

# Einkristallines Galliumarsenid ohne Versetzungen

Autor(en): **Steinemann, A. / Winteler, H.R. / Zimmerli, U.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113992>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

- [8] It should be mentioned that a weak indication for a peak was reported for the almost ferroelectric material  $\text{SrTiO}_3$  at  $113^\circ\text{K}$  by E. HEGENBARTH, in Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity, Prague 1966, edited by V. DVORAK et al. (Institute of Physics and the Czechoslovak Academy of Science, Prague 1966), p. 104. This observation, however, was not confirmed by three other authors (see Reference [1]).
- [9] Y. BAER, G. BUSCH, C. FRÖHLICH and E. F. STEIGMEIER, *Z. Naturf.* **17a**, 886 (1962).
- [10] T. MORI, H. TAMURA and E. SAWAGUCHI, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 281 (1965).
- [11] G. SHIRANE and A. TAKEDA, *J. Phys. Soc. Japan* **7**, 1 (1952).
- [12] C. C. STEPHENSON and J. G. HOOLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1397 (1944).
- [13] S. S. TODD and R. E. LORENSON, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2043 (1952).
- [14] I. YOSHIDA, S. NOMURA and S. SAWADA, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 1550 (1958); F. F. KODZHESPIROV, *Fiz. Tverd. Tela* **3**, 781 (1961) (Engl. transl.: *Soviet Phys. Solid St.* **3**, 567 (1961)).
- [15] K. IMAI, S. KAWADA and M. IDA, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1855 (1966); T. TAKAMA and T. MITSUI, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 331 (1967).
- [16] E. FATUZZO and W. J. MERZ, *Ferroelectricity* (North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967), p. 76, 8; F. JONA and G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, 1962).
- [17] G. A. SLACK and R. NEWMAN, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 359 (1958); G. A. SLACK, *Phys. Rev.* **122**, 1451 (1961).

## Einkristallines Galliumarsenid ohne Versetzungen

von A. Steinemann, H. R. Winteler und U. Zimmerli

Battelle Institut, Carouge-Genève

(17. IV. 68)

*Abstract.* Big doped and undoped crystals of GaAs (ca. 100 g) can be pulled completely dislocation free. The minimum concentration of charge carriers in undoped crystals is  $n, p \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , the total acceptor and donor concentration being, however, as high as  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , limiting the room temperature electron mobility to ca.  $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Doping limits are  $n, p < 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Epitaxial dislocation free GaAs layers can only be grown on dislocation free substrates. For undoped layers, the type and concentration of the substrate are irrelevant, as long as it is dislocation free.

There is no measurable direct interaction between electronic transport phenomena and individual dislocations, dislocation free GaAs having the same electrical parameters as GaAs with dislocations. Under special conditions, however, the dislocations, the primary distribution and precipitations of foreign atoms affect the diffusion processes. The important problem of dislocation free diffusion into dislocation free GaAs has been solved. Some important perturbing local effects can be explained.

### Einleitung

Der Übergang der Halbleitertechnologie vom Germanium auf Silizium war in erster Linie durch die höheren zulässigen Betriebstemperaturen begünstigt. Dioden und Transistoren aus Ge sind auf den Temperaturbereich unterhalb etwa  $70^\circ\text{C}$  beschränkt, während bei Si bis  $150^\circ\text{C}$  gegangen werden kann. Damit lässt sich der grösste Teil der industriell wichtigen Anwendungen realisieren – und der Aufwand zur Beherrschung der schwierigeren Si-Technologie war gerechtfertigt. Industriell von grösster Bedeutung war zudem, dass mit (durch thermische Oxydation erreichbarem)  $\text{SiO}_2$  als Isolator und Deckschicht ein chemisch stabiles und relativ leicht bearbeitbares Dielektrikum sich anbot. Trotz der reichhaltigen Varietät der Halbleitereigen-

schaften, die 1952 mit der Einführung der III-V-Verbindungen durch WELKER [1] eröffnet wurde, blieben grosse technische Neuerungen aus – wenn man z. B. von der Bedeutung von InSb als Infrarotdetektor und, wegen seiner hohen Elektronenbeweglichkeit, als Hallsonde [2] absieht.

Vom Galliumarsenid wurde wegen seiner höheren Energielücke und wegen der höheren und weniger störstellenabhängigen Elektronenbeweglichkeit ein über Si hinausreichender Ausbau der Halbleitertechnik erwartet. Es blieb aber bei diffundierten Hochtemperaturtransistoren für Sonderzwecke (Texas Instruments, 1963), während Tunnelioden (IBM seit 1961) unter stark störenden unerwünschten Degradationseffekten litten – erst in neuester Zeit lässt sich der Vorgang mit der Bildung von Frenkeldefekten im Betrieb deuten [3].

Ein Durchbruch ist nur mit ganz spezifischen Effekten zu erwarten, die physikalisch für Si nicht zu erreichen sind. Dazu gehören in erster Linie die Entdeckung des Injektionslasers [4] und des Gunn-Effektes [5]. Der Wiederanstieg der Bedeutung von GaAs beruht auch auf der Anwendungsmöglichkeit der quasi-eigenleitenden Modifikation des semi-insulating GaAs [6, 7] – z. B. als elektrisch isolierendes Substrat in monolithischen Strukturen. Es scheint, dass auch die uns 1965 geglückte Lösung des Problems der Zucht vollständig versetzungsfreier Einkristalle [8] und epitaktischer Schichten [9] die GaAs-Technologie im Hinblick auf planare Höchsthfrequenzdevices zu stimulieren vermochte.

Die direkte Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Elektronen ist gering. Es sind vergleichsweise in Ge Versetzungsdichten bis  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  erforderlich, um einen zusätzlichen, auf READ [10] zurückgehenden Streuterm nachzuweisen [11]. Die Wirkung von Versetzungen und Ausscheidungen primär eingebauter Fremdatome im Wirtsgitter auf die diffundierenden Dotierungsatome [12] kann gross und für Anwendungsbeispiele der Technik von entscheidender Bedeutung sein. Die Resultate der Lasergruppe der Universität Bern, die mit versetzungsfreiem GaAs Injektionslaser mit homogen ausgeleuchtetem Nahfeld (anstelle der sonst üblichen Spots) erreichten, sind der erste publizierte Erfolg [13].

Die Rolle der GaAs-Oberfläche in Wechselwirkung mit der Atmosphäre [14] ist sehr kompliziert (wir haben einige mit EPR gewonnene Resultate<sup>1)</sup> bisher noch nicht mit elektronischen Transportphänomenen korrelieren können), tritt aber bei Device-Problemen gegenüber der Bedeutung der elektrostatischen Ladungen an Grenzflächen GaAs-Isolator in den Hintergrund. Es scheint heute, dass im Oxyd-Isolator Ladungen vor allem am Sauerstoff eingefangen werden [15]. Der Ersatz von  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wird bereits untersucht [16]. Für GaAs eröffnet vielleicht eine andere III-V-Verbindung (z. B. AlN) neue technische Lösungen, statische Ladungen zu umgehen.

Unsere eigene Arbeit beschränkt sich bis jetzt auf die Probleme des Grundmaterials, den Zusammenhang von kristalliner Perfektion und Diffusion und die elektrostatischen Grenzflächeneffekte GaAs-Isolator<sup>2)</sup>. Der vorliegende Beitrag geht auf die ersten beiden Themenkreise (Wirtsgitter, Diffusion) ein.

<sup>1)</sup> Diese Arbeiten wurden gemacht im Anschluss an ähnliche Experimente, die K. A. MÜLLER (J. appl. Phys. 35/7, 2254 (1964)) auf Si-Oberflächen begonnen hatte.

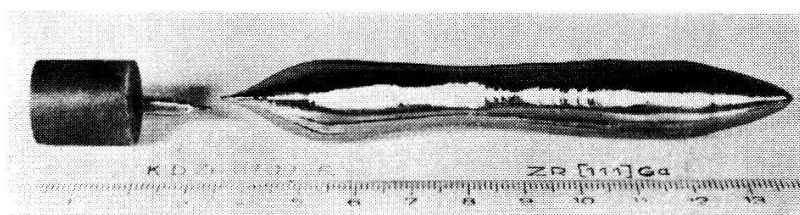
<sup>2)</sup> Die experimentellen Arbeiten wurden grösstenteils für die Research Laboratories N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, als Forschungsauftrag durchgeführt.

### Versetzungsfreie Einkristalle

Die wirksamste Methode zur Herstellung grosser Einkristalle ist die vertikale Zucht aus der Schmelze nach Czochralski, für III-V-Verbindungen im abgeschlossenen System erstmals erfolgreich durchgeführt von GREMMELMAIER [17]. Ausgehend von diesem Prinzip ist unsere Zuchtanlage eine Verfeinerung<sup>3)</sup>: Zur Aufrechterhaltung des As-Dampfdruckes über der Schmelze wird eine genau berechnete As-Zugabe verwendet im Dampfraum einer vollständig verschlossenen Quarzampulle, deren Temperatur überall deutlich oberhalb des Sublimationspunktes von As gehalten wird. Die GaAs-Schmelze wird in einem durch Hochfrequenzinduktion geheizten Graphittiegel aus Ga durch Reaktion mit sublimierendem As stöchiometrisch aufgebaut und am Schmelzpunkt auf besser als  $\pm 0,1$  °C stabilisiert. Mit einem an einer magnetischen Aufhängevorrichtung geführten orientierten Keim wird die Zucht in Gang gebracht. Bei konstanter Ziehgeschwindigkeit (0,3 bis 0,6 mm/min) kann der Kristalldurchmesser durch sinngemässe Variation der Schmelzentemperatur gesteuert werden.

Die grundlegende Methode zur Zucht versetzungsfreier Ge- und Si-Einkristalle beruhte auf der Schaffung einer sehr dünnen Halspartie am wachsenden Kristall [18, 19], aus der die vorhandenen Versetzungen an die Kristalloberfläche laufen und im günstigen Fall einen versetzungsfreien Kristall weiterwachsen lassen.

Die sinngemässe Übertragung auf GaAs gelingt, wie der Zn-dotierte Kristall von Figur 1 zeigt: der durch das Dreiphasensystem bedingte As-Dampfdruck muss genau eingehalten und das Wachstumsproblem linearisiert werden. Mit empirisch ermittelter Tiegelform konnten ein annähernd linearer axialer und ein geringer radialer Temperaturgradient erhalten werden. Ein rein axialer Wärmefluss führt zu horizontalen Isothermenflächen und zu einer horizontalen Phasengrenze flüssig-fest, wie sie z. B. auf Grund der periodisch schwankenden Konzentration der eingelagerten Fremdatome in Figur 2 durch impulsartige elektrolytische Ätzung auf einem achsenparallelen Vertikalschnitt eines Kristalls gezeigt wird. Diese Temperaturverteilung verhindert eine spannungsbedingte Bewegung oder Neubildung von Versetzungen im Kristall.



Figur 1

Ansicht eines versetzungsfrei gezogenen, zinkdotierten  $p$ -GaAs-Einkristalls. Die weniger als 1 mm dicke Halspartie ist beim Öffnen der Zuchtampulle gebrochen.

Auch bei Verwendung eines versetzungsfreien Keimes entstehen infolge des thermischen Schocks bei der ersten Berührung mit der Schmelze immer Versetzungen, die dann aber in der Halspartie eliminiert werden<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> Die genauen technischen Details der Apparatur sind Eigentum des Auftraggebers und können zur Vermeidung von industriellen Nachahmungen nicht bekanntgegeben werden.

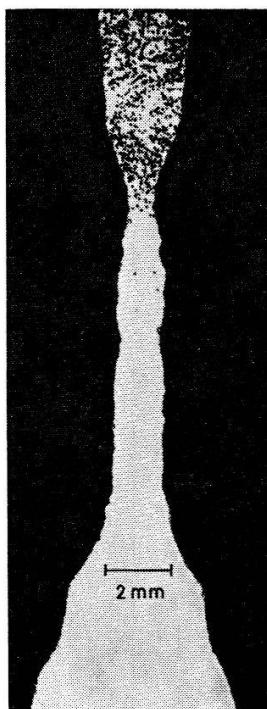
<sup>4)</sup> Dissertation U. ZIMMERLI, ETH, 1968.

Ätzung einer achsenparallelen (111)-Ebene von längs  $\langle 110 \rangle$  gezogenen Kristallen zeigt die von der Halsgeometrie abhängige Abnahme der Versetzungsdichte. Sie erfolgt in Figur 3 von  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  auf Null über eine Wachstumsstrecke, die nur wenig grösser als der Kristalldurchmesser ist ( $\phi_{min} \approx 0,9 \text{ mm}$ ) – und in Figur 4 von  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  auf Null über eine Strecke, die höchstens dreimal so gross wie der Durchmesser ist ( $\phi \approx 1,8 \text{ mm}$ ). Im Kristallhals verlaufen die Versetzungen vorwiegend in geneigten  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Ein Bild des Verlaufes der Versetzungen kann durch sukzessive parallele Ätzung von  $\{111\}$ -Ga-Ebenen gewonnen werden. Andererseits liefert die anomale Röntgentransmissionsmethode von BORRMANN [20] ein direkteres Bild [8].



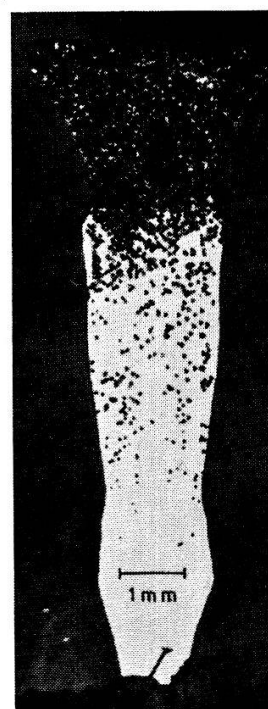
Figur 2

Durch elektrolytische Impuls-ätzung auf einem Vertikalschnitt eines gezogenen Kristalles sichtbar gemachte Lamellenstruktur der Fremdatomeinlagerung, die die horizontale Lage der Phasengrenze beim Wachstum aufzeigt.



Figur 3

Abnahme der Versetzungsdichte von  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  auf Null in der Halspartie eines  $\langle 110 \rangle$ -Kristalles ( $\phi_{min} \approx 0,9 \text{ mm}$ ).



Figur 4

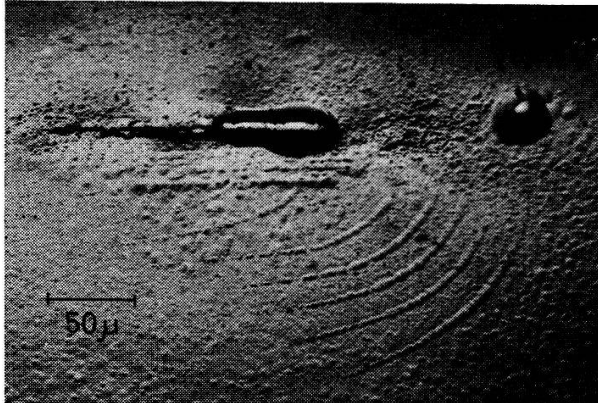
Abnahme der Versetzungsdichte von  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  auf Null in der Halspartie eines  $\langle 110 \rangle$ -Kristalles ( $\phi_{min} \approx 1,8 \text{ mm}$ ).

Bei geringen Versetzungsdichten konnte eine 1:1-Zuordnung von Ätzgruben und Versetzungslinien in entsprechenden Ätz- und Röntgentransmissionsbildern ermittelt werden, was die Beschränkung auf die (einfachere) Ätzmethode rechtfertigt.

Im unteren Kristallteil ist die Bildung neuer Versetzungen unvermeidbar: Sie kommen aus dem Zusammenwirken vieler Einzelursachen zustande, von denen uns erst einige wenige bekannt sind, und liegen fast durchwegs in geneigten  $\{111\}$ -Gleitebenen. Wichtigste Ursache scheint die Abweichung von der stöchiometrischen

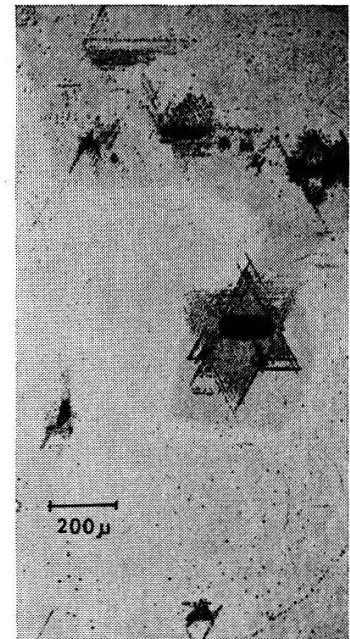


Schmelzenzusammensetzung zu sein (wegen der Abnahme des Schmelzenvolumens ist ihr möglicher Einfluss gegen Zuchtende am grössten): Figur 5 zeigt Versetzungsschleifen eines um einen metallischen Ga-Einschluss innerhalb der  $\{111\}$ -Ebene wirkenden Frank-Read-Mechanismus, Figur 6 zeigt die Ausbildung eines sternförmigen



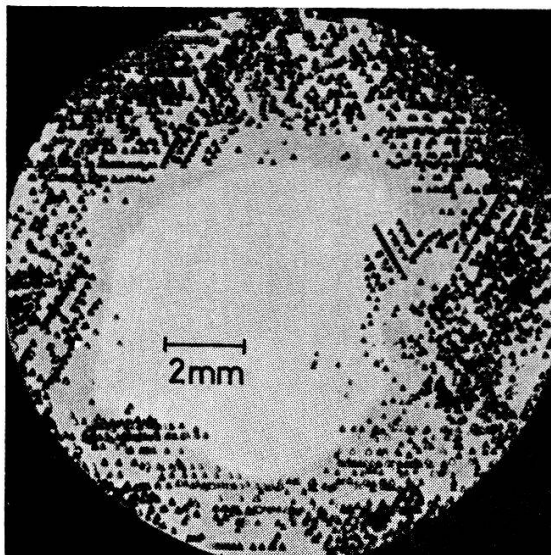
Figur 5

Ga-Einschluss, der als Verankerung einer Frank-Read-Quelle zur Versetzungsvervielfachung wirkt. Teile von Versetzungsbögen in der  $(111)$ -Ebene sind sichtbar.



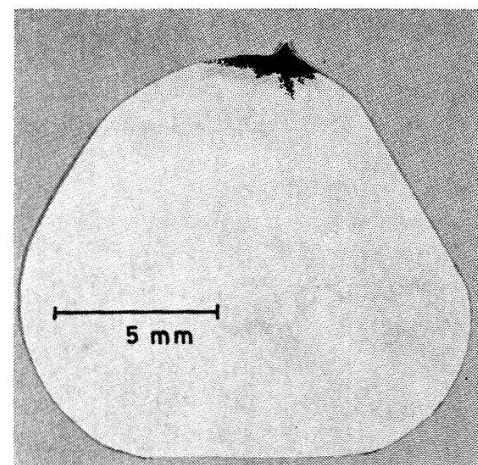
Figur 6

Geordnete Versetzungsnetzwerke, die sich um lokalisierte Ga-Einschlüsse am Kristallende ausgebildet haben.  $(111)$ -Ga-Ebene.



Figur 7

Kristallquerschnitt  $(111)$ -Ga gegen Ende der Zucht: Neue Versetzungen füllen den Kristall in regelmässiger Anordnung.



Figur 8

Lokalisierte, aber unregelmässige Erzeugung von Versetzungen als Folge eines auf eine bereits kühlere Kristalloberfläche aufgetroffenen GaAs-Spritzers. Geätzter  $(111)$ -Ga-Querschnitt.

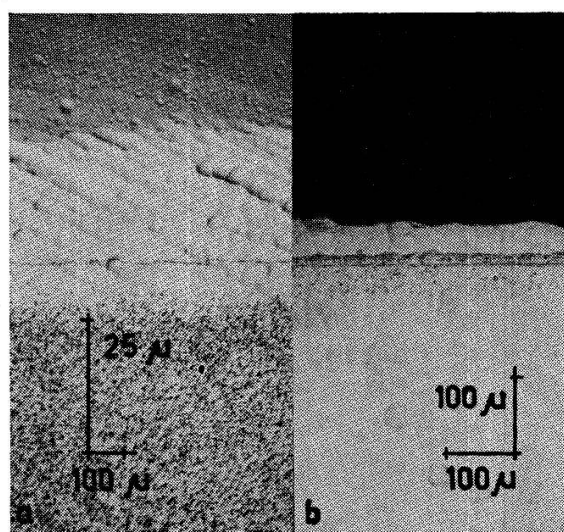
gen Ätzgrubenmusters um Ga-Einschlüsse auf einer (111)-Ga-Ebene, Figur 7 zeigt einen ganzen geätzten Kristallquerschnitt, der die häufigste geordnete Verteilungsform der neugebildeten Versetzungen an der Kristallperipherie verdeutlicht.

Im Gegensatz zu einem Galliumüberschuss führt ein geringer Arsenüberschuss nicht direkt zu Versetzungsquellen, sondern nur zu makroskopischen Löchern im Kristall. Auf dem Umweg über aufsteigende Blasen in der Schmelze können aber GaAs-Spritzer auf bereits versetzungsfrei erstarrte und kühlere Partien der Kristalloberfläche weitab von der Phasengrenze auftreffen und dort zu einer lokalisierten Bildung von Versetzungen führen, wie das Ätzbild des Kristallquerschnitts von Figur 8 zeigt. An der Kristalloberfläche ist die Versetzungsdichte nicht messbar ( $> 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ), fällt aber gegen das Innere sehr rasch auf Null ab. Es ist klar, dass eine ähnliche Störung der Kristalloberfläche in der Nähe der Phasengrenze als Quelle für ausgedehntere Netzwerke wirken kann.

Versetzungsfreie Einkristalle können im Konzentrationsbereich von  $10^{15}$  bis  $10^{19}$  Ladungsträgern pro  $\text{cm}^3$  gezogen werden. Als Akzeptoren dienen vor allem Zn und Cd, als Donatoren Si, Sn; Se, Te. Die höchsten gemessenen Elektronen-Beweglichkeiten liegen für Kristalle mit und ohne Versetzungen bei  $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $300^\circ\text{K}$ ).

### Versetzungsfreie epitaktische Schichten

Auf versetzungsfreien Substraten wurden versetzungsfreie epitaktische Schichten von  $20\text{--}60 \mu$  Dicke erzeugt. Wir benützen dabei den  $\text{AsCl}_3$ -Prozess nach KNIGHT et al. [21], wo  $\text{H}_2 + \text{AsCl}_3$  über Ga bei  $800^\circ\text{C}$  geleitet wird, bevor die Reaktionsprodukte bei etwa  $700^\circ\text{C}$  auf dem orientierten GaAs-Substrat die epitaktische Schicht bilden. Figur 9 zeigt geätzte  $\{111\}$ -Schrägschliffe durch Substrat und epitaktische Schicht, a) bei wenigen Grad Neigung, b) unter  $70,5^\circ$  (Substrat unten, Schicht oben, links zuoberst freie Oberfläche der epitaktischen Schicht). Es sind keine Versetzungen (Ätzgruben) aufzufinden. In a) entspricht die Ätzstruktur des Substrats der Bildung von Ausscheidungszentren der bei der Kristallzucht eingebauten Fremdatome. Die

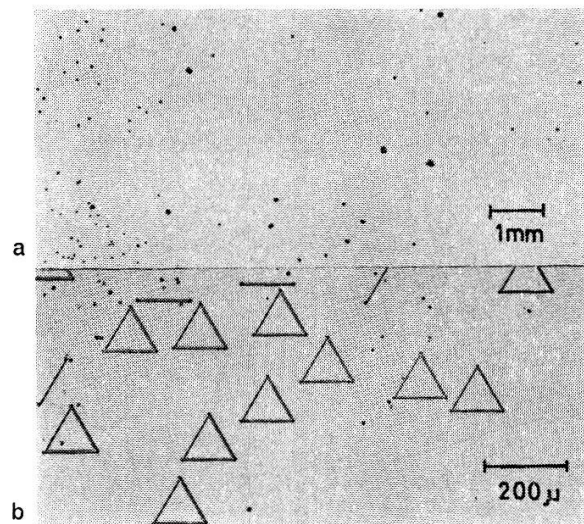


Figur 9

Schnitte durch ein versetzungsfreies GaAs-Substrat (unten) mit versetzungsfreier epitaktischer GaAs-Schicht (oben): a) Schrägschliff unter wenigen Grad, b) unter  $70,5^\circ$ .

Ausbleichung unterhalb der Grenzfläche Substrat-Schicht (horizontale Spur) ist ein Nachweis der Auswärts-Diffusion von Fremdatomen in die a priori niedriger dotierte epitaktische Schicht.

In epitaktischen Schichten beobachtete Versetzungen sind entweder Verlängerungen bereits im Substrat vorhandener oder thermisch neu erzeugter Versetzungen oder dann erst an der Grenzfläche neu entstanden. Wir haben solche Quellen künstlich durch Oberflächenverletzungen oder -verschmutzungen reproduzierbar geschaffen. Die zugehörigen Ätzgruben lassen sich durch Rückwärts-Ätzen eindeutig bis an die ursprüngliche Substratoberfläche verfolgen, wo sie verschwinden. Während Figur 10a einige solcher Durchstosspunkte von Paaren und Gruppen von Versetzungen durch die Oberfläche einer epitaktischen Schicht zeigt, finden sich in Figur 10b Spuren von Stapelfehlern in verschiedener Form. Sie sind stets durch Partialversetzungen (Ätzgruben an den Ecken bzw. Enden) begrenzt. Ihre Entstehungsgeschichte ist uns noch unbekannt.



Figur 10

- a) Einzelne Versetzungsdurchstosspunkte auf einer geätzten epitaktischen Schicht; b) Stapelfehler in einer epitaktischen Schicht.

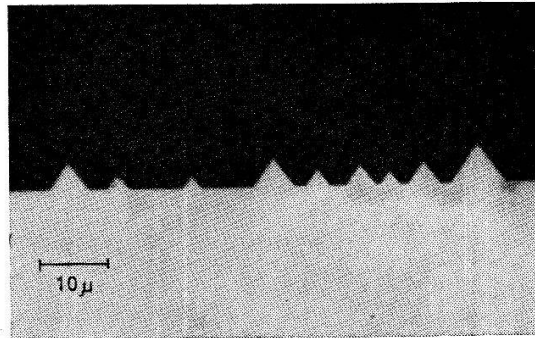
### Diffusion von Fremdatomen

Gegenüber der Diffusion von Störstellen in Elementarhalbleitern stellt die Diffusion in GaAs wegen des grossen Gleichgewichts-Dampfdruckes und der grossen Reaktionsfähigkeit des As zusätzliche experimentelle Probleme. In der Literatur sind verschiedene Diffusionsverfahren zur Vermeidung von Oberflächen- und Transportreaktionen beschrieben worden [22]. Sie sind jedoch kompliziert und mathematisch kaum erfassbar. Wir haben daher zwei Methoden in geschlossenen Quarzampullen unter einem As-Gegendruck entwickelt, die den verschiedenen Diffusionselementen angepasst sind – und eine einfache Auswertung von (elektrisch) gemessenen Diffusionsprofilen zulassen.

Die Akzeptoren der II. Kolonne (Be, Mg, Zn, Cd) und die Donatoren der IV. Kolonne (Si, Ge, Sn) werden direkt über die Dampfphase diffundiert (konstante Oberflächenkonzentration). Zur guten Homogenisierung der Temperatur und Strahlung

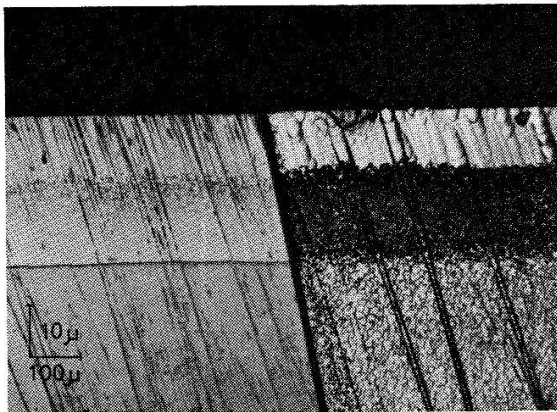


werden die Proben in einen Graphitblock eingebaut. Zusätzlich wird bei hoher Temperatur der (immer vorhandene) Sauerstoffrest durch das Graphit gebunden. So bleiben Oberflächenreaktionen aus. Bei dieser direkten Diffusion ist sowohl die Oberflächenkonzentration als auch der Konzentrationsgradient um den  $pn$ -Übergang gross, weshalb damit vorzugsweise Laser- und Tunnelioden diffundiert werden. Wie Figur 11 zeigt, ist die Methode aber für Donatoren der VI. Kolonne (S, Se, Te) infolge der grossen Transportreaktion (über die Dampfphase) unzulässig.



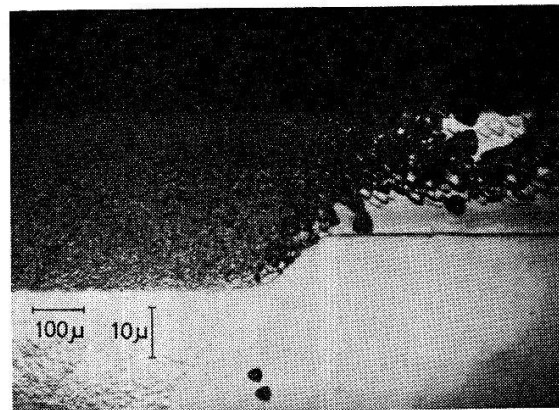
Figur 11

Infolge Transportreaktion im S-Dampf bei einem Diffusionsexperiment auf der GaAs-Oberfläche aufgewachsene prismatische Pfeiler (Vertikalschnitt).



Figur 12

Schrägschliff durch eine von oben her Zn-diffundierte ursprünglich versetzungsfreie, Te-dotierte Probe. Links: Ätzung des  $pn$ -Überganges. Rechts: Ätzung der Versetzungen und Fremdatomausscheidungen. In der Tiefe beidseitig scharf begrenzte Zone mit hoher Ausscheidungs- und Versetzungskonzentration.



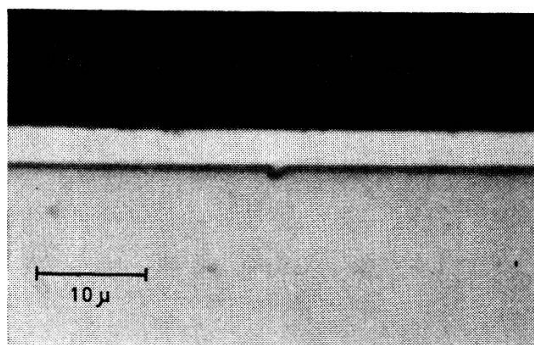
Figur 13

Einfluss der Primärverteilung der Donatoratome und Ausscheidungen auf die Diffusion von Zn (Schrägschliff). Links unten erkenntlich die hohe primäre Inhomogenität und darüber die dadurch ausgelöste höhere Versetzungsdichte und grössere Diffusionsgeschwindigkeit. Rechts geringe Versetzungsdichte und langsamere Diffusion.

Schichten kleiner Ladungsträgerkonzentration werden in einem Zwei-Stufen-Prozess diffundiert. Zuerst wird bei tiefer Temperatur eine bestimmte Menge des Diffusionselementes über die Dampfphase in die Probe diffundiert. Die mittlere Eindringtiefe ist dabei  $< 10^2$  Å. Im anschliessenden Temperprozess bei hoher Temperatur ist die Oberfläche mit einer blockierenden Schicht ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bedeckt, welche

jegliche Oberflächenreaktion und das Abdampfen verhindert. Da die Fremdatome aus einem dünnen Oberflächenfilm in die Probe diffundieren, ist die Randbedingung der Diffusion wieder wohldefiniert und mathematisch leicht erfassbar. Technische Anwendung findet diese Methode z. B. beim Bau von Feldeffekttransistoren.

Das Ziel, bei Diffusionsexperimenten in versetzungsfreiem GaAs physikalisch eindeutige Vorgänge zu erhalten, ist nicht unter beliebigen Bedingungen experimentell realisierbar. Zunächst wird ein Experiment der Diffusion von Zn bei hoher Konzentration (an der Oberfläche  $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) in *n*-GaAs beschrieben. Während des Eindringens der Diffusionsfront entsteht am *pn*-Übergang in einer Tiefe von 20–30  $\mu$  eine Zone von Fremdatomausscheidungen und Versetzungen, wie in Figur 12 gezeigt. Der Vorgang ist weitgehend unabhängig von der Temperatur, aber stark von der lokalen Kristallbeschaffenheit abhängig. Figur 13 zeigt den Einfluss der lokalen Inhomogenität der Primärverteilung: Der im linken Bildteil unten erkenntlichen Ausbildung primärer Ausscheidungen von Fremdatomen entspricht eine Beschleunigung der Diffusion und aller Nebeneffekte (grössere Eindringtiefe, neu gebildete Versetzungen). Damit bestätigt sich der Verdacht, dass an dicken Schichten gemessene Profile und Diffusionskoeffizienten grösstenteils verfälscht sind.



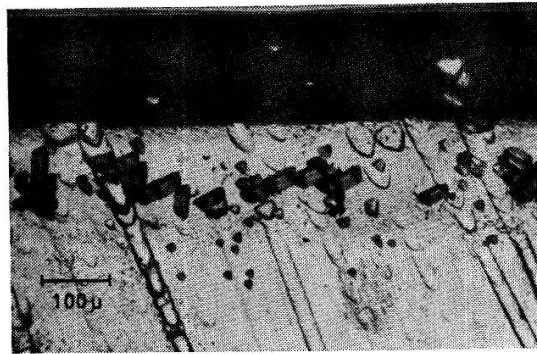
Figur 14

Fehlerfreie Diffusion von Cd in versetzungsarmes GaAs (Vertikalschnitt). In Bildmitte eine durch eine einzelne Versetzung begünstigte lokale Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit (Einbuchtung des *pn*-Überganges).

Im Gegensatz dazu zeigt Figur 14 den Schnitt durch einen *pn*-Übergang in geringer Tiefe, der idealen Diffusionsbedingungen von Cd in versetzungsarmem, Te-dotiertem GaAs entspricht. Die weniger als 1  $\mu$  tiefe Einbuchtung in der Bildmitte entspricht einem in einer einzelnen (im Kristall vor der Diffusion bereits vorhandenen) Versetzung erhöhten Diffusionskoeffizienten. Durch Versetzungsätzung konnte die Einzelversetzung nachgewiesen werden.

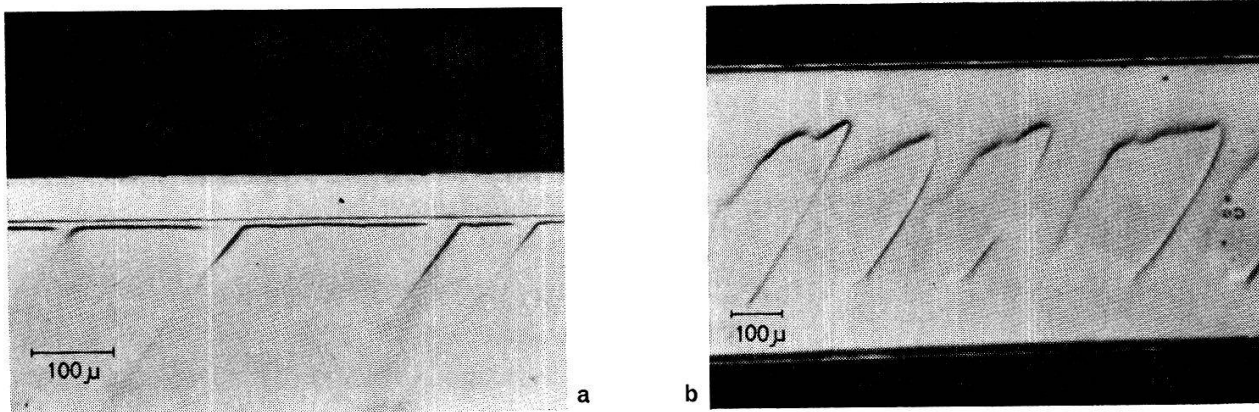
Einen ähnlichen lokalen Einfluss hat ein Tempereffekt, der in Figur 15 auf einer angeschliffenen {111}-Schnittebene gezeigt ist. Im Innern des Kristalles entstehen geschlossene Schleifen partieller Versetzungen (vgl. Fig. 10b), die je eine durch ein paralleles {111}-Ebenenpaar begrenzte Zwillingszone einschliessen: Ätzgrubenpaare, die durch eine Kerbe längs einer der drei kristallographisch zugelassenen Orientierungen miteinander verbunden sind. Sie werden vorwiegend in hoch dotierten GaAs-Substraten und am Rand von Zonen mit grosser Ausscheidungskonzentration angetroffen.

Über grosse Distanzen hinweg kann die Diffusion von  $pn$ -Übergängen gestört werden durch den als «thermal conversion» bekannten Tempereffekt:  $n$ -GaAs-Proben werden, unabhängig von Donatortyp und -konzentration, nach endlicher Zeit  $p$ -leitend mit einer Ladungsträgerkonzentration  $p \approx (1-2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Der Effekt wird durch die gleichzeitig ablaufende Diffusion eines Fremdelementes gefördert. Der Schnitt durch eine Probe zeigt in Figur 16a das Anfangsstadium und in Figur 16b



Figur 15

Lokaler Temperungseffekt in stark dotierten Proben (Schrägschliff): Bildung von verzwilligten Zonen, begrenzt durch Schleifen partieller Versetzungen: Ätzkerben, die durch dreieckige Ätzgruben begrenzt erscheinen.



Figur 16

«Thermal conversion effect», Schnitt durch eine Probe. Neben der regulären Be-Diffusion (durchgehende gerade Linie): a) Beginn der extrem raschen parasitären Akzeptordiffusion in  $\{111\}$ -Ebenen (schräge dunkle Spuren), b) Zustand zu einem späteren Zeitpunkt (zu beachten sind die überstrichenen Distanzen von mehreren  $100 \mu$ ).

einen späteren Zeitpunkt des Prozesses. Es muss sich um die Diffusion eines Akzeptors von der Oberfläche her handeln, dessen Diffusionskonstante im GaAs extrem stark von der lokalen Punktdefektkonzentration des Kristalles abhängt. Die scharfe Grenze zwischen Gebieten mit extrem grosser und normaler Diffusionskonstante (schräge Linie) tritt auf, wenn bei der Zucht der Kristalle die Phasengrenze flüssig-fest exakt mit einer  $\{111\}$ -Ebene übereinstimmt. Die lokale Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalles variiert dann in erster Näherung nur längs der Kristallachse und bewirkt eine periodische Variation der Konzentration eingebauter Punktdefekte (Gitterlücken und Fremdatome) längs der  $\{111\}$ -Zuchtrichtung (vgl. Fig. 2).

### Zusammenfassung

Das Ziel, physikalisch eindeutige Experimente und technisch reproduzierbare Devices höchster Ansprüche mit GaAs zu verwirklichen, kann nur mit einkristallinem GaAs höchster Gitterperfektion erreicht werden. Die Elimination der Versetzungen ist für gezogene Einkristalle und epitaktische Schichten gelungen. Die homogene Verteilung und minimale Konzentration von unvermeidlichen Fremdatomen ist noch nicht gewährleistet. Diffusionsexperimente sind ein äusserst empfindliches und in ihrer Bedeutung in diesem Zusammenhang bisher verkanntes Reagens gegenüber lokalen Imperfektionen im Kristallgitter. Es ist aber bereits möglich, in versetzungsfreiem GaAs ausgewählte Elemente der II., IV. und VI. Kolonne ohne Erzeugung von neuen Versetzungen oder Ausscheidungen von Fremdatomen eindiffundieren zu lassen bis in Tiefen von 10–15  $\mu$ . Dies reicht bereits aus für viele Anwendungen und für fehlerfreie Messungen der Diffusionsparameter und ihrer Abhängigkeit von individuellen Versetzungen. Das Verständnis der atomaren Vorgänge im Gitter ist von grosser Bedeutung, obschon eine direkte Wechselwirkung zwischen elektronischen Transportphänomenen und individuellen Versetzungen nicht messbar ist.

### Literaturverzeichnis

- [1] H. WELKER, Z. Natf. 7a, 744 (1952).
- [2] C. HERRING, Bell Syst. techn. J. 34, 237 (1954).
- [3] S. A. STEINER, R. L. ANDERSON, Solid-State Electronics 11, 65 (1968).
- [4] N. I. NATHAN, W. P. DUMKE, G. BURNS, F. H. DILL, G. LASHER, Appl. Phys. Lett. 1, 62 (1967).
- [5] J. B. GUNN, Solid-State Comm. 1, 88 (1963).
- [6] G. R. CRONIN, R. W. HAISTY, J. el. chem. Soc. 111, 874 (1964) und Proc. 7th Int. Conf. on Physics of Semicond. (Dunod, Paris 1964), p. 1161.
- [7] V. K. BASHENOR, S. P. FEDOTOV, V. A. PRESNOV, Phys. stat. sol. 21, K91 (1967).
- [8] A. STEINEMANN, U. ZIMMERLI, Crystal Growth (Pergamon Press 1967), p. 81 (Suppl. to J. Phys. and Chem. of solids); Z. angew. Math. Phys. 16, 555 (1965).
- [9] U. ZIMMERLI, A. STEINEMANN, Solid-State Comm. 5, 447 (1967).
- [10] W. T. READ, Phil. Mag. 45, 775, 1119 (1954); *ibid.* 46, 111 (1954).
- [11] W. SCHRÖTER, Phys. stat. sol. 21, 211 (1967).
- [12] H. R. WINTELER, A. STEINEMANN, Helv. phys. Acta 39, 182 (1966).
- [13] J. HATZ, CH. DEUTSCH, E. MOHN, IEEE J. Quant. Electron. 3, 643 (1967).
- [14] P. CHAN, A. STEINEMANN, Surf. Sci. 5, 267 (1966).
- [15] K. H. ZAININGER, IEEE Trans. nucl. sci. NS-13, 237 (1966); SCP and Solid-State Technology, Jan. 1967, p. 17.
- [16] H. R. WINTELER, A. STEINEMANN, Z. angew. Math. Phys. 18, 602 (1967).
- [17] R. GREMMELMAIER, Z. Natf. 11a, 511 (1956).
- [18] B. OKKERSE, Philips techn. Rdsch. 27, 335 (1959/60).
- [19] W. C. DASH, J. appl. Phys. 30, 459 (1959).
- [20] G. BORRMANN, Phys. Z. 42, 157 (1941).
- [21] J. R. KNIGHT, D. EFFER, P. R. EVANS, Solid State Electr. 8, 178 (1965).
- [22] W. VON MÜNCH, Solid-State Electr. 9, 619 (1966); 9, 939 (1966).