZ in Berlin - summary and outlook
- P. Rudolph, M. Neubert, Workshop 2000 on New Materials of Electronics, October 05 - 07, 2000 in Warsaw, Poland: Recent developments of Czochralski growth of semiinsulating GaAs crystals.
- K. Jacob, M. Neubert, P. Rudolph, W. Ulrici, DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Einkristallen, 11.-12.10.2000 in Freiberg: Untersuchung zum Einbau des Kohlenstoffs in SI VCz-GaAs.
- 12. P. Rudolph, M. Neubert, Kolloqium zum Studienjahresbeginn am Inst. für Werkstoffwissensch. der Univ. Erlangen-Nürnberg am 16.10.2000 in Erlangen: Grundlagen und methodische Entwicklungen der GaAs-Schmelzzüchtung.
- Ch. Frank, M. Neubert, P. Rudolph, K. Jacob, DGKK-Jahrestagung, 20. 22. 03. 2000 in Erlangen: Züchtung und Simulation von VCz-GaAs (Poster).
- 14. Ch. Frank, M. Neubert, P. Rudolph, 3rd Int. Workshop on Modeling in Crystal Growth, October 18-20, 2000 in New York/USA: Use of numerical simulation for optimization of Vcz GaAs growth conditions.
- U. Rehse, W. Miller, Ch. Frank, P. Rudolph, M. Neubert, 3rd Int. Workshop on Modeling in Crystal Growth, October 18-20, 2000 in New York/USA: Modelling of the VCz growth of GaAs: from global thermal calculation to local calculation of the melt convection.
- M. Neubert, M. Czupalla, J. Fischer, Ch. Frank , F. Kiesling, U. Kupfer, M. Pietsch, M. Pilatzeck, P. Rudolph, K. Trompa, DGKK-GaAs-Arbeitskreis, 21. – 22. 03. 01 in Berlin: Stand der VCz-GaAs-Züchtung am IKZ: Sicherung der Keimstabilität und erste Ergebnisse von 6-Zoll-Kristallen
- M. Naumann, P. Rudolph, M. Neubert, J. Donecker, DGKK-GaAs-Arbeitskreis, 21. –
 22. 03. 01 in Berlin: Versetzungsstudien in 4 Zoll VCz-GaAs-Kristallen mit der "Laser Scattering Tomography"(LST)

- P. Rudolph, M. Neubert, M. Czupalla, M. Pietsch, Ch. Frank, J. Fischer, U. Kupfer, M. Pilatzeck, Kolloquiumsvortrag an der Helsinki University of Technology, Department of Electrical and Communications Engineering, 15. 06. 2001: Structural improvements in 4-inch semi-insulating GaAs crystals by vapour pressure controlled Czochralski (VCz) growth.
- P. Rudolph, M. Naumann, M. Neubert, J. Donecker, The Thirtennth Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-13), 30 July – 04 August 2001, in Kyoto, Japan: Dislocation studies in undoped GaAs crystals grown by the VCz method.
- 20. P. Rudolph, M. Neubert, T. Tuomi, L. Knuuttila, J. Riikonen, P. J. McNally, W. Chen, J. Kanatarana, The Thirtennth Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-13), 30 July 04 August 2001, in Kyoto, Japan: X-Ray Topography of VCz GaAs Crystals.
- 21. M. Neubert, M. Czupalla, Ch. Frank, M. Pietsch, P. Rudolph, The Thirtennth Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-13), 30 July – 04 August 2001, in Kyoto, Japan: Vapour Pressure Controlled Czochralski (VCz) growth of GaAs – current stage and potential
- 22. M. Neubert, P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, M. Pietsch, M. Czupalla, U. Juda, W. Ulrici, DGKK-Arbeitskreis GaAs, 24.-25. Oktober 2001 in Freiberg: Aktuelle verfahrenstechnische Probleme bei der 6-Zoll-GaAs-Züchtung.
- 23. P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Naumann, M. Neubert, DGKK-Arbeitskreis GaAs, 24.-25. Oktober 2001 in Freiberg: Untersuchungen zu Defektanhäufungen beim VCz-Verfahren.
- 24. Ch. Frank, U. Juda, M. Neubert, P. Rudolph, French German Crystal Growth Meeting (FGCGM), March 06 07, 2001 in Seeheim b. Darmstadt: The use of numerical simulation for optimization of VCz GaAs growth (Poster).
- 25. P. Rudolph, Festkolloquium 20 Jahre Kristallzüchtung am Erlanger Kristallabor am 25. 01. 2002 in Erlangen:
 Von der Kunst der Defektvermeidung in GaAs und InP.
- P. Rudolph, M. Neubert, T. Flade, Int. Forum on Science and Technology of Crystal Growth, March 04 05, 2002, in Sendai, Japan:
 Crystal Growth of Semi-insulating GaAs Topicallity and Perspectives in Germany.
- P. Rudolph, M. Neubert, Int. Workshop on Magnetohydrodynamics, 13. 14. 06. 2002 in Riga, Latvia:
 What is imaginable by use of magnetic fields at Czochralski growth of III-Vs in low-temperature gradients ?
- 28. E.V. Yakovlev, O.V. Smirnova, E.N. Shelegedina, V.V. Kalaev, Yu.N. Makarov, Ch. Frank-Rotsch, M. Neubert, P. Rudolph, ACCGE-14, August 4-9, 2002, Seattle, USA: Modeling analysis of VCz growth of GaAs bulk crystals using 3D unsteady melt flow simulations.

- P. Rudolph, M. Czupalla, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, F. Kiessling, M. Neubert, M. Pietsch, ASCGCT-2, August 28-31, 2002 in Seoul, South Korea: Semi-insulating 4 - 6-inch GaAs crystals grown in low temperature gradients by the VCz method.
- M. Czupalla, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Neubert, M. Pietsch, P. Rudolph, W. Ulrici, DGKK-Jahrestagung, 20. 22. März 2002 in Idar-Oberstein: Züchtung und Charakterisierung von semi-isolierenden 6-Zoll (150 mm) VCz-GaAs-Einkristallen (Poster).
- P. Rudolph, M. Czupalla, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, F.M.Kiessling, M. Neubert, M. Pietsch, DGKK-Arbeitskreis "Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Kristallen", 16.-17. 10. 2002 in Freiberg: Ergebnisse der VCz-Züchtung von 4-6-Zoll GaAs-Kristallen.
- 32. Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Neubert, P. Rudolph, DGKK-Arbeitskreis "Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Kristallen", 16.-17. 10. 2002 in Freiberg:
 Optimierung der Temperatur- und Spannungsfelder für die Züchtung von GaAs-VCz-Kristallen.

- Projektleiter -

Berlin, den 31. Januar 2003

gez. Dr. M. Neubert (IKZ) gez. i.V. Prof. Dr. P. Rudolph (IKZ)

Berichtsblatt/ Document Control Sheet

zum abgeschlossenen BMBF - Vorhaben 01 BM 501/A0

Entwicklung eines VCz-Züchtungsverfahrens für 150 mm SI GaAs-Kristalle

Berichtszeitraum: 01. 08. 1998 - 31. 07. 2002

Berlin, Januar 2003

Berichtsblatt

г

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart	Schlußbericht		
3a. Titel des Berichts Entwicklung eines	VCz-Züchtungsverf	ahrens für 150 mm	SI GaAs-Kristalle	
3b. Titel der Publikation				
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Neubert, Michael; Rudolph, Peter; Frank-Rotsch, Christiane;			5. Abschlussdatum des Vorhabens Juli 2002	
4b Autoren der Publikation (Name Vorname(n))			6. Veröffentlichungsdatum	
40. Autoren der Fublikation (France, Vorhame(if))			7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)			9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
Institut für Kristallzüchtung Max-Born-Str.2 12489 Berlin			10. Förderkennzeichen 01 BM 501/A0	
			11a. Seitenzahl Bericht 50	
			11b. Seitenzahl Publikation	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)			12. Literaturangaben 25 (als Fußnoten)	
BundesministeriumfürBildung und Forschung (BMBF)			14. Tabellen 8	
53170 Bonn			15. Abbildungen 33	
16. Zusätzliche Angaben				
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) PMRE und ECM (Fraibargar Compar	und Matorials Cmbb	I) 31 01 2003		
18. Kurzfassung		1), 51. 01. 2005		
 Die rapide Entwicklung der Kristalle mit Durchmessern tionellem LEC-Verfahren ge Das gemeinsam mit dem Ind Kristallziehtechnologie für D GaAs-Kristalle mit Versetzur Dafür wurde die Vapour-Pre weiterentwickelt. In einem ersten Schritt wurde von zwei Musterkristallen an 150 mm VCz-Züchtung führt Teilentwicklung wurde ein n 	GaAs-Technologie von 150 mm und zogenen Kristalle be ustriepartner formul Durchmesser bis zu 1 ngsdichten um 10 ⁴ c ssure-Controlled-Cz e die Entwicklung da die Industrie erfolg te zu Kristallen mit euartiges Beobachtu	für die Mikrowelle niedrigen Versetz esitzen eine zu hohe ierte Ziel war die E 50 mm (6 Zoll) un m ⁻² ohne Versetzur cochralski (VCz)-M er 100 mm (4 Zoll) reich abgeschlosse Versetzungsdichten ngsverfahren des K	nelektronik erfordert semi-isolierende ungsdichten. Die nach dem konven- e Versetzungsdichte (um 10^5 cm ⁻²). Entwicklung einer verbesserten LEC- d Kristalllängen von 200 mm, die ngsbündelung liefert. Iethode eingesetzt und VCz-Züchtung mit der Übergabe n. Die daran anschließend erfolgte n von (1-3) x 10^4 cm ⁻² . Als eine Kristallzüchtungsvorganges an die	
 Die Verhinderung der Zwillingsbildung und Versetzungsbündelung muß noch reproduzierbar gestaltet werden. Vorgeschlagen werden die Entwicklung eines neuen Regelalgorithmus und der Einsatz alternierender Magnetfelder zur Unterdrückung von Temperaturoszillationen. 				
19. Schlagwörter GaAs-Kristalle, 150 mm Durchmesser	r, VCz-Züchtung, V	ersetzungsdichte,		
20. Verlag	20. Verlag			

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Fina	al Report		
3a. Report Title				
Development of a crystal	growth technology for 150 mm SI GaA	As crystals		
3b. Title of Publication				
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First	Name(s))	5.End of Project		
Neubert, Michael; Rudolph, Peter; Frank-Rotsch, Christiane;		July 2002		
		6. Publication Date		
4b. Author(s) of the Publication (Family Name,	First Name(s))			
		7. Form of Publication		
8 Performing Organization(s) (Name Address)		9 Originator's Report No		
		10. Reference No. $01 \text{ BM } 501/40$		
Institut für Kristallzüchtung		01 DW 301/10		
12489 Berlin		11a. No. of Pages Report		
		11h No. of Pages Publication		
		110. 100. of Luges Lubication		
		12. No. of References		
		25		
13. Sponsoring Agency (Name, Address)		14. No. of Tables		
		8		
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)		15. No. of Figures		
53170 Bonn		33		
16. Supplementary Notes				
17. Presented at (Title, Place, Date) BMBF and FCM (Freiberger Compou	nd Materials GmbH), 31. 01. 2003			
18. Abstract				
 The rapid development of GaAs technology for microwave electronics requires semi-insolating crystals with diameter of 150 mm and low dislocation density. Conventional LEC crystals show a too high dislocation density (10⁵ cm⁻²). The target, settled together with industry, was the development of an improved LEC growth technology for crystal diameters of 150 mm (6 inch) and lengths of 200 mm enabling the production of GaAs crystals with reduced dislocation density around 10⁴ cm⁻² without dislocation bunching. For that the vapour pressure controlled Czochralski (VCz) method was used and further developed. During a first step the development of 100 mm (4 inch) VCz-crystals was successfully completed by translation of two model crystals to the industry. The following 150 mm crystal growth yielded dislocation densities of (1-3) x 10⁴ cm⁻². As a partial result a new visual observation technique of the growth process was matured in the industry. In future the preventation of twinning and dislocation bunching needs to control more reproducible. The development of a new controller algorithm and application of alternating magnetic fields were proposed in order to damp the temperature oscillations. 				
19.Keywords GaAs, 150 mm diameter, VCz crystal growth, dislocation density,				
20. Publisher 21. Price				



Abb. 2.1 Konstruktionszeichnung der neuen 4-Zoll-VCz-Konfiguration (CI 385) mit stehendem VCz-Innengefäß, Lamellendichtung für Ziehstange und Tiegelwelle, neuer Arsenquelle, neuer Optik und vollständiger Einhüllung in Hartfilze.



Abb. 2.2. Maßstabsgerechter Aufstellungsplan der ECM-Anlage "Mark 4" in der Züchtungshalle des IKZ Berlin. Oberses Bild: Die komplettierte Anlage in der Einhausung; unteres Bild: Sprengzeichnung



Abb. 2.3. Prinzip der an der CI 358 angewendeten Kaskadenreglung für die Züchtung von 4-Zoll-Kristallen.



Abb. 2.4. Mitgeschriebener Verlauf des Sollwertes (blau) und Istwertes (rot) des Kristalldurchmessers bei einem 6-Zoll-Versuch mit PID-Reglung im Kriechmodus.



Abb. 2.5. a – modellierte Isothermeverläufe in der gesamten 4-Zoll-VCz-Züchtungsanordnung in der CI 358 bei 30 mm-dickem Hartfilzdeckel, b – herausvergrößerter Isothermenverlauf (links) und von-Mises-Spannungen (rechts) im wachsenden Kristall, c – striation-Verläufe im Längsschnitt eines unter diesen thermischen Bedingungen gewachsenen 4-Zoll-Kristall bei Isorotation von Kristall (10 U/min) und Tiegel (25 U/min).



Abb. 2.6. a – herausvergrößerter Isothermenverlauf (rechts) und von-Mises-Spannungen (links) im wachsenden 6-Zoll-Kristall, **b** – striation-Verläufe im Schultergebiet eines der ersten gewachsenen 6-Zoll-Kristalle bei Gegenrotation von Kristall (5 U/min) und Tiegel (20 U/min).



Abb. 2.7. FIDAP/CrysVUN++ - simuliertes Temperatur- (links) und Strömungsfeld (rechts) in der Schmelze beim 4-Zoll-VCz-Wachstum in der CI 358 (3 kg GaAs-Einwaage, 150 g B₂O₃, Ziehgeschwindigkeit 5 mm/h). **a** – Gegenrotation von Tiegel (5 U/min) und Kristall (-5 U/min), **b** – Isorotation von Tiegel (21 U/min) und Kristall (21 U/min).



Abb. 2.8. FIDAP/CrysVUN++ - simuliertes Temperatur- (links) und Strömungsfeld (rechts) in der Schmelze beim 6-Zoll-VCz-Wachstum in der ECM "Mark 4" (25 kg GaAs-Einwaage, 1100 g B_2O_3 , Ziehgeschwindigkeit 5 mm/h)⁶. **a** – Gegenrotation von Tiegel (20 U/min) und Kristall (-10 U/min), **b** – Isorotation von Tiegel (10 U/min) und Kristall (10 U/min), **c** – striation-Analyse der Phasengrenzform in einem 6-Zoll-Kristall (E 038), gezüchtet mit Gegenrotation von Tiegel (35 U/min) und Kristall (15 U/min).



Abb. 2.9. Berechnete Durchbiegungen der Phasengrenze über den Züchtungsverlauf als Funktion unterschiedlicher Parametersätze. Der rote Verlauf zeigt den bis zur rechnergestützten Optimierung unzulänglichen Zustand mit Umschlag von einer konvexen zur konkaven Phasengrenze bei ca. 12 cm Kristallänge.



Abb. 2.10. Axialer Verlauf des Kohlenstoffgehaltes in einem VCz-Kristall (LPA-Anlage) bei Verwendung von Ga_2O_3 im Schmelzansatz.



Abb. 2.11. Axialer Verlauf des eingebauten C-Gehaltes (grün) als Funktion des CO-Gasgehaltes im Außenkessel (rot), der N₂-Strömungsrate (schwarz) und der Heizertemperatur (blau). Durch Strömungspeaks wird der CO-Partialdruck konstant gehalten (ab g = 0.13) und der C-Gehalt im Kristall nach anfänglichem Minimum von 1,5 x 10^{14} cm⁻³ mit einer Transiente von ca 5-6 Std. leicht bis auf 7 x 10^{14} cm⁻³ angehoben.



Abb. 2.12. Radialer Kohlenstoffverlauf in zwei 3-Zoll-VCz-Kristallen, gezogen in einem konventionellen VCz-Gefäß Tauchglocke (LVM-Messungen am PDI Berlin, Prof. W. Ulrici).



Abb. 2.13. Radiale C-Verteilung in Kopf (E035-2) und Fuss (E035-5) eines 6-Zoll VCz-Kristalles, gezogen unter Tauchglocke (LVM-Messungen am PDI Berlin, Prof. W. Ulrici).



Abb. 2.14. a – as-grown 4-Zoll-VCz-Kristall C 131 (leergezogener Tiegel), **b** – mit CrysVUN++ berechnetes Temperatur- (links) und Spannungsfeld (rechts, Angaben in MPa), **c** – DSL-Ätzbild an einem Längsschnitt eines 4-Zoll-VCz-Kristalls (C 108), gezüchtet unter ähnlichen, aber nicht ganz identischen Bedingungen (stärkere Phasengrenzkrümmung).



Abb. 2.15. Erster 6-Zoll-GaAs-VCz-Einkristall (E 018) ohne zwillingsverursachten Orientierungsumschlag, gezüchtet am IKZ im Januar 2001. Damit wurde der Nachweis erbracht, daß die entwickelte VCz-Anordnung eine richtige Variante darstellt. Der Kristallmantel befand sich durchgängig im thermodynamischen Gleichgewicht (d.h. er war As-Druck-kontrolliert). Die radiale EPD-Verteilung war nahezu homogen und betrug entlang <110> (0,8 - 1) x 10⁴ cm⁻². Am Kristallende ist eine kleine polykristalline Einwachsung (sog. Sprenkel, vgl. Abb. 2.18) zu erkennen.



Abb. 2.16. Skizze zur Defrektspezifizierung





a

b



Abb. 2.18. a – 6-Zoll-Wafer aus dem Endgebiet des Kristalls E 027 mit einer sporadischen Versetzungsbündelung oben rechts (präpariert und geätzt bei FCM); b- Wafersegment des 6-Zoll-Kristalls E 040 mit deutlich ausgeprägten Versetzungsbündelungen; \mathbf{c} – angeätzter, senkrecht zur Phasengrenze verlaufender Defektstrang im Längsschnitt eines Kristalls aus dem Endbereich.

a

С



Abb. 2.19. Korrelation zwischen Defektgrad und Konvexität der Phasengrenze. D – Kristalldurchmesser, R_x – Radius der Krümmung der Phasengrenze, vermessen an den striation-Verläufen (negative D/R_x-Werte bedeuten konkave Phasengrenzen über den gesamten Radius). 1 – keine Bündelungen und Lineages, 2 – deutliche Lineages, 3 – Tendenz zur Bündelung, 4 – deutliche Makros.



Abb. 2.20. a - ein mit Tiegelhubfaktor <1 gezüchteter 6-Zoll-VCz-Kristall (E 049); **b** – dazugehöriger Längsschnitt mit DSL-sichtbargemachten sriation-Verläufen.







Abb. 2.21. EPD-Mapping und EPD-Häufigkeitsverteilung eines as-grown (**a**) und getemperten Wafers (**b**) aus dem 4-Zoll-VCz-Kristall C 132 (entnommen dem Testbericht von FCM).



Abb. 2.22. Häufigkeitsverteilungen der EL2°-Konzentration in <110>- und <100>-Richtung eines Wafers aus dem 4-Zoll-VCz-Kristall C 132 (entnommen dem FCM-Testbereicht).



Abb. 2.23. TDCM line scans längs eines <110>-Durchmessers von Wafern aus dem Kopf (K2)- und End (E2)-Teil von C131 (entnommen dem FCM-Testbereicht). Die K- und E-Testwafer besitzen einen unterschiedlich deutlich ausgeprägten M-förmigen Verlauf mit Maxima des spezifischen elektrischen Widerstandes um R/2, die mit den Gebieten einer unterdurchschnittlichen Versetzungsdichte korrelieren. Das ist auch für LEC-GaAs charakteristisch.


Abb. 2.24. Radiale EPD-Verteilung im Anfangsgebiet der zylindrischen Sektion des zwillingsfreien 6-Zoll-VCz-Kristalls E 018



Abb. 2.25. Radiale EPD-Verteilung in Kopf- (a) und Fußgebiet (b) des zwillingsfreien 6-Zoll-VCz-Kristalls E 040.



Abb. 2.26. EPD-Ätzbild (**a**) aus der Mitte eines (100)-Längsschnittes des 6-Zoll-VCz-Kristalls E 035 und X-Ray-Synchrotron-Topogramm (**b**) aus dem Mittelgebiet einer 6-Zoll-VCz-Scheibe der Dicke 450 μ m aus Kristall E 018 (Messung: Helsinki Univ./Prof. T. Tuomi am HASYLAB Hamburg). Beide Bilder zeigen übereinstimmend eine Zellularstruktur mit Zellenabmessungen bis zu mehr als 1 mm und versetzungsfreien Gebieten innerhalb der Zellen.



Abb. 2.27. Spannungstopogramme von as-grown 6-Zoll-Wafern aus dem Kopf (oben links) und Fuß (oben rechts) von Kristall E 027. Als Vergleich ist das Spannungstopogramm eines getemperten 6-Zoll-LEC-Wafers hinzugefügt (unten links). Die Topogramme wurden bei FCM angefertigt. Das as-grown Bild des Kristalls E 027 ist unten rechts abgebildet .



Abb. 2.28. X-Ray Doppelkristall-Rockingkurven-Topogramm einer as-grown 6-Zoll-VCz-Scheibe aus dem mittleren Teil des Kristalls E 018. Die durchschnittliche Halbwertsbreite (FWHM) beträgt 13,06 arcsec.





Abb. 2. 29. KOH-geätzte Viertelscheiben aus dem Kopf- (oben) und Fußgebiet (unten) des 6-Zoll-VCz-Kristalls E 049, der bis zum Gebiet vor dem Fuß mit nahezu durchgehend leicht konvex gekrümmter Phasengrenze gezogen wurde (vgl. Abb. 2.22.). In den Fußscheiben ist links eine beginnende Versetzungsbündelung zu erkennen.



Abb. 2.30. Radiale EL2°-Verteilung in Kopf (-2) und Fuss (-5) eines ungetemperten 6-Zoll-VCz-Kristalls (E 035), gemessen mittels IR-Spektroskopie am PDI-Berlin (Prof. W. Ulrici).



Abb. 2.31. Radiale Verteilung der elektrischen Parameter in Kopf (-3) und Fuss (-6) eines ungetemperten 6-Zoll-VCz-Kristalls (E 035), gemessen mittels Hall-Methode am IKZ Berlin.



Abb. 2.32. HBT-Teststruktur auf VCz-Substrat des IKZ Berlin



Abb. 2.33. Raum-Temperatur-PL-Spektrum an einer GaInNAs-QW-Struktur auf einem VCz-GaAs-Substrat des IKZ-Berlin (gemessen am Optoelektronik-Labor der Helsinki University of Technology, Prof. H. Lipsanen)