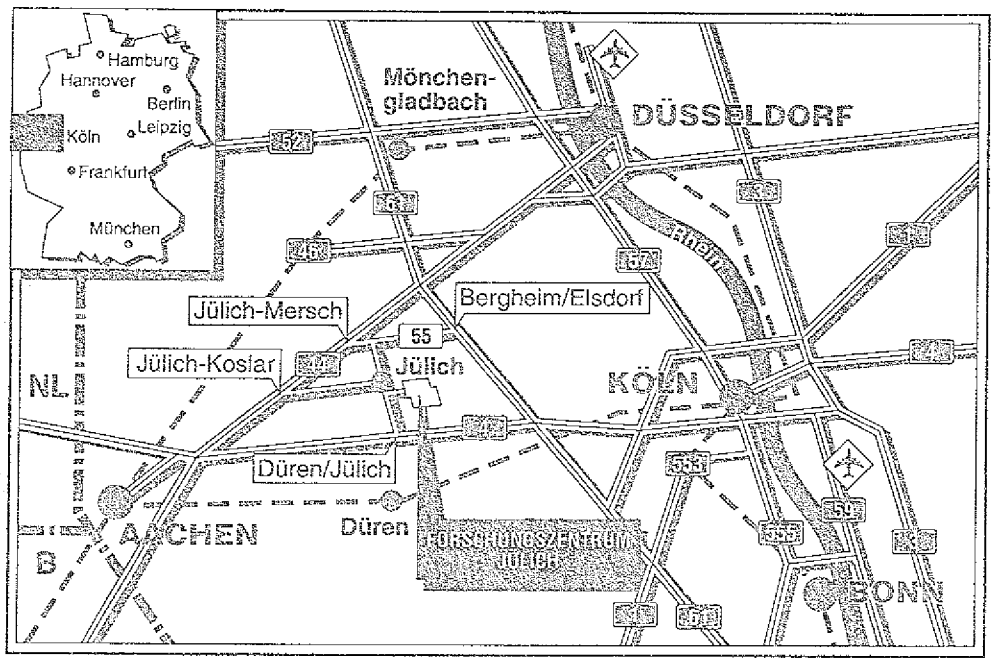
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Zum Einbau von Kohlenstoff aus gasförmigen Quellen bei der MOMBE von GaAs

Georg Mörsch



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2470
ISSN 0366-0885
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2470

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Zum Einbau von Kohlenstoff aus gasförmigen Quellen bei der MOMBE von GaAs

Georg Mörsch

Zur Beachtung

fehlende S. 59/60 = Vakantseiten !

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Halbleiter wie GaAs oder $Al_xGa_{1-x}As$, die aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems aufgebaut sind, bieten als Materialsysteme für elektronische und optische Anwendungen gegenüber dem herkömmlichen Silizium mehrere Vorteile. Aufgrund des meist größeren Abstandes zwischen Valenz- und Leitungsband (z.B. GaAs: 1.43 eV, $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$: 1.80 eV gegenüber Si: 1.12 eV bei 300 K) sind elektronische Bauelemente aus diesen Materialien temperaturstabiler als Bauelemente aus Silizium /1/. Durch die hohe Beweglichkeit der Elektronen (GaAs ca. 7000 cm^2/Vs; Si ca. 1400 cm^2/Vs bei 300 K und $n=10^{15}$ cm^{-3}) lassen sich im Prinzip mit GaAs schnellere Bauelemente als mit Silizium verwirklichen /2/. Bei Abscheidung von ternären oder quaternären III/V-Halbleitern wie z.B. $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ lassen sich durch Variation der Elementanteile x und y Bandlücke sowie auch Gitterkonstante der Halbleiter verändern /3/. Dadurch ist es möglich, Halbleiter mit verschiedenem Bandabstand und gleicher Gitterkonstante aufeinander abzuscheiden und so Bauelemente mit gitterangepassten Heterostrukturen herzustellen, die aufgrund ihrer neuen physikalischen Eigenschaften (z.B. extrem hohe Beweglichkeiten des 2-dimensionalen Elektronengases) neue Anwendungsbereiche eröffnen. Da die meisten III-V Halbleiter im Gegensatz zu Silizium eine direkte Bandlücke haben, können mit ihnen Bauelemente hergestellt werden, bei denen elektronische und optische Schaltelemente integriert sind, wobei die Eigenschaften dieser optoelektronischen Bauelemente (wie z.B. der empfindliche Wellenlängenbereich eines Photodetektors) noch über die Zusammensetzung der Halbleitermaterialien variiert werden können /3/.

Für die epitaktische Abscheidung dieser III-V Halbleiter haben sich drei Verfahren etabliert: MBE (Molecular Beam Epitaxy), MOVPE (MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy) und MOMBE (MetalOrganic Molecular Beam Epitaxy). Bei der MBE wird die Epitaxie in einer UHV-Apparatur bei einem Hintergrunddruck von etwa 10^{-7} Pa durchgeführt /4/. Die benötigten Quellmaterialien wie As, Ga, Al oder In werden dabei durch gerichtete Molekularstrahlen, die durch Verdampfen aus dem jeweiligen Metall in Effusionszellen erzeugt werden, auf das zur Abscheidung dienende geheizte Substratmaterial transportiert. Der Strahldruck der Komponenten wird über die Temperatur der Effusionszellen geregelt. Über mechanische Shutter kann der Molekularstrahl abrupt unterbrochen werden, so daß eine für die Herstellung von scharf begrenzten Schichtstrukturen notwendige sehr gute Kontrolle der Zusammensetzung der auf die Oberfläche auftreffenden Spezies gegeben ist /4/. Die UHV-Umgebung während der Epitaxie hat neben der Reinheit auch den Vorteil, daß eine in situ Analyse der Oberfläche durch gängige Methoden der Oberflächenanalytik sowie eine Weiterverarbeitung der Schicht ohne Bruch des Vakuums möglich ist. Insbesondere RHEED-Untersuchungen haben sich als wichtiges Hilfsmittel bei der Epitaxie bewährt; durch Ausmessen der Intensitätsoszillationen des direkt reflektierten Elektronenstrahls, die auf den zweidimensionalen Wachstumsprozeß zurückzuführen sind, ist eine genaue Bestimmung der Wachstumsrate und eine Kontrolle der abgeschiedenen Schichtdicke im Bereich unter einer Atomlage

möglich /5/. Die MBE hat sich besonders bei der Epitaxie im System $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ etabliert; die Abscheidung phosphorhaltiger Halbleiter dagegen ist aufgrund der technisch schwierigen Handhabung des festen Phosphors mit Schwierigkeiten verbunden /6/. Bei der Epitaxie mittels MOVPE dagegen wurden in dem Materialsystem GaInAsP/GaInAs/InP sehr gute Resultate erzielt /7/. Bei diesem Verfahren werden die Halbleiter aus der Gasphase in einem Durchflußreaktor bei Atmosphärendruck oder darunter (> 2000 Pa) abgeschieden /8/. Als Ausgangsmaterialien dienen hier gasförmige metallorganische Verbindungen - wie zum Beispiel TMGa (TriMethylGallium) und TEIn (TriEthylIndium) - und Hydride wie AsH_3 und PH_3. Dies erlaubt eine gute Kontrolle der Wachstumsparameter wie Durchflußmenge und Flußgeschwindigkeit sowie, bei geeigneter Dimensionierung des Reaktors eine großflächige Abscheidung der Halbleiter. Durch spezielle Konstruktion des Gaseinlaßsystems ist auch hier die Kontrolle der Schichtdicken im Bereich einer Monolage möglich /9/. Der Wachstumsmechanismus in der MOVPE ist im Gegensatz zu dem in der MBE, wo nur Oberflächenreaktionen stattfinden, sehr komplex; neben den Oberflächenreaktionen spielen auch Reaktionen in der Gasphase und die Zerlegung der Ausgangsmaterialien eine Rolle /10/. Zur Untersuchung der in der MOVPE stattfindenden Oberflächenreaktionen ist Anfang der achtziger Jahre ein neues Epitaxieverfahren entwickelt worden /11/. Bei diesem Verfahren wird die Deposition der Halbleiter wie bei der MBE in einer UHV-Kammer durchgeführt; als Quellmaterial werden hier jedoch wie bei der MOVPE gasförmige Materialien benutzt, die über Injektoren in die Wachstumskammer geleitet werden. Dadurch verfügt diese Methode sowohl über die Vorteile der Epitaxie in einer UHV-Umgebung (Möglichkeit zur in situ Oberflächenanalytik, Kontrolle des Wachstums im Sub-Monolagenbereich) als auch über die der gasförmigen Quellmaterialien (einfache und genaue Kontrolle des Materialflusses, einfacher Quellenwechsel). Je nachdem, welche Feststoffquellen durch gasförmige Ausgangsstoffe ersetzt werden, haben sich verschiedene Bezeichnungen für dieses Verfahren eingebürgert. Für den Gebrauch von Gruppe III Feststoffquellen und gasförmigen Gruppe V Quellmaterialien wird die Bezeichnung GSMBE (Gas Source MBE) benutzt; bei Verwendung von gasförmigen Gruppe V und Gruppe III Quellmaterialien wird das Verfahren MOMBE oder CBE (Chemical Beam Epitaxy) genannt und bei ausschließlicher Ersetzung der Gruppe III Feststoffquellen durch gasförmige Ausgangsmaterialien hat sich ebenfalls der Name MOMBE durchgesetzt. Obwohl ursprünglich nur als Methode zur Untersuchung der bei der MOVPE stattfindenden Oberflächenreaktionen gedacht, hat sich die MOMBE innerhalb eines Jahrzehnts zu einer eigenständigen Depositionsmethode für III-V Halbleiter weiterentwickelt. Ein großer Teil der Forschungsarbeit konzentriert sich zur Zeit auf die Abscheidung ternärer und quaternärer Halbleiter im System GaInAsP/GaInAs/InP /12/. In diesem System wurden aus mittels MOMBE abgeschiedenen Schichtstrukturen Bauelemente wie zum Beispiel MQW-Laser, DBR-Laser, pin-Photodioden und Heterobipolartransistoren hergestellt /13/. Die Eigenschaften dieser Bauelemente zeigen, daß die Qualität dieser Schichtsysteme vergleichbar ist der mittels MBE oder MOVPE abgeschiedenen Schichten. Im

Materialsystem $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ dagegen läßt die Qualität der mittels MOMBE hergestellten Schichten noch zu wünschen übrig. Dies ist bedingt durch die hohe Reaktivität des Aluminiums gegenüber Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Sauerstoff, die in Spuren in den gasförmigen Quellmaterialien enthalten sind, sodaß sich in den mittels MOMBE oder MOVPE abgeschiedenen aluminiumhaltigen Schichten hohe Konzentrationen ($>10^{17}$ cm^{-3}) dieser Verunreinigungen befinden, die eine Anwendung in Bauelementen verhindern /14/. Doch auch in diesem Materialsystem kann die MOMBE mit einigen Vorteilen gegenüber MBE und MOVPE aufwarten. So ist die Defektdichte der mittels MOMBE hergestellten GaAs-Schichten wesentlich geringer als bei der Epitaxie mittels MBE /15/. Wachstum von GaAs auf strukturierten Oberflächen ist über einen großen Temperaturbereich in der MOMBE mit sehr guter Selektivität möglich; auf den SiO_2 Masken ist dabei keine Deposition von GaAs festzustellen /16/. Zusätzlich tritt bei der selektiven Epitaxie auf sehr kleinen Strukturen mittels MOMBE keine Schwankung in der Komposition des ternären Halbleiters auf, wie dies in der MOVPE beobachtet wurde /17/.Die bei der Epitaxie unter Verwendung von TMGa auftretende hohe Kohlenstoffkonzentration kann zur gezielten p-Dotierung von GaAs mit Kohlenstoff benutzt werden /18/. Kohlenstoff ist dabei aufgrund seiner Eigenschaften als nahezu idealer Akzeptor anzusehen. Durch die hohe Löslichkeit des Kohlenstoffs und seine hohe elektrische Aktivität in GaAs können damit höhere Löcherkonzentrationen (bis zu $1.5X10^{21}$ cm^{-3} /19/) erreicht werden als mit anderen als Akzeptor fungierenden Dotierstoffen wie etwa Beryllium (bis zu $6x10^{19}$ cm^{-3} /20/). Die geringe Diffusionskonstante des Kohlenstoff in GaAs ($D = 6x10^{-15}$ cm^2/s für C gegenüber $D = 1x10^{-12}$ cm^2/s für Be bei 1175 K /19/) macht den Kohlenstoff zusätzlich noch als Dotiermaterial für GaAs in Bauelementen interressant. So ist zum Beispiel der Einsatz von mit Kohlenstoff hoch p-dotierten GaAs in Kontaktschichten für Transistoren interessant, da aufgrund des niedrigen Widerstandes dieser Schichten die ansonsten notwendige aufwendige Kontaktierung der Bauelemente entfallen könnte und die Herstellung der Bauelemente damit wesentlich vereinfacht würde. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit wäre die Herstellung von lichtemittierenden Dioden (LED) aus GaAs, da die hohe p-Dotierung die Energie des bei Raumtemperatur emittiertem Lichtes bis in den sichtbaren Bereich hinein verschiebt /21/. Schließlich können solche Schichten als hoch p-dotierte Basis in einem Heterobipolartransistor eingesetzt werden /22/. Obwohl solche Anwendungen teilweise schon realisiert wurden, ist das Verständnis der Einbaumechanismen des Kohlenstoffs in GaAs noch lückenhaft. Die darüber veröffentlichten Ergebnisse sind teilweise widersprüchlich und unvollständig /23,24,25,26/. Eine genaue Kenntnis der physikalischen Prozesse beim Einbau des Kohlenstoff würde die gezielte Kontrolle der C-Konzentration und somit die Herstellung von hochreinen oder hochdotierten $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$-Schichten, wie sie für Bauelementanwendungen benötigt werden, ermöglichen. Auch über das Verhalten des Kohlenstoff in GaAs bei sehr hohen Konzentrationen herrscht noch Unklarheit. Die genaue Kenntnis der physikalischen Eigenschaften solcher GaAs:C-Schichten ist aber für die Konstruktion von aus solchen Schichten aufgebauten Bauelementen unerläßlich. Diese Arbeit soll daher zur Klärung

dieser noch offenen Fragen beitragen. Anhand von systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus von grundlegenden Parametern wie Wachstumstemperatur, Quellmaterialen und Materialfluß sollen die komplexen Einbaumechanismen transparenter und verständlicher werden. Zusätzlich soll die Tauglichkeit des Elementes Kohlenstoff als Dotierstoff für GaAs-Schichten in elektronischen Bauelementen anhand der Einflüsse des Kohlenstoff auf die Schichteigenschaften sowie der Eigenschaften des Kohlenstoff selbst untersucht werden.

2 Vorbetrachtungen zum Kohlenstoffeinbau

Die meisten III-V Halbleiter kristallisieren in der Zinkblende-Struktur, die aus zwei ineinander verschachtelten flächenzentrierten kubischen Untergittern besteht /27/. Die beiden Untergitter sind im Falle des III-V Halbleiters jeweils von Gruppe III beziehungsweise Gruppe V Atomen besetzt, sodaß jedes Atom von vier äquidistanten Nachbarn der anderen Gruppe in einer Tetraederkonfiguration umgeben ist. Zwischen den Atomen der verschiedenen Untergitter bilden die Elektronen der äußeren p und s Schalen durch sp^3-Hybridisierung eine kovalente Bindung mit leicht ionogenem Anteil; die Elektronen sind zwar delokalisiert, jedoch ist ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Gruppe V größer als in der Nähe der Gruppe III Atome.

Kohlenstoff kann nun als Gruppe IV Element in einem III-V Halbleiter sowohl in das Gruppe III als auch in das Gruppe V Untergitter eingebaut werden. Im letzten Fall entsteht etwas oberhalb der Valenzbandkante ein unbesetztes Niveau, das von einem Valenzelektron besetzt werden kann. Das so entstandene Defektelektron oder Loch im Valenzband kann nun zur Leitung von Strom beitragen, falls das Kohlenstoffatom ionisiert wird. Dies geschieht durch Zufuhr thermischer Energie; bei einer typischen Bindungsenergie von 26 meV /28/ sind bei einer Kristalltemperatur von 300 K nahezu alle akzeptorartigen Kohlenstoffstörstellen ionisiert. Beim Einbau des Kohlenstoff in das Gruppe III Untergitter hingegen ist ein Elektron mehr vorhanden, als für den Ausbau von Bindungen zu den nächsten Nachbarn benötigt wird. Es besetzt einen Zustand knapp unterhalb des Leitungsbandes und kann über thermische Anregung in dieses gelangen und zur Stromleitung beitragen (typische Anregungsenergie ca. 6 meV /28/). Kohlenstoff hat also in III-V Halbleitern einen amphoteren Charakter, das heißt es kann sowohl als Akzeptor als auch als Donator eingebaut werden; die elektrische Art der Störstelle hängt vom Einbauplatz ab.

Neben diesem substitutionellen Einbau ist auch ein Einbau des Kohlenstoffs auf Zwischengitterplätzen denkbar. Dabei ist auch die Bildung eines Komplexes von mehreren Kohlenstoffatomen im III-V Halbleiterkristall möglich. Die elektrischen Eigenschaften einer solchen interstitiellen Kohlenstoffstörstelle sind bisher jedoch noch nicht untersucht worden. Weiterhin ist in bisherigen Untersuchungen noch kein direkter Nachweis für diese Einbauart des Kohlenstoffs gefunden worden /29/.

Es gibt Indizien dafür, daß die Einbaustelle des Kohlenstoff davon abhängt, ob der Kohlenstoff während des Wachstums oder erst später durch Implantation eingebaut wird. Laut SIMS Messungen an mit Kohlenstoff dotierten InAs- und InP-Schichten war die C-Konzentration in diesen Schichten jeweils um eine Größenordnung geringer als die Konzentration der freien Ladungsträger vermuten ließ ($n=10^{18}$ cm^{-3} bzw. $n=10^{17}$ cm^{-3}) /30,31/. In einer dieser Untersuchungen /31/ wurde jedoch gezeigt, daß der Eichstandard der SIMS-Messungen - Schichten, in die der Kohlenstoff implantiert worden war - ein völlig anderes Verhältnis zwischen den Intensitäten der bei der SIMS detektierten Spezies (AsC, C, As)

aufwies als die während der Epitaxie mit Kohlenstoff dotierten Schichten. Dies läßt auf verschiedene Einbaustellen von implantierten und während der Epitaxie eingebauten Kohlenstoff schließen.

Im Folgenden sollen die verschiedenen Einbaumechanismen des Kohlenstoff bei der Epitaxie auf einer (100)-Oberfläche (soweit nicht anders angegeben) diskutiert werden. In die III-V Halbleiter wird Kohlenstoff hauptsächlich auf substitutionellen Plätzen eingebaut, da Messungen mittels SIMS bis auf die oben besprochene Ausnahmen gezeigt haben, daß die Konzentration der freien Ladungsträger von der Größenordnung her mit der Konzentration des Kohlenstoffs übereinstimmt /19,24/. Der elektrische Charakter hängt dabei jedoch vom jeweiligen III-V Halbleiter ab. So wird Kohlenstoff in GaAs, GaP und AlGaAs als Akzeptor, in InAs und InP dagegen als Donator eingebaut /18,19,31,30/. Im ternären Halbleiter $Ga_xIn_{1-x}As$ wird Kohlenstoff teilweise als Akzeptor und teilweise als Donator eingebaut; der Anteil des als Akzeptor eingebauten Kohlenstoff hängt dabei direkt von dem Anteil x des Ga ab /32,33/. Die Einbaulage des Kohlenstoff in $Ga_xIn_{1-x}P$ ist noch nicht vollständig geklärt; hier wird für einen Ga-Anteil von 0.5 sowohl von einem Einbau als Akzeptor als auch als Donator berichtet /34/. Es gibt zwei verschiedene Erklärungen des unterschiedlichen Einbauverhaltens. Zum einen wird Kohlenstoff hauptsächlich in III-V Halbleitern mit großer Gitterkonstante wie InP und InAs (a = 5.869 A beziehungsweise a = 6.058 A /2/) als Donator eingebaut, so daß diese Gitterkonstante für den Einbauplatz des Kohlenstoffatoms verantwortlich sein kann; zum anderen fällt jedoch auf, daß bei Halbleitern, die In enthalten (bis auf GaInP, wo diese Frage noch nicht eindeutig geklärt ist), der Anteil des auf Gruppe V Untergitter eingebauten Kohlenstoffes direkt vom In-Anteil abzuhängen scheint und somit die Einbaustelle des Kohlenstoff durch das In im Halbleiter bestimmt ist, indem der Kohlenstoff Bindungen mit Gruppe V Elementen gegenüber Bindungen mit In bevorzugt. Eine Klärung dieser Frage kann eine genauere Untersuchung des Einbauverhaltens des Kohlenstoffes in $Ga_xIn_{1-x}P$ bringen, da dieser Halbleiter sowohl In enthält als auch bei geeigneter Komposition x eine Gitterkonstante vergleichbar zu GaAs und AlGaAs hat (a=5.66 A bei x=0.5).Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird nun die Diskussion auf den Halbleiter GaAs beschränkt, da der Einbau von Kohlenstoff in GaAs das Thema dieser Arbeit ist.

In GaAs ist der Einbauplatz zumindest für Konzentrationen unterhalb 10^{20} cm^{-3} bekannt; hier wird Kohlenstoff als Akzeptor eingebaut. Die Einbaumechanismen jedoch hängen hier in extremen Maße sowohl von der Epitaxiemethode als auch von den dabei verwendeten Quellmaterialien ab. Weiter muß man auch zwischen dem extrinsischen Einbau, der aus Verunreinigungen des Quellmaterials und der Wachstumsapparatur herrühren kann, und dem intrinsischen Einbau, der durch die verschiedenen Quellmaterialien selbst sowie deren Zerlegungsreaktionen bedingt ist, unterscheiden. Während bei der MOVPE und der MOMBE in erster Linie der intrinsische Einbau durch die bei der Epitaxie verwendeten Metallorganika beobachtet wird, ist bei der MBE der extrinsische Einbau aus Verunreinigungen des Restgases für den Kohlenstoffgehalt in den abgeschiedenen Schichten verantwortlich. Bei Versuchen zum Einbau von Kohlenstoff in GaAs mit aus CO bestehenden gerichteten Molekularstrahlen wurde eine

maximale C-Konzentration von $8x10^{18}$ cm^{-3} bei einem Strahldruck von $2.7x10^{-7}$ Pa erreicht /35/. Die daraus ermittelte Einbaueffizienz von Kohlenstoff aus CO (ca. 2 %) liegt im Rahmen der Werte, die man aus der Abschätzung der Einbaueffizienz aus der typischen Hintergrunddotierung mittels MBE abgeschiedener GaAs-Schichten (ca. $1x10^{14}$ cm^{-3}) und dem bei der Epitaxie herrschenden typischen Partialdruck von CO (ca. $1x10^{-12}$ Pa) erhält. Da andere Kohlenstoff enthaltenden Verunreinigungen wie CO_2 und CH_4 meist in geringerem Anteil im Restgas enthalten sind, müßten diese eine noch höhere Einbaueffizienz aufweisen, um signifikant zum Kohlenstoffeinbau beizutragen, so daß CO als Hauptquelle des Kohlenstoff in der MBE anzusehen ist. Durch gründliches Ausheizen der Wachstumskammer und der Effusionszellen, die aufgrund ihrer Erwärmung während der Epitaxie eine Quelle von CO sind, und durch höhere Pumpleistung der Pumpen kann der Partialdruck der Kohlenstoff enthaltenden gasförmigen Verunreinigungen gesenkt und die Qualität der abgeschiedenen Schichten verbessert werden /36/.

Bei der Epitaxie mittels MOMBE und MOVPE ist der extrinsische Einbau des Kohlenstoff meist gegenüber dem in größeren Maße auftretenden intrinsischen zu vernachlässigen; jedoch kann auch hier durch Wahl geeigneter Wachstumsparameter die Kohlenstoffkonzentration in den GaAs-Schichten so weit gesenkt werden, daß der Einbau aus extrinsischen Kohlenstoffquellen dominieren kann. Der Grenzwert der Ladungsträgerkonzentration, ab dem der extrinsische Einbau berücksichtigt werden muß, ist nicht genau bekannt und muß für jede Epitaxiemethode und das dabei verwendete Quellmaterial einzeln abgeschätzt werden. In der weiteren Diskussion wird nun auf den intrinsischen Einbau des Kohlenstoff bei der MOVPE und der MOMBE eingegangen; dabei werden nur solche Literaturquellen berücksichtigt (falls nicht gesondert vermerkt), bei denen man von einem vernachlässigbaren Einfluß des extrinsischen Kohlenstoffeinbaus ausgehen kann.

Der intrinsische Einbau des Kohlenstoffs bei der Verwendung von metallorganischen Quellmaterialien ist in hohem Maße von dem während der Epitaxie herrschenden Druck abhängig. Bei der MOVPE unter Athmosphärendruck können sowohl mit TMGa und AsH_3 als auch mit TEGa und AsH_3 als Quellmaterialien GaAs-Schichten mit sehr geringen C-Konzentrationen abgeschieden werden, sodaß bei üblichen Wachstumsparametern der Kohlenstoffeinbau kein Problem ist /37/. Die beim TEGa gegenüber TMGa schwächere Ga-C Bindung drückt sich hier durch die schon bei geringeren Temperaturen einsetzende Dekomposition des TEGa aus /38/. Die Zerlegung des TEGa läuft größtenteils über eine β-Elimination der Ethylgruppen ab /38/.

$$Ga(C_2H_5)_3 \rightarrow GaH(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \qquad (1)$$

$$GaH(C_2H_5)_2 \rightarrow GaC_2H_5 + C_2H_4 + H_2 \qquad (2)$$

$$GaC_2H_5 \rightarrow GaH + C_2H_4 \qquad (3)$$

Die im letzten Schritt auftretende Ga-H Bindung kann leicht thermisch aufgebrochen werden, sodaß schließlich elementares Ga auf der Oberfläche zur Verfügung steht, während der Kohlenstoff in

Form von C_2H_4 entfernt wird. Ab welchem Schritt diese Reaktion auf der Oberfläche stattfindet, ist nicht hinreichend geklärt; der Einbau von Kohlenstoff jedenfalls wird durch diese unimolekulare Dissoziation unterbunden /39/.

Die Zerlegung des TMGa kann nicht über eine β-Elimination stattfinden, stattdessen dissoziiert TMGa bei Anwesenheit von AsH_3 nach Reaktion (4) /40/.

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \dashrightarrow GaAs + 3CH_4 \qquad (4)$$

Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktion haben ergeben, daß TMGa direkt mit AsH_3 reagiert; die Abspaltung der Methylradikale erfolgt schrittweise, wobei, wie schon aus (4) ersichtlich, das bei der Epitaxie verwendete Trägergas nicht an der Reaktion teilnimmt /40/. Sofern genügend AsH_3 vorhanden ist, wird über (4) der Einbau von Kohlenstoff verhindert. Wachstumsversuche mit anderen As-Quellen wie elementarem As, Trimethylarsen ($As(CH_3)_3$), Diethylarsin ($AsH(CH_3)_2$) oder Tertiärbutylarsin ($AsH_2(C_4H_9)$) haben gezeigt, daß das Vorhandensein von an Arsen gebundenen H-Atomen eine notwendige Bedingung für eine Entfernung der Methylgruppen ist; die Menge des eingebauten Kohlenstoffs sinkt mit zunehmender Anzahl dieser H-Atome pro Molekül /41/. Die genauen einzelnen Reaktionsschritte von (4) sind nicht klar; möglich wäre zum Beispiel eine Adduktbildung von AsH_3 und TMGa in der Gasphase mit anschließender schrittweiser Abspaltung der Methylgruppen /42/. Allerdings sind diese Addukte in massenspektrometischen Untersuchungen nicht beobachtet worden /40/, was aber auch an der geringen Stärke dieser Adduktbindung liegen kann, da diese im Kopf des Massenspektrometers aufgebrochen werden kann und so nur die Einzelprodukte detektiert werden. Eine anderer möglicher Reaktionsweg wäre die getrennte Adsorption von TMGa und AsH_3 auf der GaAs-Oberfläche mit anschließender schrittweiser Zerlegung nach (4) /43/. Gegen diese reine Oberflächenreaktion sprechen jedoch die Ergebnisse der bei geringerem Totaldruck vorgenommenen Experimente zum Kohlenstoffeinbau in der MOVPE und in der MOMBE.

Beim Übergang zu niedrigeren Drücken während der Epitaxie nimmt die Anzahl der Gasphasenreaktionen stetig ab, während die Bedeutung der Oberflächenreaktionen ständig zunimmt. So lassen sich also aus den Wachstumsversuchen bei niedrigerem Druck Rückschlüsse auf die Oberflächenreaktionen bei höherem Druck ziehen. Bei der MOVPE von GaAs unter niedrigem Gesamtdruck (ca. 10^4 Pa) - auch Low Pressure MOVPE genannt - wird ein mit sinkendem Druck zunehmender Einbau von Kohlenstoff im System TMGa-AsH_3 beobachtet /40/. Weiter ist die Menge des eingebauten Kohlenstoffes in hohem Maße vom V/III-Verhältnis und der Substratorientierung abhängig /44,45/. Der Einbau von Kohlenstoff legt den Schluß nahe, daß die Reaktion (4) druckabhängig ist und zumindest der erste Zerlegungsschritt in der Gasphase stattfindet, sodaß bei geringerem Totaldruck, das heißt geringerer Anzahl Stöße der Moleküle untereinander, die Zerlegung des TMGa nicht mehr vollständig abläuft, was auch durch die Beobachtung der Abnahme der CH_4-Konzentration in der Gasphase belegt ist /46/. Dies führt sowohl zu nicht aufgebrochenen Ga-C Bindungen als auch zu einer

erhöhten Konzentration von CH_3-Radikalen auf der Oberfläche /46/. Beides kann zum Einbau von Kohlenstoff führen. Welcher der beiden Effekte den größten Anteil am Kohlenstoffeinbau hat ist noch unklar und soll weiter unten diskutiert werden. Ein Einbau des Kohlenstoff aus dem bei der Reaktion (4) entstehenden CH_4 findet nicht statt, wie aus Untersuchungen mittels mit C^{13} markiertem CH_4 folgt /47/.

Auch beim Wachstum von GaAs im System TEGa-AsH_3 wird bei einem geringeren Gesamtdruck ($< 10^3$ Pa) ein Anstieg des Kohlenstoffeinbaus zu geringerem Totaldruck hin beobachtet, jedoch in wesentlich geringerem Maße als im System TMGa-AsH_3 /48/. Im Einklang mit dieser Beobachtung steht der Nachweis einer mit sinkendem Gesamtdruck zunehmenden Konzentration von Ethylradikalen auf der Oberfläche, was ein Hinweis auf eine bei geringerem Druck unvollständig ablaufende Zerlegung des TEGa nach (1 bis 3) ist /46/. Die so entstehenden C_2H_5 Radikale können untereinander rekombinieren und stabile Kohlenwasserstoffe wie C_4H_{10} aber auch wiederum Radikale wie CH_3 bilden, die für den Kohlenstoffeinbau verantwortlich sein können /46/. Eine weitere Möglichkeit wäre auch hier der Einbau von Kohlenstoff über nicht aufgebrochene Ga-C Bindungen.

Interessant sind in dieser Hinsicht besonders Wachstumsversuche, die mit anderen Ga- und As-Quellen als Arsin, TMGa und TEGa durchgeführt worden sind. Bei mit TMAs anstelle von AsH_3 abgeschiedenen Schichten wurden sowohl bei Verwendung von TEGa als auch bei der Verwendung von TMGa hohe Löcherkonzentrationen gemessen (10^{16} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3}), die auf den Einbau von Kohlenstoff zurückzuführen sind /49/. Dagegen wurde beim Wachstum mit Phenylarsin nur bei Verwendung von TMGa eine hohe C-Konzentration ($> 10^{16}$ cm^{-3}) festgestellt, während mit TEGa abgeschiedene Schichten keinen signifikanten Kohlenstoffeinbau zeigten /49/. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Anwesenheit von AsH_3 für die Zerlegung von TEGa nicht notwendig ist. Daher dürfte der Kohlenstoffeinbau bei Verwendung von TEGa und TMAs eher auf die durch die Zersetzung des TMAs verursachte erhöhte Konzentration der Methylradikale auf der Oberfläche als auf nicht aufgebrochene Ga-C Bindungen zurückzuführen sein. Ein direkter Nachweis des Einbaus von Kohlenstoff aus von TMAs stammenden CH_3-Radikalen wurde durch Markieren der ans As gebundenen Methylgruppen durch das Kohlenstoffisotop C^{13}, das dann auch in den GaAs-Schichten nachgewiesen werden konnte, erbracht /47/.

Der hohe Kohlenstoffgehalt der mit TMGa und Phenylarsin abgeschiedenen Schichten dürfte wie bei der MOVPE unter Athmosphärendruck auf die geringere Anzahl direkt an das As gebundener Wasserstoffatome zurückzuführen sein. Die bei der Epitaxie von GaAs mit TMGa und AsH_3 oder $PhAsH_2$ beobachtete starke Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus vom V/III-Verhältnis läßt sich so mit dem mit zunehmenden Partialdruck der Gruppe V Komponente ansteigenden Angebot an atomaren Wasserstoff erklären.

Während der Einbau von Kohlenstoff aus Methylradikalen so eindeutig nachgewiesen ist, ist die Rolle der nicht aufgebrochenen Ga-C Bindungen noch ungeklärt; daß sie nicht zu vernachlässigen sind, wird durch die mittels MOMBE durchgeführten Untersuchungen deutlich. Beim Wachstum mittels

MOMBE finden wegen des geringen Druckes in der Wachstumskammer (ca. 10^{-3} Pa während der Epitaxie) lediglich Oberflächenreaktionen statt. Im Gegensatz zu den Metallorganika der Gruppe III müssen die meisten Gruppe V Quellmaterialien aufgrund ihrer hohen Stabilität thermisch vorzerlegt werden /50/. Auf der GaAs Oberfläche befinden sich in der MOMBE deshalb andere As-Spezies als bei der MOVPE (As_2 und As_4 in durch die Injektortemperatur gegebenem Verhältnis, teilweise wurden auch AsH_x-Spezies beobachtet /51/), so daß sich die Oberflächenreaktionen in den beiden Epitaxieverfahren durchaus voneinander unterscheiden können.

Die C-Konzentration der mittels MOMBE abgeschiedenen GaAs-Schichten ist in hohem Maße vom verwendeten Ga-Quellmaterial abhängig. Bei der Verwendung von TMGa und AsH_3 lassen sich Kohlenstoffkonzentrationen von 10^{17} cm^{-3} bis 10^{21} cm^{-3} erreichen, während bei der Verwendung von TEGa und AsH_3 C-Konzentrationen unter 10^{14} cm^{-3} erzielt werden können/19,26/.Zwei Erklärungen bieten sich für dieses unterschiedliche Einbauverhalten an: erstens die nur bei TEGa mögliche Zerlegung über die β-Elimination und zweitens die unterschiedlichen Ga-C Bindungsenergien (TEGa < TMGa) /39,24/. Ein Einbau des Kohlenstoffs aus bei der Dekomposition von TMGa entstehenden Methylradikalen kann nicht die Ursache für den Einbau von Kohlenstoff in solch hohen Konzentrationen sein, wie Ergebnisse aus dem Wachstum von GaInAs mittels MOMBE zeigen. Dort wurde bei Verwendung von TEGa, TMIn und AsH_3 trotz der aus der Zerlegung von TMIn folgenden hohen Konzentration der Methylradikale auf der Oberfläche eine C-Konzentration in den Schichten von etwa 10^{16} cm^{-3} festgestellt /32/.

Sowohl mit TEGa als auch mit TMGa als Quellmaterialien wurde eine mit zunehmendem V/III-Verhältnis im Strahldruck sinkende Kohlenstoffkonzentration in der Schicht festgestellt; der Grad dieser Abhängigkeit ist aber in beiden Fällen in der Literatur strittig /24,52,53,54/. Eine bessere Zerlegung des AsH_3 durch Erhöhung der Injektortemperatur bewirkt ebenfalls eine Verminderung des Kohlenstoffeinbaus /54,55/, was auf die dabei stattfindende Zunahme des effektiven V/III-Verhältnisses auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Über den Einfluß der unterschiedlichen As-Spezies (hauptsächlich Dimere bei vorzelegtem AsH_3 gegenüber Tetrameren bei normalen As-Feststoffquellen) auf den Kohlenstoffeinbau ist bisher noch nichts bekannt; eine Verbesserung der morphologischen Eigenschaften durch den Einsatz von As_2 anstatt As_4 wurde dagegen bereits festgestellt /56/. Die Beimischung von molekularem H_2 während der Epitaxie beeinflußt bei niedrigen C-Konzentrationen nicht wesentlich die Schichteigenschaften, während atomarer Wasserstoff den Einbau von Kohlenstoff reduziert /57,58,59/. Es ist auch über eine Passivierung des C-Akzeptors durch Wasserstoff berichtet worden, allerdings ist dies nur bei sehr geringen Temperaturen der Fall (< 600 K) /60/. Beim Wachstum mit TEGa und AsH_3 wie auch beim Wachstum mit TMGa und As_4 zeigt sich eine Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus von der Wachstumstemperatur. Im ersten Fall sind die Ergebnisse bei verschiedenen Untersuchungen recht unterschiedlich; zwar berichten alle Gruppen von einem Anstieg der Kohlenstoffkonzentration zu höheren

Wachstumstemperaturen hin, jedoch ist der Grad dieses Anstiegs wie auch das Verhalten zu niedrigeren Temperaturen hin recht unterschiedlich /24,26,23/. Im zweiten Fall sinkt die C-Konzentration exponentiell mit zunehmender Temperatur /19/; dies kann auf einen Einbau von Kohlenstoff aus Ga-C Bindungen hindeuten. Experimente zur Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus bei Verwendung von TMGa und AsH_3 in der MOMBE sind jedoch bisher noch nicht bekannt. Desweiteren ist bei allen bisherigen Untersuchungen der Einfluß der unterschiedlichen Desorption von As und Ga auf die C-Konzentration außer acht gelassen worden, so daß unklar ist, ob die bei TEGa und AsH_3 beobachtete Temperaturabhängigkeit nicht durch eine Reduzierung des effektiven V/III-Verhältnisses auf der Oberfläche vorgetäuscht wird.

Die mittels MOMBE erreichbaren hohen Löcherkonzentrationen in GaAs durch absichtliche Dotierung mit Kohlenstoff sind auch für Anwendungen in elektronischen Bauelementen interessant, nicht zuletzt wegen der geringen Diffusionskonstante des Kohlenstoffes /61/. Deswegen wird versucht, auch mit anderen Quellen als TMGa eine solch hohe C-Konzentration in GaAs und anderen III-V Halbleitern zu erreichen, um die bei der Verwendung von TMGa nachteilige Beeinflußung der Wachstumsrate zu umgehen. So wurde in der MBE GaAs mittels eines auf etwa 2000 K geheizten Graphitdrahtes Löcherkonzentrationen bis $5x10^{19}$ cm^{-3} erreicht /62/. Bei der GSMBE von GaAs und GaP wurde mit gasförmigem CCl_4 eine C-Konzentration von $1x10^{20}$ cm^{-3} erzielt /34/. Während im ersten Fall der Kohlenstoff ungebunden ins Kristallgitter eingebaut werden dürfte, ist im zweiten Fall nichts über den Einbaumechanismus bekannt.

Bei der Verwendung von Kohlenstoff als Dotierstoff für GaAs sind, besonders bei den gewünschten hohen Konzentrationen, neben den Einbaumechanismen die Eigenschaften des Kohlenstoff in GaAs von besonderem Interesse. Neben der schon bekannten niedrigen Diffusionskonstante möchte man auch Aufschluß über die thermische Stabilität und eine eventuelle Verspannung des Gitters (wie bei hoher Dotierung mit Be beobachtet) erhalten. Zusätzlich interessiert auch, ob bei hohen Kohlenstoffkonzentrationen eine Selbstkompensation wie bei der n-Dotierung mit Silizium auftritt. Obwohl die erreichbaren Löcherkonzentrationen von $1.5x10^{21}$ cm^{-3} eine Selbstkompensation des Kohlenstoff als eher unwahrscheinlich erscheinen lassen, sind die Untersuchungen sowohl hierzu als auch zur thermischen Stabilität und zur Gitterverzerrung noch lückenhaft.

3 Versuchsdurchführung

3.1 MOMBE-Anlage

Die in dieser Arbeit benutzte Anlage zur Abscheidung der GaAs-Schichten ist eine kommerziell erhältliche modifizierte Varian Modular Gen II GSMBE. Sie besteht im wesentlichen aus einer in weiten Teilen mit einer herkömmlichen MBE identischen UHV-Apparatur sowie einem Gaskabinett zur Steuerung des in die Wachstumskammer eingelassenen Gasflusses.

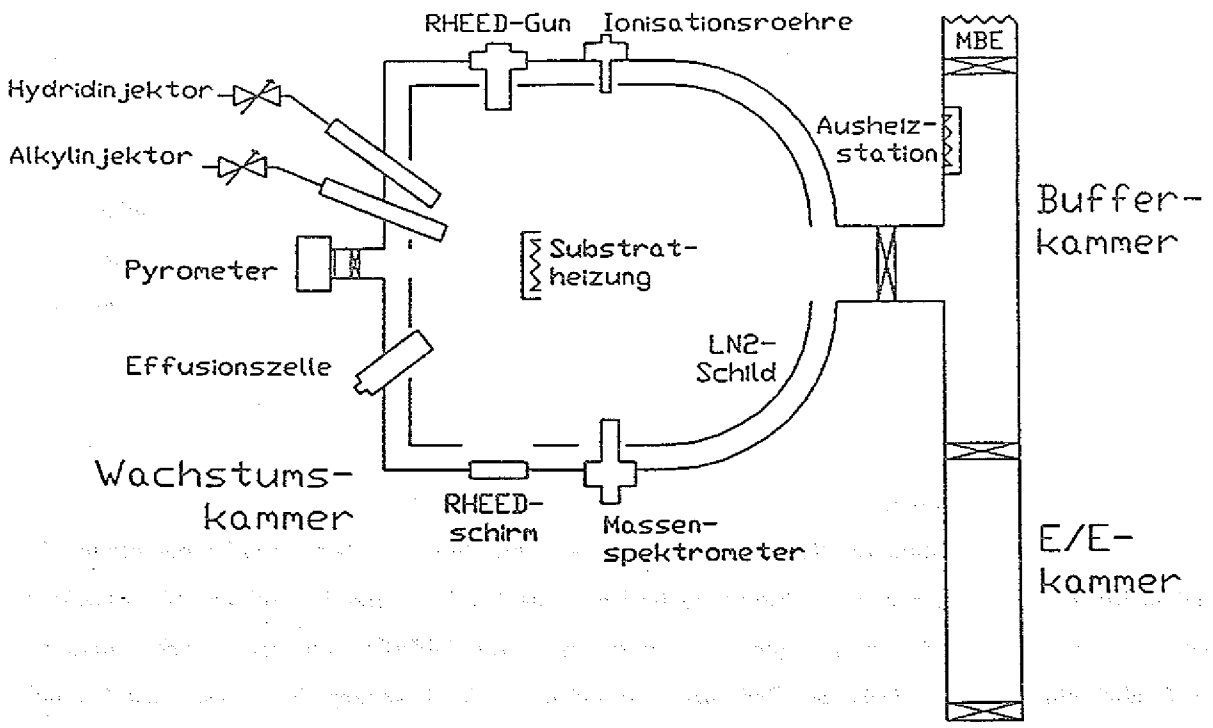


Bild 3.1: schematischer Aufbau der MOMBE-Anlage

Die UHV-Apparatur (Bild 3.1) besteht aus drei Kammern, die durch manuell betätigte Plattenventile voneinander getrennt sind. Die Entry/Exit-Kammer dient lediglich zum Ein- und Ausschleusen der Proben, sodaß bei dieser Prozedur nicht das Vakuum in der Wachstum- oder Bufferkammer gebrochen werden muß. Sie wird beim Einschleusen durch eine Adsorptionspumpe (Varian Megasorb) von Atmosphärendruck auf einen Druck von unter 1 Pa heruntergepumpt und anschließend durch eine Kryopumpe (CTI Cryo Torr 100) bis zu einem Druck von 10^{-6} Pa evakuiert. Die E/E-Kammer kann durch Quarzlampen auf 475 K erhitzt werden, um die eingeschleusten Substrate und Substrathalter ausgasen zu lassen. In der Bufferkammer, die über einen direkten Anschluß zu einer gewöhnlichen

MBE-Anlage verfügt, können die Proben zwischengelagert werden. Der Druck in der Kammer (etwa 10^{-8} Pa) wird durch eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe aufrechterhalten. Auf der Ausheizstation können die Proben vor dem Einschleusen in die Wachstumskammer bei 475 K ausgeheizt werden. Die Wachstumskammer selbst ist von innen vollständig mit einem LN2-Schild ausgekleidet, der nur durch die notwendigen Öffnungen für Analysegeräte, Injektoren und Sichtfenster unterbrochen ist. Dieser Kühlschild erhöht die effektive Pumpleistung und vermindert so den Partialdruck möglicher Verunreinigungen im Restgas. Die Wachstumskammer wird durch eine Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 2200 l/s (Balzers TPU 2200 S) abgepumpt; für den von der Turbomolekularpumpe benötigten Vordruck sorgt eine Drehschieberpumpe (Edwards EM 80). Zusätzlich kann während der Epitaxie eine Kryopumpe (Varian FS 8), die über eine hohe Saugleistung für H_2 verfügt, über ein Plattenventil zugeschaltet werden, um den bei der Zerlegung der Quellmaterialien entstehenden Wasserstoff zu pumpen. Schließlich kann die Wachstumskammer noch über eine Ionengetterpumpe evakuiert werden. Diese Pumpe wird jedoch während der Epitaxie abgeschaltet. Der Basisdruck der Kammer liegt nach mehrtägigem Ausheizen bei 475 K unterhalb 10^{-8} Pa; während der Epitaxie herrscht in der Kammer ein typischer Druck von etwa $5x10^{-3}$ Pa. Mittels eines Quadrupolmassenspektrometers (UTI 100 C) kann die Zusammensetzung des Restgases bestimmt werden; da der Kopf des QMS von einem Teil der Molekularstrahlen erreicht werden kann, sind auch Aussagen über deren Zusammensetzung möglich. Eine wichtige Analysemethode, die in situ durchgeführt werden kann, ist RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Von der RHEED-Kanone aus werden Elektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 10 keV unter sehr flachem Winkel (1° bis 3°) auf die Substratoberfläche geschossen und zum RHEED-Schirm hin gebeugt. Über das Beugungsbild erhält man dann Informationen über die Oberflächenrekonstruktion der Probe.

Zum Einlaß in die Wachstumskammer steht für die Hydride und die Alkyle jeweils ein heizbarer Injektor zur Verfügung. Während der Alkylinjektor nur auf 375 K erhitzt wird, um die Kondensation der Quellmaterialien zu vermeiden, muß der Hydridinjektorm auf eine Temperatur über 1000 K gebracht werden, damit die notwendige Zerlegung des AsH_3 gewährleistet ist. Der Gasfluß wird über den Druck vor dem Injektor geregelt; dieser Vordruck wird über einen kapazitiven Druckaufnehmer (MKS Baratron Typ 221A) gemessen und über einen geschlossenen Regelkreis durch ein Leckventil (MKS 148) konstant gehalten (Bild 3.2). Die sich vor dem Injektor in der Runline befindliche Blende dient zum einen dazu, den Leitwert der Leitung so anzupassen, daß der benötigte Strahldruck in der Kammer gut über den Vordruck kontrolliert werden kann; zum anderen verhindert die Blende auch eine gegenseitige Beeinflussung der Vordrücke zweier an den selben Injektor angeschlossenen Gaslinien. Die Regelung des Gasflusses über den Vordruck hat gegenüber der von der MOVPE her bekannten und auch von Varian standardmäßig angebotenen Regelung mittels Massenflußregler den Vorteil, daß aufgrund der über mehreren Größenordnungen präzisen Druckmessung der Materialfluß über mehrere Größenordnungen sehr genau

(bei dem verwendeten Baratron ist der Meßehler etwa 0.1% des Vollausschlags) und reproduzierbar eingestellt werden kann; ein Massenflußregler hingegen ist nur in einem sehr viel kleineren Bereich vergleichbar genau.

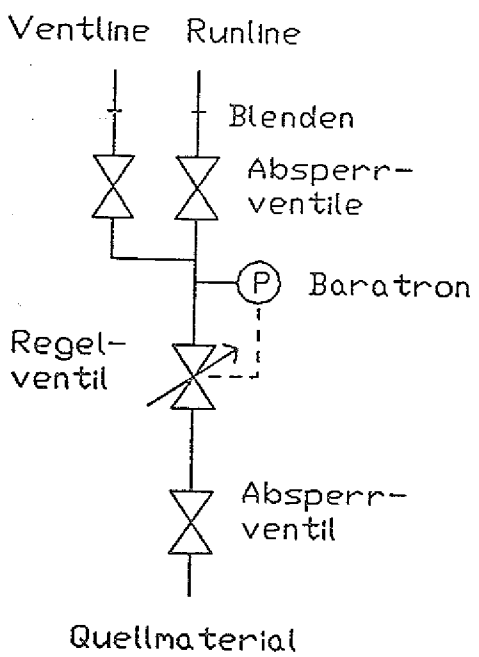


Bild 3.2: schematischer Aufbau des Gasregelsystems

Ein schnelles Umschalten der Gasflüsse wird durch eine Run/Vent-Schaltung ermöglicht. Die Ventleitung wird dabei von einer Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 170) in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe (Edwards EM40) evakuiert. Um beim Umschalten die Schwankung des Vordrucks relativ gering zu halten, ist in die Ventline ebenfalls eine Blende eingebaut, damit der Leitwert der beiden Leitungen etwa gleich ist. Bei zweien der vier Gaseinlaßlinien für die Alkyle besteht die Möglichkeit, mit einem Trägergas zu arbeiten. Dies hat jedoch mehrere Nachteile: zum einen ist der Druck in der Wachstumskammer während der Epitaxie höher, weiter können durch das Trägergas (meist H_2) Verunreinigungen in die Kammer gebracht werden, und schließlich ist die Regelung des Massenflußes komplizierter und ungenauer, da dieser nun von drei Parametern (H_2-Vordruck, Temperatur des Quellmaterials, Vordruck vor Injektor) anstatt von einem abhängt. Der einzige Vorteil des Arbeiten mit Trägergas ist der höhere mögliche Materialfluß bei Ausgangsmaterialien mit niedrigem Dampfdruck. Da

aber sowhl TEGa als auch TMGa über einen ausreichend hohen Dampfdruck verfügen (570 Pa bzw. 23600 Pa bei 293 K /63/), konnte im Rahmen dieser Arbeit auf das Trägergas verzichtet werden.

Die Eigenschaften des Gaseinlaßsystems sind aufgrund der ungünstigen Realisierung von seiten des Herstellers nicht optimal. So ist zum Beispiel der Leitwert der einzelnen Linien für die Verwendung gasförmiger Quellen mit niedrigem Dampfdruck viel zu gering; dies ist zum einen auf falsch dimensionierte Leckventile und zum anderen auf die zu dünnen (1/4 Zoll) und zu langen (bis zu 2 m vom Regelventil zum Injektor) Rohrleitungen zurückzuführen. Die falsche Dimensionierung des Gaseinlaßsystems vom Hersteller aus zeigt sich auch darin, das die eingebauten Druckaufnehmer einen Meßbereich von 0.1 bis 100 torr aufweisen und nicht thermostatisiert sind. Zudem treten teilweise beim Umschalten des Flusses von der Vent- in die Runline durch das große Totvolumen der Runline bedingte Schwankungen des Vordrucks auf. Während diese Fehler für die Abscheidung von binären Halbleitern nicht allzu gravierend sind, ist bei der Epitaxie von ternären Materialien, wo die Strahldrücke sehr präzise und zeitlich konstant eingestellt werden müssen, mit Schwierigkeiten zu rechnen. Im Hinblick auf die zukünftige Abscheidung von $Al_xGa_{1-x}As$ sind daher teilweise schon Modifikationen am Gassystem wie etwa der Austausch von Leckventilen und Baratrons ausgeführt worden.

Zusätzlich zu den beiden Injektoren für die gasförmigen Ausgangsmaterialien befindet sich noch eine gewöhnliche Effusionszelle in der Kammer, die mit einem festen Dotierstoff beschickt werden kann. Vor die Injektoren und die Effusionszelle können zur abrupten Unterbrechung der Molekularstrahlen mechanische Shutter gefahren werden.

Im Schnittpunkt der von den Injektoren erzeugten Molekularstrahlen wird das Substrat auf einem aus Molybdän bestehenden indiumfreien Halter geklammert, der durch Bajonettverschluß auf einem Manipulator gehalten wird. Auf der Rückseite des Manipulators befindet sich eine Ionisationsmeßröhre. Durch Drehung des Manipulators kann diese in den Molekularstrahl gefahren werden, sodaß der Strahldruck direkt gemessen werden kann. Zur Verbesserung der Schichthomogenität kann die Probe während der Epitaxie rotiert werden. Der Wafer wird von hinten durch Strahlungswärme geheizt; die Temperatur wird dabei über ein Thermoelement mit angeschlossenem PID-Regler (Eurotherm 820) geregelt. Da dieses Thermoelement jedoch keinen direkten Kontakt zum Wafer hat, wird die tatsächliche Temperatur der Probe über ein Pyrometer (Ircon Modline Plus V, empfindlicher Wellenlängenbereich 0.91 μm bis 0.97 μm) gemessen. Das Pyrometerfenster wird gegen As-Bedampfung durch ein Plattenventil geschützt.

Eine Epitaxie kann auch nahezu vollständig durch den angeschlossenen Rechner (digital equipment PDP11) gesteuert werden. In Form eines Programms erhält der Rechner die benötigten Daten wie Vordruck, Ventilstellungen, Temperaturen und Waferposition über die einzelnen Epitaxieschritte und führt diese bei Programmablauf automatisch aus. Lediglich die Einstellung der Wachstumstemperatur wird noch von Hand vorgenommen. Besonders bei der Herstellung von Schichtsystemen wurde aufgrund der

dabei notwendigen vielen Umschaltvorgänge von der Möglichkeit der rechnergesteuerten Epitaxie Gebrauch gemacht.

3.2 Probenpräperation und Epitaxie

Als Substratmaterial wurde standardmäßig semiisolierendes GaAs-(100) mit 2° Fehlorientierung zur nächsten (110)-Ebene verwendet. Bei manchen Wachstumsversuchen wurden auch exakt orientierte GaAs-(100) Substrate benutzt; dies ist aber jeweils gesondert angegeben. Eine genaue Beschreibung der Eigenschaften der verwendeten Substrate ist in Anhang A gegeben. Zur Reinigung der Substrate wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet (Anhang B). Beim ersten wird die Waferoberfläche zur Entfernung von Verunreinigungen in organischen Lösungsmittel gereinigt und anschließend in kochendem HCl die Oxidschicht entfernt. Durch Spülen in deionisiertem Wasser bildet sich schließlich eine definierte Oxidschicht auf der Substratoberfläche. Dieses Verfahren wurde jedoch durch ein einfachereres und besseres ersetzt. Dabei wird auf eine Reinigung mit Lösungsmitteln verzichtet und die Waferoberfläche eine Minute lang mit einer H_2SO_4:H_2O_2:H_2O (10:1:1) Lösung angeätzt und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült.

Die so behandelten Substrate werden direkt im Anschluß an die Reinigung auf einen aus Molybdän bestehenden Substrathalter aufgebracht. Dabei wird der Wafer von hinten durch Molybdändrähte gegen den Halter gedrückt, so daß gegenüber dem sonst gebräuchlichen Aufklebens des Wafers mit Indium ein besserer thermischer Kontakt entsteht und zudem weniger Verunreinigungen in die Wachstumskammer eingeschleppt werden. Nach dem Einschleusen in die Wachstumskammer und der Arretierung auf dem Manipulator wird die Probe in Wachstumsposition gedreht und anschließend durch Tempern unter As-Fluß bei etwa 900 K von der Oxidschicht befreit. Mit Hilfe des Pyrometers wird nach dem Tempern die Wachstumstemperatur eingestellt. Durch Umschalten des TEGa- beziehungsweise TMGa-Flusses von der Ventline in die Kammer wird die Epitaxie begonnen.

Die verschiedenen verwendeten Quellmaterialien sind in Anhang C aufgeführt. Während der Epitaxie wird die Temperatur des Substrates etwa alle 15 min mit dem Pyrometer kontrolliert und falls nötig nachgeregelt, um langfristige Temperaturveränderungen zu vermeiden. Durch Unterbrechen des Gruppe III-Flusses wird die Epitaxie beendet. Bis zu einer Temperatur von 675 K wird die Oberfläche der Probe beim Abkühlen noch durch As-Fluß stabilisiert. Anschließend wird das Substrat durch den Manipulator in Transferposition gedreht und aus der Wachstumskammer ausgeschleust.

3.3 Probencharakterisierung

Die aus der Kammer geschleusten Proben wurden zur Analyse in einzelne Stücke gespalten und routinemäßig auf ihre Schichtdicke, Morphologie und elektrischen Eigenschaften untersucht.

Die Schichtdickenbestimmung wurde anfangs mit einem optischen Mikroskop an einer frischen, mit A-B Ätze /64/ angeätzten (110) Spaltfläche durchgeführt; aufgrund der unterschiedlichen Ätzung von Schicht und Substrat ist an deren Grenzfläche eine Trennlinie sichtbar. Diese Methode weist eine absolute Ungenauigkeit von etwa 0.4 µm auf. Genauer ist die Bestimmung der Schichtdicke mittels eines Oberflächenprofilers (DEKTAK 3030). Dabei wird eine Nadel über die Oberfläche gefahren und jede Erhebung mit einer vertikalen Auflösung unter 10 nm gemessen. Da der Wafer während der Epitaxie von hinten gegen den Substrathalter gedrückt wird, bildet sich am Rand des Wafers eine Stufe, deren Höhe der Schichtdicke entspricht. Durch Ausmessen dieser Stufe kann die Schichtdicke bis auf einen Fehler von etwa 0.2 µm bestimmt werden. Der Fehler ist auf die Inhomogenität der aufgewachsenen Schicht am Rand des Wafers und auf dessen Abflachen zum Rand hin zurückzuführen.

Die Morphologie der Schicht wurde unter einem Lichtmikroskop untersucht, das sowohl im Interferenzkontrast- als auch in einem normalen Modus betrieben werden konnte. Die Defektdichte wurde mit einer Dunkelfeldlinse bei 200-facher oder 100-facher Vergrößerung ausgezählt.

Die elektrische Charakterisierung der Schichten wurde entweder mittels Hall-Messungen oder, bei Schichtsystemen, durch CV-Profilermessungen durchgeführt. Für die Hall-Messung wurden die etwa 7mmx7mm großen Proben am Rand durch Einlegieren von In-Kügelchen kontaktiert. Das Legieren wurde in einem Legierungsofen bei 625 K unter einer Schutzgasatmosphäre von $N_2(H_2)$ durchgeführt. Mit diesen Kontakten ließen sich jedoch p-leitende Schichten mit einer Ladungsträgerkonzentration unterhalb 10^{17} cm^{-3} nur bei Raumtemperatur messen; für Messungen bei 77 K wurden einige dieser niedrig dotierten Schichten mit Sn/Zn-Kügelchen kontaktiert. Die Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten der Schichten wurden teilweise mit einer selbstgebauten Apparatur nach der van-der-Pauw Methode /65/ und teilweise mit einem gekauften Hall-Meßstand (Keithley 926 Hall-Profiler /66/) bestimmt. Vergleichende Messungen zeigten eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Meßapparaturen. Eine Aussage über das Tiefenprofil der elektrischen Eigenschaften von Schichtsystemen wurden mittels eines CV-Profilers gewonnen. Diese Meßmethode ist jedoch nur für einen Bereich der Ladungsträgerkonzentration von 10^{16} cm^{-3} bis 10^{20} cm^{-3} zuverlässig; bei niedrigeren Dotierungen ist die Schicht zu hochohmig und bei höheren Dotierungen wird der erforderliche Schottky-Kontakt zunehmend ohmsch. Deshalb wurde auch an manchen Schichten mit einer Ladungsträgerkonzentration oberhalb 10^{19} cm^{-3} vergleichsweise Hall- und CV-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse aber durchweg im Rahmen der Meßungenauigkeit übereinstimmten. Zusätzlich zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration wurden an einigen Proben SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) Messungen zur Bestimmung der C-Konzentration durchgeführt, um aus dem Vergleich

dieser Messungen Aussagen über die elektrische Aktivität des Kohlenstoffs zu gewinnen. Bei der Anlage handelt es sich um eine kommerziell erwerbliche Apparatur der Firma Riber.

Die optischen Eigenschaften der Schichten wurden mit einer FTPL-Anlage (Fourier Transformation Photoluminescence, BIORAD PL 6100) ermittelt. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 4 K mit einem Ar-Laser angeregt und das von ihnen emittierte Photolumineszenzsignal wird durch ein Interferometer mit sich selbst zur Interferenz gebracht. Das Interferenzsignal wird von einem Ge-Detektor aufgefangen und von einem Rechner über eine Fouriertransformation in die spektralen Bestandteile zerlegt. Auf diese Weise können relativ schnelle PL-Messungen mit einer Auflösung von etwa 0.5 cm^{-1} durchgeführt werden.

An manchen Schichten wurden zusätzlich noch Untersuchungen zur Kristallinität und Gitterkonstante mittels XRD-Messungen (X-Ray Diffraction) gemacht. Bei der dabei verwendeten Apparatur handelt es sich um ein PHILIPS PW 1754 High Resolution X-Ray Diffractometer. Die zur Messung benutzte Strahlung ist ein ausgeblendeter Teil der Cu-k_αLinie (Wellenlänge 1.5405 A) /67/. Die Messungen wurden meist an dem (004)-Reflex des GaAs durchgeführt; lediglich zur Bestimmung der Relaxation einer Schicht wurde der (115) und der ($\bar{1}15$)-Reflex benutzt. Die Auflösung des Diffraktometers liegt bei dem verwendeten Betriebsmodus bei 12 Bogensekunden.

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 Einbau von Kohlenstoff

Bei der Epitaxie von GaAs läßt sich der Einfluß der einzelnen Wachstumsparameter teilweise nicht voneinander trennen. Die Wachstumsrate ist sowohl vom V/III-Verhältnis als auch von der Wachstumstemperatur abhängig und hat laut Literatur einen Einfluß auf die C-Konzentration der GaAs-Schichten /68/. Bei Untersuchungen der Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus von V/III-Verhältnis oder Wachstumstemperatur kann dies zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Um den dadurch enstehenden Fehler abzuschätzen, wurden mit verschiedenem TEGa-Strahldruck unter ansonsten identischen Wachstumsbedingungen GaAs-Schichten abgeschieden.

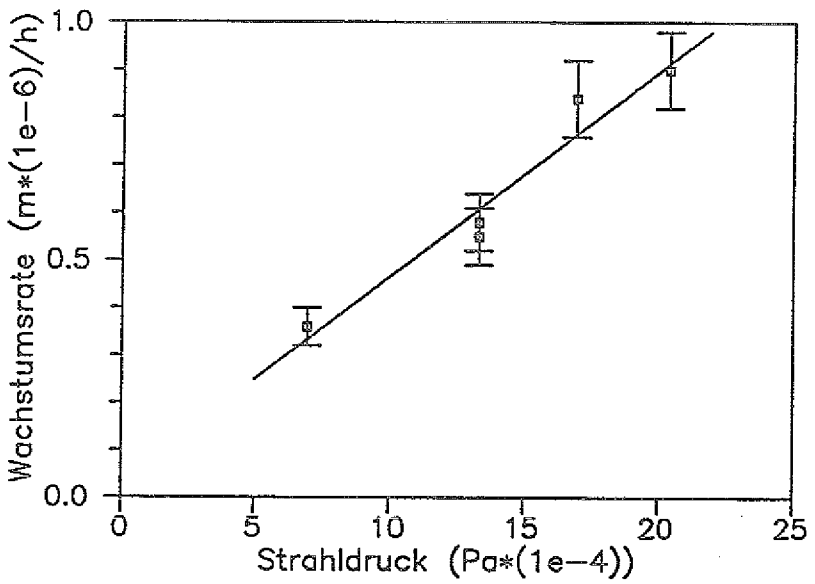


Bild 4.1: Wachstumsrate in Abhängigkeit des TEGa-Strahldruckes (T_W = 865 K, V/III = 2.24)

Wie aus Bild 4.1 ersichtlich, steigt die Wachstumsrate im Rahmen der Meßgenauigkeit linear mit dem TEGa-Strahldruck an. Den in Tabelle 4.1 angegebenen elektrischen Daten der Schichten kann man entnehmen, daß deren Ladungsträgerkonzentration (bis auf die der bei niedrigstem TEGa-Strahldruck abgeschiedenen Schicht) kaum von der Wachstumsrate abhängen; diese relativ kleinen Unterschiede können auch von der Ungenauigkeit der Hallmessung oder der Schichtdickenbestimmung herrühren.

Probe #	5	20	37	38
TEGa-b.e.p	10.0	10.7	12.7	15.3
r [µm/h]	0.58	0.60	0.84	0.90
μ_{300} [cm^2/Vs]	408	370	418	425
p_{300} [cm^{-3}]	$3.3x10^{15}$	$4.1x10^{15}$	$2x10^{15}$	$2.1x10^{15}$

Tabelle 4.1: elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Wachstumsrate

Die Ergebnisse zeigen, daß zumindest im Bereich von 0.6 µm/h bis 0.9 µm/h die Wachstumsrate einen im Hinblick auf die allgemeine Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration vernachlässigbaren Einfluß auf die Ergebnisse hat. Da nahezu alle Experimente im diesem Bereich durchgeführt wurden, wird ein Einfluß der Wachstumsrate bei den nachfolgenden Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt.

4.1.1 Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis

Der Einbau von Kohlenstoff weist für TEGa und TMGa als Ga-Quellmaterialien eine ähnliche Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis der Strahldrücke auf. Mit zunehmendem V/III-Verhältnis sinkt die Konzentration des eingebauten Kohlenstoff beträchtlich (Bild 4.2, 4.3)

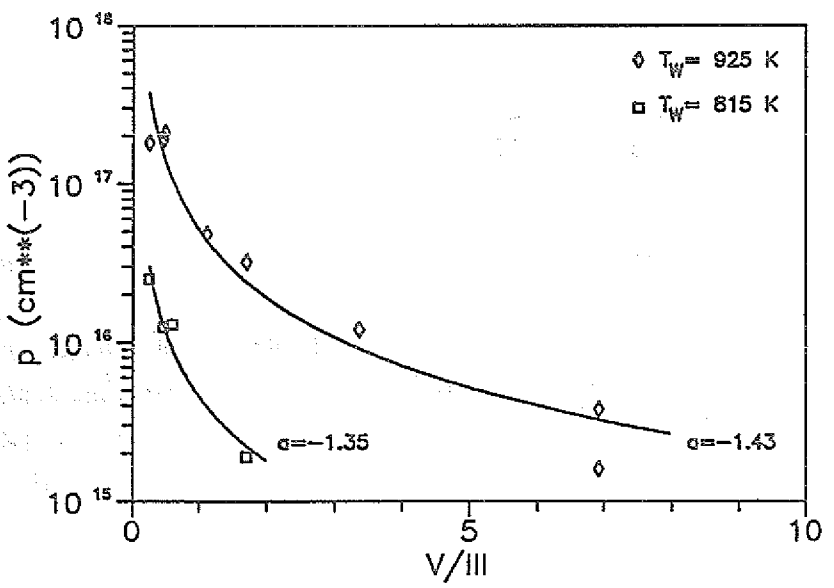


Bild 4.2: Abhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration bei 300 K vom V/III-Verhältnis bei zwei verschiedenen Temperaturen (Quellmaterial: TEGa)

Bei der Verwendung von TEGa ließen sich die bei einer Wachstumstemperatur von 815 K und einem V/III-Verhältnis größer als 2 abgeschiedenen Schichten nicht mehr elektrisch auswerten; die

Schichten sind auf einem Niveau von etwa 10^{15} cm^{-3} kompensiert. Die Kompensation der auswertbaren Schichten ist dagegen gering (< 2), wie der Vergleich der Beweglichkeiten (typischerweise 440 cm^2/Vs bei $p=1.9x10^{15}$ cm^{-3}, 390 cm^2/Vs bei $p=1.2x10^{16}$ cm^{-3} und 275 cm^2/Vs bei $p=2.1x10^{17}$ cm^{-3}) mit Literaturwerten zeigt /28/. Durch an diesen Schichten durchgeführte PL-Messungen, auf die in einem späteren Kapitel noch eingegangen wird, wurde der für die p-Ladungsträgerkonzentration verantwortliche Akzeptor als Kohlenstoff identifiziert. Die Ladungsträgerkonzentration der bei 925 K abgeschiedenen Schichten, die grundsätzlich höher ist als die der bei 815 K abgeschiedenen, zeigt eine Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis von der Form x^a. Die bestangepasste Kurve dieser Form mit a=-1.43 ist in Bild 4.2 eingezeichnet.

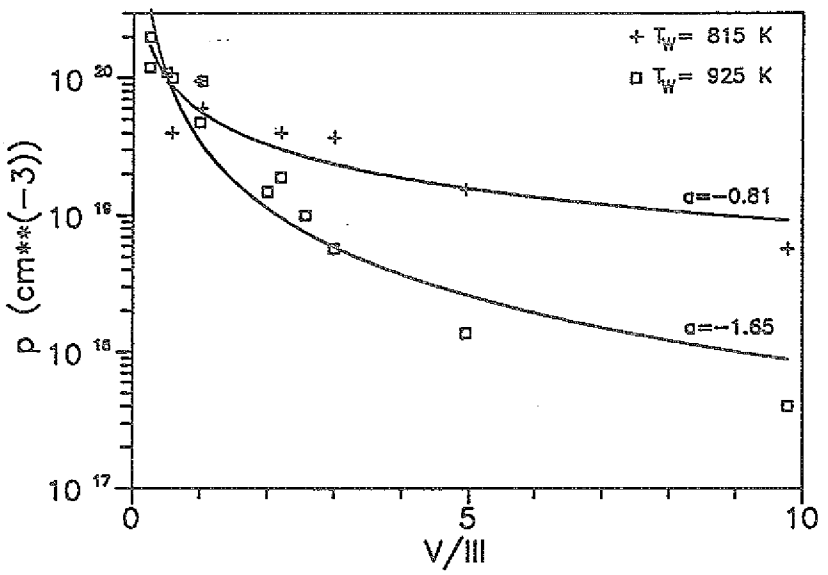


Bild 4.3: Abhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration bei 300 K vom V/III-Verhältnis bei zwei verschiedenen Temperaturen (Quellmaterial: TMGa)

Bei der Verwendung von TMGa anstelle von TEGa als Quellmaterial werden bei ähnlichen Wachstumsbedingungen um etwa drei Größenordnungen höhere Ladungsträgerkonzentrationen erreicht. Auch hier konnte der Akzeptor durch PL- und SIMS-Messungen als Kohlenstoff identifiziert werden. Die p-Ladungsträgerkonzentration sowohl der bei 815 K als auch der bei 925 K mit TMGa abgeschiedenen Schichten zeigt eine gleiche Form der Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis wie beim Gebrauch von TEGa. Die für die beste Anpassung (Bild 4.3) erhaltenen Werte sind a=-1.65 beziehungsweise a=-0.81 für T=815 K und 925 K. Der bei der höheren Wachstumstemperatur festgestellte geringere Einfluß des V/III-Verhältnis kann auch auf die Höchstgrenze der mittels MOMBE erreichbaren p-Ladungsträgerkonzentration (etwa $3x10^{20}$ cm^{-3}) zurückzuführen sein; für das Absinken der Ladungsträgerkonzentration der bei dieser Wachstumstemperatur abgeschiedenen Schichten zu sehr niedrigem V/III-Verhältnis hin steht

dagegen keine plausible Erklärung zur Verfügung. Epitaxien mit einem V/III-Verhältnis der Strahldrücke unter 0.58 konnten bei 925 K nicht durchgeführt werden, da das Arsenangebot auf der Oberfläche dann nicht mehr zur Stabilisierung der Oberfläche ausreicht. Bei der Wachstumstemperatur von 815 K konnte ein Absinken der Ladungsträgerkonzentration zu sehr niedrigen V/III-Verhältnissen hin nicht beobachtet werden, obwohl hier die Abscheidung von GaAs-Schichten mit relativ guten kristallinen Eigenschaften unter so niedrigen V/III-Verhältnissen wie 0.25 möglich war.

Die Abhängigkeit der Konzentration des eingebauten Kohlenstoffes vom V/III-Verhältnis der Strahldrücke kann also - den Ergebnissen der aussagekräftigsten Meßreihen zufolge - sowohl für TEGa als auch für TMGa als Quellmaterial durch eine Funktion der Form x^a ausgedrückt werden, wobei a den Wert -1.43 beziehungsweise -1.65 hat.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit

Bisherige Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus, die bei festem V/III-Verhältnis der Strahldrücke durchgeführt wurden, sind insofern fragwürdig, daß sie den Einfluß des sich mit der Wachstumstemperatur ändernden effektiven V/III-Verhältnis auf der Oberfläche vernachlässigten. Diese Änderung ist durch den mit zunehmender Temperatur unterschiedlichen Anstieg der Desorptionsraten von As- und Ga-Spezies gegeben (Bild 4.4).

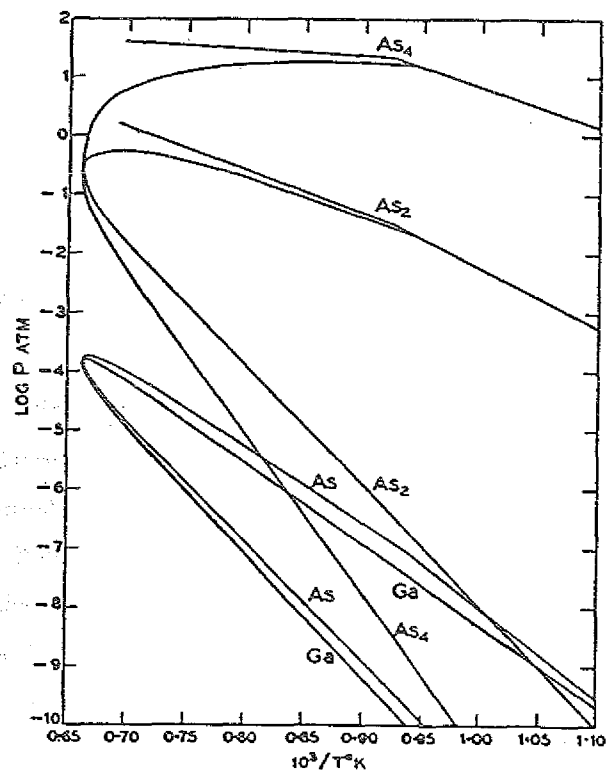


Bild 4.4: Gleichgewichtsdampfdruck von As, As_2, As_4 und Ga entlang des binären Liquidus als Funktion von T^{-1}; die Gleichgewichtsdrücke von As_2 und As_4 über reinem festem und flüssigem As sind ebenfalls angegeben /69/

Das mittels Epitaxie hergestellte GaAs ist Ga-reich /70/, so daß gegenüber der Desorption von As_2 die Desorption der anderen As-Spezies vernachlässigt werden kann. Unterhalb etwa 950 K ist die Desorptionsrate von Ga höher als die von As_2; falls jedoch mehr Ga als As_2 desorbiert, wird die Zusammensetzung des GaAs zur As-reichen Seite hin verändert und somit die As_2-Desorption erhöht, sodaß sich schließlich ein Gleichgewicht mit gleich großem Desorptionsfluß für Ga und As_2 einstellt. Man nennt diesen Bereich auch den der kongruenten Verdampfung. Oberhalb von etwa 950 K jedoch desorbiert unabhängig von der genauen Zusammensetzung des GaAs mehr As_2 als Ga, was zur Folge hat, daß ohne zusätzliches As-Angebot die GaAs-Oberfläche degradiert und sich metallisches Ga auf der Oberfläche bildet. Durch dieses von der Temperatur abhängige Verhältnis von As_2- zu Ga-Desorption wird daher das effektive V/III-Verhältnis auf der Oberfläche beeinflußt.

Zusätzlich sind die As_2- und Ga-Desorptionsraten von den Oberflächenrekonstruktionen abhängig: für eine As-reichere Rekonstruktion wird eine höherer As_2-Desorptionsfluß erwartet, was auch durch thermodynamische Berechnung gezeigt wurde /71/. Daraus folgt, daß über den Übergang von einer Oberflächenrekonstruktion zu einer anderen das effektive V/III-Verhältnis auf der Oberfläche festgelegt ist. Mittels RHEED lassen sich nun solche Oberflächenrekonstruktionen bestimmen, da das RHEED-Beugungsbild das zweidimensionale Abbild dieser Oberflächenrekonstruktionen im $\underline{k}$-Raum ist. Durch Einstellen der Strahldrücke auf ein sich knapp oberhalb des zum Übergang zwischen zwei Rekonstruktionen benötigten Wert befindliches V/III-Verhältnis kann so für verschiedene Temperaturen ein konstantes effektives V/III-Verhältnis reproduzierbar eingestellt werden.

Der Übergang bei einem niedrigeren V/III-Verhältnis von einer Ga-stabilisierten (4x2) (Bild 4.5a) zu einer (1x1) (Bild 4.5b) Überstruktur (im folgenden mit RHEED1-4 bezeichnet) war im Temperaturbereich von 810 K bis 990 K zu sehen während der bei einem höheren V/III-Verhältnis auftretende Übergang von der (1x1) zur As-stabilisierten (2x4) (Bild 4.5c) Überstruktur (RHEED2-1) von 790 K bis 950 K beobachtet wurde.

Beide Übergänge treten bei relativ geringen V/III-Verhältnissen auf, die an der unteren Grenze der zur Herstellung von GaAs mit guten kristallinen und elektrischen Eigenschaften günstigen Bedingungen liegt. Relativ kleine Änderungen des V/III-Verhältnisses können hier große Auswirkungen auf die Schichteigenschaften haben.

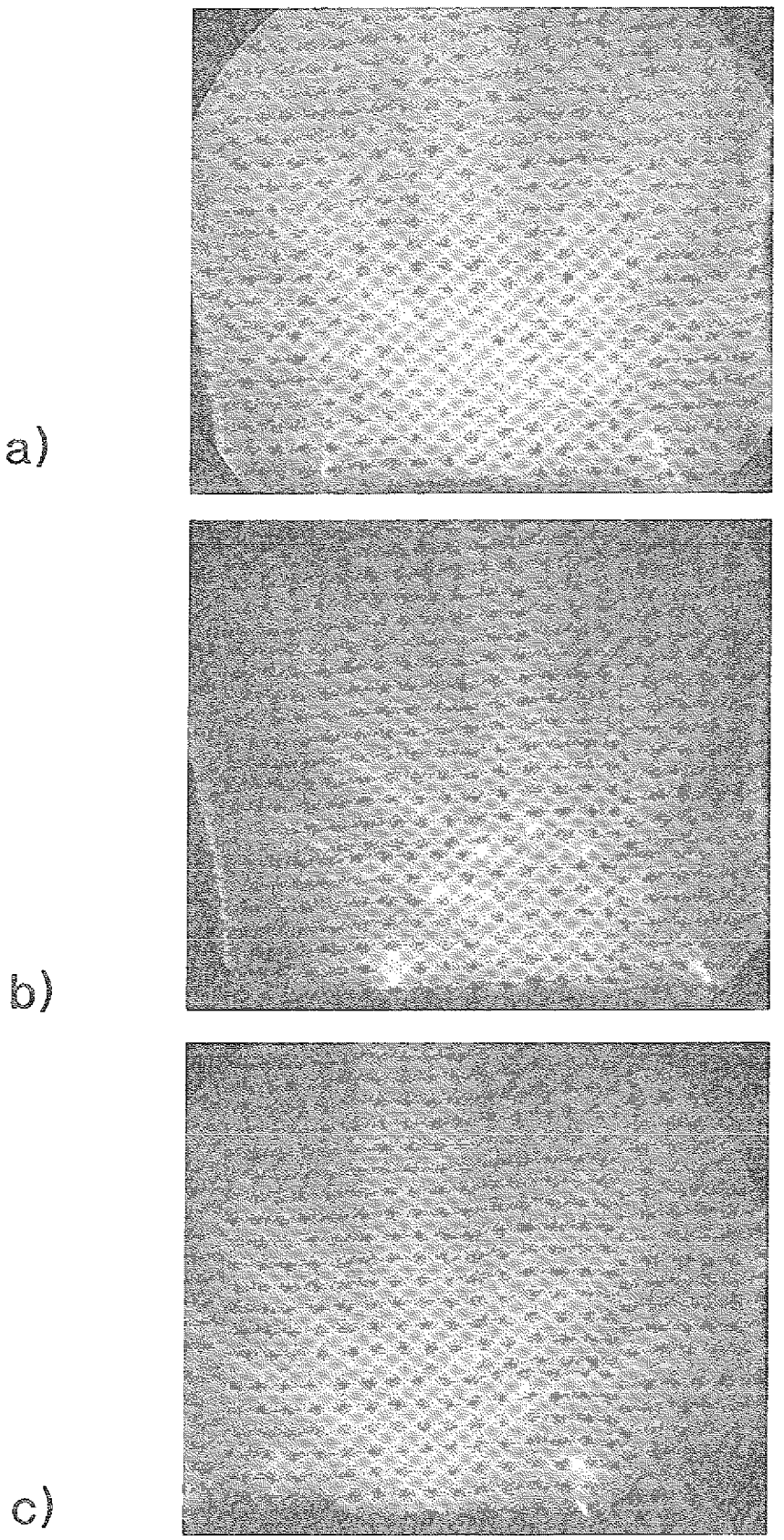


Bild 4.5: RHEED-Bilder der beobachteten Rekonstruktionen auf der Oberfläche in (110) Richtung

In Bild 4.6 ist für beide Übergänge zum einen der nur für das Stabilisieren und zum anderen der während des Wachstums bei einem TEGa-Strahldruck von 1.4×10^{-3}Pa erforderliche As-Strahldruck in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

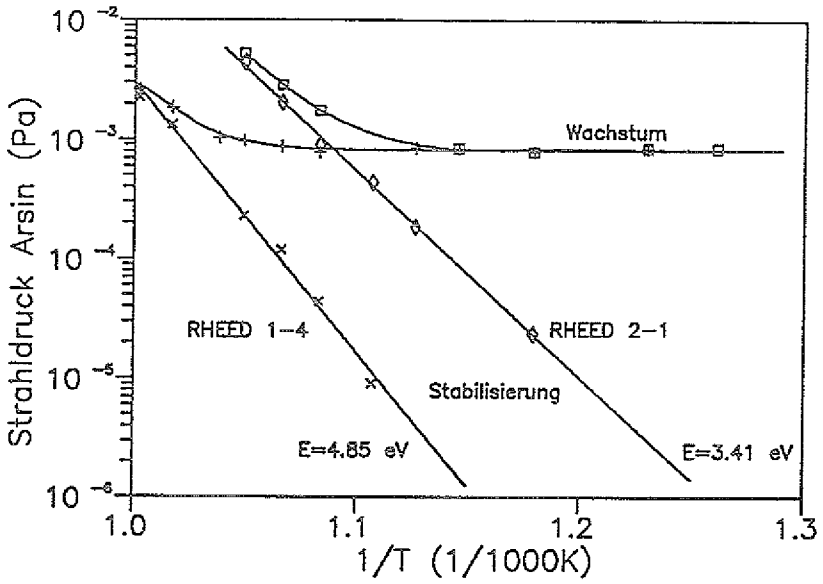


Bild 4.6: Zum Stabilisieren und zum Wachstum benötigter As-Strahldruck für beide V/III-Verhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur.

Während die zur Stabilisierung gehörigen Werte auf einer Geraden liegen, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie von 4.85 eV beziehungsweise 3.41 eV für die Desorption von As_2 bei dem jeweiligen V/III-Verhältnis berechnet werden kann, kann man für den As-Verbrauch beim Wachstum deutlich zwei Bereiche unterscheiden. Bei niedrigeren Wachstumstemperaturen wird der As-Verbrauch zum größten Teil durch den Verbrauch zum Wachstum von GaAs bestimmt. Ab einer bestimmten Temperatur dominiert zunehmend der Verbrauch von As durch Desorption von As_2, was aus der Annäherung der zur Stabilisierung und zum Wachstum benötigten As-Strahldrücke folgt. Diese Temperatur, ab der der Einfluß des desorbierenden As_2 berücksichtigt werden muß, sinkt mit zunehmendem effektiven V/III-Verhältnis. Für die beiden hier betrachteten V/III-Verhältnisse ist diese Verschiebung angesichts der geringen Unterschiede im V/III-Verhältnis der Strahldrücke relativ groß. Zu höheren V/III-Verhältnissen hin ist jedoch ein weiteres signifikantes Absinken dieser Temperatur nicht zu erwarten, da der Gleichgewichtsdampfdruck von As_2 für effektive V/III-Verhältnisse größer als 1 nur noch gering von der Oberflächenrekonstruktion abhängt /71/. Bei üblichen Epitaxiebedingungen muß also der Einfluß der unterschiedlichen Ga und As_2 Desorption auf das effektive V/III-Verhältnis oberhalb von Wachstumstemperaturen von etwa 900 K mitberücksichtigt werden.

Dies zeigt auch die Temperaturabhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration von mit TEGa unter konstantem effektiven V/III-Verhältnis (a,b) beziehungsweise unter konstantem Verhältnis der Strahldrücke (c,d,e) abgeschiedenen GaAs-Schichten (Bild 4.7). Die Ladungsträgerkonzentration in diesem Diagramm sind hinsichtlich möglicher Verarmungseffekte zur Oberfläche und zur Grenzfläche zum Substrat hin korrigiert.

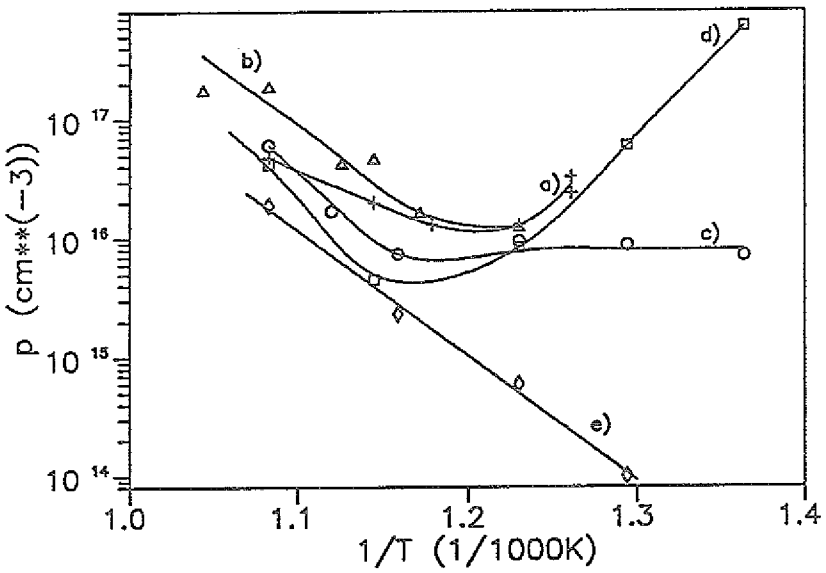


Bild 4.7: Abhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration bei 300 K der bei konstantem effektivem beziehungsweise konstantem nominellem V/III-Verhältnis abgeschiedenen Schichten von der Wachstumstemperatur (Quellmaterial TEGa, siehe auch Tabelle 4.2)

Für den Bereich über 825 K zeigt die Defektelektronenkonzentration für alle Wachstumsbedingungen einen Anstieg mit zunehmender Temperatur; die daraus errechnete Aktivierungsenergie (siehe Tabelle 4.2) unterscheidet sich jedoch erheblich für die Epitaxie bei konstantem effektiven und konstantem nominellen V/III-Verhältnis.

Meßreihe	a)	b)	c)	d)	e)
TEGa-Quelle	1	1	2	3	2
V/III	RHEED1-4	RHEED2-1	0.95	1.45	2.24
E_A [eV]	1.7	1.2	2.4	2.8	2.1

Tabelle 4.2: TEGa-Quellen, V/III-Verhältnis und errechnete Aktivierungsenergien für die in Bild 4.7 dargestellten Meßreihen

Die bei konstantem nominellen V/III-Verhältnis erhaltenen Aktivierungsenergien sind grundsätzlich höher als die bei konstantem effektiven V/III-Verhältnis ermittelten, da hier bei höherer

Temperatur die Verringerung des effektiven V/III-Verhältnisses auf der Oberfläche eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bewirkt und somit eine größere Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur vortäuscht. Der Unterschied zwischen den beiden unter Berücksichtigung des unterschiedlichen As_2/Ga-Desorptionsverhältnisses ermittelten Aktivierungsenergien läßt sich jedoch nicht durch diesen systematischen Fehler erklären.

Der Wert der Aktivierungsenergie der Meßreihe d) zu hohen Temperaturen hin (2.8 eV) ist relativ ungenau, da er nur auf zwei Meßpunkten basiert. Daher wird dieser Wert in die spätere Diskussion nicht mit einbezogen.

Die Abhängigkeit der Konzentration der freien Ladungsträger von der Wachstumstemperatur für den Bereich unterhalb 825 K ist, abhängig von der TEGa-Quelle, recht unterschiedlich. Im Gegensatz zu den mit Quelle 2 abgeschiedenen Schichten, bei denen die Ladungsträgerkonzentration zu tiefen Wachstumstemperaturen hin konstant bleibt (c) oder gar absinkt (e), zeigen die mit Quelle 1 und 3 abgeschiedenen Schichten einen Anstieg der p-Ladungsträgerkonzentration mit abfallender Wachstumstemperatur (b,d). Für die unter höherem effektiven V/III-Verhältnis durchgeführten Epitaxien läßt sich keine Aussage machen, da der betreffende RHEED-Übergang bei Temperaturen unterhalb 810 K nicht zu erkennen war. Dieses unterschiedliche Verhalten legt die Vermutung nahe, daß die Reinheit der einzelnen TEGa-Batches nicht gleich war und die so eventuell vorhandenen Verunreinigungen bevorzugt bei niedrigen Wachstumstemperaturen in GaAs eingebaut werden. Um eine Aussage über die Identität dieser Verunreinigungen zu machen, wurden einige dieser Schichten mittels SIMS auf Si, Mg, Zn, Be und C untersucht. Aus den daraus erhaltenen Ergebnissen ist jedoch das nicht auf die Existenz solcher Verunreinigungen in der Scheiht zu schließen. Dies kann jedoch zumindest im Falle von C und Zn auch auf den hohen Hintergrund dieser Elemente in der Analysekammer zurückzuführen sein, so daß über die Identität dieser Verunreinigungen nichts ausgesagt werden kann.

Mit TMGa als Quellmaterial konnten aus technischen Gründen keine Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Wachstumstemperatur bei effektivem V/III-Verhältnis durchgeführt werden, so daß hier bei der Variation der Wachstumstemperatur nur das nominelle V/III-Verhältnis konstant gehalten wurde. Die Abhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration von der Wachstumstemperatur dieser Schichten hängt von dem bei der Epitaxie eingestellten V/III-Verhältnis ab (Bild 4.8). Während bei niedrigen V/III-Verhältnissen (0.58 bis 2.20) die Wachstumstemperatur nur einen geringen Einfluß auf die Konzentration der Löcher hat, so zeigt die Ladungsträgerkonzentration der unter einem V/III-Verhältnis von 4.95 abgeschiedenen Schichten eine U-förmige Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur mit einem Minimum von $p = 1 \times 10^{18} cm^{-3}$ bei $T_W = 815$ K. Die zu höheren Temperaturen ermittelte Aktivierungsenergie von 2.2 eV entspricht in etwa den schon bei der Verwendung von TEGa ermittelten Werten. Auch diese Aktivierungsenergie muß wegen des

erhöhten As_2/Ga Desorptionsverhältnis nach unten korrigiert werden. Die zu niedrigen Wachstumstemperaturen hin berechnete Aktivierungsenergie beträgt -0.47 eV.

Die bei der Verwendung von TMGa auftretenden hohen Ladungsträgerkonzentration überdecken die Auswirkungen eines eventuell auftretenden extrinsischen Einbaus von Störstellen, so daß keine Untersuchungen mit verschiedenen TMGa-Batches durchgeführt wurden. Durch SIMS- und PL-Messungen wurde der Akzeptor als Kohlenstoff identifiziert.

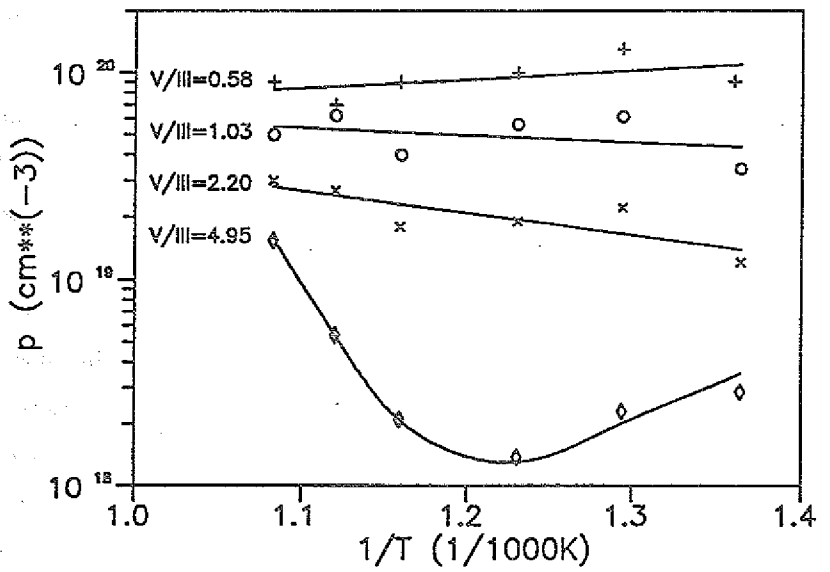


Bild 4.8: Abhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration bei 300 K von der Wachstumstemperatur bei festem nominellem V/III-Verhältnis (Quellmaterial TMGa)

4.1.3 Einfluß des As_2/As_4-Verhältnisses

Ein Vorteil der MOMBE ist die Möglichkeit, die Art der auf der Oberfläche auftreffenden As-Spezies durch Variation der Temperatur des Hydridinjektors einzustellen. Um die Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus von diesen As-Spezies zu untersuchen, wurde zunächst die Zusammensetzung des Gruppe V Molekularstrahls in Abhängigkeit der Injektortemperatur untersucht. Da der Kopf des Massenspektrometers aus konstruktionsbedingten Gründen nicht in das Zentrum des Molekularstrahls gefahren werden kann und nur die Peripherie des Molekularstrahls analysieren kann, muß davon ausgegangen werden, das ein Teil der im Massenspektrometer detektierten Spezies aus dem Restgas stammt. Eine quantitative Analyse des Partialdrucks der einzelnen Komponenten wurde nicht durchgeführt, da die dafür notwendige Eichung des Massenspektrometers aufgrund des dafür notwendigen differentiellen Pumpens und Einlaß von Standardgasen in die Wachstumskammer /72/ zu aufwendig gewesen wäre.

Die relativen Intensitäten der bei der Zerlegung von AsH_3 enstehenden Reaktionsprodukte sind in Bild 4.9 dargestellt. Die Dekomposition des AsH_3 setzt bei etwa 775 K ein und bei 1275 K sind etwa 97%

des AsH_3 zerlegt, wie aus dem Abfall des AsH_3-Signals zu schließen ist. Die hauptsächlich im Massenspektrometer detektierten Produkte sind H_2, As_2, As und As_4. As entsteht wahrscheinlich erst im Kopf des Massenspektrometers als Produkt aus AsH_3 oder As_2, wie der bei höheren Temperaturen zum As_2-Signal parallele Verlauf der Intensität des As-Signals impliziert. Bedingt durch die oben geschilderten Randbedingungen der Untersuchung entsteht der größte Anteil des As_4 durch Kondensation von As_2 zu As_4 auf den Wänden und ist nicht direkt im Molekularstrahl enthalten /73/. Obwohl deshalb keine quantitative Aussage über das tatsächliche As_2/As_4-Verhältnis im Strahl gemacht werden kann, kann aus dem Anstieg des Verhältnis der Intensitäten von As_2 zu As_4 von 8.8 bis zu 9.9 im Bereich von 1075 K bis 1275 K auf einen Anstieg des tatsächlichen As_2/As_4-Verhältnis im Molekularstrahl geschlossen werden.

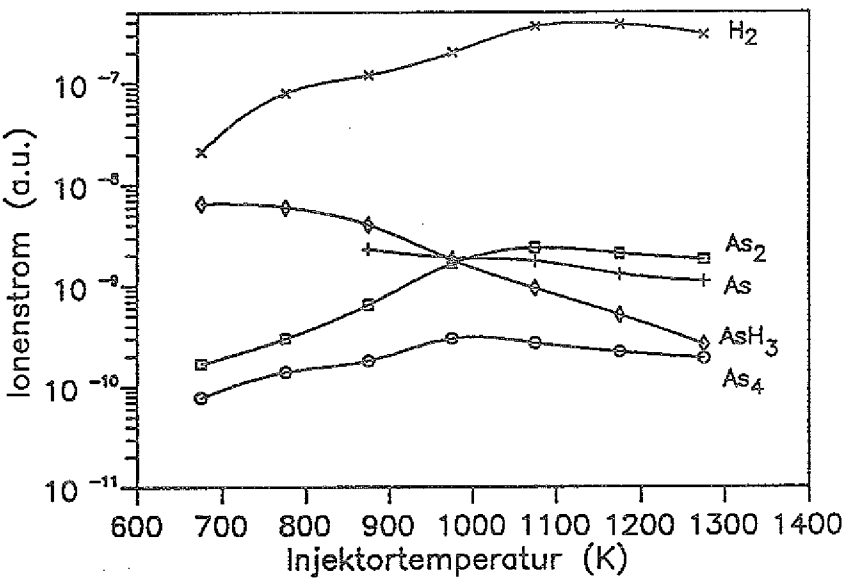


Bild 4.9: Ionenstrom der bei der Zerlegung von AsH_3 vom Massenspektrometer detektierten Produkte in Abhängigkeit von der Injektortemperatur

Um den Einfluß des As_2/As_4-Verhältnis zu untersuchen, wurden sowohl unter verschiedenen Wachstumsbedingungen GaAs-Schichten mit verschiedenen Hydridinjektortemperaturen abgeschieden. Die reinen Meßwerte der Schichten mit geringer C-Konzentration sind in Bild 4.10 dargestellt. Obwohl teilweise die gemessenen Ladungsträgerkonzentration sehr niedrig sind, was auf Verarmungseffekte an der Oberfläche und zum Substrat hin zurückzuführen ist, lassen sich die Hall-Messungen an diesen Schichten stets reproduzieren.

Die elektrischen Eigenschaften der meisten Schichten zeigen, daß diese in hohem Maße kompensiert sind. Lediglich die bei einer Injektortemperatur zwischen 1175 K und 1275 K abgeschiedenen Schichten zeigen eine Beweglichkeit, die gemäß ihrer p-Ladungsträgerkonzentration einer geringen Kompensation entspricht. Diese Resultate deuten auf einen signifikanten Einbau von extrinsischen Donatoren hin, sodaß keine Aussage über den intrinsischen Einbau von Kohlenstoff gemacht werden kann.

Jedoch läßt sich daraus schließen, daß die zur Verringerung extrinsischen Störstelleneinbaus optimale Injektortemperatur oberhalb von 1175 K liegt. Zu höheren Temperaturen hin nimmt zwar offensichtlich der Einbau von Störstellen ab, wie die Verringerung der Ladungsträgerkonzentration bei etwa gleichbleibender Beweglichkeit oberhalb 1275 K zeigt, jedoch vermindert sich hier die kristalline Qualität der Proben drastisch (siehe Kapitel 4.2.1, Bild 4.12). Der optimale Bereich der Hydridinjektortemperatur liegt demnach also zwischen 1175 K und 1275 K.

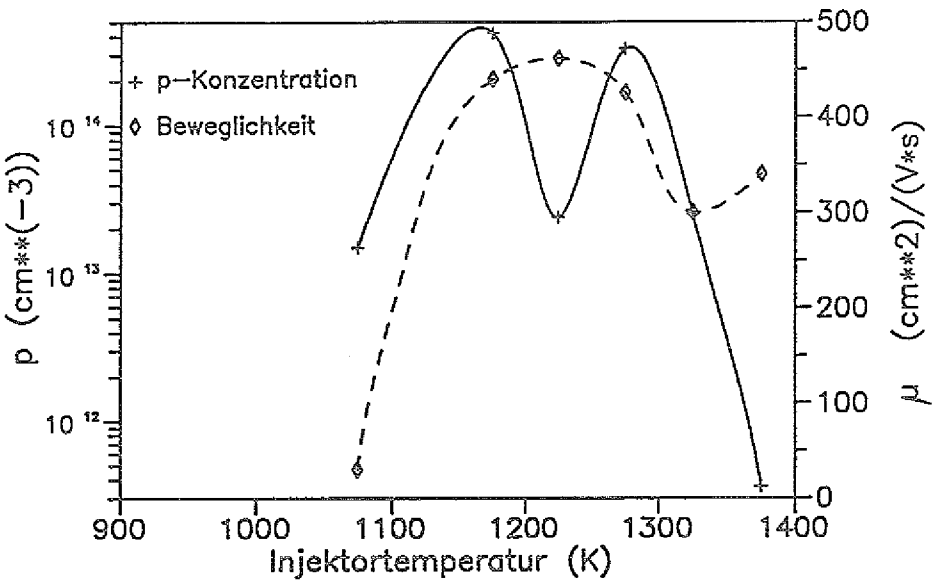


Bild 4.10: Hallmeßwerte der elektrischen Eigenschaften von GaAs-Schichten in Abhängigkeit von der Injektortemperatur (T_W = 775 K, V/III = 2.24, Quellmaterial TEGa)

Die elektrischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen (T_W = 865 K, V/III = 2.24) abgeschiedenen Schichten (Tabelle 4.3) zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von der Injektortemperatur, die durchaus durch normale Streuung der Meßwerte erklärt werden kann. Aufgrund der hohen p-Dotierung spielen Verarmungseffekte hier keine Rolle. In diesem Bereich ist der intrinsische Kohlenstoffeinbau für die p-Ladungsträgerkonzentration verantwortlich.

Probe#	5	20	23
T_{HInj} [K]	1075	1175	1275
p_{300} [cm^{-3}]	3.3×10^{15}	4.1×10^{15}	2.7×10^{15}
μ_{300} [cm^2/Vs]	408	370	397

Tabelle 4.3: p-Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit bei 300 K in Abhängigkeit von der Injektortemperatur (T_W = 865 K, V/III = 2.24, Quellmaterial TEGa)

Die Abhängigkeit der Konzentration der freien Ladungsträger von der Injektortemperatur im Bereich höherer C-Konzentration ist aus Bild 4.11 ersichtlich. Die Konzentration der Löcher in den mit TMGa bei einer Wachstumstemperatur von 815 K und einem nominellen V/III-Verhältnis von 0.25 abgeschiedenen Schichten zeigt für Injektortemperaturen oberhalb 1225 K keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur des Hydridinjektors. Die zu geringeren Temperaturen hin erkennbare Zunahme der Ladungsträgerkonzentration um einen Faktor 2 kann auch die durch geringere Zerlegung des AsH_3 (ca 87% bei 1075 K gegenüber ca 96% bei 1225 K) bedingte Abnahme des V/III-Verhältnisses als Ursache haben.

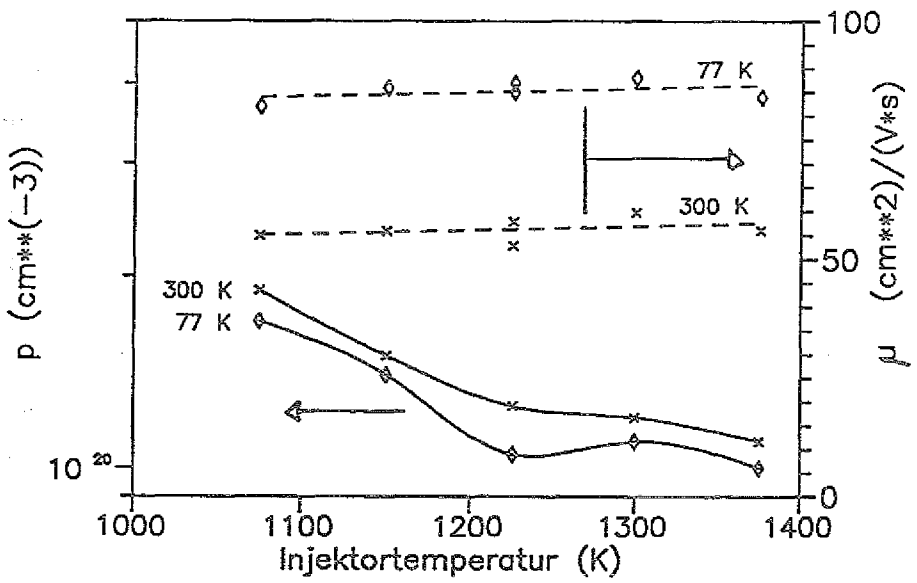


Bild 4.11: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit bei 77 K und 300 K von der Injektortemperatur (T_W=815 K, V/III=0.25, Quellmaterial: TMGa)

4.1.4 Einfluß der Substratorientierung

Um den Einfluß der Substratorientierung auf den Einbau vonn Kohlenstoff zu untersuchen, wurden GaAs-Schichten unter gleichen Wachstumsparametern auf verschieden orientierten Substraten abgeschieden. Die in Tabelle 4.3 aufgeführten elektrischen Daten der bei einer Wachstumstemperatur von 865 K und einem V/III-Verhältnis von 2.24 abgeschiedenen GaAs-Schichten zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit keine signifikante Abhängigkeit von der Substratorientierung.

In diesem Bereich (T_W>825 K, $p>10^{15}$ cm^{-3}) ist der Akzeptor eindeutig als Kohlenstoff identifiziert worden, so daß die aus dem Vergleich dieser Schichten erhaltene Aussage auf den Einbau von Kohlenstoff übertragen werden kann.

Probe	5	52	147
p_{300} [cm^{-3}]	$3.8x10^{15}$	$2.3x10^{15}$	$3.0x10^{15}$
μ_{300} [cm^2/Vs]	408	407	420
TEGa-Quelle	1	2	3
AsH_3-Quelle	1	2	2
Fehlorientierung	2°	2°	0°

Tabelle 4.4: Elektrische Eigenschaften und Quellmaterialien der auf mit unterschiedlichem Grad fehlorientierten Substraten abgeschiedenen Schichten

Die elektrischen Hallmeßwerte der bei anderen Wachstumsparametern ($T_W = 775$ K, $T_{HInj} = 1225$ K und V/III = 2.24) mit TEGa epitaxierten Schichten sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die stets reproduzierbaren Werte sind nicht auf Verarmungseffekte hin korrigiert worden.

Trotz der bei Probe 93 und 101 auftretenden Kompensation läßt sich aus dem Vergleich der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit dieser beiden Schichten auf einen höheren Einbau einer akzeptorartigen Störstelle bei der Epitaxie auf exakt in (100)-Richtung orientierter Substrate schließen. In diesem niedrigen Dotierungsbereich ist die Identifikation des Akzeptors schwierig, so daß, obwohl PL-Messungen nur ein dem Kohlenstoff zuzuordnendes Akzeptorsignal zeigen, ein verstärkter Kohlenstoffeinbau in auf exakt orientierten Substraten abgeschiedenen Schichten nicht zwingend aus diesem Ergebnis folgt. Die bei Schicht 155 im Gegensatz zur Probe 62 höhere p-Ladungsträgerkonzentration könnte allerdings auch auf die mögliche höhere Verunreinigung des TEGa-Batches #3 zurückzuführen sein, sodaß in diesem Falle keine eindeutige Aussage möglich ist.

Probe	62	155	93	101
p_{300} [cm^{-3}]	$2.4x10^{13}$	$4.2x10^{14}$	$3.6x10^{11}$	$2.7x10^{12}$
μ_{300} [cm^2/Vs]	462	440	340	150
T_{HInj} [K]	1225	1225	1375	1375
TEGa-Quelle	2	3	2	2
Fehlorientierung	2°	0°	2°	0°

Tabelle 4.4: Elektrische Eigenschaften und eventuell differierende Wachstumsparameter der auf mit unterschiedlichem Grad fehlorientierten Substraten abgeschiedenen Schichten

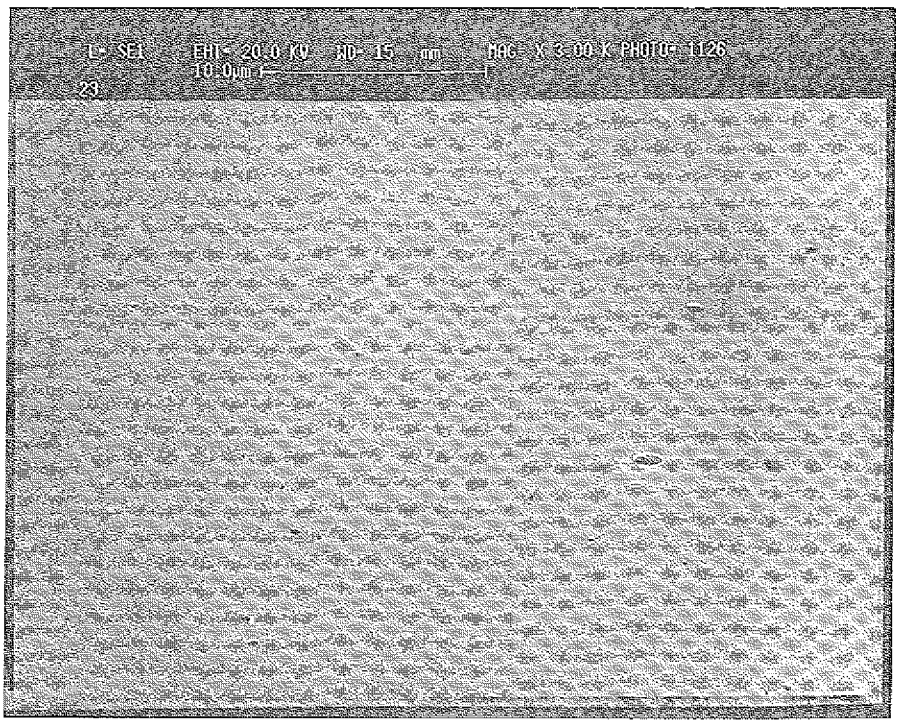
4.2 Einfluß von Kohlenstoff auf die Schichteigenschaften

4.2.1 Morphologie und Kristallinität

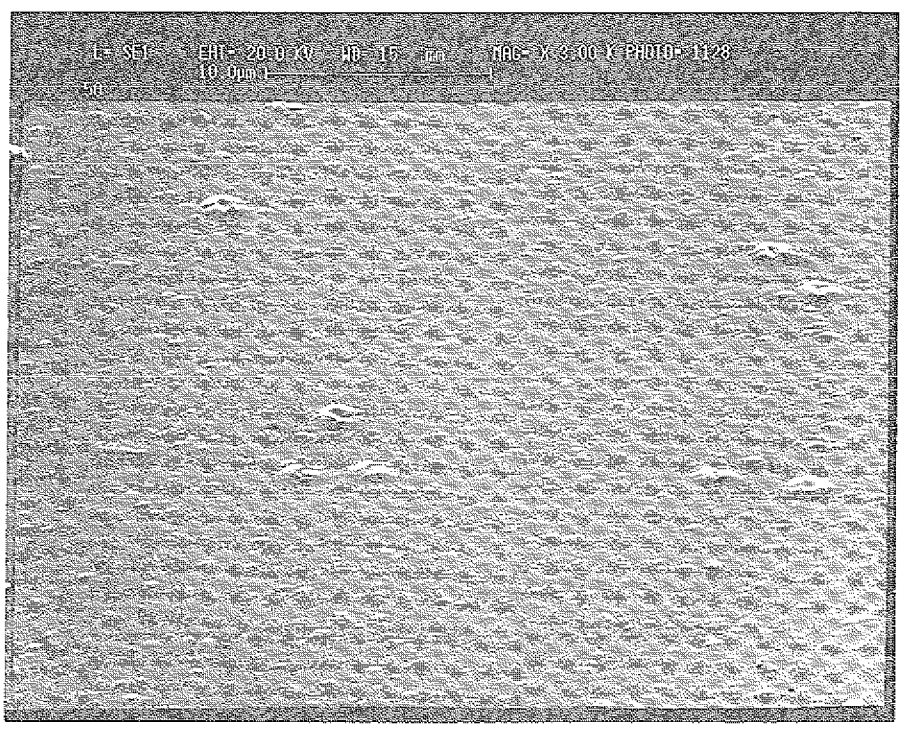
Die Morphologie der Schichten ist in hohem Maße von den Wachstumsbedingungen abhängig. So bewirkt eine Erhöhung des V/III-Verhältnis eine Verringerung der Rauhigkeit der Oberfläche sowie eine geringere Anzahl von Defekten. Bei der Verwendung von TEGa als Quellmaterial zeigten die Schichten im untersuchten Temperaturbereich (bis 925 K) zu höherer Wachstumstemperatur hin eine verbesserte Morphologie. Auch die Hydridinjektortemperatur hat einen Einfluß auf die Qualität der Oberfläche. So konnten bei einer Injektortemperatur von 1075 K Schichten mit einer geringen Anzahl von Oberflächendefekten (>1μm) abgeschieden werden (220 pro cm^2; $T_W = 925$ K, V/III = 9.78), während bei einer 1225 K keine glatten Oberflächen Defektdichten unter 5000 pro cm^2 erreicht werden konnten. Zum Vergleich sind in Bild 4.12 SEM-Aufnahmen zweier Schichten mit sehr unterschiedlicher Morphologie dargestellt.

Die unter zur Erzielung einer guten Morphologie günstigen Wachstumsbedingungen abgeschiedene Probe #29 weist eine sehr glatte Oberfläche und eine geringe Anzahl von Defekten auf (240 größer 1 μm pro cm^2), während die unter ungünstigen Wachstumsparametern abgeschiedene Probe #50 über eine sehr rauhe Oberfläche und eine hohe Anzahl von Defekten (ca. 10000 größer als 1 μm pro cm^2) verfügt. Die C-Konzentration der Probe #50 ist dagegen um eine Größenordnung geringer als die der Probe #29 ($p_{300} = 3.1 \times 10^{14}$ cm^{-3} gegenüber $p_{300} = 3.8 \times 10^{15}$ cm^{-3}).

Die bei Verwendung von TMGa abgeschiedenen Schichten zeigten im allgemeinen eine bessere Qualität der Oberfläche bei vergleichbaren Wachstumsparametern (#49: 900 Defekte größer 1 μm pro cm^2 gegenüber #56: 3200 Defekte größer 1 μm pro cm^2). Auch hier zeigte sich eine Verbesserung der Oberfläche zu höherem V/III-Verhältnis. Eine wesentlich verbesserte Morphologie wurde generell bei der Abscheidung von Schichtsystemen erreicht (niedrigste Anzahl der Defekte größer 1 μm: 250 pro cm^2). Ein direkter Einfluß der Kohlenstoffkonzentration auf die Rauhigkeit der Oberfläche oder die Defektdichte konnte nicht festgestellt werden.



a)



b)

Bild 4.12: SEM-Aufnahmen zweier unter unterschiedlichen Wachstumsbedingungen abgeschiedenen GaAs-Schichten
(a: $T_W = 925$ K, V/III = 6.92, $T_{HInj} = 1075$ K; b: $T_W = 735$ K, V/III = 2.24, $T_{HInj} = 1225$ K)

Aussagen über die Kristallinität können bei niedrig dotierten Schichten ($p < 10^{16}$ cm^{-3}) aus den Photolumineszenzspektren gewonnen werden. Hierbei kann die Auflösung der exzitonischen Übergänge als Maß für die kristalline Qualität der Probe gelten. In Bild 4.13 sind zum Vergleich die exzitonischen Übergänge zweier Proben mit leicht unterschiedlichen p-Ladungsträgerkonzentrationen dargestellt.

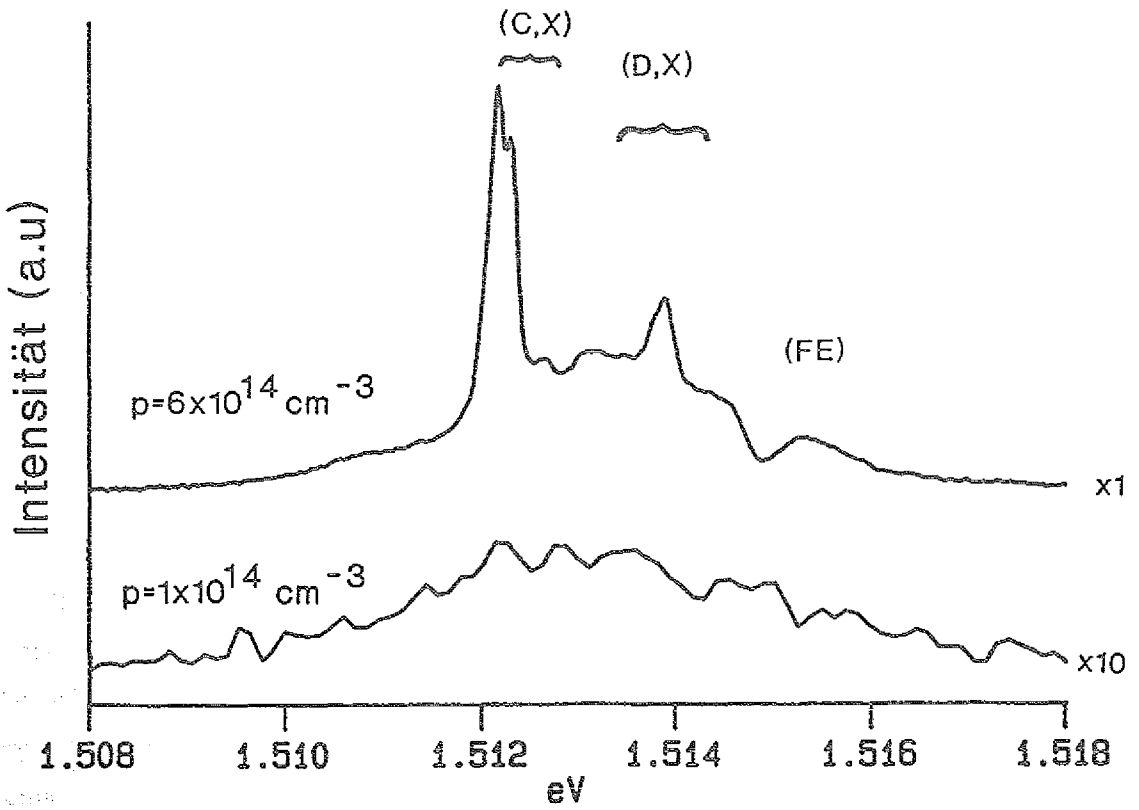


Bild 4.13: Exzitonischer Teil der bei 4.2 K aufgenommenen PL-Spektren zweier Proben mit unterschiedlichen p-Ladungsträgerkonzentrationen

Während bei der Probe #51 das (C°,X)-Triplett bei 1.5122 eV bis 1.5127 eV sehr gut aufgelöst ist und neben dem (D°,X)-Übergang bei 1.5139 eV auch ein freies Exziton bei 1.5153 eV sichtbar ist, sind bei Probe #93 keine einzelnen Übergänge aufgelöst. Die Kristallinität der Schichten verbessert sich also nicht grundsätzlich mit sinkender Ladungsträgerkonzentration, sondern hängt in erster Linie von den bei der Epitaxie gewählten Wachstumsparametern ab.

Bei höheren Löcherkonzentrationen sind aufgrund des von den Akzeptoren erzeugten Feldes keine exzitonischen Übergänge mehr möglich /74/. Über die Halbwertsbreite des bei Beugung von Röntgenstrahlen an der Schicht erhaltenen Peaks lassen sich jedoch ebenfalls Aussagen über die Kristallinität machen. Aufgrund der durch den kleineren kovalenten Radius des Kohlenstoff verursachten Verringerung der Gitterkonstante der Schicht erhält man bei Proben mit sehr hoher C-Konzentration (> 10^{19} cm^{-3}) zwei getrennte Peaks im XRD-Spektrum, einer zum Substrat und einer zur epitaxierten Schicht gehörig. Aus dem Vergleich der Halbwertsbreiten der in Tabelle 4.6 dargestellten Werte für die

Proben #47, #48 und #49 läßt sich auf eine leichte Verschlechterung der Kristallinität mit zunehmender Löcherkonzentration schließen. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei Probe #49 die Halbwertsbreite des Substratpeaks weit über den anderen Werten lag und so die schlechtere Kristallinität auch auf ein schlechteres Substrat zurückzuführen sein kann. Bei Probe #142 können die extremen Wachstumsbedingungen ($T_W = 725$ K, V/III = 0.25) und eine eventuelle Relaxation der Schicht für die sehr schlechte Kristallinität verantwortlich gemacht werden.

Probe #	47	48	49	81	142
p_{300}[cm^{-3}]	$3x10^{19}$	$6.5x10^{19}$	$9.5x10^{19}$	$1x10^{20}$	$1.7x10^{20}$
$FWHM_{Substrat}$	12.6	19.9	32.6	-	30
$FWHM_{Schicht}$	20.2	20.9	37.6	-	440
da/a [ppm]	-525	-931	-1049	-1980	-2500
d [µm]	3.0	3.0	3.2	4.0	2.2
d_{cr} [µm]	89	25.4	19.5	4.8	2.8

Tabelle 4.6: Ladungsträgerkonzentration, Halbwertsbreite, Gitterverspannung, gemessene und kritische Schichtdicke mit XRD vermessener Schichten

Bei Probe #81 ist kein Wert für die Halbwertsbreite angegeben, da bei dieser Probe die XRD-Messung nicht am (004)-Reflex sondern am (115)- und ($\bar{1}\bar{1}5$)-Reflex durchgeführt wurde. Eine grobe Abschätzung der kritischen Schichtdicke nach der Methode von People und Bean /75/ zeigt, daß die Schichtdicken der Proben immer unterhalb dieses Grenzwertes liegen, sodaß davon ausgegangen werden kann, daß die Schichten, bis auf #142, nicht relaxiert sind. Dies wird auch durch die XRD-Messung an Probe #81, nach der diese Schicht nur zu 7% relaxiert ist, bestätigt. Die Abschätzung der kritischen Schichtdicke ist relativ grob und nur als Anhaltspunkt zu werten. Im Falle der Probe #81 läßt die sehr große Halbwertsbreite auf eine Relaxation der Schicht schließen, obwohl die Schichtdicke unterhalb des kritischen Wertes liegt.

Die Abhängigkeit der Gitterverspannung von der durch Einbau von C-Akzeptorstörstellen bedingten Ladungsträgerkonzentration ist in Bild 4.14 dargestellt. Die Berechnung der theoretischen Kurve für relaxierte Schichten erfolgte nach der Formel

$$\Delta a_{\perp} = 4 \times (\Delta r_{Ga}[C_{Ga}] + \Delta r_{As}[C_{As}]) / (\sqrt{3} \times 2.22 X 10^{22}) \qquad (1) \quad /76/$$

wobei $[C_{Ga}]$ und $[C_{As}]$ die Konzentrationen von Kohlenstoff auf Ga- beziehungsweise As-Gitterplätzen sind und Δr_{Ga} beziehungsweise Δr_{As} der Unterschied des kovalenten Radius zwischen C und Ga (-0.49 A) beziehungsweise As (-0.43 A) ist .

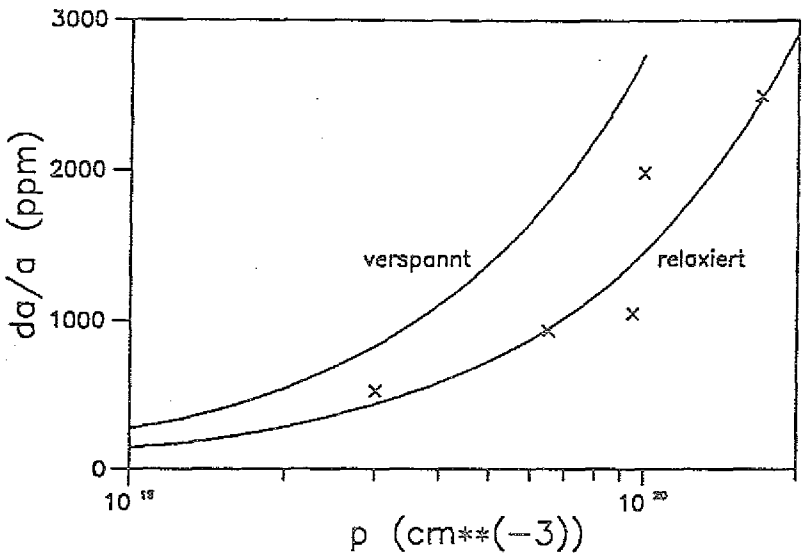


Bild 4.14: Gitterverspannung der abgeschiedenen GaAs:C-Schichten gegenüber dem GaAs-Substrat in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration; dargestellt sind sowohl experimentielle Ergebnisse als auch theoretische Berechnungen nach dem Vegardschen Gesetz für relaxierte und nicht relaxierte Schichten

Der Wert der Gitterkonstanten für nicht relaxierte Schichten ergibt sich aus der Beziehung

$$\Delta a_{\perp}(\text{verspannt}) = ((1+n)/(1-n)) \times \Delta a_{\perp}(\text{relaxiert}) \qquad (2)$$ /77/

wobei für GaAs für das Poissonverhältnis n der Wert 0.31 angenommen wurde. Für die Berechnung wurde weiter angenommen, daß ein Viertel der C-Atome auf Ga-Plätzen sitzen, also $[C_{Ga}] = 0.33 \times [C_{As}]$. Dieses Kompensationsverhältnis ergibt sich aus vergleichenden SIMS-, Röntgen- und Hall-Messungen an Schicht 142 (siehe auch Kapitel 4.3.1).

Wie aus Bild 4.13 ersichtlich, folgen die experimentell ermittelten Werte in etwa der theoretischen Kurve für relaxierte Schichten. Dies zeigt, daß das Vegardsche Gesetz die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Ladungsträgerkonzentration unterhalb $p_{300} = 1 \times 10^{20}$ cm^{-3} nur qualitativ beschreibt, da die Proben bis auf #142 wohl nicht relaxiert sind; diese Diskrepanz kann aber auch durch sich ein von $[C_{Ga}] = 0.33 \times [C_{As}]$ unterscheidendes Kompensationsverhältnis bei Ladungsträgerkonzentrationen unterhalb von $p_{300} = 1 \times 10^{20}$ cm^{-3} zustande kommen. Zur Klärung dieser Frage sind noch zusätzliche SIMS-Messungen an den Proben #47, #48, #49 und #81 notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

4.2.2 Optische Eigenschaften

Aussagen über die optischen Eigenschaften der Schichten wurden aus bei einer Temperatur von 4.2 K durchgeführten PL-Messungen gewonnen. Der Einfluß der Kohlenstoffkonzentration auf die

optischen Eigenschaften ist in Bild 4.15 anhand von PL-Spektren dargestellt, die an Schichten mit unterschiedlicher p-Ladungsträgerkonzentration gemessenen wurden.

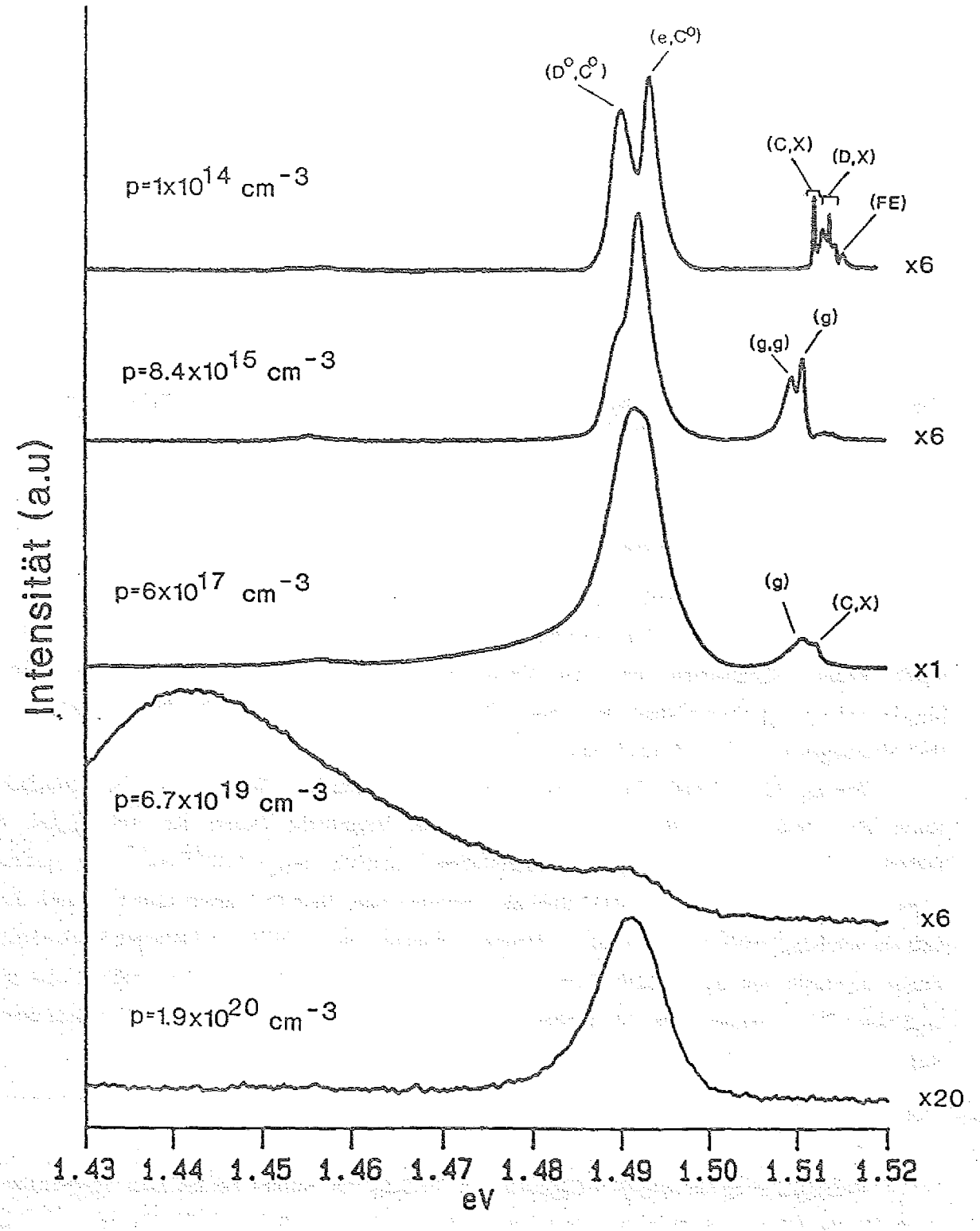


Bild 4.15: PL-Spektren bei T = 4.2 K von Schichten mit unterschiedlicher p-Ladungsträgerkonzentration

Mehrere gut aufgelöste exzitonische Übergänge sind bei einer niedrigen C-Konzentration ($p_{300} = 1x10^{14}$ cm^{-3}) zu sehen: das freie Exziton (FE) bei 1.5153 eV, an einen Donator gebundene exzitonische Übergänge (D°,X) und (D^+,X) bei 1.5131 eV bis 1.5145 eV sowie an den Akzeptor Kohlenstoff gebundene Übergänge bei 1.5123 eV bis 1.5127 eV ((C°,X) j = 1/2, 3/2, 5/2). Bei niedrigeren Energien ist der Übergang vom Leitungsband beziehungsweise von einem Donatorniveau zum Akzepzorniveau ((e,C°) bzw. (D°,C°) bei 1.4930 eV bzw. 1.4900 eV) zu erkennen. Bei einer Energie von etwa 1.454 eV bzw. 1.457 eV sind zusätzlich noch schwach die an den (e,C°)- bzw. (D°,C°)-Übergang gebundenen Übergänge unter Beteiligung eines Phonons (typ. Bindungsenergie etwa 35 meV) zu erkennen. Aus der hohen Intensität der an C gebundenen Übergänge folgt, daß Kohlenstoff der für die p-Ladungsträger verantwortliche Akzeptor ist; gleichwohl zeigt das Auftreten der (D,X)-Übergänge sowie die relativ hohe Intensität des (D°,C°)-Übergangs, daß auch eine nicht zu vernachlässigende Anzahl donatorartigen Störstellen in die Schicht eingebaut worden sind. Eine Identifikation des Donators ist nicht möglich, da die Bindungsenergie der Donatoren nicht so elementspezifisch ist wie die der Akzeptoren. Bei einer Löcherkonzentration von $8.4x10^{15}$ cm^{-3} ist die relative Menge der eingebauten Donatoren geringer; die (D,X)-Übergänge sind fast vollständig unterdrückt und das Intensitätsverhältnis von (D°,C°) zu (e,C°) ist wesentlich geringer. Von den an den Kohlenstoff gebundenen exzitonischen Übergänge ist nur noch der (C°,X) j = 1/2 gut ausgeprägt. Bei 1.5108 eV und bei 1.5099 eV sind zwei neue Übergänge sichtbar geworden. Der von uns nur im Bereich von $p = 10^{15}$ cm^{-3} bis $p = 10^{18}$ cm^{-3} beobachtete Peak bei 1.5108 eV wird in der Literatur teilweise einem an eine Ga-Leerstelle gebundenen Übergang /28/ und teilweise einem defektinduzierten Übergang (g) zugeordnet /78/. Der andere Peak tritt bei uns nur vereinzelt für C-Konzentration oberhalb von 10^{15} cm^{-3} auf und kann wahrscheinlich dem (g,g)-Übergang zugeordnet werden /79,78/. Die Lage dieses Übergangs soll sich mit zunehmender Defektelektronenkonzentration zu niedrigeren Energien hin verschieben /78/. Da der Übergang im Bereich von 10^{17} cm^{-3} bis 10^{19} cm^{-3} von uns nicht beobachtet wurde, kann darüber keine Aussage gemacht werden. Neben dem Phonon-Replika bei etwa 1.457 eV ist das freie Exziton andeutungsweise noch sichtbar, was ein Indiz für die gute Qualität der Probe ist. Ab einer Löcherkonzentration von 10^{16} cm^{-3} ist der ungebundene exzitonische Übergang (FE) nicht mehr sichtbar. In den Spektren der Probe mit einer Löcherkonzentration von $6x10^{17}$ cm^{-3} sind keine donatorgebundenen Übergänge mehr zu erkennen. Die Intensität des (g)- und des (C°,X)-Übergangs hat sich im Verhältnis zur Intensität des (e,C°)-Übergangs verringert, dabei ist Auflösung der Peaks gesunken. Die Halbwertsbreite des (e,C°)-Übergangs ist mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration angestiegen, was auf die Verbreiterung des Akzeptorbandes zurückzuführen ist /80/ (siehe Bild 4.16). Bei einer Löcherkonzentration von $6.7x10^{19}$ cm^{-3} ist ein sehr breiter Übergang (FWHM = 41.3 meV) bei einer Energie von 1.4422 eV zu sehen. Die Identität dieses Übergangs konnte bisher nicht geklärt werden. Es könnte sich um einen aufgrund der hohen Dotierung und damit verbundenen Verringerung der Bandlücke verschobenen (e,C°)-Übergang handeln; allerdings ist dann die Identität des in diesem Spektrum und

ebenfalls im Spektrum der Probe mit einer Löcherkonzentration von 1.9×10^{20} cm^{-3} auftretenden Übergangs bei 1.490 eV rätselhaft. In letzterem Spektrum tritt dieser Übergang alleine und mit relativ schwacher Intensität auf. Eine andere Möglichkeit wäre, daß der Peak bei 1.490 eV dem leicht verschobenen (e,C°)-Übergang zugeordnet wird und der niederenergetische Peak, der bei leicht veränderter Lage auf der Energieskala auch in PL-Spektren anderer Schichten mit ähnlicher Dotierung (3.5×10^{19} cm^{-3} bis 9.5×10^{19} cm^{-3}) beobachtet wurde, dem (g,g)-Übergang zugeordnet werden kann. Die Energieverschiebung dieses Übergangs ist bei solch hohen Ladungsträgerkonzentrationen jedoch noch nicht untersucht worden. Zur Klärung der Identität dieses Übergangs sind also noch weiterführende Untersuchungen wie zum Beispiel Absorptionsmessungen erforderlich.

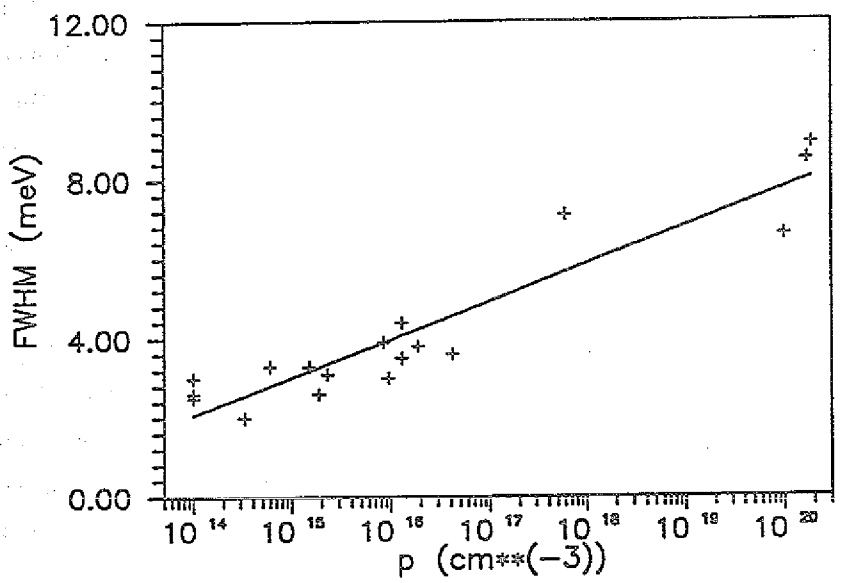


Bild 4.16: Halbwertsbreite des (e,C°)-Übergangs bei 4.2 K in Abhängigkeit von der p-Ladungsträgerkonzentration

4.2.3 Elektrische Eigenschaften

Kohlenstoff wird in GaAs bis zu sehr hohen Konzentrationen hin als akzeptorartige Störstelle eingebaut. In Bild 4.17 sind die Ergebnisse der Hall-Messungen der von uns abgeschiedenen p-leitenden GaAs-Schichten aufgetragen.

Zum Vergleich mit den elektrischen Daten anderer Gruppen sind die aus deren Werte nach der Hilsum-Formel ermittelten Kurven /28/ für 300 K und 77 K mit eingezeichnet. Diese Formel gibt nur für einen Bereich der Ladungsträgerkonzentration bis 10^{18} cm^{-3} eine gute Anpassung; bei höheren Dotierungen liegen die von uns ermittelten Beweglichkeiten über diesen Werten. Die für die Probe #51 mit einer Defektelektronenkonzentration von 3.9×10^{14} cm^{-3} gemessene Beweglichkeit von 5500 cm^2/Vs bei

einer Temperatur von 77 K deutet auf eine nicht zu vernachlässigende Kompensation dieser Schicht hin, was sich mit den Ergebnissen aus an dieser Probe durchgeführten PL-Messungen deckt. Eine Abschätzung des Kompensationsgrades kann nicht angegeben werden, da uns hierzu keine Arbeiten bekannt sind. Die von den Hall-Messungen bei 300 K her kompensierten Schichten im Bereich von etwa 10^{17} cm^{-3} bis 10^{18} cm^{-3} (*) gehören zu der mit TEGa-Quelle 3 durchgeführten Meßreihe X (siehe Kapitel 4.1.2) und sind bei niedrigen Wachstumstemperaturen (735 K bis 795 K) abgeschieden worden. Beweglichkeiten der bei höheren Temperaturen mit TEGa-Quelle 3 epitaxierte Proben (etwa Probe #137: T_W=925 K, p_{300}=4.2X10^{16} cm^{-3}, μ_{300}=350 cm^2/Vs) lassen jedoch nicht auf eine Kompensation schließen.

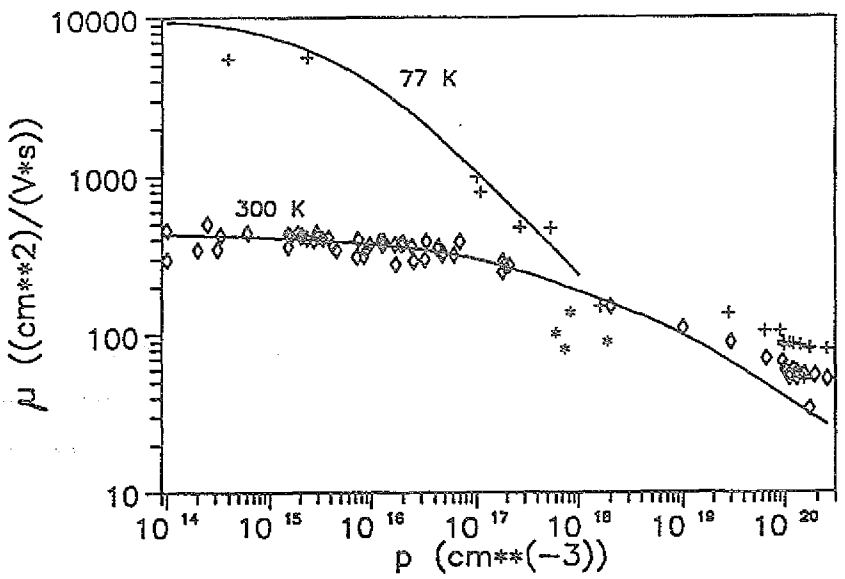


Bild 4.17: Beweglichkeiten der Löcher bei 77 K und 300 K in Abhängigkeit der p-Ladungsträgerkonzentration; die durchgezogenen Kurven sind nach der empirischen Hilsum-Formel berechnet /28/

4.3 Eigenschaften des eingebauten Kohlenstoffs

4.3.1 Elektrische Aktivität und thermische Stabilität

Um die thermische Stabilität des Einbauplatzes und die elektrische Aktivität des eingebauten Kohlenstoff zu untersuchen wurde eine bei einer Wachstumstemperatur von 735 K unter einem V/III-Verhältnis von 0.25 abgeschiedene GaAs-Schicht bei Temperaturen von 925 K, 1025 K und 1075 K 30 min lang getempert und anschließend charakterisiert. Das Tempern wurde in einer MOVPE-Anlage unter AsH_3-Fluß durchgeführt, um eine Degradierung der Oberfläche zu vermeiden. Zur Charakterisierung wurden an den einzelnen Proben SIMS-, Hall- und Röntgenmessungen durchgeführt.

RBS (Rutherford Backscattering) /81/ Messungen an diesen Proben, die eventuell Aufschluß über die Einbaustelle gegeben hätten, sind aufgrund der niedrigen Masse des Kohlenstoff diesem gegenüber nicht sensitiv genug. Die Meßergebnisse der einzelnen Proben sind in Tabelle 4.7 dargestellt.

Probe #	142A	142B	142C	142D
T_{Temper} [K]	735 (T_W)	925	1025	1075
p_{300} [cm^{-3}]	$1.7X10^{20}$	$5.2X10^{19}$	-	$2.7X10^{19}$
μ_{300} [cm^2/Vs]	34	38	-	30
p_{77} [cm^{-3}]	$1.5X10^{20}$	$4.8X10^{19}$	-	$2.5X10^{19}$
μ_{77} [cm^2/Vs]	52	53	-	38
-da/a [ppm]	2500	670	200	<200
max. [C_{subs}] [cm^{-3}]	$3.2X10^{20}$	$8.5X10^{19}$	$2.5X10^{19}$	$<2.5X10^{19}$
$[C]_{SIMS}$ [cm^{-3}]	$3.5X10^{20}$	$3.4X10^{20}$	$3.8X10^{20}$	$3.4X10^{20}$

Tabelle 4.7: Hall-,SIMS- und XRD-Ergebnisse sowie die errechnete maximale C-Konzentration auf substituellen Gitterplätzen in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Die Hallmessungen der Probe #142C lieferten keine reproduzierbaren Ergebnisse; trotzdem ist deutlich erkennbar, daß sich zu höheren Tempertemperaturen hin die Konzentration der freien Ladungsträger drastisch reduziert. Eine wesentliche Verschlechterung der Beweglichkeit ist jedoch nur bei 77 K ab einer Tempertemperatur von 1075 K zu beobachten, was jedoch auch auf die sehr schlechte Kristallinität der Probe nach dem Tempern zurückzuführen sein kann. Die Gitterverspannung und damit die Konzentration der substitutionell eingebauten C-Atome sinkt ebenfalls mit zunehmender Temperatur beim Tempern; bei der Probe #142D kann die Gitterverspannung nur nach oben hin abgeschätzt werden. Die SIMS-Messungen zeigen, daß während des Tempervorgangs die gesamte Konzentration des Kohlenstoff in der Schicht auf einem Niveau von $3.5X10^{20}$ cm^{-3} konstant bleibt.

Die Verringerung der Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitiger Abnahme der Konzentration der substitutionell eingebauten Atome ist ein Hinweis darauf, daß die auf Zwischengitterplätzen eingebauten C-Atome elektrisch nicht aktiviert sind. Wenn man weiter annimmt, daß annähernd alle C-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen elektrisch aktiv sind, kann unter diesen Vorraussetzungen aus dem für die Gitterverspannung geltenden Vegardschen Gesetz (Kapitel 4.2 (1)) und den Beziehungen

$$p_{300} = [C_{As}] - [C_{Ga}]$$

$$[C]_{SIMS} = [C_{As}] + [C_{Ga}] + [C_i]$$

für die Proben #142A und #142B die Konzentration des Kohlenstoff auf den verschiedenen Einbaustellen abgeschätzt werden (Tabelle 4.8).

Probe #	142A	142B	142C
T_{Temper} [K]	730 (T_V)	925	1025
$[C_{As}]$ [cm^{-3}]	2.4×10^{20}	6.7×10^{19}	2.5×10^{19}
$[C_{Ga}]$ [cm^{-3}]	6.8×10^{19}	1.5×10^{19}	$< 5 \times 10^{19}$
$[C_i]$ [cm^{-3}]	5.4×10^{19}	2.7×10^{20}	3.3×10^{20}

Tabelle 4.8: Abschätzung der Konzentrationen der auf Plätzen eingebauten C-Atome in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Mit zunehmender Temperatur beim Tempern wechseln zunehmend mehr Kohlenstoff-Atome von einem substitutionellen auf einen interstitiellen Einbauplatz; die Autokompensation $(([C_{As}]+[C_{Ga}])/[C_{As}])$ des Kohlenstoffs sinkt dagegen von 1.28 über 1.22 auf einen Wert nahe bei 1.0. Aus den in Bild 4.18 aufgetragenen Abhängigkeit der Konzentration der sich auf den entsprechenden Gitterplätzen befindlichen Kohlenstoffatome läßt sich für den Platzwechsel der C-Atome eine Aktivierungsenergie von etwa 0.4 eV abschätzen. Zur genaueren Bestimmung der Aktivierungsenergie müßten noch zusätzliche Messungen an anderen getemperten Schichten durchgeführt werden.

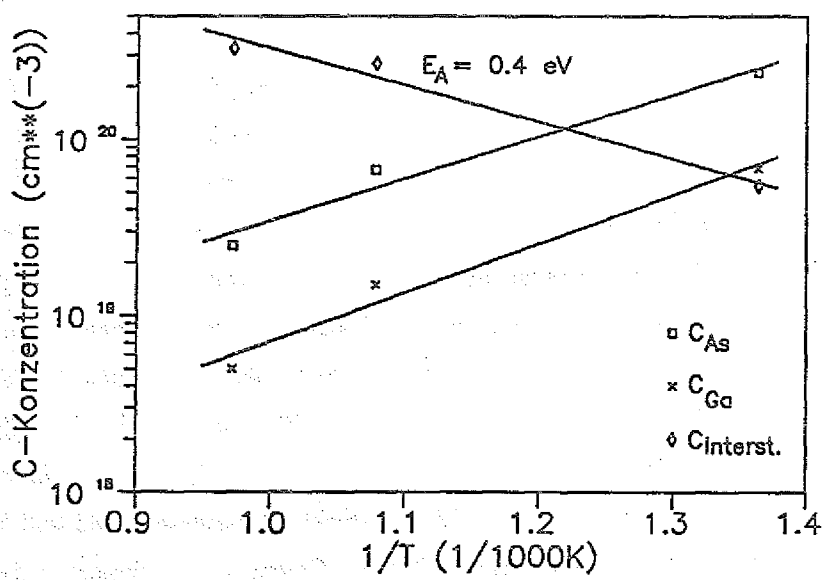


Bild 4.18: Abhängigkeit des Einbauplatzes der C-Atome von der Tempertemperatur

5 Diskussion

5.1 Extrinsischer und intrinsischer Störstelleneinbau

Die Unterscheidung zwischen dem extrinsischen und intrinsischen Einbau von Kohlenstoff und anderen Störstellen ist wichtig für die korrekte Interpretation der ermittelten Meßwerte. Beim intrinsichen Einbau von Kohlenstoff aus den Gruppe III Quellmaterialien ist die C-Konzentration direkt von den bei der Epitaxie eingestellten Wachstumsparametern abhängig, während der extrinsische Einbau von Störstellen auf Verunreinigungen, die z.B. in den Quellmaterialien oder in der Wachstumskammer vorhanden sein können, zurückzuführen ist. Die extrinsischen Verunreinigungen können sowohl als akzeptor- als auch als donatorartige Störstellen eingebaut werden.

Der Einbau von Donatoren wurde durch das Auftreten des (D°,C°) Übergangs im PL-Spektrum nachgewiesen. Die Existenz donatorartiger Störstellen bewirkt eine Kompensation der elektrischen Ladungsträger in den Schichten; der daraus folgende Abfall der Beweglichkeiten der Ladungsträger kann durch Hall-Messungen ermittelt werden. Der Vergleich der Beweglichkeiten der von uns abgeschiedenen GaAs-Schichten mit Werten aus der Literatur zeigt, daß eine hohe Kompensation der Ladungsträger nur bei einzelnen Schichten, auf die weiter unten eingegangen wird, oder bei sehr niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen auftritt.

Die Abhängigkeit der gemessenen Ladungsträgerkonzentration $[N_A\text{-}N_D]$ und der Beweglichkeit μ_{300} von der Temperatur des Hydridinjektors (Bild 4.10) läßt auf zwei Einflüsse der Injektortemperatur schließen. Die elektrische Qualität steigt zuerst bis zu einer Injektortemperatur von 1225 K an. Dies kann durch eine erhöhte Zerlegungsrate des AsH_3 und die daraus folgende Erhöhung des V/III-Verhältnis an der Oberfläche erklärt werden. Die mit steigender Injektortemperatur verbundene Erhöhung des As_2/As_4 Verhältnisses kann auch ein Grund für die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Schichten sein, da sich aufgrund der unterschiedlichen Haftkoeffizienten von As-Dimeren (<1) und As-Tetrameren (<0.5) /82/ bei der Epitaxie mit As_2 anstatt As_4 die Menge des verfügbaren As auf der Oberfläche erhöht. Zu noch höherer Temperatur des Hydridinjektors steigt die Kompensation der Schichten stark an; die bei einer Hydridinjektortemperatur von 1425 K abgeschiedene Schicht war semiisolierend und konnte nicht elektrisch ausgewertet werden. Dies deutet auf einen erhöhten Einbau von extrinsischen Donatoren im Verhältnis zur Konzentration der Akzeptoren hin. Diese Donatoren können in Verbindungen wie z.B. SiH_4 im Quellmaterial enthalten sein und so in den Kristall eingebaut werden. Eine andere Möglichkeit wäre, daß durch die hohe Injektortemperatur Verunreinigungen aus dem Injektormaterial ausgasen und als Donatoren eingebaut werden; hierbei müßte jedoch die absolute Anzahl der Donatoren mit zunehmender Injektortemperatur steigen, was nicht eindeutig aus unseren Ergebnissen folgt. Die elektrischen Daten der bei anderen Wachstumsparametern und Variation der Hydridinjektortemperatur abgeschiedenen Proben (Tabelle 4.3) zeigen jedoch, daß der extrinsische Einbau von Donatoren bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen keine signifikante Rolle spielt. Aus den bisher diskutierten Ergebnissen läßt

sich schließen, daß extrinsische Donatoren nur bis zu einer Konzentration von etwa 10^{14} cm^{-3} eingebaut werden.

Andere Verunreinigungen wie z.B. Mg oder Zn werden als Akzeptoren in GaAs eingebaut. Die elektrischen Daten der Schichten können keine Aussage über die Konzentration dieser Störstellen machen, da auch Kohlenstoff als akzeptorartige Störstelle eingebaut wird. Da jedoch die einzelnen Akzeptorstörstellen verschiedene Bindungsenergien haben, kann ihr Einbau durch das Auftreten charakteristischer Übergänge im PL-Spektrum nachgewiesen werden /28/. Die von uns aufgenommenen PL-Spektren lassen keinen an andere Akzeptoren als Kohlenstoff gebundene Übergänge erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß Kohlenstoff als Akzeptorstörstelle für die p-Ladungsträgerkonzentration der Schichten verantwortlich ist.

Als letzte Möglichkeit für den Einbau extrinsischer Verunreinigungen muß schließlich Kohlenstoff selbst in Betracht gezogen werden, der aus im Restgas oder im Quellmaterial enthaltenen CO, CO_2 oder Kohlenwasserstoffen eingebaut werden kann /35/. Die Unterscheidung zwischen dem intrinsischen und extrinsischen Einbau von Kohlenstoff ist schwierig und muß auf der Gesamtheit der ermittelten Daten basieren. Für die Epitaxie mittels TMGa braucht der extrinsische Einbau aufgrund der durch das TMGa bedingten sehr hohen C-Konzentrationen nicht berücksichtigt werden. Bei der Verwendung von TEGa als Quellmaterial folgt der Kohlenstoffeinbau für verschiedene TEGa-Batches und für Wachstumstemperaturen oberhalb 815 K einheitlichen Regeln: eine Erhöhung der Wachstumstemperatur bewirkt ebenso wie eine Erniedrigung des V/III-Verhältnisses einen Anstieg der C-Konzentration (Bild 4.2, Bild 4.7). In diesem Bereich wird der Kohlenstoff aus intrinsischen Quellen, d.h. den TEGa-Molekülen selbst, eingebaut, da die Konzentration des Kohlenstoffs durch die Wachstumsbedingungen bestimmt ist. Für Wachstumstemperaturen unterhalb 815 K ist das nicht der Fall. Hier variiert die Abhängigkeit der C-Konzentration von der Wachstumstemperatur mit dem verwendeten TEGa-Batch. Bei der Epitaxie mittels TEGa-Batch #3 werden bei gleicher Wachstumstemperatur Schichten mit wesentlich höherer Ladungsträgerkonzentration abgeschieden als bei der Epitaxie mittels TEGa-Batch #2, obwohl das dabei eingestellte V/III-Verhältnis höher war (1.45 gegenüber 0.95). Dies deutet darauf hin, daß die Reinheit des Quellmaterials in diesem Bereich der Wachstumstemperatur für die elektrischen Eigenschaften der Schichten verantwortlich ist. Die elektrischen Daten dieser mit TEGa-Batch #3 abgeschiedenen Schichten lassen auf eine hohe Kompensation der Ladungsträger schließen (Bild 4.17). Dies zeigt, daß im TEGa-Batch #3 sowohl donorartige als auch akzeptorartige Verunreinigungen enthalten sind. Aus den SIMS und PL-Messungen an diesen Schichten läßt sich der Donator leider nicht identifizieren; es lassen sich auch keine Hinweise auf eine andere Akzeptorstörstelle als Kohlenstoff finden. Aus den bisher erhaltenen Daten läßt sich also nicht auf die Identität der in TEGa-Batch #3 enthaltenen Verunreinigungen schließen.

Als Schlußfolgerung aus den obigen Überlegungen ergibt sich also, daß für Löcherkonzentrationen unterhalb 10^{15} cm^{-3} der extrinsische Einbau von Donatoren und bei der Verwendung von TEGa bei einer Wachstumstemperatur unterhalb 815 K der extrinsische Einbau von donator- und akzeptorartigen Störstellen in Betracht gezogen werden muß. Bei der nachfolgenden Diskussion des intrinsischen Einbaus von Kohlenstoff in GaAs werden die Ergebnisse aus diesen Bereichen daher nicht berücksichtigt.

5.2 Einbaumechanismen von Kohlenstoff in GaAs

Im folgenden sollen die möglichen Einbaumechanismen anhand der von uns erzielten Ergebnisse diskutiert werden. Dazu sollen diese Ergebnisse hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

Eine signifikante Abhängigkeit der Konzentration des eingebauten Kohlenstoff von den untersuchten Substratorientierungen wurde nicht festgestellt (Tabelle 4.4); ebnsowenig konnte ein Einfluß der Temperatur des Hydridinjektors und damit des As_2/As_4-Verhältnisses auf den intrinsischen Kohlenstoffeinbau nachgewiesen werden (Tabelle 4.3).

Für festes effektives V/III-Verhältnis wurde bei der Epitaxie mittels TEGa oberhalb einer Wachstumstemperatur von 815 K ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Wachstumstemperatur beobachtet (Bild 4.7). Dies zeigt, daß der Kohlenstoffeinbau tatsächlich ein thermisch aktivierter Prozeß ist. Die dabei ermittelte Aktivierungsenergie für den Kohlenstoffeinbau war für das höhere V/III-Verhältnis mit 1.2 eV kleiner als für das niedrigere V/III-Verhältnis (1.7 eV). Dies deutet auf die Existenz mehrerer unterschiedlicher Einbaumechanismen des Kohlenstoff hin. Die für die bei höherem festem nominellen V/III-Verhältnis abgeschiedenen Schichten ermittelten Aktivierungsenergien (2.1 eV bis 2.4 eV) hängen nicht mehr signifikant vom V/III-Verhältnis ab. Der höhere Wert der Aktivierungsenergien ist durch den zunehmenden Einfluß der As_2-Desorption zu höheren Wachstumstemperaturen hin zu erklären. Bei der Epitaxie mittels TMGa ist für hohe V/III-Verhältnisse eine ähnliche Aktivierungsenergie (2.2 eV) wie bei der Verwendung von TEGa ermittelt worden. Zu niedrigeren V/III-Verhältnissen ist bei der Verwendung von TMGa keine signifikante Temperaturabhängigkeit zu erkennen (Bild 4.8).

Der Strahldruck der Gruppe V Komponenten hat bei festem Gruppe III Strahldruck einen deutlichen Einfluß auf die Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs (Bild 4.2, 4.3). Die für TEGa und TMGa ermittelte ähnliche Abhängigkeit der C-Konzentration vom Gruppe V Strahldruck ist von der Form x^a. Der Wert von a liegt dabei, außer bei den Epitaxien mittels TMGa bei T_W=815 K, die nahe an der Obergrenze der mit TMGa und AsH_3 erreichbaren C-Konzentrationen liegen, nahe bei -3/2.

Der in der MOVPE nachgewiesene Einbau des Kohlenstoff aus auf der Oberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffradikalen hat bei der Epitaxie mittels MOMBE nur eine untergeordnete Rolle. Dies folgt aus Untersuchungen zum Kohlenstoffeinbauin GaInAs /32/, in denen nachgewiesen wurde, daß

Kohlenstoffkonzentrationen unterhalb 10^{15} cm^{-3} bei der Verwendung von TEGa und TMIn als Quellmaterialien möglich sind, während bei der Epitaxie mittels TMGa und TEIn lediglich Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt über 10^{17} cm^{-3} erreicht wurden. Zusätzlich wurde in einer anderen Untersuchung bei der Abscheidung von GaAs mittels TMGa und As_4 ein Abfall der C-Konzentration mit zunehmender Wachstumstemperatur beobachtet /19/. Bei einem Einbau aus Kohlenwasserstoffradikalen sollte die Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs aufgrund der besseren Zerlegung dieser Spezies bei höheren Temperaturen ansteigen.

Ein Einbau des Kohlenstoffs aus abgesättigten Kohlenwasserstoffen wie CH_4 kann ebenfalls ausgeschlossen werden, wie experimentelle Untersuchungen zur thermischen Zerlegung des CH_4 zeigten /83/.

Wenn also der Einbau des Kohlenstoff nicht auf adsorbierte Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist, so kann nur noch der Einbaumechanismus über nicht aufgebrochene Ga-C Bindungen aus unvollständig zerlegtem TMGa oder TEGa für den intrinsischen Kohlenstoffeinbau verantwortlich sein.

Bei der Verwendung von TEGa kann dieser Mechanismus etwa über folgende Reaktionen ablaufen:

$$Ga(C_2H_5) \longleftrightarrow GaC + CH_4 + H \qquad (1)$$

$$2\,Ga(C_2H_5) \longleftrightarrow GaC + Ga + C_3H_8 + H_2 \qquad (2)$$

Für den Einbau von Kohlenstoff nach Reaktion (2) gegenüber (1) spricht der Nachweis von C_3H_n-Molekülen im Desorptionsfluß von der Oberfläche /52/. Bei der Verwendung von TMGa kann der Kohlenstoffeinbau über die Reaktion

$$Ga(CH_3) \longleftrightarrow GaC + H_2 + H \qquad (3)$$

geschehen. Der nachfolgende Einbau des GaC in den Kristall erfolgt dann über

$$GaC + V_{Ga} + V_{As} \longleftrightarrow Ga_{Ga} + C_{As} \qquad (4)$$

Im Falle des TMGa wäre es auch möglich, daß der Kohlenstoff in Form von CH_x-Komplexen ($x=1,2,3$) in den Kristall eingebaut wird.

$$Ga(CH_3) + V_{Ga} + V_{As} \longleftrightarrow Ga_{Ga} + (CH_3)_{As} \qquad (5)$$

In sehr hoch dotierten GaAs:C Schichten wurde anhand von Infrarotabsorptionsuntersuchungen die Existenz von stabilen C-H Komplexen nachgewiesen /84/.

Die bei der Verwendung von TEGa und TMIn gegenüber TMGa erzielten geringen Kohlenstoffkonzentrationen können nach diesem Mechanismus einfach durch die unterschiedlichen Bindungsstärken zwischen dem Metall und dem Kohlenstoff in den Metallorganikamolekülen erklärt werden. Die Bindung der Methylgruppe an das Metallatom beziehungsweise die des Ga-Atoms an das C-Atom ist stärker als die der Ethylgruppe an das Metallatom beziehungsweise die des In-Atoms an das C-Atom. Durch die höhere Energie der Ga-C Bindung beim TMGa würden beim Wachstum das TMGa

nicht so vollständig zerlegt wie das TEGa und somit würde wesentlich mehr Kohlenstoff eingebaut werden. Die von /19/ ermittelte Abnahme der C-Konzentration mit zunehmender Wachstumstemperatur kann dann durch die mit der Temperatur zunehmende Zerlegung des TMGa erklärt werden. Die dabei ermittelte Aktivierungsenergie entspricht in etwa der für die Abspaltung der letzten Methylgruppe notwendigen Energie.

Die von uns ermittelte Abhängigkeit der Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs von der Wachstumstemperatur bei der Verwendung von TMGa oder TEGa und AsH_3 lassen sich jedoch nicht durch einen einfachen Einbaumechanismus über nicht aufgebrochene Ga-C Bindungen erklären. Mit zunehmender Wachstumstemperatur sollte sich die Zerlegungsrate der Metallorganika, die in der MOMBE durch eine schrittweise Abspaltung der Kohlenwasserstoffradikale (R) nach den Reaktionen (6) bis (8) abläuft /85/, erhöhen.

$$GaR_3 \dashrightarrow GaR_2 + R \qquad (6)$$

$$GaR_2 \dashrightarrow GaR + R \qquad (7)$$

$$GaR \dashrightarrow Ga + R \qquad (8)$$

Insbesondere sollte durch einen vollständigeren Ablauf der Reaktion (8) die Population der GaR-Spezies auf der Oberfläche gesenkt und damit auch den Einbau von Kohlenstoff nach den Reaktionen (1) bis (3) vermindert werden.

Eine andere Möglichkeit der Zerlegung des TEGa wäre die β-Elimination, die in der MOVPE auch als Hauptzerlegungsschritt angegeben wird /38/. Die Existenz dieses Zerlegungsmechanismus in der MOMBE ist jedoch umstritten; während eine Untersuchung des Desorptionsflusses von der Oberfläche während der Epitaxie C_2H_4 und C_2H_6 mittels eines Massenspektrometers nachwies /52/, wurden in einer anderen mittels MBMS (Modulated Beam Mass Spectroscopy) durchgeführten Untersuchung keine dieser Spezies im Desorptionsfluß festgestellt /86/. Die Temperaturabhängigkeit dieser Zerlegungsreaktion wäre allerdings ähnlich zu der oben diskutierten; auch hier würde man bei höheren Temperaturen eine bessere Zerlegung des TEGa und damit einen geringeren Einbau von Kohlenstoff erwarten.

Weiter sollten sich bei einer Begrenzung des Kohlenstoffeinbaus durch thermische Zerlegung der Ga-C Bindungen die Aktivierungsenergien für den Einbau aus TEGa und TMGa aufgrund der unterschiedlichen Ga-C Bindungsenergien unterscheiden; jedoch sollte keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von dem bei der Epitaxie herrschenden V/III-Verhältnis festzustellen sein, da nicht einzusehen ist, warum die die Bindungsenergie des Kohlenstofatoms an das Ga-Atom vom Verhältnis der Gruppe III zu Gruppe V Komponenten auf der Oberfläche abhängen sollte.

Diese Voraussagen stehen im Widerspruch zu unseren Ergebnissen. Dadurch wird deutlich, daß das thermische Aufbrechen der Ga-C Bindung nicht als der begrenzende Prozeßschritt für den Einbau von Kohlenstoff anzusehen ist.

Zur tiefergehenden Klärung des Einbaumechanismus müssen noch die Reaktionsmechanismen, die den Einbau von Kohlenstoff verhindern, mit in Betracht gezogen werden. Ein für TMGa und TEGa gemeinsam vorherrschender Reduzierungsmechanismus, auf den die übereinstimmende Abhängigkeit der C-Konzentration vom V/III-Verhältnis hinweist, könnte die annähernd identischen Aktivierungsenergien und eventuell auch den Anstieg der Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs mit der Wachstumstemperatur erklären. Eventuell ablaufende Reduktionsmechanismen sollen im folgenden diskutiert werden.

Durch die einfache Desorption der Zerlegungsprodukte der Metallorganika wird Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt. Die Desorption von Ga-haltigen Reaktanden dürfte keinen Einfluß auf die Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs haben, da dadurch das Verhältnis der Ga-Atomen zu den C-Atomen auf der Oberfläche nicht wesentlich verändert wird. Durch die Desorption von Kohlenwasserstoffen würde zum einen die Konzentration der Kohlenwasserstoffradikale abnehmen und dadurch zum zweiten das Gleichgewicht der Zerlegungsreaktionen der Metallorganika ((6) bis (8)) auf die rechte Seite hin verschoben, sodaß eine geringere Menge Kohlenstoff eingebaut würde. Dieses Verhalten entspricht aber nicht der von uns beobachteten Abhängigkeit, so daß dieser Mechanismus wohl keine führende Rolle hat.

Die beobachtete Abnahme der Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs um über eine Größenordnung mit zunehmendem AsH_3-Strahldruck läßt auf eine dominierende Rolle der Arsen oder Wasserstoffspezies bei den Reduktionsmechanismen schließen. Deshalb sollen nun die auf diese Spezies zurückzuführenden Mechanismen diskutiert werden.

Zum einen bewirkt ein geringerer Arsenstrahldruck eine Erhöhung der Konzentration der Arsenleerstellen $[V_{As}]$. In dem Existenzbereich für GaAs gilt:

$$1/2\, As_2 + V_{As} \longleftrightarrow As_{As} \qquad (9)$$

Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = a_{As} \times [V_{As}]^{-1} \times [As_2]^{-1/2}$$

Falls also die Konzentration des eingebauten Kohlenstoff direkt proportional zu der Konzentration der As-Leerstellen ist, wäre die C-Konzentration umgekehrt proportional zur Wurzel des As_2-Strahldruckes:

$$[C_{As}] \sim [As_2]^{-1/2}$$

Mit zunehmender Temperatur wird nach diesem Mechanismus aufgrund der zunehmenden Konzentration der As-Leerstellen mehr Kohlenstoff eingebaut werden. Obwohl die Temperaturabhängigkeit dieses Mechanismus in die richtige Richtung weist, paßt die theoretische Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration vom As_2-Strahldruck nicht zu den von uns ermittelten Daten. Daher ist anzunehmen, daß es sich bei diesem Prozeß nicht um den bei unseren Wachstumsbedingungen vorherrschenden Reduzierungsmechanismus handelt.

Eine andere Möglichkeit wäre die Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus durch einen Alkyltransfer von den Ga- zu den As-Atomen und anschließende Desorption der As-Alkyle. Ein möglicher Reaktionsweg wäre:

$$GaR_3 + 3/2\,As_2 \longleftrightarrow Ga + 3\,AsR \qquad (10)$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$K = a_{Ga} \times [AsR] \times [GaR_3]^{-1} \times [As_2]^{-3/2}$$

R bezeichnet hier für das Kohlenwasserstoffradikal, also entweder CH_3 oder C_2H_5. Falls man nun vorraussetzt, daß die Konzentration des eingebauten Kohlenstoff proportional zur Konzentration der Metallorganika auf der Oberfläche ist und daß die Arsenalkyle sehr schnell von der Substratoberfläche desorbieren, so daß Reaktionen von rechts nach links vernachlässigbar sind, erhält man die experimentell von uns ermittelte Abhängigkeit vom As_2-Strahldruck:

$$[C_{As}] \sim [As_2]^{-3/2}$$

Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen sind auch As-Alkyle im Desorptionsfluß von der Substratoberfläche beim Wachstum von GaAs mittels TEGa und As_4 nachgewiesen worden /52/; es handelte es sich dabei in erster Linie um Arsenmonoalkyle, aber es wurden auch Di- und Trialkyle und kompliziertere Moleküle wie $(C_2H_5)_xAs_2$ (x=1,2,3,4) nachgewiesen. Dies ist ein Indiz dafür, daß auch kompliziertere Reaktionen als (10) zu einer Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus durch Alkyltransfer führen, wie etwa

$$GaR_3 + As_2 \longleftrightarrow Ga + AsR + AsR_2 \qquad (11)$$

$$GaR_3 + 1/2\,As_2 \longleftrightarrow Ga + AsR_3 \qquad (12)$$

$$GaR_3 + 2\,As_2 \longleftrightarrow Ga + 2\,AsR + As_2R \qquad (13)$$

$$2\,GaR_3 + 2\,As_2 \longleftrightarrow Ga + 2\,AsR + As_2R_4 \qquad (14)$$

Der Grad der Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus von der Wachstumstemperatur sollte daher je nach vorherrschendem Reaktionsweg zwischen a=-0.5 and a=-2 liegen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen (10) bis (14) läßt sich ohne verfügbare genaue thermodynamische Daten nicht exakt bestimmen; es ist jedoch anzunehmen, daß mit zunehmender Wachstumstemperatur das Gleichgewicht auf die rechte Seite verlagert wird, da die Zerlegung der Metallorganika dadurch gefördert wird. Wachstumsversuche mit unzerlegtem TMAs als Gruppe V Quellmaterial /87/ haben gezeigt, daß dieses Arsenalkyl in der MOMBE aufgrund der hohen As-C Bindungsstärke durch reine Oberflächenreaktionen nicht zerlegt wird, sodaß die Zunahme der Zerlegung der Arsenalkyle auf der rechten Seite der Reaktionsgleichungen (10) bis (14) vernachlässigt werden kann. Somit ist zu erwarten, daß mit zunehmender Wachstumstemperatur der Alkyltransfer zunimmt und daher weniger Kohlenstoff eingebaut wird. Eine genaue Klärung dieser Frage

kann jedoch nur durch weitere Untersuchung des Desorptionsfluß von der Oberfläche mittels MBMS erreicht werden.

Damit folgt für den auf Alkyltransfer beruhenden Reaktionsmechanismus, daß zum ersten durch ihn zwar der von uns beobachtete Grad der Abhängigkeit der C-Konzentration vom V/III-Verhältnis zu erklären ist, zum zweiten aber die aus diesem Mechanismus abgeleitete Temperaturabhängigkeit nicht mit den von uns ermittelten Daten übereinstimmt.

Zusammenfassend läßt sich also zu den bisher diskutierten Reduktionsmechanismen sagen, daß keiner von beiden eine zufriedenstellende Erklärung für die von uns beobachteten Abhängigkeiten darstellt. Zudem läßt sich durch keinen dieser Reduzierungsmechanismen die oben bereits erwähnte von einer anderen Gruppe beobachtete /19/ völlig andere Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus bei der Verwendung einer As_4 Feststoffquelle anstelle von AsH_3 erklären, da die Begrenzung der Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs durch die Konzentration der As-Leerstellen auf der Oberfläche oder durch den Alkyltransfer auch bei der Epitaxie mit reinem As_4 als Quellmaterial möglich sind. Es liegt also die Vermutung nahe, daß dieser Unterschied der Temperaturabhängigkeit und auch die bei der Epitaxie von GaAs:C mittels TMGa und As_4 anstelle von AsH_3 erreichbaren höheren Löcherkonzentrationen von $1.5X10^{21}$ cm^{-3} /19/ auf einen Reduzierungsmechanismus zurückzuführen sind, der durch die bei der Zerlegung des AsH_3 entstehenden Wasserstoffatome und Wasserstoffmoleküle bestimmt wird. Eine Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus durch die Verwendung von As_2 anstelle von As_4 kann ausgeschlossen werden, wie die geringe Variation der C-Konzentration mit der Injektortemperatur (Bild 4.11) zeigt.

In früheren Untersuchungen zum Einfluß des Wasserstoffs auf die elektrischen Eigenschaften von GaAs ist festgestellt worden, daß bei der Epitaxie mittels MBE die Zuführung von H_2 die Hintergrunddotierung der akzeptorartigen Störstellen (wahrscheinlich C) senken kann /88/. Andere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Epitaxie von GaAs mittels TMGa und As_4 die Löcherkonzentration durch Zufuhr von molekularem Wasserstoff um einen Faktor 2 und durch Zufuhr von ionisiertem Wasserstoff um zwei Größenordnungen gesenkt werden kann /59/. Da bei der Zerlegung von AsH_3 im Injektor sowohl molekularer als auch ionisierter Wasserstoff entsteht, könnten folgende Reaktionen die Zerlegung der Metallorganika erleichtern und somit den Einbau von Kohlenstoff reduzieren.

$$Ga(CH_3) + H \longleftrightarrow Ga + CH_4 \qquad (15)$$

$$Ga(C_2H_5) + H \longleftrightarrow Ga + C_2H_6 \qquad (16)$$

Eine Erhöhung der H_2- beziehungsweise H-Konzentration würde das Gleichgewicht in den Reaktionen für den Einbau aus Gallium-Kohlenstoffkomplexen ((1) bis (3)) auf die rechte Seite hin verschieben und somit diesen Reaktionsweg für den Einbau von Kohlenstoff unterdrücken. Über den für diesen Reaktionsmechanismus geltenden genauen Grad der Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus vom Strahldruck der AsH_3-Zerlegungsprodukte läßt sich keine Aussage machen, da die genauen Anteile von

H_2 und H an der Zusammensetzung des Molekularstrahls von der Konstruktionsart des verwendeten Injektortyps abhängt. Dies würde auch erklären, warum von verschiedenen Gruppen unterschiedliche Stärken der Abhängigkeit der C-Konzentration vom Gruppe V Strahldruck beobachtet wurden /26,24,54/. Da diese Gruppen unterschiedliche Injektoren verwendeten, war der jeweilig vorherrschende Reduktionsmechanismus aufgrund des unterschiedlichen Angebots an H_2 und H ein anderer.

Für die Temperaturabhängigkeit des auf den Wasserstoffspezies basierenden Reduktionsmechanismus ist anzunehmen, daß sich bei den Reaktionen (1) bis (3) das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur auf die rechte Seite hin verlagert; allerdings sollte auch die vollständige Zerlegung der Metallorganika über (6) bis (8) bei höherer Temperatur schneller und vollständiger ablaufen, so daß insgesamt geringere C-Konzentrationen in den Schichten erwartet werden können. Dies steht im Gegensatz zu den von uns ermittelten Daten.

Zusätzlich sollte bei einem von Wasserstoffspezies bestimmten allgemein dominierenden Reduktionsmechanismus ein Unterschied im Einbauverhalten des Kohlenstoff aus TEGa bei der Verwendung von As_4 anstelle von AsH_3 festzustellen sein. Solche Untersuchungen sind auch durchgeführt worden /23/. Sie zeigen jedoch den qualitativ gleichen Anstieg der C-Konzentration mit der Wachstumstemperatur oberhalb etwa 815 K wie die von uns und anderen Gruppen /24,25,26/ ermittelten Ergebnissen. Dies läßt darauf schließen, daß bei der Verwendung von TEGa ein anderer der diskutierten Reduktionsmechanismen dominierend ist und die von uns ermittelten für TEGa und TMGa identischen Abhängigkeiten des Kohlenstoffeinbau von der Wachstumstemperatur und vom AsH_3-Strahldruck zufällig sind.

Die Diskussion der Einbaumechanismen auf der Grundlage der bisher bekannten Daten und Ergebnisse hat gezeigt, daß es bis jetzt nicht möglich ist, ein einheitliches Modell eines Reaktionsmechanismus für den Einbau bzw für die Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus bei der Epitaxie mittels TEGa und TMGa zu entwickeln. Die Ergebnisse deuten vielmehr auf eine Vielzahl komplexer Prozesse und Reaktionen auf der Oberfläche hin, deren Bedeutung in hohem Maße von den gewählten Wachstumsparametern abhängt. Für die Unterscheidung der Dominanz dieser Reaktionsmechanismen sind noch weitergehende Untersuchungen über die auf der Oberfläche stattfindenden Reaktionen nötig. Dies kann z.B. durch MBMS-Messungen oder auch durch andere oberflächenanalytische Methoden wie z.B. HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) geschehen.

5.3 Eigenschaften von Kohlenstoff in GaAs

Die elektrischen Daten der in der MOMBE abgeschiedenen mit Kohlenstoff dotierten GaAs-Schichten zeigen, daß Kohlenstoff in niedrigen Konzentrationen nahezu ausschließlich als Akzeptorstörstelle eingebaut wird. Die Bindungsenergie dieser Akzepteorstörstelle kann aus der energetischen Lage des (e,C°) Übergangs bestimmt werden und beträgt 26.7 meV, was in guter

Übereinstimmung mit dem in der Literatur /28/ angegebenen Wert von 26.0 meV ist. Bei niedrigen Löcherkonzentrationen ist aus dem Vergleich der Beweglichkeiten der C-dotierten Schichten mit den Literaturdaten der Beweglichkeiten von mit anderen Akzeptorstörstellen dotierten Schichten (Bild 4.16) keine Selbstkompensation des Akzeptors Kohlenstoff festzustellen.

Ein direkter Einfluß der Kohlenstoffkonzentration auf die Morphologie oder die Kristallinität der Schichten konnte selbst bei sehr hohen p-Ladungsträgerkonzentration nicht festgestellt werden. Obwohl es Hinweise auf eine Relaxation der Probe #142 gibt, ist unter dem Mikroskop kein bei relaxierten Schichten oft beobachtetes /89/ sogenanntes "cross-hatching" zu erkennen gewesen. Über das theoretisch zu erwartende /90/ und auch schon experimentell festgestellte /21/ Schrumpfen der Bandlücke bei hohen p-Ladungsträgerkonzentration kann hier keine Aussage gemacht werden, da die Identität der beobachteten PL-Übergänge bei hohen Löcherkonzentrationen nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Als Indiz für die erwartete Verbreiterung des Akzeptorbandes /81/ oberhalb einer p-Konzentration von 10^{18} cm^{-3} kann die Zunahme der Halbwertsbreite des (e,C°) Übergangs mit steigender Ladungsträgerkonzentration angesehen werden (Bild 4.16). Die bei sehr hohen Ladungsträgerkonzentrationen ($> 10^{19}$ cm^{-3}) ermittelten Halbwertsbreiten sind sehr viel geringer als in der Literatur angegeben /75/. Die Identität dieser Übergänge müßte daher auch noch genauer durch temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen und Absorptionsmessungen untersucht werden.

Mit zunehmender C-Konzentration sinkt die Gitterkonstante der GaAs:C-Schichten, die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Konzentration des sich auf Gitterplätzen befindlichen Kohlenstoffs kann dabei in erster Näherung durch ein Vegardsches Gesetz beschrieben werden (Bild 4.14). Aus dem Vergleich der Ergebnisse der SIMS-, Hall- und XRD-Messungen folgt, daß zu hohen Kohlenstoffkonzentrationen eine verstärkte Autokompensation des Kohlenstoff durch zunehmenden Einbau als Donator stattfindet. Dieser Effekt ist auch schon für Si als Dotiermaterial beobachtet worden, dort allerdings schon bei weit geringeren Konzentrationen /83/. Diese Selbstkompensation würde die Verwendung des Kohlenstoff als Dotiermaterial bei sehr hohen Konzentrationen einschränken. Neue Untersuchungen mit CCl_4 als gasförmigem Dotierstoff haben allerdings gezeigt, daß die Beweglichkeit dieser durch CCl_4 mit Kohlenstoff dotierten Schichten bei gleicher Ladungsträgerkonzentration ($>10^{20}$ cm^{-3}) wesentlich höher waren als die der mittels TMGa dotierten GaAs-Schichten /91/. Eine mögliche Erklärung wäre, daß der Kohlenstoff aus CCl_4 bevorzugt auf As-Plätzen eingebaut wird und die Selbstkompensation somit vermindert wird. Zur genauen Klärung dieser Frage sind jedoch noch weiter Untersuchungen zum Kohlenstoffeinbau aus CCl_4 notwendig.

Ein Indiz für den Einbau des Kohlenstoffs auf Zwischengitterplätze während der Epitaxie ist die ermittelte Differenz aus $[N_D + N_A]$ und der gesamten aus SIMS-Messungen ermittelten Kohlenstoffkonzentration $[C]_{SIMS}$. Diese Differenz könnte auch durch die Fehlergrenzen der Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration (etwa 50%) bedingt sein.

Wie durch das Tempern einer hoch mit Kohlenstoff dotierten Schicht gezeigt werden konnte, ist die hohe Konzentration der Kohlenstoffatome auf den substituellen Plätzen nur metastabil. Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration und der Gitterverspannung bei gleichzeitiger Konstanz der Konzentration des gesamten Kohlenstoff bei den getemperten Proben weist auf einen Platzwechsel der C-Atome auf Zwischengitterplätze hin. Die Anzahl der Platzwechsel nimmt mit zunehmender Tempertemperatur zu, so daß schließlich bei $T_{Temper} = 1025$ K über 90% der C-Atome auf einem interstitiellen Platz sitzen. Die aus der Temperaturabhängigkeit abgeschätzte Aktivierungsenergie (Bild 4.18) für diesen Platzwechsel beträgt etwa 0.4 eV. Die drastische Abnahme der Ladungsträgerkonzentration läßt darauf schließen , daß von diesen C-Atomen nur sehr wenige elektrisch aktiv sind. Obwohl diese Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration durch das Altern im Prinzip die Verwendbarkeit des Akzeptors Kohlenstoff für elektronische Bauelemente auf wenig kritische Schichten wie Kontaktierungsschichten einschränkt, da eine Abnahme der elektrischen Ladungsträger in der hier beobachteten Größenordnung in einer kritischeren Schicht wie zum Beispiel der hoch p-dotierten Basis eines HBT zu einer signifikanten Veränderung der charakteristischen Eigenschaften des Bauelementes führen würde, ist im Vergleich zu den wesentlich ungünstigeren Eigenschaften anderer Akzeptoren wie Be oder Zn bei solch hohen Konzentrationen Kohlenstoff zur Zeit wohl als der beste Akzeptordotierstoff für das System $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ anzusehen. Um festzustellen, bis zu welchen Konzentrationen Kohlenstoff in GaAs auf den substituellen Plätzen stabil und somit tauglich als Dotierstoff für aktive Schichten in Bauelementen ist, müßen weiterführende Untersuchungen an getemperten mit Kohlenstoff dotierten Schichten durchgeführt werden.

6 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse geben einen Einblick in die Einbaumechachanismen von Kohlenstoff aus den in der MOMBE verwendeten Quellmaterialien und die Eigenschaften des Kohlenstoffs in GaAs. Es wurde festgestellt, daß der extrinsische Einbau von Störstellen bei der Epitaxie mittels TEGa für Wachstumstemperaturen unterhalb $T_W = 815$ K und für Ladungsträgerkonzentrationen $p < 10^{15}$ cm^{-3} berücksichtigt werden muß; bei anderen Wachstumsbedingungen und bei der Verwendung von TMGa als Quellmaterial jedoch keine Rolle spielt. Die untersuchten verschiedenen Substratorientierungen und die Variation des As_2/As_4-Verhältnisses über die Injektortemperatur ließen keinen signifikanten Einfluß auf den intrinsischen Kohlenstoffeinbau erkennen.. Durch erstmalige Trennung der Einflüsse der Wachstumstemperatur und des V/III-Verhältnisses konnte nachgewiesen werden, daß der Kohlenstoffeinbau ein thermisch aktivierter Prozeß ist. Die dabei gefundenen verschiedenen Aktivierungsenergien für verschiedene V/III-Verhältnisse lassen auf mehrere verschiedene Einbaumechanismen schließen. Die Ergebnisse lassen sich nur zum Teil durch einen Einbaumechanismus erklären, bei dem der Einbau von Kohlenstoff durch das thermische Aufbrechen der Ga-C Bindungen begrenzt ist. So kann die um etwa drei Größenordnungen höhere Konzentration des eingebauten Kohlenstoff bei der Verwendung von TMGa anstelle von TEGa als Quellmaterial durch die unterschiedliche Bindungsstärke des Kohlenstoff zum Metallatom hin erklärt werden. Die beobachtete Abhängigkeit des Kohlenstoffeinbau von der Wachstumstemperatur kann jedoch qualitativ nur verstanden werden, indem Mechanismen zur Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus mit in Betracht gezogen werden. Die immense Verringerung der C-Konzentration in GaAs durch die Erhöhung des während der Epitaxie herrschenden V/III-Verhältnisses zeigt die große Bedeutung des Arsen- und Wasserestoffangebots für die Reduzierungsmechanismen des Kohlenstoffeinbaus auf. Verschiedene mögliche solcher Mechanismen wurden diskutiert. Ein allgemein vorherrschender Prozeß konnte nicht bestimmt werden; vielmehr deuten die ermittelten Ergebnisse auf mehrere konkurrierend ablaufende Reaktionen hin, die je nach Wachstumsbedingungen unterdrückt oder bevorzugt werden. Einen tieferen Einblick in die auf der Oberfläche stattfindenden Reaktionen beim Einbau von Kohlenstoff könnten in unserer Anlage nicht durchführbare genauere Untersuchungen der von der Oberfläche desorbierten Spezies mittels MBMS geben.

Die ermittelten Daten aus den Messungen der elektrischen und optischen Eigenschaften der mit Kohlenstoff dotierten Schichten zeigen, daß Kohlenstoff in GaAs als akzeptorartige Störstelle eingebaut wird. Ein direkter Einfluß der Konzentration des eingebauten Kohlenstoffs auf die Morphologie oder die Kristallinität der Schichten konnte selbst bei den höchsten erreichten p-Ladungsträgerkonzentrationen von 1.9×10^{20} cm^{-3} nicht festgestellt werden. Bei Kohlenstoffkonzentrationen oberhalb von 10^{19} cm^{-3} zeigt sich eine deutliche Verringerung der Gitterkonstante aufgrund des im Vergleich zu Ga und As kleineren kovalenten Radius des Kohlenstoffs; die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Konzentration des auf substituellen Gitterplätzen eingebauten Kohlenstoffs kann durch ein Vegardsches Gesetz

ausgedrückt werden. Zu hohen Konzentrationen hin wird Kohlenstoff zunehmend auch in das Ga-Untergitter eingebaut, was zu einer Selbstkompensation der elektrischen Ladungsträger führt; weiter gibt es Indizien dafür, daß der Kohlenstoff schon während der Epitaxie auch auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Messungen an getemperten Schichten haben gezeigt, daß die hohen Konzentrationen von Kohlenstoff auf substituelle Gitterplätze nur metastabil sind; die Ergebnisse lassen auf einen durch das Tempern beschleunigten Wechsel des Kohlenstoff auf Zwischengitterplätze schließen. Dies beschränkt zwar im Prinzip die Verwendbarkeit des hoch Kohlenstoff ($> 5x10^{19}\ cm^{-3}$) dotierten GaAs in Bauelementen auf passive Schichten wie zum Beispiel Kontaktschichten, im Vergleich mit den Eigenschaften anderer als Akzeptor eingebauten Störstellen wie Be, Zn oder Mg ist Kohlenstoff jedoch als der für die Verwendung in Bauelementen geeigneste Akzeptordotierstoff im System $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ anzusehen.

7 Anhang

Reinigungverfahren für GaAs-Wafer

1.Verfahren:

3 x 1 min spülen in 2-Propanol (im Ultraschallbecken)

1 x 1 min kochen in 2-Propanol

3 x 1 min spülen in 2-Propanol (im Ultraschallbecken)

1 x 1 min spülen in DI-Wasser

1 x 1 min kochen in HCl

mit DI-Wasser unterlegen

1 x 2 min spülen in DI-Wasser

trockenschleudern

2.Verfahren:

1 x 1 min ätzen in H_2SO_4:H_2O_2:H_2O (10:1:1)

1 x 2 min spülen in DI-Wasser

trockenschleudern

Substratmaterialien

#1: GaAs-(100) 2° off -> (110), Cr-dotiert, semiisolierend, Hersteller: Showa Denko

#2: GaAs-(100) 2° off -> (110), Cr-dotiert, semiisolierend, Hersteller: Crystal Specialties

#3: GaAs-(100), Cr-dotiert, semiisolierend, Hersteller: Crystal Specialties

#4: GaAs-(100), undotiert, semiisolierend, Hersteller: Wacker Chemtronics

Quellmaterialien

AsH_3 #1:	UCAR 100% AsH_3, Phoenix Plus
AsH_3 #2:	UCAR 100% AsH_3, Phoenix Plus, gereinigt durch Milliporefilter WPSG
TEGa #1:	Morton International Stock# 89719 Lot# H19GE
TEGa #2:	Morton International Stock# 89718 Lot# E29GE
TEGa #3:	Morton International Stock# 89718 Lot# A30JE
TMGa #1:	Morton International Stock# 87927 Lot# C19GE
TMGa #2:	Morton International Stock# 87927 Lot# C3GE

8 Literaturverzeichnis

1 E.H.C.Parker "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy"
Plenum Press New York (1985)

2 S.M.Sze "Physics of Semiconductor Devices"
Wiley New York (1981)

3 H.Ibach, H.Lüth "Festkörperphysik" 3.Auflage
Springer Berlin (1989)

4 M.A.Herman, H.Sitter "Molecular Beam Epitaxy"
Springer Series in Materials Science 7 Springer Berlin (1988)

5 W.T.Tsang, T.H.Chiu, J.E.Cunningham and A.Robertson
Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1376

6 C.R.Stanley, R.F.C.Farrow and P.W.Sullivan
"MBE ofInP and other P-Containing Compounds"
in "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy"
ed.: E.H.C.Parker Plenum Press New York (1985)

7 Proceedings of IC-MOVPE5
Journ. Cryst. Growth 107 (1991)

8 H.M.Manasevit
Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 156

9 J.Hergeth, D.Grützmacher, F.Reinhardt and P.Balk
Journ. Cryst. Growth 107 (1991) 537

10 M.R.Leys and H.Veenvliet
Journ. Cryst. Growth 55 (1981) 145

11 E.Veuhoff, W.Pletschen, P.Balk and H.Lüth
Journ. Cryst. Growth 55 (1981) 30

12 Proceedings of ICCBE-2
Journ. Cryst. Growth 105 (1990)

13 W.T.Tsang
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 1

14 Y.M.Houng
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 124

15 W.T.Tsang
Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 1086

16 H.Heinecke, A.Brauers, F.Grafahrend, C.Plass, N.Pütz, K.Werner, M.Weyers, H.Lüth and P.Balk
Journ. Cryst. Growth 77 (1986) 303

17 J.Finders, J.Geurts, B.Opitz, O.Kayser and P.Balk
Journ. Cryst. Growth 107 (1991) 151

18 M.Weyers, N.Pütz, H.Heinecke, M.Heyen, H.Lüth and P.Balk
Journ. Electron. Mat. 15 (1986) 57

19 M.Konagai, T.Yamada, T.Akatsuka, K.Saito, E.Tokumitsu and K.Takahashi
Journ. Cryst. Growth 98 (1989) 167

20 C.E.C.Wood "Dopant Incorporation, Characteristics and Behavior"
in "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy"
ed.: E.H.C.Parker Plenum Press New York (1985)

21 B.J.Aitchison, N.M.Haegel, C.R.Abernathy and S.J.Pearton
Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1154

22 T.Y.Kuo, T.H.Chiu, J.E.Cunningham, K.W.Goossen, C.G.Fonstad and F.Ren
Electronics Letters 26 (1990) 1260

23 J.Saito, K.Ono and K.Kondo
Jap. J. Appl. Phys. 28 (1989) L738

24 J.L.Benchimol, F.Alexandre, Y.Gao and F.Alaoui
Journ. Cryst. Growth 95 (1989) 150

25 M.Gotoda, S.Maruno, Y.Morishita, Y.Nomura and H.Ogata
Journ. Cryst. Growth 100 (1990) 5

26 T.H.Chiu, W.T.Tsang, E.F.Schubert and E.Agyekeum
Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1109

27 N.W.Ashcroft and N.D.Mermin "Solid State Physics"
Saunders College Philadelphia (1987)

28 M.Illegems "Properties of III-V Layers"
in "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy"
ed.: E.H.C.Parker Plenum Press New York (1985)

29 C.R.Abernathy, S.J.Pearton, M.O.Manasreh, D.W.Fischer and D.N.Talwar
Appl. Phys. Letters 57 (1990) 294

30 J.L.Benchimol, F.Alaoui, Y.Gao, G.Le Roux, E.V.K. Rao and F.Alexandre
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 135

31 M.Kamp, M.Weyers, H.Heinecke, H.Lüth and P.Balk
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 178

32 M.Kamp, R.Contini, K.Werner, H.Heinecke, M.Weyers, H.Lüth and P.Balk
Journ. Cryst. Growth 95 (1989) 154

33 M.Weyers
Dissertation IHT RWTH Aachen (1990)

34 T.J.de Lyon, P.Kirchner, J.M.Woodall, D.T.McInturff, G.J.Scilla, F.Cardone and N.I.Buchan
Proceedings of MBE VI

35 R.P.Mariella jr., A.C.Diebold, S.W.Steinhauser
Inst. Phys. Conf. Ser. No 96 (1988) 73

36 M.J. McCollum, S.L.Jackson, I.Szafranek and G.E.Stillman
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 316

37 M.Hata, N.Fukuhara, Y.Zempo, M.Isemura, T.Yako and T.Maeda
Journ. Cryst. Growth 93 (1988) 543

38 M.Yoshida, H.Watanabe and F.Uesugi
Journ. Electrochem. Soc. 132 (1985) 677

39 H.Lüth
J.Vac.Sci.Technol. A7 (1989) 696

40 C.A.Larsen, S.H.Li, N.I.Buchan, G.B.Stringfellow and D.W.Brown
Journ. Cryst. Growth 102 (1990) 126

41 G.B.Stringfellow
Journ. Electron. Mat. 17 (1988) 327

42 C.A.Larsen, N.I.Buchan and G.B.Stringfellow
Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 480

43 S.Takagishi und H.Mori
Jap. J. Appl. Phys. 22 (1983) L795

44 G.Arens, H.Heinecke, N.Pütz, H.Lüth and P.Balk
Journ. Cryst. Growth 76 (1986) 305

45 T.F.Kuech and E.Veuhoff
Journ. Cryst. Growth 68 (1984) 148

46 S.Horiguchi, K.Kimura, S.Takagishi, K.Kamon, M.Mashita, M.Mihara and M.Ishii
Jap. J. Appl. Phys. 26 (1987) 2002

47 R.M.Lum, J.K.Klingert, D.W.Kisker, G.M.Tennant, M.D.Morris, D.J.Malm, J.Kovalchick and L.A.Heimbrook
Journ. Electron. Mat. 17 (1988) 101

48 K.Kimura, S.Takagishi, S.Horiguchi, K.Kamon, M.Mihara and M.Ishii
Jap. J. Appl. Phys. 25 (1986) 1393

49 A.Brauers, O.Kayser, R.Kall, H.Heinecke ,P.Balk and H.Hofmann
Journ. Cryst. Growth 93 (1988) 7

50 N.Pütz, E.Veuhoff, H.Heinecke, M.Heyen, H.Lüth and P.Balk
Journ. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 671

51 M.B.Panish and R.A.Hamm
Journ. Cryst. Growth 78 (1986) 445

52 K.Kimura, S.Horiguchi, K.Kamon, M.Mashita, M.Mihara and M.Ishii
Jap. J. Appl. Phys. 26 (1987) 419

53 K.Saito, E.Tokumitsu, T.Akatsuka, M.Miyauchi, T.Yamada, M.Konagai and K.Takahashi
Inst. Phys. Conf. Ser. No96 (1988) Chapter 2 69

54 S.Horiguchi, K.Kimura, K.Kamon, M.Mashita, M.Shimazu, M.Mihara and M.Ishii
Jap. J. Appl. Phys. 25 (1986) L979

55 T.H.Chiu, W.T.Tsang, J.A.Ditzenberger, C.W.Tu, F.Ren and C.S.Wu
Journ. Electron. Mat. 17 (1988) 217

56 J.H.Neave,P.Blood and B.A.Joyce
Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 311

57 K.Nagata, Y.Iimura, Y.Aoyagi, S.Namba, S.Den and A.Moritani
Journ. Cryst. Growth 93 (1988) 265

58 H.Sugiura, M.Kawashima and Y.Horikoshi
Jap. J. Appl. Phys. 25 (1986) 950

59 E.Tokumitsu, Y.Kudou, M.Konagai and K.Takahashi
Jap. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1189

60 N.Pan, S.S.Bose, M.H.Kim, G.E.Stillman, F.Chambers, G.Devane, C.R.Ito, and M.Feng
Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 596

61 K.Saito, E.Tokumitsu, T.Akatsuka, M.Miyauchi, T.Yamada, M.Konagai and K.Takahashi
Journ. Appl. Phys. 64 (1988) 3975

62 W.Hoke, P.Lemonias, P.Lyman, H.Hendriks, D.Weir and P.Colombo
Proceedings of MBE VI

63 Produktinformation Morton International

64 D.J. Stirland and B.W. Staugham
Thin Solid Films 31 (1976) 139

65 A.Hessel
Diplomarbeit ISI Forschungszentrum Jülich (1990)

66 C.P.Stewart, S.R.Blight, R.E. Nicholls
GEC Journal of Research 4 (1986) 229

67 Produktinformation Philips High Resolution X-Ray Diffraction

68 M Weyers
Diplomarbeit II. Physikalisches Institut RWTH Aachen (1985)

69 J.R.Arthur
Journ. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 2257

70 R.Heckingbottom "The Application of Thermodynamics to Molecular Beam Epitaxy"
in "Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures"
eds. L.L.Chang and K.Ploog NATO ASI Series E (1985)

71 H.Seki and A.Koukitu
Journ. Cryst. Growth 78 (1986) 342

72 C.Lohe
Diplomarbeit IHT RWTH Aachen (1988)

73 C.T.Foxon, J.A.Harvey and B.A.Joyce
Journ. Phys. Chem. Solids 34 (1974) 1693

74 S.Ambros
Diplomarbeit Basislabor RWTH Aachen (1987)

75 R.People and J.C.Bean
Appl. Phys. Letters 47 (1985) 322

76 T.J. de Lyon, J.M. Woodall, M.S. Goorsky, and P.D. Kirchner
Appl. Phys. Letters 56 (1990) 1040

77 S.N.G. Chu, A.T. Marcrander, K.E. Strege, and W.D. Johnston, Jr.
Journ. Appl. Phys. 57 (1985) 249

78 S.Ambros, M.Kamp, K.Wolter, M.Weyers, H.Heinecke, H.Kurz and P.Balk
Journ. Appl. Phys. 64 (1988) 5098

79 Y.Makita, T.Nomura, K.Kudo, K.Irie, N.Ohnishi, Y.Takeushi, H.Tanaka, M.Mori
and Y.Mitsuhashi
Jap. J. Appl. Phys. 60 (1986) 2502

80 G. Lukowski and A.J. Varga
Journ. Appl. Phys. 35 (1964) 3419

81 W.K.Chu, J.W.Mayer and M.A.Nicolet "Backscattering Spectrometry"
Academic Press New York (1978)

82 Y.G.Chai, R.Chow and C.E.C.Wood
Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 800

83 N.Pütz
Dissertation IHT RWTH Aachen (1985)

84 D.M. Kozuch, M. Stavola, S.J. Pearton, C.R. Abernathy and J.Lopata
Applied Physics Letters 57 (1990) 2561

85 C.T.Foxon
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 87

86 T.Martin and C.R.Whitehouse
Journ. Cryst. Growth 105 (1990) 57

87 J.Musolf Diplomarbeit
IHT RWTH Aachen (1990)

88 A.R.Calawa
Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 1020

89 K.Y.Ma, Z.M.Fang, R.M.Cohen and G.B.Stringfellow
Journ. Cryst. Growth 107 (1991) 416

90 H.S.Bennett
Journ. Appl. Phys. 60 (1986) 2866

91 M.C.Hanna, Z.H.Lu and A.Majerfeld
Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 164

Mein Dank gilt all denen, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit behilflich waren, insbesondere:

Markus Kamp für die Betreuung dieser Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft,

Frank König für die tatkräftige Unterstützung bei der Herstellung und Auswertung der Schichten,

Byoung-Chul Choi und Volker Frese für die CV-Messungen,

Hilde Hardtdegen und Ralf Meyer für das Tempern der Schichten und die Röntgenmessungen,

Andreas Hessel und Jörg Appenzeller für so manche Hall-Messung,

Dr. J. Herion für das Erstellen der SIMS-Profile,

den übrigen Mitarbeitern der Gruppe, die durch ihre Hilfsbereitschaft zur Lösung vieler Probleme beitrugen,

Professor H. Lüth für die Ermöglichung der Arbeit.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2470
April 1991
ISSN 0366-0885