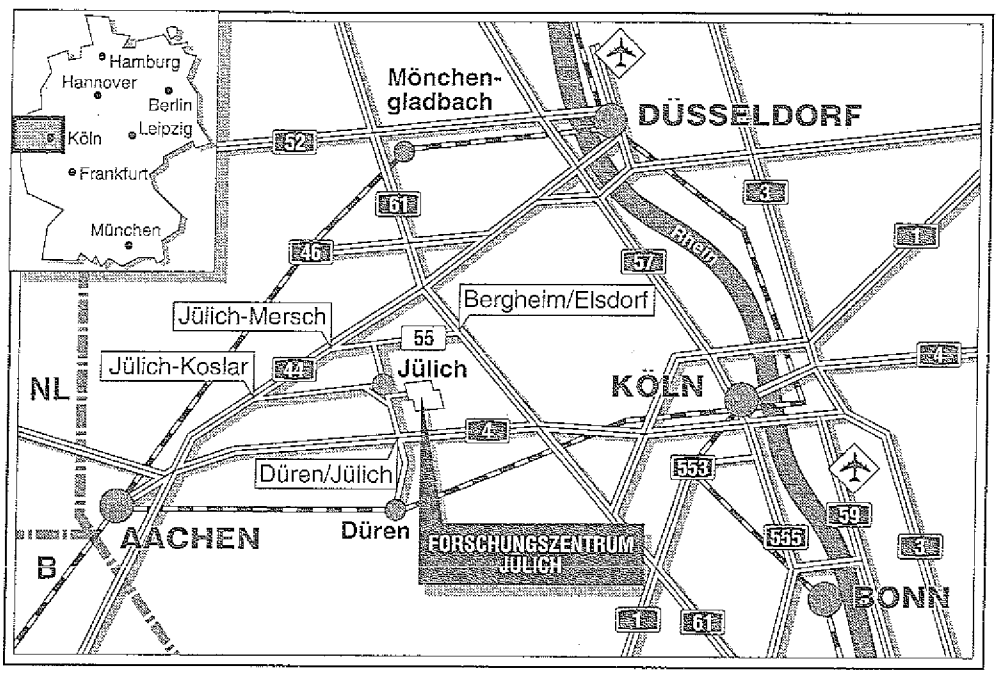
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Verwendbarkeit von N_2 als Trägergas bei der Niedrigdruckgasphasenepitaxie von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$

Martin Hollfelder



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2713
ISSN 0366-0885
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2713

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

Verwendbarkeit von N_2 als Trägergas bei der Niedrigdruckgasphasenepitaxie von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$

Martin Hollfelder

Inhalt

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die Informationstechnologie gewinnt in der Kommunikationsgesellschaft immer mehr an Bedeutung. Derzeit beträgt das Volumen der elektronischen Bauelemente am Weltmarkt ca. 200 Milliarden DM und im Jahr 2000 werden Mikrochips neben Rohöl wohl das wichtigste Wirtschaftsgut sein. Stellvertretend für die schnelle Entwicklung der Technologie ist der Computermarkt, wo der größte erhältliche Speicherchip zur Zeit eine Kapazität von 16 Megabit besitzt, der 64–Megabit-Chip in der Entwicklung und der 256–Megabit-Chip in der Planung ist. Mit Hilfe der Elektronen–Strahl–Nanolithographie sind bereits Transistoren vom Typ MOSFET (*Metal–Oxide Field–Effect Transistor*) mit physikalischen Abmessungen von nur einem zehntel Mikrometer hergestellt worden, deren Größe zu Beginn des nächsten Jahrtausend die Produktion von Speicherchips mit einer Kapazität von 4 Gigabit und mehr ermöglichen könnte [1].

Neben dem technologischen Fortschritt der auf Silicium–Basis konzipierten Prozessoren wächst gleichzeitig der Bedarf an schnellerer und effizienterer Datenübertragung, die optoelektronisch über Glasfaserkabel oder mittels Höchstfrequenztechnik realisiert werden kann. In diesem Anwendungsbereich sind die III/V–Halbleiter (z.B. GaAs, InP) aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, wie hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und direkte Bandlücke, gegenüber dem sonst am häufigsten verwendeten Silicium klar im Vorteil. Durch die Kombination unterschiedlicher III/V–Halbleitern, sogenannter Heterostrukturen (z.B. $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$), ist dabei eine große Anzahl neuer Effekte und Anwendungen hervorgebracht worden. Im Bereich der Bauelemente sind vor allem die HEMT–Strukturen (*High Electron Mobility Transistor*), die HBT–Strukturen (*Hetero Bipolar Transistor*), die Halbleiterlaser und die resonanten Tunnelstrukturen zu erwähnen. Für ultraschnelle Schaltkreise aus GaAs–Transistoren erwartet man ähnlich große Marktanteile wie für die bereits weltweit verwendeten LEDs, Halbleiter–Diodenlaser und Detektoren auf GaAs–Basis. Eine Entwicklungsroute, entlang derer GaAs eines Tages in die Bereiche der digitalen Signalverarbeitung eindringen könnte, ist die Entwicklung der neuen RISC Prozessoren (*Reduced Instruction Set Computing*) und Supercomputer. Für den Cray–3–Supercomputer, den ersten seiner Art auf der Basis von GaAs, werden Taktraten von 300 MHz angestrebt [2].

Von großer Bedeutung für die Herstellung neuartiger Hochleistungsbauelemente ist dabei die Möglichkeit, dünne Halbleiterschichten definierter Dicke, Dotierung und Morphologie abzuscheiden. Hierfür sind verschiedene Epitaxieverfahren wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), die metallorganische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE, *Metal Organic Molecular Beam Epitaxy*) und die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, *Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*) entwickelt worden. MBE und MOVPE sind die meist verbreiteten Epitaxieverfahren in der Dünnschichttechnologie und werden bereits in der Industrie zur Produktion von Halbleiterbauelementen eingesetzt.

Bei der MOVPE von III/V–Halbleitern werden überlicherweise Hydride der Gruppe V (z.B. AsH_3 und PH_3) mit metallorganischen Verbindungen der Gruppe III (z.B. TMGa: $Ga(CH_3)_3$ und TMAl: $Al(CH_3)_3$) an der Oberfläche eines geheizten Substrates zur Reaktion gebracht. Der Transport der Prozeßgase in den Reaktor erfolgt über ein Trägergas, welches zu ca. 90 % die Gasphase bildet und bislang standardmäßig Wasserstoff ist. Eine Weiterentwicklung der MOVPE ist die Niedrigdruckgasphasenepitaxie LP–MOVPE (*Low Pressure Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*). Durch den Niederdruck ($p_{tot} \approx 20hPa$) sind Verbesserungen im Bereich der Schichtdicken–, Dotierungs– und Kompositionshomogenität [3] sowie der Grenzflächenschärfe in Halbleiterheterostrukturen erzielt worden [4].

Die Epitaxie leistungsfähiger Halbleiterbauelemente ist nur mit hochreinen Prozeßgasen möglich, die meist ein hohes Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt darstellen. Neben der hohen Toxizität der Hydride (z.B. AsH_3: MAK–Wert 50 ppb) muß auch die Explosivität des Trägergases erwähnt werden. (Ein Gemisch von nur 4 % Wasserstoff in Luft ist bereits explosiv.). Trotz aufwendiger und kostenintensiver Gaswarnanlagen kann ein Restrisiko niemals ausgeschlossen werden. Ein großer Fortschritt für die Sicherheit des Epitaxieverfahrens wäre es, wenn das Trägergas Wasserstoff durch ein inertes Gas, wie z.B. Stickstoff, ersetzt werden könnte. Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Trägergase H_2 und N_2, wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität, werden dabei zu Änderungen im Wachstumsprozeß führen.

Inwieweit Stickstoff als Trägergas in der Niedrigdruckgasphasenepitaxie von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ verwendet werden kann, ist Gegenstand dieser Arbeit. Dazu wurde der Wachstumsprozeß von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ in der LP–MOVPE mit Stickstoff als Trägergas optimiert, wobei die Qualität der deponierten Schichten anhand ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften bewertet wurde. Die unter den optimierten Wachstumsparametern abgeschiedenen GaAs– und $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten wurden dann mit den standardmäßig mit Wasserstoff als Trägergas deponierten Schichten verglichen. Die optimierten Wachstumsparameter fanden bei der Deposition einer $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$ HEMT–Struktur Anwendung.

Kapitel 2

Wachstumsprozeß bei der MOVPE

2.1 Grundlagen des Wachstums

Das Kristallwachstum mittels MOVPE ist ein sehr komplexer Prozeß, der sich in die drei Teilbereiche Thermodynamik, Kinetik und Hydrodynamik gliedern läßt [5]. Die Thermodynamik ist die treibende Kraft des gesamten Wachstumsprozesses, die Kinetik bestimmt die einzelnen Gasphasen- und Oberflächenreaktionen und die Hydrodynamik den Massentransport der Moleküle in der Gasphase zur wachsenden Oberfläche hin. Ein Ablauf der prozeßbestimmenden Schritte ist in Abb. 2.1 skizziert.

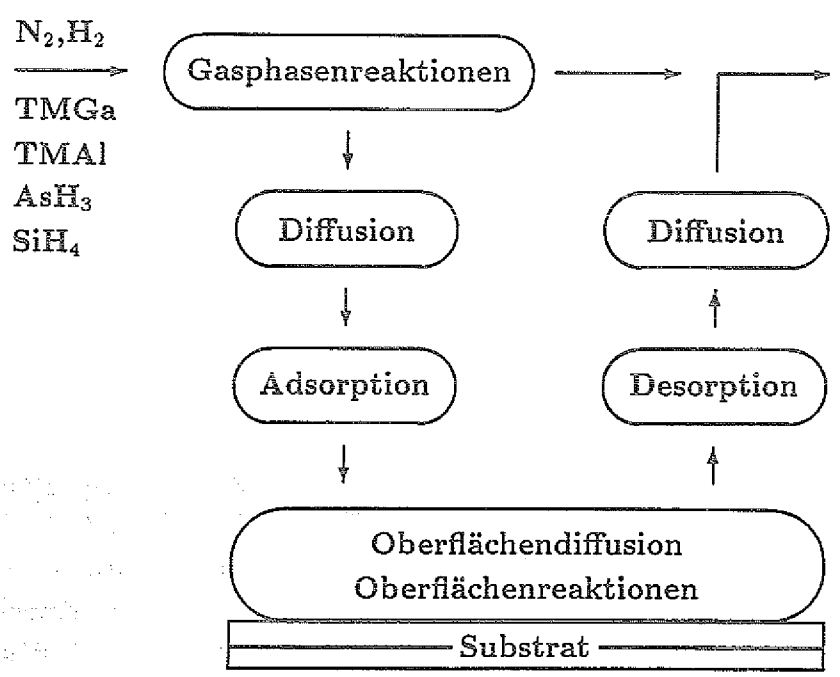


Abb. 2.1: Darstellung der prozeßbestimmenden Schritte bei der MOVPE.

Das Trägergas (N_2, H_2) befördert die Moleküle der Ausgangsmaterialien in eine heiße Depositionszone, wo sowohl Zerlegungsreaktionen als auch Reaktion untereinander in der Gasphase stattfinden. Diffusion der Produkte zum Substrat führt dann zur Adsorbtion und zu weiteren Oberflächenreaktionen. Moleküle, die nicht im Kristall eingebaut werden, desorbieren von der Oberfläche und diffundieren zurück in die Gasphase, wo sie dann die Depositionszone verlassen.

Die Wachstumsrate wird entweder durch Thermodynamik, Kinetik der Oberflächenreaktionen oder Massentransport (Diffusion) bestimmt [6]. Ist der begrenzende Schritt in der Wachstumsrate die Oberflächenkinetik, so spricht man vom kinetisch kontrollierten Wachstum, bei dem die Wachstumsrate mit der Depositionstemperatur ansteigt. Ist hingegen Massentransport der begrenzende Schritt, so handelt es sich um ein diffusionskontrolliertes Wachstum. Da die Diffusion im wesentlichen ein temperaturunabhängiger Prozeß ist (ohne Thermodiffusion), hat die Substrattemperatur auch keinen Einfluß auf die Wachstumsrate.

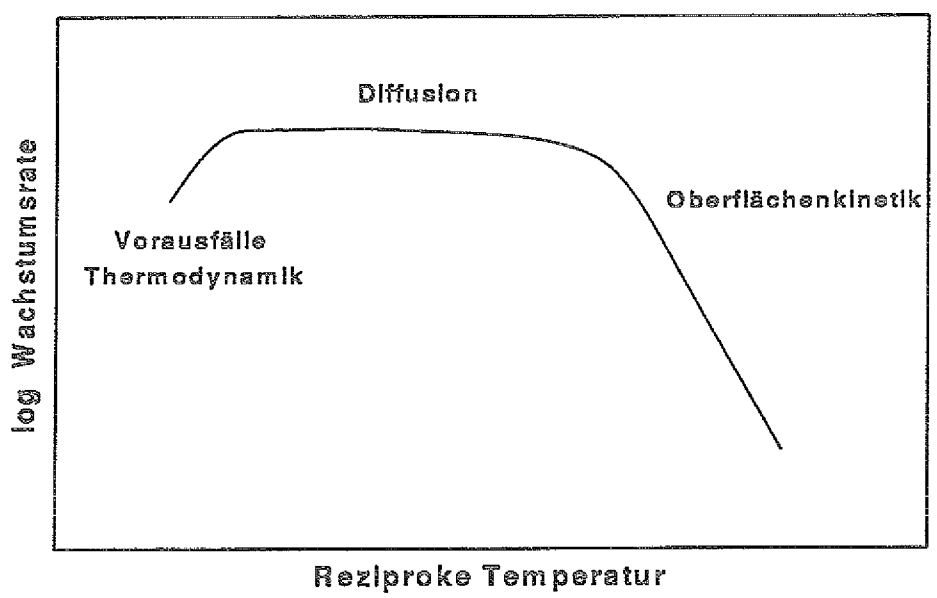


Abb. 2.2: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate in der MOVPE.

Bei sehr hohen Temperaturen wird die Wachstumsrate durch thermodynamische Faktoren begrenzt, wobei allerdings Vorausfälle der Reaktanden ebenfalls die Ursache sein können. In diesem Fall nimmt die Wachstumsrate mit der Temperatur ab. Abb. 2.2 zeigt die typische Abhängigkeit der Wachstumsrate von der reziproken Temperatur in der MOVPE. Um den Einfluß lateraler Temperaturgradienten über der Wachstumsoberfläche auf die Wachstumsrate gering zu halten, und wegen einer kompletteren Zerlegung der Reaktanden bei höheren Temperaturen, wird bevorzugt im diffusionskontrollierten Bereich deponiert.

2.1.1 Thermodynamik des Wachstums

Das Wachstum in der MOVPE ist ein Gasphasenprozeß, bei dem ein Nichtgleichgewichtszustand gebildet wird. Das Bestreben dieses Zustandes, das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, ist die treibende Kraft der Epitaxie [7].

Im Limes einer infinitesimal geringen Wachstumsrate ist die Gasphase nahe des Substrates thermodynamisch im Gleichgewicht mit der festen Phase des wachsenden Kristalls. Somit kann das Wachstum im einfachsten Fall als ein Zwei-Phasensystem im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck beschrieben werden.

Die Gleichgewichtsbedingung für einen isotherm–isobaren Prozeß ist, daß das thermodynamische Potential (freie Enthalpie G) ein Minimum annehmen muß. $\delta G = 0$ mit den Nebenbedingungen $\delta T = 0$ und $\delta P = 0$. Die freie Enthalpie G ist über die Entropie S und die Enthalpie H definiert, wobei H mit innerer Energie U sowie Druck P und Volumen V korreliert ist.

$$G = H - TS \tag{2.1}$$

$$H = U + PV \tag{2.2}$$

Aus der Variation der freien Enthalpie ergibt sich zum einen die Gleichgewichtsbedingung, daß das chemische Potential einer beliebigen Komponente (μ_i) in allen Phasen den gleichen Wert hat, und zum anderen die Gibbssche Phasenregel, daß im Gleichgewicht die Anzahl der Phasen höchstens um zwei größer sein kann als die Anzahl der Komponenten [8].

Als Beispiel betrachte man das Wachstum eines stöchiometrisch exakten binären Kristalls $AB^{(s)}$ in der festen Phase (s) aus den Komponenten $A^{(g)}$ und $B^{(g)}$ aus der Gasphase (g).

$$\text{Anzahl der Phasen} \qquad \varphi = 2 \qquad \text{(fest, gasförmig)}$$

$$\text{Anzahl der Komponenten} \qquad \kappa = 2 \qquad A^{(g)},\ B^{(g)}$$

$$\Rightarrow \qquad \text{Freiheitsgrade:} \qquad f = 2$$

$$\text{Gleichgewichtsbedingungen:} \qquad \mu_A^{(g)} = \mu_A^{(s)}\,, \qquad \mu_B^{(g)} = \mu_B^{(s)}$$

Da der Kristall eine ideale Legierung $AB^{(s)}$ darstellt

$$\Rightarrow \qquad \text{Gleichgewicht:} \qquad \mu_A^{(g)} + \mu_B^{(g)} = \mu_{AB}^{(s)} \tag{2.3}$$

Die Komponenten in der Gasphase der MOVPE sind durch die Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = nRT$ in erster Näherung gut beschrieben. Das chemische Potential des idealen Gases folgt aus der Thermodynamik, dabei bezieht sich der Index o auf die

Standardbedingungen und der Index i auf die einzelnen Komponenten.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ ln\left(\frac{p_i}{p_i^\circ}\right) \tag{2.4}$$

Betrachtet man den wachsenden Kristall als eine ideale feste Lösung, so gilt Gl. (2.4), wenn man das Verhältnis der Partialdrücke p_i/p_i° durch das Verhältnis der Molenbrüche x_i/x_i° ersetzt. Dabei ist der Standardzustand die reine Komponente i und somit $x_i^\circ = 1$.

Die Beschreibung des binären Kristalls $AB^{(s)}$ durch eine ideale feste Lösung ist allerdings zu ungenau, so daß man x_i durch die Aktivität a_i ersetzt. Die Aktivität a_i ist das Produkt aus x_i mit einem Nichtidealitätsfaktor γ_i, dem Aktivitätskoeffizienten [9]. Somit lautet die Gleichgewichtsbedingung von Gleichung (2.3):

$$\mu_A^{\circ\,(g)} + \mu_B^{\circ\,(g)} + RT\ ln\,(p_A\ p_B) = \mu_{AB}^{\circ\,(s)} + RT\ ln\,(x_{AB}\ \gamma_{AB}) \tag{2.5}$$

Die Summe aus $\mu_A^{\circ\,(g)} + \mu_B^{\circ\,(g)} - \mu_{AB}^{\circ\,(s)}$ ist die freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion und mit dem Massenwirkungsgesetz Gl. (2.6) folgt für die Massenwirkungskonstante K_{AB} im Gleichgewicht:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ\,(T,P) = -RT\ ln\,K\,(T,P) \tag{2.6}$$

$$K_{AB} = \frac{x_{AB}\ \gamma_{AB}}{p_A\ p_B} \tag{2.7}$$

Dabei wurden die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i dieser einfachen Modellreaktion zu 1 angenommen. Die Partialdrücke der Komponenten in der Gasphase an der Grenzfläche zum Substrat bestimmen maßgeblich das Kristallwachstum. Ist das System nicht im Gleichgewichtszustand, folgt für die thermodynamische Triebkraft, die das Gleichgewicht wieder herzustellen versucht:

$$\Delta\mu = \mu_A^{\circ\,(g)} + \mu_B^{\circ\,(g)} - \mu_{AB}^{\circ\,(s)} + RT\ ln\left(\frac{p'_A\ p'_B}{x_{AB}\ \gamma_{AB}}\right) \tag{2.8}$$

oder mit Gl. (2.6) und Gl. (2.5)

$$\Delta\mu = RT\ ln\left(\frac{p'_A\ p'_B}{p_A\ p_B}\right) \tag{2.9}$$

Der Index $'$ bedeutet, daß es sich hier um den Partialdruck der Komponente im Nichtgleichgewicht handelt. In Gleichung (2.9) ist die treibende Kraft der Epitaxie verdeutlicht [7]. Im Wachstumsprozeß werden höhere Partialdrücke der Reaktanden als die Gleichgewichtsdampfdrücke über der Substratoberfläche erzeugt. Die maximale Menge des Kristalls AB, die produziert werden kann, ist die Menge, die das Gleichgewicht wiederherstellt. Diese entspricht der Übersättigung der Gasphase und ist somit durch die

Thermodynamik und die Gesamtmenge an Gas, welche durch den Reaktor transportiert wird, begrenzt [7].

In jedem MOVPE–Reaktor ist allerdings die Reaktionskinetik und die Diffusion der Reaktanden durch die Gasphase nicht schnell genug, als daß jemals das Gleichgewicht erreicht wird. Diese Situation ist in Abb. 2.3 illustriert, wo $\Delta\mu$ von Gleichung (2.8) gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen ist.

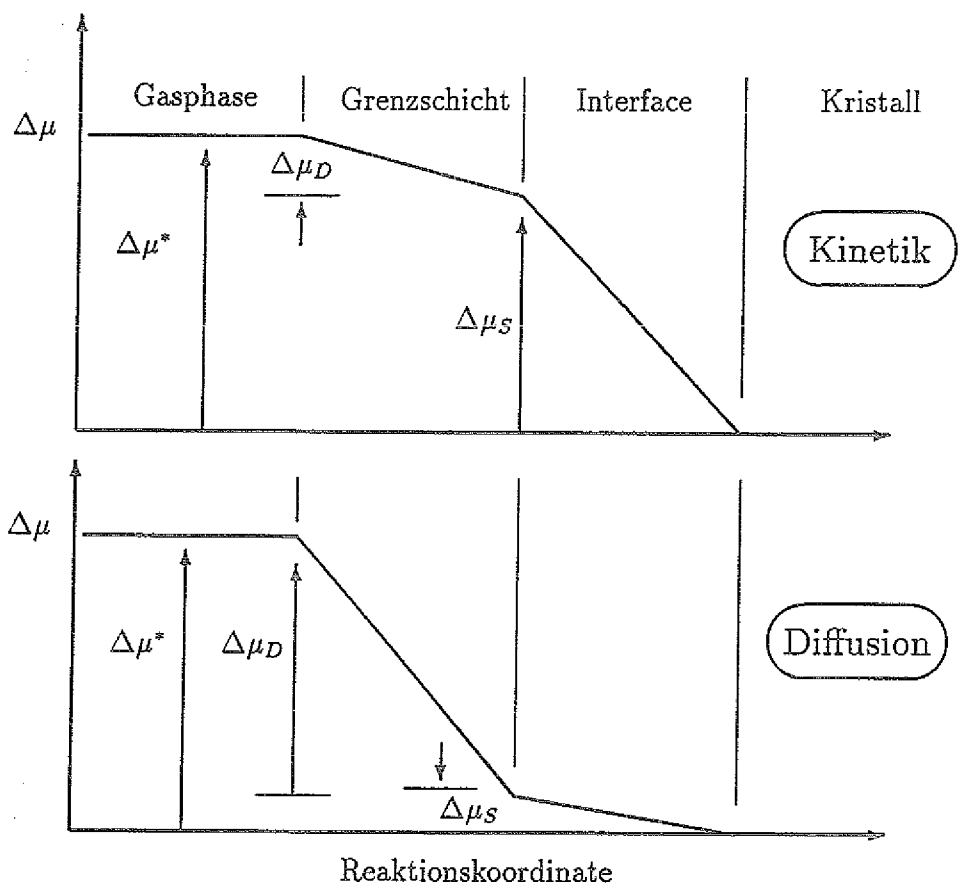


Abb. 2.3: Darstellung des chemischen Potentials mit dem Reaktionsverlauf in der MOVPE nach Ref. [5].

Im oberen Diagramm ist das Wachstum kinetisch kontrolliert, siehe auch Abb. 2.1. Die treibende Kraft $\Delta\mu_D$, welche die Diffusion der Reaktanden durch die Grenzschicht zum Interface aufrecht erhält, ist deutlich geringer als die treibende Kraft $\Delta\mu_S$, die notwendig ist, um die Oberflächenreaktionen in Gang zu halten. Hingegen sind im unteren Diagramm die Oberflächenreaktionen deutlich schneller, so daß das Wachstum durch die Diffusion begrenzt wird. Die treibende Kraft $\Delta\mu^*$ der Reaktion am Eingang der Gasphase wird im wesentlichen benötigt, um den Massentransport der Reaktanden durch die Diffusionsgrenzschicht zum Interface aufrecht zu erhalten ($\Delta\mu_D$).

Im diffusionskontrollierten Fall erfüllen die Partialdrücke der Reaktanden p_A^i und p_B^i am Interface fast die Gleichgewichtsbedingung von Gl. (2.7). Würde man die Partialdrücke der Reaktanden am Interface kennen, könnten somit Rückschlüsse auf das Kristallwachstum gezogen werden.

2.1.2 Reaktionskinetik

Thermodynamik definiert den Gleichgewichtszustand, kann aber keine Aussage über den zeitlichen Verlauf der Reaktion in das Gleichgewicht hinein machen. Dieses Problem kann durch Betrachtung der Reaktionskinetik angegangen werden. Im MOVPE–Prozeß unterscheidet man zwischen den homogenen Gasphasenreaktionen und den heterogenen Oberflächenreaktionen mit dem Substrat als Katalysator, vgl. Abb. 2.1. Beide Reaktionsarten können entweder unimolekular (Reaktion eines energetisch aktivierten Reaktanden ohne Stoßpartner) oder bimolekular zusammen mit einem fremden Stoßpartner ablaufen. Bei der bimolekularen Reaktion entsteht ein aktivierter Komplex, der wiederum unimolekular weiterreagieren kann.

Homogene Gasphasenreaktionen

Als Modell für eine Zerlegungsreaktion der Reaktanden in der Gasphase des MOVPE-Prozesses dient die bimolekulare Reaktion der Form $\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{P}$, deren Reaktionsgeschwindigkeit durch das Geschwindigkeitsgesetz Gl. (2.10) beschrieben wird [10]. Dabei bedeutet [A] die Konzentration des Stoffes A.

$$\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt} = -k\,[\mathrm{A}]^{n_A}\,[\mathrm{B}]^{n_B} \tag{2.10}$$

Die Exponenten n_A und n_B geben die Ordnung der Reaktion bezüglich der Ausgangsstoffe A und B an, während die Summe $n = n_A + n_B$ die Gesamtordnung der Reaktion bezeichnet. Dabei hängt die Geschwindigkeitskonstante k nicht von der Konzentration, aber sehr wohl von der Temperatur ab, was durch die Arrheniussche Gleichung Gl. (2.11) ausgedrückt wird [11].

$$k = A\,e^{-E^a/RT} \tag{2.11}$$

Hierbei sind E^a die Aktivierungsenergie und A der präexponentielle Faktor der Reaktion. Die Reaktion wird nicht nur in obiger Richtung (1), sondern auch rückwärts (-1) $\mathrm{P} \rightarrow \mathrm{A} + \mathrm{B}$, ablaufen. Betrachtet man nur die Reaktion erster Ordnung in A und B ($n_a = 1$, $n_B = 1$), so ergibt sich für die Gesamtreaktionsrate von A [10]:

$$\frac{d\,[A]}{dt} = \frac{d\,[A]_1}{dt} + \frac{d\,[A]_{-1}}{dt} = -k_1\,[A]\,[B] + k_{-1}\,[P]\ , \tag{2.12}$$

und somit gilt im Gleichgewichtsfall $\dfrac{d\,[A]}{dt} = 0$:

$$\frac{[P]}{[A]\,[B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c\,. \tag{2.13}$$

Die Massenwirkungskonstante K_c ist der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin– und der Rückrichtung der Reaktion. Die Arrheniusgleichung Gl. (2.11) kann entsprechend für beide Reaktionsrichtungen geschrieben werden, wobei die Differenz der Aktivierungsenergien E_1^a und E_{-1}^a die Bildungsenthalpie der Reaktion ist.

$$\Delta H = E_1^a - E_{-1}^a \tag{2.14}$$

Dies ist in Abb. 2.4 verdeutlicht, wo der Energieverlauf einer exothermen bimolekularen Reaktion schematisch gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen ist.

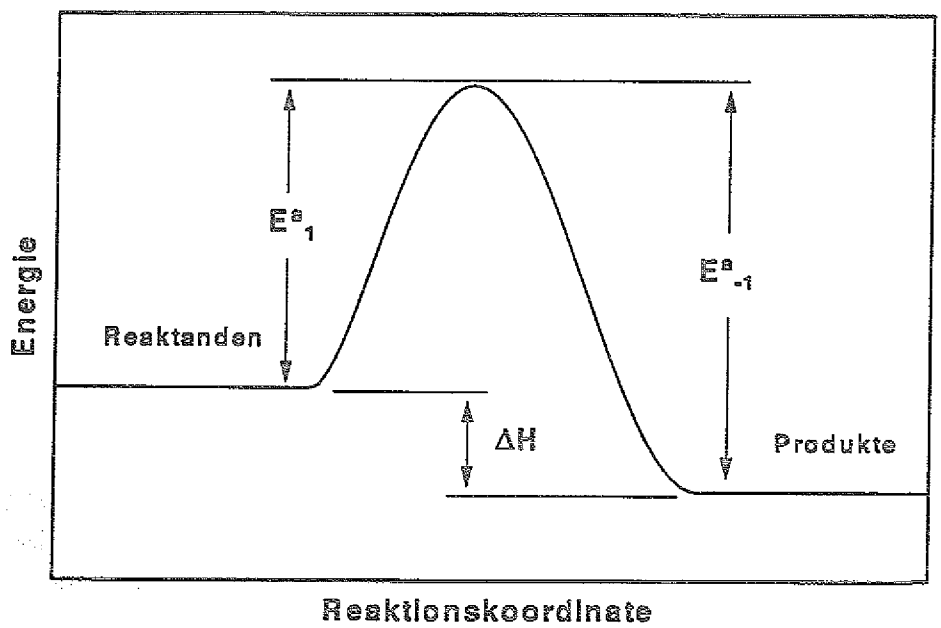


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Energieverlaufs einer bimolekularen exothermen Gasphasenreaktion nach Ref. [5].

Zerlegungsprozesse der Ausgangsmaterialien in der Gasphase können mit dieser Modellreaktion näherungsweise beschrieben werden. Das ausgeprägte Maximum in der Kurve kann als Bildung eines aktiven Komplexes verstanden werden. Die Kollision des Moleküls A (z.B. Reaktand) mit dem Molekül B (z.B. Trägergas) führt bei genügend hohem Energietransfer zum aktivierten Komplex AB*, der dann in die Produkte P zerfällt.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt, daß die Reaktionsrate direkt proportional zur Anzahl der Stöße in der Gasphase ist. Nur Moleküle mit einer entsprechend hohen

Energie (E^a) und einer geeigneten geometrischen Anordnung führen zur Reaktion, wobei die Energieverteilung der Moleküle durch den Boltzmannfaktor und die geometrische Anordnung durch den sterischen Faktor P_{AB} bestimmt wird. Die Reaktionsrate der Hinreaktion (1) von Gleichung (2.12) ist also das Produkt aus Boltzmannfaktor, sterischen Faktor sowie Gesamtanzahl der Stöße pro Zeit– und Volumeneinheit, dividiert durch die Avogadrokonstante N_A [12].

$$\frac{d\,[A]_1}{dt} = -P_{AB}\,\frac{Z_{AB}}{N_A}\,e^{-E_1^a\,/\,RT} \tag{2.15}$$

Aus der kinetischen Gastheorie folgt für Z_{AB}:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi KT}{\mu_{AB}}} \cdot N_A^2 \cdot [A] \cdot [B] \tag{2.16}$$

Hierbei ist $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)\,/2$ die Summe der Molekülradien mit den Moleküldurchmessern σ_A und σ_B und μ_{AB} die reduzierte Masse der Reaktionspartner. Mit Gleichung (2.11) ergibt sich schließlich für die Geschwindigkeitskonstante k_1 [12]:

$$k_1 = P_{AB}\,\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi KT}{\mu_{AB}}} \cdot N_A \cdot e^{-E_1^a\,/\,RT} \tag{2.17}$$

Ist die Aktivierungsenergie des Zerlegungsprozesses bekannt, so kann die Geschwindigkeitskonstante aus den Moleküldaten abgeschätzt werden.

Heterogene Reaktionen

Genaue Kenntnisse über die Oberflächenkinetik der MOVPE liegen bisher aus der Literatur noch nicht vor, da die *in situ* Charakterisierung des Wachstums auf der Substratoberfläche einige Probleme beinhaltet. Die Substratoberfläche wirkt als heterogener Katalysator [6], der für die Reaktion einen zweiten Reaktionsweg mit einer kleineren Aktivierungsenergie erschließt [10]. Eine wesentliche Rolle der Oberflächenreaktion ist die Adsorption der Moleküle auf der Substratoberfläche, da in der Regel mindestens eine der an den Reaktionen beteiligten Spezies adsorbiert (meistens chemisorbiert) und dabei in einen Zustand gebracht wird, in dem sie leichter reagiert.

Das Adsorptionsmodell von Langmuir basiert auf der Annahme, daß die Oberfläche aus einer begrenzten Anzahl von Gitterplätzen besteht an denen Moleküle adsorbiert werden können und von denen der Bruchteil Θ besetzt ist. Weiterhin ist die Adsorptionsenergie unabhängig vom Gitterplatz und vom Bedeckungsgrad. Aus der Annahme, daß im stationären Zustand die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate ist, folgt die Langmuir–Isotherme Gl. (2.18) mit dem Adsorptionskoeffizienten K [13].

$$\Theta_i = \frac{K\,p_i}{1 + K\,p_i} \tag{2.18}$$

Die Reaktionsrate heterogener Reaktionen ist proportional zur Oberflächenbedeckung, und für $\Theta_i \ll 1$ folgt aus Gleichung (2.18) ein lineares Verhalten zum Partialdruck und somit eine Reaktion erster Ordnung. Bei mittleren Bedeckungsgraden der Oberfläche wird die Langmuir–Isotherme besser durch die Freundlich–Isotherme Gl. (2.19) beschrieben [13].

$$\Theta_i = K\, p_i^{1/n} \qquad mit \quad n > 1 \tag{2.19}$$

Die Oberflächenreaktionen sind somit bei mittlerem Bedeckungsgrad von der Ordnung kleiner 1 und bei hohem von der Ordnung 0. Da Chemiesorption normalerweise ein exothermer Prozeß ist, nimmt der Bedeckunsgrad mit steigender Temperatur ab.

Beim Wachstum binärer III/V–Halbleiter in der MOVPE wird die Spezies, die das Gruppe–III–Element enthält, von dem Gitterplatz der Gruppe V (Anion), und die das Gruppe–V–Element enthaltende, von dem Gitterplatz der Gruppe III (Kation) auf der Substratoberfläche adsorbiert. Somit sind die Adsorptionsprozesse nicht konkurrierend und für das Wachstum des binären III/V–Halbleiter AB ergibt sich eine bimolekulare Wachstumsreaktion, die proportional dem Bedeckungsgrad der Kation– und Anionspezies ist. Mit Gleichung (2.18) folgt die Langmuir–Hinshelwood–Adsorptionsisotherme Gl. (2.21) [5].

$$r_g = k_{AB}\, \Theta_A\, \Theta_B \tag{2.20}$$

$$r_g = \frac{k_{AB} K_A p_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A)\,(1 + K_B p_B)} \tag{2.21}$$

Unter normalen Wachstumsbedingungen sind die Bedeckungsraten Θ_A und Θ_B bei der MOVPE sehr viel kleiner als eins, und somit ist die Wachstumsrate bei der Langmuir–Adsorption proportional der Partialdrücke der Komponenten A und B direkt an der Grenzfläche zum Substrat.

Das Langmuir Modell ist allerdings zu einfach, um die Adsorption der Gasmoleküle im MOVPE–Prozeß genau wiederzugeben. Zum einen ändert sich die Adsorptionsenthalpie mit dem Bedeckungsgrad auf Grund von Wechselwirkungen auf der Oberfläche und zum anderen sind nicht alle Adsorptionsplätze gleicher Natur auf Grund von Inhomogenitäten der Oberfläche [5]. Die allgemeine Meinung ist, daß die Atome auf der Oberfläche zur geringsten Energieposition diffundieren, bevor sie eingebaut werden. Selbst die besten einkristallinen Substrate enthalten viele Kristallbaufehler wie z.B. Schraubenversetzungen und Stapelfehler, die Oberflächeninhomogenitäten verursachen.

2.1.3 Hydrodynamik des Wachstums

Die Hydrodynamik beschreibt nicht nur den Massentransport der Reaktanden, sondern auch Temperaturverteilung, Strömungsgeschwindigkeiten und Totaldruck des Gasstromes im Reaktor [14]. Die Reaktanden werden parallel zur Substratoberfläche durch den laminaren Fluß des Trägergases und senkrecht dazu durch Diffusion in der Gasphase

transportiert. Ursache der Diffusion ist im wesentlichen der Konzentrationsgradient der Reaktanden zwischen der sogenannten Diffusionsgrenzschicht und der Substratoberfläche.

Beide Transportphänomene sind allerdings eng miteinander verknüpft. Reaktorgeometrie, Reaktordruck und Gesamtflußrate bestimmen nicht nur die Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor, sondern beeinflussen auch die Temperaturgradienten über dem Substrat. Die resultierende Temperaturverteilung ist maßgeblich für die Ausbildung der Diffusionsgrenzschicht verantwortlich, die wiederum den Diffusionsprozeß zum Substrat hin mitbestimmt.

Eine Lösung dieses komplexen Problems kann nur numerisch erzielt werden, wobei hydrodynamisch gesehen man es mit einem gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystem aus Kontinuitäts–, Navier–Stokes– und Wärmeleitungsgleichungen zu tun hat. Dieses System ist über die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit und den Druck gekoppelt und muß für realistische Randbedingungen im MOVPE–Prozeß gelöst werden [15]. Selbst wenn die Reaktionskinetik bei diesem hydrodynamischen Modell noch nicht berücksichtigt ist, sind Lösungen selbst mit entsprechenden Näherungen nur sehr schwierig zu erlangen.

Aus der Grenzschichttheorie [16] können allerdings einfache qualitative Aussagen für das obige Problem gefolgert werden. Auf Grund der hohen Reibungskräfte des beheizten Suszeptors wird das Prozeßgas in einer Schicht nahe des Suszeptors abgebremst. In dieser Geschwindigkeitsgrenzschicht δ_v steigt die Strömungsgeschwindigkeit von dem Wert Null an der Suszeptoroberfläche bis zu dem Wert einer reibungslosen Strömung an, siehe Abb. 2.5.

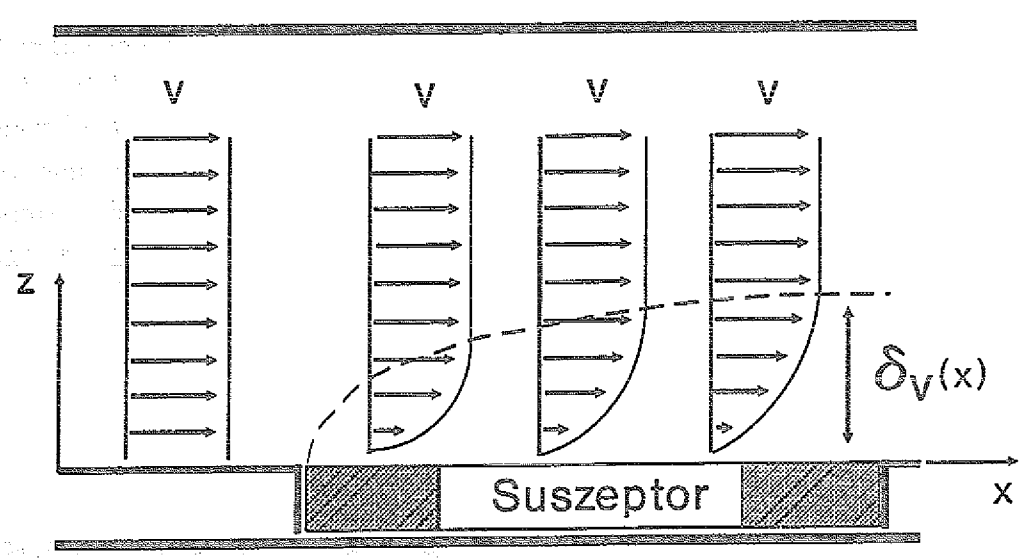


Abb. 2.5: Entwicklung der Geschwindigkeitsgrenzschicht im MOVPE–Reaktor [5].

Die Geschwindigkeitsgrenzschicht korreliert über die Schmidtsche Zahl S_c mit der Diffusionsgrenzschicht δ_D, die eine Diffusionsbarriere für die das Wachstum bestimmenden Moleküle darstellt und über die Prandtlsche Zahl Pr mit der Temperaturgrenzschicht [17].

$$\delta_D \sim \frac{\delta_v}{\sqrt{S_c}} \qquad S_c = \frac{\eta}{\varrho \cdot D} \tag{2.22}$$

$$\delta_T \sim \frac{\delta_v}{\sqrt{Pr}} \qquad Pr = \frac{C_p \cdot \eta}{\lambda} \tag{2.23}$$

Den Quotienten aus der Viskosität η und der Massendichte ϱ bezeichnet man als kinematische Viskosität. D, C_p und λ sind die Diffusionskonstante, spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und die Wärmeleitfähigkeit. Immer wenn sich die Flußbedingungen ändern, braucht der Fluß eine entsprechende Strecke, um sich der neuen Situation anzupassen. Diese Strecken sind die charakteristischen Eintrittslängen x_v und x_T, die nötig sind, damit das Geschwindigkeits- und Temperaturprofil sich dem beheizten Suszeptor anpaßt, wobei sich die Geschwindigkeit auf Grund der thermischen Expansion des Gases ändert, d.h. beide Phänomene sind gekoppelt. Die Eintrittslängen sind hierbei der Reaktorhöhe h und der Reynoldsschen Zahl Re, die auch von der Breite b des Reaktors abhängt, proportional, siehe Gl. (2.24) [14].

$$x_v = 0.04 \cdot h \cdot Re \qquad x_T = 0.28 \cdot h \cdot Re \tag{2.24}$$

$$Re = \frac{2bh \cdot v \cdot \varrho}{(h+b) \cdot \eta} \tag{2.25}$$

Ob der Fluß laminar oder turbulent ist, wird durch die dimensionslose Reynoldssche Zahl charakterisiert. Laminare Flüsse wie in der MOVPE haben kleine Reynoldssche Zahlen, und bei einem kritischen Wert (z.B. 2300 beim Fluß in einem isothermen Rohr) findet der Übergang zwischen laminar und turbulent statt.

Unter der Vorraussetzung, daß die das Wachstum bestimmende Spezies (i) keine chemischen Reaktionen eingeht, folgt für die Massenstromdichte der Komponente i zur Substratoberfläche [15]:

$$\vec{j}_i = \underbrace{\frac{p_i \cdot \vec{v}}{k \cdot T}}_{\textit{Flußkomponente}} - \underbrace{\frac{D_i}{k \cdot T} \nabla p_i}_{\textit{Konzentrationsdiffusion}} + \underbrace{\frac{\alpha_i \cdot D_i}{k \cdot T^2} p_i \nabla T}_{\textit{Thermodiffusion}} \tag{2.26}$$

Dabei kann der Anteil des vertikalen Flusses an der Stromdichte vernachlässigt werden, da bei parallelem laminarem Fluß des Gasstroms zur Substratoberfläche nur Auftriebseffekte durch die Expansion des kalten Gases über dem beheizten Suszeptor zu vertikalen Flußkomponenten führen können. Die Thermodiffusion bildet zwar eine Diffusionskomponente entgegen dem Konzentrationsgradienten, ist aber im Vergleich so gering, daß sie in erster Näherung ebenfalls vernachlässigt werden kann. Betrachtet man nur das

eindimensionale Problem in z–Richtung (siehe Abb. 2.5) mit einem konstanten Druckgradienten über die gesamte Diffusionsgrenzschicht δ_D, so folgt [18]:

$$j_i \approx -\frac{D_i \cdot \Delta p_i}{\delta_D \cdot kT} \approx \frac{(p_i^{int} - p_i^{\circ}) \cdot D_i}{\delta_D \cdot kT} \tag{2.27}$$

Die Indizes *int* und $\circ$ bedeuten dabei, der Partialdruck der Komponente i an der Grenzfläche zum Substrat (*int*) und in der ungestörten Gasphase ($\circ$). Aus der Grenzschichttheorie ergibt sich als vereinfachte Lösung für die Höhe der Geschwindigkeitsgrenzschicht in Abhängigkeit von der Strömungsrichtung x (siehe Abb. 2.5) Gleichung (2.28), wobei der Nullpunkt die Anströmkante des Suszeptors darstellt [19]. Zusammen mit Gleichung (2.22) folgt daher für die Massenstromdichte Gl. (2.29).

$$\delta_v(x) \approx \sqrt{\frac{\eta \cdot x}{\varrho \cdot v}} \quad \Rightarrow \quad \delta_D \sim \sqrt{\frac{D \cdot x}{v}} \tag{2.28}$$

$$j_i \sim \frac{(p_i^{int} - p_i^{\circ})}{KT} \cdot \sqrt{\frac{D_i \cdot v}{x}} \tag{2.29}$$

D_i ist die Diffusionskonstante der Komponente i im Prozeßgas. Da dieses im wesentlichen aus dem Trägergas gebildet wird, kann die Diffusionskonstante als Interdiffusionskonstante $D_{i,m}$ des Zweikomponentensystems der Komponente i im Trägergas m beschrieben werden [20].

$$D_i \approx D_{i,m} = D^{\circ} \cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_m}\right)}}{p_{tot} \cdot \sigma_{i,m}^2} \cdot \frac{T^{3/2}}{\Omega_D} \tag{2.30}$$

M_i und M_m sind die Molgewichte, p_{tot} der Totaldruck im Reaktor und $\sigma_{i,m} = (\sigma_i + \sigma_m)/2$ der mittlere Moleküldurchmesser von i und m. Für das dimensionslose Kollisionsintegral Ω_D findet man für die meisten Gaspaare im MOVPE–Prozeß eine Temperaturabhängigkeit von $\Omega_D \sim T^{-1/6}$ für $T >\sim 300\,K$ [17], so daß $D_{i,m} \sim T^{5/3}$ gilt. Somit folgt nach Gleichung (2.29) für die Stromdichte j_i eine nur schwache Temperaturabhängigkeit von $j_i \sim T^{-1/6}$, die vernachlässigt werden kann.

Die Wachstumsrate $r_{i,m}$ der das Wachstum bestimmenden Komponente i im Trägergas m ist der Massenstromdichte j_i zum Substrat hin direkt proportional. Mit den Gleichungen (2.29 und 2.30) ergibt sich schließlich für die Wachstumsrate Gl. (2.31).

$$\boxed{r_{i,m} \sim \left(p_i^{\circ} - p_i^{int}\right) \cdot \sqrt{\frac{v}{p_{tot} \cdot x}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_m}}}{(\sigma_i + \sigma_m)^2}}} \tag{2.31}$$

Der Partialdruck an der Substratoberfläche p_i^{int} wird sehr viel kleiner sein als der Partialdruck in der ungestörten Gasphase p_i^o, da an der Substratoberfläche die Komponente i sich zerlegt und in die Schicht eingebaut wird. Damit ergeben sich aus diesem einfachen Modell folgende Abhängigkeiten der Wachstumsrate für das diffusionskontrollierte Wachstum:

- Die Wachstumsrate steigt linear mit dem Partialdruck der das Wachstum bestimmenden Komponente i (bei III/V–Halbleitern: Gruppe III–Partialdruck) in der ungestörten Gasphase.

- Die Wachstumsrate ist proportional der Wurzel aus der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor.

- Die Wachstumsrate ist der inversen Wurzel des Totaldruckes im Reaktor proportional.

- Die Wachstumsrate ist proportional zur vierten Wurzel der reduzierten Molmasse aus der das Wachstum bestimmenden Spezies (M_i) und dem Trägergas (M_m) und umgekehrt proportional dem mittleren Moleküldurchmesser $\sigma_{i,m}$.

Diese Abhängigkeiten sind innerhalb einer gewissen Fehlergrenze tatsächlich gefunden worden und werden in Kap. 5 in bezug auf das Trägergas N_2 beim Wachstum von GaAs überprüft.

2.2 Einfluß des Trägergases

In der MOVPE von III/V–Halbleitern wird der Gasstrom durch den Reaktor zu ca. 90 % aus dem Trägergas gebildet. Dies hat die folgenden Konsequenzen für den Einfluß des Trägergases auf den Wachstumsprozeß.

a) Die physikalischen Eigenschaften des Trägergases wie Wärmeleitfähigkeit, Dichte, Viskosität und spezifische Wärmekapazität bei konstanten Druck bestimmen die Ausbildung des Temperatur– und Geschwindigkeitsprofil im Reaktor und damit die oben erwähnten Grenzschichten [21].

b) Der Massentransport der Reaktanden erfolgt parallel durch den Fluß des Trägergases und senkrecht durch Diffusion auf Grund des Konzentrationsgradienten. Hierbei hängt die Diffusionskonstante u.a. von der Molmasse und dem Molekülradius des Trägergases ab (vgl. Gl. (2.30)).

c) Die Moleküle des Trägergases sind die Stoßpartner in den bimolekularen Zerlegungsreaktionen der Reaktanden, und somit aktivieren sie die Reaktion, siehe Abs. 2.1.2.

d) Wenn das Trägergasmolekül selbst in einer der vielen möglichen Reaktionswege als Edukt oder Produkt auftaucht, so kann durch die Anwesenheit des Trägergases das Gleichgewicht dieser Reaktion verschoben werden. (z.B. wird H_2 vermutlich bei der Zerlegung von TMG und AsH_3 produziert) [21, 22].

e) Ein Einfluß des Trägergases auf die Oberflächenreaktionen sowie die Adsorptions- und Desorptionsmechanismen ist auch vorstellbar, allerdings noch nicht bewiesen.

Bisher wurde standardmäßig H_2 als Trägergas in der MOVPE verwendet, da dieser in hoher Reinheit mittels Diffusion durch eine Palladiumfolie für den Prozeß zur Verfügung stand. Inzwischen kann N_2 in ähnlicher hoher Reinheit durch die Anwendung verschiedener Reinigungsmethoden genauso als Trägergas verwendet werden. Numerische Simulationen der Hydrodynamik (siehe z.B. [23] und [24]), sowie *in situ* und *ex situ* Meßverfahren (siehe z.B. [22] und [25]) haben in mehreren Arbeiten versucht, den Einfluß des Trägergases N_2 auf das Wachstum im Vergleich zu H_2 zu beschreiben. Dabei konnten allerdings immer nur Teilaspekte des komplexen Wachstumsprozesses analysiert werden. Dennoch können mit Hilfe der Modelle aus Abs. 2.1 Vohersagen für das Wachstum mit N_2 gemacht werden, die auch experimentell bestätigt werden.

2.2.1 Folgerungen aus dem hydrodynamischen Modell

Ersetzt man bei identischen Epitaxieparametern das Trägergas H_2 durch N_2 so können aus den physikalischen Eigenschaften der Gase die Effekte auf den Wachstumsprozeß abgeschätzt werden. Dazu sind in Abb. 2.6 die Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und Massendichte (Reaktordruck: 20 hPa) im Temperaturbereich von 300 bis 1100 K aufgetragen. Im diffusionskontrollierten Temperaturbereich hat N_2 eine ca. 14mal so hohe Dichte und eine ca. 2.3mal so hohe Viskosität wie H_2, dagegen ist die Wärmeleitfähigkeit von H_2 ca. 6.6mal so hoch und die spezifische Wärmekapazität ca. 13mal so hoch wie die von N_2.

Nach Gleichung (2.28) bestimmt der Quotient aus Viskosität und Massendichte des Trägergases die Höhe der Geschwindigkeitsgrenzschicht bei gegebener mittlerer Geschwindigkeit (Gesamtfluß im Reaktor) und festem Ort x. Für das relative Höhenverhältnis der Geschwindigkeits- und Temperaturgrenzschichten aus N_2 und H_2 folgt aus Gleichung (2.23 und 2.28) mit den oben genannten Faktoren:

$$\frac{\delta_v^{H_2}}{\delta_v^{N_2}} = \sqrt{\frac{\eta_{H_2} \cdot \varrho_{N_2}}{\eta_{N_2} \cdot \varrho_{H_2}}} \approx 2.5 \tag{2.32}$$

$$\frac{\delta_T^{H_2}}{\delta_T^{N_2}} = \sqrt{\frac{\lambda_{H_2} \cdot \varrho_{N_2} \cdot C_p^{N_2}}{\lambda_{N_2} \cdot \varrho_{H_2} \cdot C_p^{H_2}}} \approx 2.7 \tag{2.33}$$

Verwendet man N_2 statt H_2 im gleichen Epitaxieprozeß, so entwickeln sich deutlich flachere Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile über dem Suszeptor, was steilere Temperaturgradienten senkrecht zum Substrat zur Folge hat.

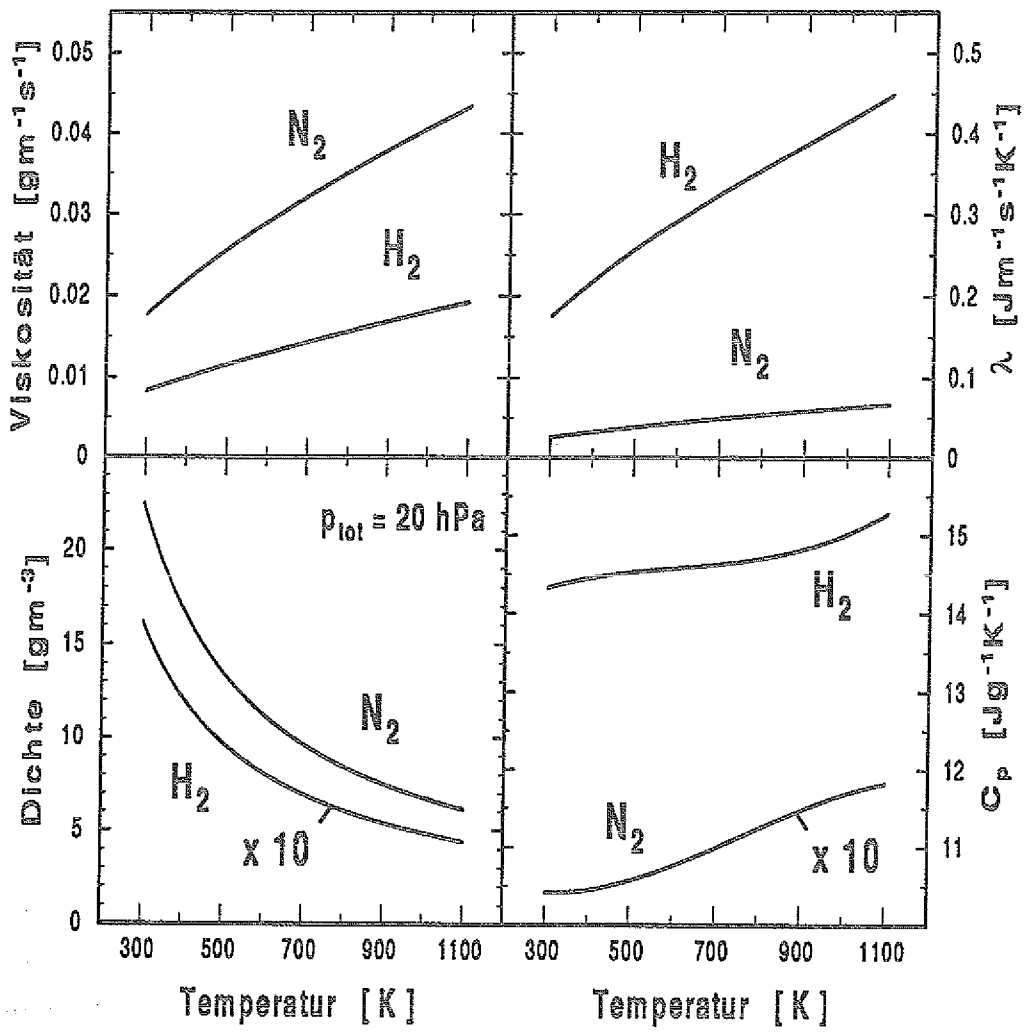


Abb. 2.6: Dichte, Viskosität und Wärmeleitfähigkeit von H_2 und N_2 in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet nach Ref. [20].

Um den Effekt auf die Diffusionsgrenzschicht zu studieren, muß man konkret eine das Wachstum bestimmende Spezies im Prozeß betrachten. Als Beispiel dient das TMGa-Molekül im Wachstum von GaAs. Mit den Molmassen $M_{TMGa} = 114.83$, $M_{H_2} = 2.016$ und $M_{N_2} = 28.013\,g/mol$, sowie den Moleküldurchmessern $\sigma_{TMGa} \approx 6.1$, $\sigma_{H_2} = 2.74$ und $\sigma_{N_2} = 3.75\,\mathring{A}$ ergibt sich für die relative Wachstumsrate und das relative Höhenverhältnis der Diffusionsgrenzschicht nach Gleichung (2.28 und 2.31):

$$\frac{\delta_D^{H_2}}{\delta_D^{N_2}} = \frac{r_{H_2}}{r_{N_2}} = \sqrt{\frac{D_{H_2,TMGa}}{D_{N_2,TMGa}}} = \sqrt[4]{\frac{\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{TMGa}}}{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{TMGa}}}} \cdot \frac{\sigma_{N_2} + \sigma_{TMGa}}{\sigma_{H_2} + \sigma_{TMGa}} \approx 2.0 \qquad (2.34)$$

Moleküldurchmesser von N_2 und H_2 stammen aus Ref. [12] und der von TMGa wurde mit Hilfe der Bindungslängen des Moleküls in der Gasphase aus Ref. [26] abgeschätzt. Die Diffusionsstrecke (Höhe) δ_D ist im Falle von N_2 zwar kleiner, aber durch den gleichzeitig geringeren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu H_2 reduziert sich die Wachstumsrate um den Faktor 2.0. Die Resultate dieses Modells werden näher in Kap. 5 mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert.

Mit Hilfe der gerechneten Daten der Trägergase aus Abb. 2.6 kann für die Geometrie unseres Reaktors die Reynoldssche Zahl für verschiedene Temperaturen und Drücke bei einer typischen mittleren Strömungsgeschwindigkeit von $v_{gas} = 0.6\,m/s$ (siehe Kap. 5) berechnet werden. Die Werte sind in Tabelle 2.2.1 abgebildet.

	20 hPa		100 hPa		1000 hPa	
T [K]	Re (N_2)	Re (H_2)	Re (N_2)	Re (H_2)	Re (N_2)	Re (H_2)
300	35	5.3	174	27	1740	267
600	11	1.7	53	8.5	528	85
900	5.4	0.9	27	4.4	270	44

Tabelle 2.1: Reynoldssche Zahlen für verschiedene Reaktordrücke und Temperaturen mit den Reaktorparametern der LP–MOVPE–Anlage: $v = 0.6\,m/s$, $b = 8.7\,cm$, $h = 3.1\,cm$.

Der kritische Wert 2300 für den Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung gilt nur für ein isothermes Rohr. In der MOVPE hat man es jedoch mit einer meist rechteckförmigen Geometrie des Reaktorrohres (Liner–Rohr) und starken Temperaturgradienten im Gasmedium zu tun, so daß eine möglichst geringe Reynoldssche Zahl angestrebt wird, um laminaren Fluß im Liner–Rohr zu garantieren. Aus Tabelle 2.2.1 geht hervor, daß mit H_2 als Trägergas im gesamten Druckbereich ein laminarer Fluß zu erwarten ist. Dagegen ist die Reynoldssche Zahl im Falle von N_2 bei Atmosphärendruck in der Größenordnung der kritischen Reynolds Zahl für ein isothermes Rohr, so daß hier eventuell Turbulenzen entstehen, d.h. der Einsatz von N_2 als Trägergas ist nur vielversprechend in Niedrigdruckanlagen [23].

Die Eintrittslängen der Grenzschichten sind bei N_2 um einen Faktor von ca. 6 länger als die bei H_2. Nach Gleichung (2.24) ergeben sich typische Längen für die Temperaturgrenzschicht in unserer Reaktorgeometrie bei einem Druck von 20 hPa und 900 K zu ca. 0.8 cm für H_2 und 4.7 cm für N_2. Dies sind allerdings bei 100 hPa bereits 23 cm für die Temperatur- und 3.3 cm für die Geschwindigkeitsgrenzschicht bei N_2, so daß bei diesen Parametern das Temperaturprofil in der Höhe des Substrates eventuell noch nicht völlig entwickelt ist. Der Einsatz eines längeren Suszeptorblockes ist somit zumindest für höhere Drücke (> 20 hPa) für die Stickstoffepitaxie zu bevorzugen.

2.2.2 Folgerungen aus dem kinetischen Modell

Die Zerlegungsreaktion der Reaktanden wird im Modell als bimolekulare Gasphasenreaktion mit dem Trägergasmolekül als Stoßpartner beschrieben. Man betrachtet dazu die Kollision zwischen einem Trägergasmolekül und als Beispiel TMGa. Aus den Molekülradien und Molmassen ergibt sich für das Verhältnis der Stoßraten der bimolekularen Reaktion zwischen N_2 und TMGa sowie H_2 und TMGa bei gleichen Partialdrücken nach Gleichung (2.16):

$$\frac{Z_{TMGa,N_2}}{Z_{TMGa,H_2}} = \frac{\sigma_{TMGa,N_2}}{\sigma_{TMGa,H_2}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{TMGa,H_2}}{\mu_{TMGa,N_2}}} \approx 3.8 \tag{2.35}$$

Die kinetische Energie der Trägergasmoleküle N_2 und H_2 ist ungefähr gleich, da beide in guter Näherung als ideales Gas beschrieben werden können ($\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2}kT$). Allerdings folgt für das Verhältnis des mittleren Impulses der beiden Moleküle aus der kinetischen Gastheorie:

$$\frac{\bar{P}_{N_2}}{\bar{P}_{H_2}} = \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}} = 3.7 \tag{2.36}$$

Der höhere mittlere Impuls von N_2 im Vergleich zu H_2 ist der wesentliche Grund für die höhere Stoßrate, siehe Gl. (2.35), da der Energieübertrag des Trägergasmoleküls auf den Stoßpartner hauptsächlich von dessen Impuls abhängt, wenn die Masse des Trägergasmoleküls viel kleiner ist als die des Stoßpartners (z.B. N_2 und TMGa).

Unter der Annahme, daß das Trägergasmolekül nur als Stoßpartner an der Reaktion teilnimmt, ist die Aktivierungsenergie E_1^a der Zerlegung von TMGa für N_2 und H_2 gleich. Nach Gleichung (2.15) folgt dann das gleiche Verhältnis für die entsprechenden Reaktionsraten wie für die Stoßraten, falls die sterischen Faktoren (P_{TMGa,N_2} und P_{TMGa,H_2}) für beide Reaktionen gleich sind.

Dieses Reaktionsschema beschreibt allerdings nur die Modellreaktion des ersten Zerlegungsschrittes der Reaktanden in der Gasphase. Die Dekomposition der Reaktanden im MOVPE–Prozeß besteht jedoch aus vielen möglichen Reaktionsschritten, wobei der letzte Zerlegungsschritt auf der Substratoberfläche stattfindet. Zusätzlich ist die Reaktionskinetik in der Gasphase im diffusionskontrollierten Temperaturbereich nicht der das Wachstum bestimmende Schritt, so daß ein Nachweis der höheren Reaktionsraten für N_2 äußerst schwierig ist.

Ob und welche Rolle das Trägergas bei den heterogenen Reaktionen sowie bei den Adsorptions– und Desorptionsmechanismen spielt, ist ohne eindeutige *in situ* Messungen nicht nachzuvollziehen. Der starke Einfluß des Substrates als heterogener Katalysator ist dagegen unumstritten.

2.3 Wachstum mit TMGa, TMAl und AsH_3

GaAs– und $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten wurden in dieser Arbeit mit den Prozeßgasen TMGa (Trimethylgallium), TMAl (Trimethylaluminium) und AsH_3 (Arsenwasserstoff bzw. Arsin) deponiert. Untersuchungen zur n–Dotierung erfolgten durch die Zugabe von SiH_4 (Siliciumwasserstoff bzw. Silan). Die Moleküle sind in Abb. 2.7 dargestellt. AsH_3 und SiH_4 sind bei 300 K gasförmig und können daher aus Prozeßgasflaschen entnommen werden, hingegen befinden sich die Flüssigkeiten TMGa und TMAl in Verdampferflaschen (Bubblern) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. In den Flaschen stellt sich ein gewisser Dampfdruck des Quellengases im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase ein, welches mit dem Trägergas in den Reaktor transportiert wird. Dieses Verfahren erlaubt eine exakte Kontrolle der zugeführten Menge des Prozeßgases. Metallorganika sind durch ihren Dampfdruck und der Reinheit, in der sie hergestellt werden können, für diese Methode besonders geeignet und geben somit dem Wachstumsprozeß den Namen metallorganische Gasphasenepitaxie.

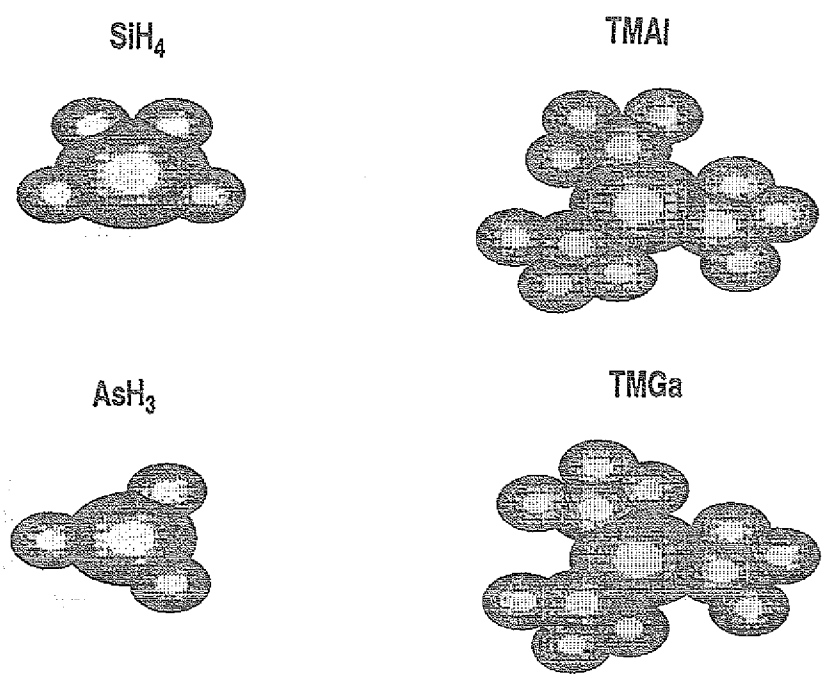


Abb. 2.7: Die Kalottenmodelle der Moleküle TMGa, TMAl (Nach der Zerlegung des Dimers), AsH_3 und SiH_4.

In TMGa und TMAl ist das Metallatom über eine sp^2–Hybridisierung mit den Kohlenstoffatomen gebunden. Dies führt zu einem trigonal planaren Molekül, wobei die drei Liganden mit einem Winkel von 120° getrennt sind. Das eine ungefüllte p–Orbital

des Metallatoms liegt senkrecht zur Molekülebene, was den elektrophilen Charakter der Moleküle bestimmt. TMGa und TMAl sind Elektronenakzeptoren, d.h. Lewis-Säuren. Die Bindungsstärke der Metall–Kohlenstoffbindung wird durch die Elektronegativität des Metallatoms und die Größe des Radikals (in diesem Fall das Methyl-Radikal CH_3) bestimmt. Aluminium besitzt eine höhere Elektronegativitätsdifferenz zum Kohlenstoff als Gallium, und damit ist die Bindungsenergie der Al–C–Bindung größer ($E_{Al-C} = 276\,kJ/mol$, $E_{Ga-C} = 247\,kJ/mol$). Diese Bindungsenergie bestimmt die Stabilität des Moleküls bei einem Zerlegungsmechanismus wie der Homolyse.

TMAl liegt allerdings in der Gasphase als Dimer vor ($[Al(CH_3)_3]_2$) mit einer Dissoziationsenergie von ca. 84 kJ/mol, d.h. TMAl wird zunächst in die monomere Phase zerfallen, bevor sich die erste Methylgruppe vom Al–Atom abspaltet. Im Fall von TMAl sind Methyl Brücken zwischen den beiden Al–Atomen der Grund für die Dimerisierung. Die hohe Bindungsenergie der Al–C–Bindung und die hohe Affinität von Aluminium zu Sauerstoff führen zu einem höheren Einbau von Kohlenstoff und Sauerstoff in den $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten im Vergleich zu GaAs [27].

Das AsH_3–Molekül ist pyramidal gebaut mit einem H–As–H–Winkel von 91.83°, wobei das ungebundene Elektronenpaar des As–Atoms entscheidend für die Wechselwirkung mit anderen Molekülen und Oberflächen ist. AsH_3 besitzt im Gegensatz zu NH_3 keine basischen Eigenschaften mehr [28]. Die Bindungsenergie der As–H–Bindung liegt wie die Ga–C–Bindung bei ca. 247 kJ/mol. Durch seine hohe Toxizität (MAK–Wert: 50 ppb) sind allerdings hohe Sicherheitsvorkehrungen bei der Prozeßführung unumgänglich, dies trifft im übrigen für die meisten Hydride zu.

Si ist ein Element der IV-ten Hauptgruppe des Periodensystems und könnte somit sowohl auf einen Gruppe–III–Platz (Donator) als auch auf einen Gruppe–V–Platz (Akzeptor) eingebaut werden. Im MOVPE–Wachstum von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ wird aber bei der Dotierung mit SiH_4 hauptsächlich das Donatorverhalten beobachtet, d.h. das Siliciumatom wird bevorzugt auf einem Gruppe–III–Platz im Kristallgitter eingebaut.

Auf Grund des geringen Partialdruckes des Silans als Dotiergas verglichen mit dem Partialdruck der Gruppe–III–Komponente spielt es keine entscheidene Rolle bei den Zerlegungsprozessen der Hauptreaktanden.

2.3.1 Reaktionsmodell für GaAs

Das GaAs–Wachstum ist in der MOVPE mit TMGa, AsH_3 und H_2 als Trägergas bisher am intensivsten, sowohl experimentell als auch durch numerische Simulationen untersucht worden. Deshalb kennt man eine große Anzahl von möglichen Reaktionen in der Gasphase und auf der Substratoberfläche, aber ihr quantitatives Auftreten und die genauen Folgen für das Kristallwachstum sind noch umstritten. Die Reaktionswege werden im Trägergas N_2 gleich sein, da das Trägergas nicht aktiv in den Reaktionsmechanismus eingreift. In Reaktionen, wo molekularer Wasserstoff als Edukt oder Produkt eine Rolle

spielt, kann das Gleichgewicht allerdings beim Einsatz von N_2 verschoben werden. Die Gesamtreaktion für das Wachstum von GaAs aus AsH_3 und TMGa lautet:

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \longrightarrow GaAs + 3\,CH_4 \tag{2.37}$$

Neueste *in situ* Untersuchungen der Zerlegung von AsH_3 und TMGa zusammen und jeweils einzeln im Trägergas ergaben, daß die Anwesenheit von AsH_3 die Zerlegung von TMGa unterstützt, aber umgekehrt die AsH_3–Dekomposition unberührt von der Anwesenheit des TMGa ist [29]. Im Gegensatz dazu fanden Larsen et al. [30] zusätzlich auch eine Verstärkung der Dekomposition von AsH_3 in Anwesenheit von TMGa.

Untersuchungen der Dekomposition von TMGa ohne AsH_3 zeigten, daß die Zerlegung des TMGa bis zum MMGa in der Gasphase abläuft und die letzte Methylgruppe sich erst auf der Substratoberfläche abspaltet. Hingegen findet die Dekomposition von AsH_3 ohne TMGa nur an der Substratoberfläche statt.

Gasphasenreaktionen

Die wichtigsten Reaktionswege sind in Abb. 2.8 für die Reaktanden TMGa, AsH_3 und H_2 dargestellt, wobei der molekulare Wasserstoff aus der Oberflächenzerlegung des AsH_3 stammt [31].

Der einleitende Reaktionsschritt ist die Zerlegung von TMGa zu DMGa und einem Methylradikal, siehe Reaktionsgleichung (G1). DMGa zerfällt weiter zu MMGa und einem weiteren Methylradikal (G2). Die letzte Methylgruppe verliert TMGa erst auf der Substratoberfläche. Die gebildeten Methylradikale sind die entscheidenden Elemente der weiteren Reaktionsschritte. Die Methylradikale reagieren mit AsH_3 (G4), H_2 (G9) und untereinander (G5). Durch die Reaktion mit H_2 (G9) entstehen Wasserstoffradikale, welche die Dekomposition von TMGa (G10) und DMGa (G8) rückwirkend beschleunigen. Ebenso reagieren die Methylradikale mit TMGa (G6), DMGa (G7) und MMGa (G3), wobei eine Methylengruppe an DMGa, MMGa und Ga angelagert wird. Von diesen Spezies wird angenommen, daß sie für den Einbau von Kohlenstoff in das GaAs–Gitter verantwortlich sind. Hingegen kann atomarer Wasserstoff aus (G9) und aus der Zerlegung von AsH_3 auf der Substratoberfläche diesen Einbau verhindern. Die in (G3),(G6) und (G7) gebildeten Carbene werden durch die Reaktion mit einem Wasserstoffradikal wieder in MMGa, DMGa und TMGa überführt.

$$GaCH_2 + H\cdot \longrightarrow GaCH_3 \qquad (G11)$$

$$Ga(CH_3)CH_2 + H\cdot \longrightarrow Ga(CH_3)_2 \qquad (G12)$$

$$Ga(CH_3)_2CH_2 + H\cdot \longrightarrow Ga(CH_3)_3 \qquad (G13)$$

Dies erklärt die Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes in GaAs–Schichten, wenn das V/III–Verhältnis ansteigt. Durch die erhöhte AsH_3–Konzentration werden bei des-

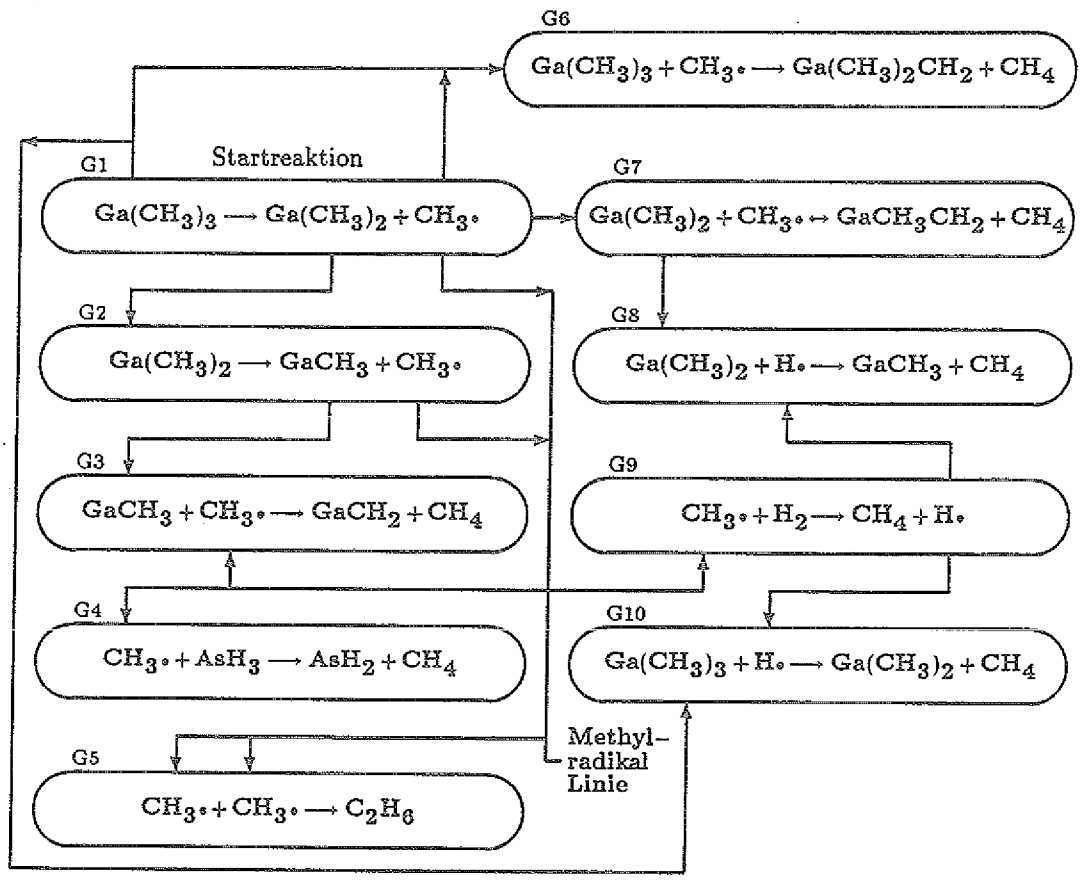


Abb. 2.8: Reaktionswege von TMGa, AsH_3 und H_2 in der Gasphase beim Wachstum von GaAs in der MOVPE, nach Ref. [23].

sen Zerlegung mehr Wasserstoffradikale gebildet, so daß die Reaktionen (G11)–(G13) verstärkt zur Produktseite hin ablaufen können und somit weniger Carbene für den Kohlenstoffeinbau zur Verfügung stehen.

Oberflächenreaktionen

Wie oben erwähnt, findet die Dekomposition von AsH_3 im wesentlichen auf der Substratoberfläche statt, welche aus den Arsenplätzen S_A (Ga–Atom) und Galliumplätzen S_G (As–Atom) besteht. Folgende Adsorptionsmechanismen werden für AsH_3 angenommen [23], wobei AsH_2 bei Gasphasenreaktion (G4) entsteht.

$$AsH_3 + S_A \longrightarrow AsH^* + H_2 \qquad (S1)$$

$$AsH_2 + S_A \longrightarrow AsH^* + H\cdot \qquad (S2)$$

$$AsH + S_A \longleftrightarrow AsH^* \qquad (S3)$$

Von TMGa wird hauptsächlich MMGa aus den Reaktionen (G2) und (G8) auf der Substratoberfläche adsorbieren, aber auch DMGa- und TMGa-Moleküle die bis zur Oberfläche gelangen, werden auf Galliumplätzen unter Freisetzung reaktiver Methylradikale adsorbiert.

$$\mathrm{Ga(CH_3)_3} + \mathrm{S_G} \longrightarrow GaCH_3^* + 2CH_3\cdot \qquad (S4)$$

$$\mathrm{Ga(CH_3)_2} + \mathrm{S_G} \longrightarrow GaCH_3^* + CH_3\cdot \qquad (S5)$$

$$\mathrm{GaCH_3} + \mathrm{S_G} \longleftrightarrow GaCH_3^* \qquad (S6)$$

Das an der Substratoberfläche adsorbierte MMGa kann mit einem adsorbierten AsH* zu kristallinem GaAs reagieren (S7). Ein weiterer Reaktionsweg zur Bildung von GaAs ist die Reaktion zwischen adsorbiertem MMGa und einem adsorbierten Arsenatom (S11). As* entsteht bei der Reaktion eines Methylradikals und dem adsorbierten AsH* (S8). Bei diesen beiden Reaktionen kann sowohl As* als auch AsH* in einer bimolekularen Oberflächenreaktion zu flüchtigem As_2 reagieren (S9, S10).

$$\mathrm{GaCH_3^*} + \mathrm{AsH^*} \longrightarrow GaAs + CH_4 + S_G + S_A \qquad (S7)$$

$$\mathrm{CH_3\cdot} + \mathrm{AsH^*} \longrightarrow As^* + CH_4 \qquad (S8)$$

$$\mathrm{As^*} + \mathrm{As^*} \longleftrightarrow As_2 + 2S_A \qquad (S9)$$

$$\mathrm{AsH^*} + \mathrm{AsH^*} \longrightarrow As_2 + H_2 + 2S_A \qquad (S10)$$

$$\mathrm{GaCH_3^*} + \mathrm{As^*} \longrightarrow GaAs + CH_3\cdot + S_G + S_A \qquad (S11)$$

Kohlenstoff wird dabei nicht durch die Adsorption eines Methylradikals auf einen Arsen- oder Galliumplatz eingebaut, da die adsorbierten Methylradikale sowohl durch die reaktiven Wasserstoffradikale (H·) als auch durch adsorbierten atomaren Wasserstoff auf einem Gallium- und Arsenplatz wieder zu flüchtigen Methan (CH_4) reagieren. Der Kohlenstoffeinbau erfolgt, wie oben erwähnt durch die Carbene aus den Gasphasenreaktionen (G6),(G7) und (G3) nach folgenden Adsorptionsmechanismen (S12–14):

$$\mathrm{Ga(CH_3)_2CH_2} + \mathrm{S_G} + \mathrm{S_A} \longrightarrow GaC + 2CH_3\cdot + H_2 \qquad (S12)$$

$$\mathrm{Ga(CH_3)CH_2} + \mathrm{S_G} + \mathrm{S_A} \longrightarrow GaC + CH_3\cdot + H_2 \qquad (S13)$$

$$\mathrm{GaCH_2} + \mathrm{S_G} + \mathrm{S_A} \longrightarrow GaC + H_2 \qquad (S14)$$

Bei diesen Mechanismen ersetzt Kohlenstoff immer ein As-Atom im GaAs-Kristall, wie es experimentell auch beobachtet wird, da GaAs-Schichten mit hohen Kohlenstoffkon-

zentrationen p-leitend sind [32]. Die Carbenoide sind so reaktiv, daß sie den benachbarten Spezies Wasserstoff entziehen können. Dabei entstehenden Verbindungen, die an den Wachstumsreaktionen teilnehmen können, so daß Kohlenstoff eventuell auch die Oberfläche als gesättigter Kohlenwasserstoff verläßt. Nur wenn es den Carbenen gelingt mit zwei Galliumatomen im Kristallgitter eine Bindung einzugehen, wird Kohlenstoff eingebaut. Dieser Mechanismus erklärt die geringen Kohlenstoffkonzentrationen ($<10^{15}$ Atome/ cm^{-3}) in den GaAs-Schichten, trotz des hohen Angebotes an Kohlenstoff tragenden Verbindungen, wie den Methylradikalen.

2.3.2 Reaktionsmodell für $Al_xGa_{1-x}As$

$Al_xGa_{1-x}As$ stellt man sich als einem Kristall vor, der aus den binären AlAs- und GaAs-Elementarzellen besteht. Der Anteil der AlAs-Zellen am Gesamtkristall beträgt x. Entsprechend wird das Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ als Bildung von AlAs und GaAs verstanden. Die Reaktionsmechanismen des GaAs-Wachstums werden in den wesentlichen Züge wie unter Abs. 2.3.1 besprochen ablaufen. Zusätzlich könnten allerdings Reaktionen von TMAl mit AsH_3, mit TMGa sowie mit ihren Reaktionsprodukten stattfinden. Die Dekomposition von TMAl beim Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ ist bei weitem nicht so intensiv untersucht worden wie der Reaktionsmechanismus im Falle von GaAs, so daß zwar keine detaillierte Kenntnis der Reaktionswege vorliegt, aber Analogien zur TMGa-Zerlegung gezogen werden können.

TMAl unterscheidet sich von TMGa hauptsächlich durch die höhere Bindungsenergie der Al-C-Bindung sowie einer höheren Reaktivität des Aluminium selbst. Die Dekomposition von TMAl wird ebenfalls durch die Anwesenheit von AsH_3 beschleunigt [33], wobei Wasserstoffradikale aus der AsH_3-Zerlegung (S2) die TMAl- und DMAl-Zerlegung beschleunigen (analog zu (G8) und (G10)).

Untersuchungen von Squire et al. [34] zur TMAl-Dekomposition über einem GaAs-Substrat bei Niedrigdruck ohne AsH_3 ergaben, daß TMAl sich unter der Produktion von Methylradikalen heterogen und unimolekular zerlegt. Die gefundene Aktivierungsenergie lag mit 54 kJ/mol weit unter dem Wert der Bindungsenergie der Al-C-Bindung von 276 kJ/mol. Im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen fanden andere Studien, daß die Dekomposition von TMAl zur Bildung des stabilen Aluminiumcarbids Al_4C_3 führt [35]. Hingegen ergaben thermodynamische Untersuchungen [36], daß Polymer- und Adduktbildung aus Ga- und Al-Spezies in der Gasphase keine Rolle spielen. Die stabilsten Moleküle in der Gleichgewichtsgasphase waren dabei für Gallium $GaCH_3$, GaH_2 und für Aluminium AlH_3, $AlCH_3$ und AlH_2. Weitere *in situ* Charakterisierungen sind in jedem Fall notwendig, um den Wachstumsprozeß von GaAs unter Zugabe von TMAl besser zu verstehen.

Übereinstimmend ist die Literatur in dem Punkt, daß das $Al_xGa_{1-x}As$-Wachstum mit TMGa, TMAl und AsH_3 entscheidende Konsequenzen für den Kohlenstoff- und Sauerstoffeinbau hat, wie es auch die Ergebnisse in Kap. 6 zeigen.

Die Gesamtreaktion für das $Al_xGa_{1-x}As$–Wachstum lautet:

$$x\,Ga(CH_3)_3 + (1-x)\,Al(CH_3)_3 + AsH_3 \longrightarrow Al_xGa_{1-x}As + 3\,CH_4 \qquad (2.38)$$

Die höhere Bindungsenergie der Al–C–Bindung verursacht einen stärkeren Kohlenstoffeinbau im $Al_xGa_{1-x}As$ so daß die gesamte Kohlenstoffkonzentration im $Al_xGa_{1-x}As$ deutlich höher ist als im GaAs, welches unter gleichen Bedingungen hergestellt worden ist. Im einfachsten Modell würde man damit erwarten, daß die Kohlenstoffkonzentration im $Al_xGa_{1-x}As$ mit steigenden Al–Gehalt linear zunimmt, wenn ein an ein Al–Atom gebundener Kohlenstoff für den Einbau maßgeblich verantwortlich ist. Hingegen findet man ein superlineares Verhalten [33], was darauf hinweist, daß der Einbaumechanismus des Kohlenstoffs komplexer abläuft als im Fall von GaAs. Ein noch höheres V/III–Verhältnis ist dabei im Vergleich zu GaAs notwendig, um den Kohlenstoffeinbau zu reduzieren.

Während bei höheren Wachstumstemperaturen der Einbau von Sauerstoff abnimmt, steigt der Kohlenstoffeinbau, bis er eine gewisse Sättigung erreicht. Sauerstoff liegt zu geringen Mengen an den Wänden des Reaktors und vor allem als Verunreinigung in den Quellenmaterialien vor. Im AsH_3 und H_2 sind geringe Mengen Wasser enthalten ($c_{AsH_3} < 1\,ppm$), und im TMAl existieren Verbindungen wie $Al(CH_3)_2OCH_3$ [27]. Die Reaktion von Aluminium mit Wasser ($2\,Al + 3\,H_2O \leftrightarrow Al_2O_3 + 6\,H_2$) ist exotherm, so daß sich das Gleichgewicht bei höherer Temperatur auf die Eduktseite verlagert. Sauerstoff baut sich als tiefe Störstelle, welche einmal semiisolierendes Material produziert und zum anderen als nicht strahlendes Rekombinationszentrum fungiert, was die optischen Eigenschaften des Materials verschlechtert.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung hochreiner $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten in der MOVPE ist die höhere n–Typ Hintergrunddotierung im Vergleich zu GaAs auf Grund der Si–Verunreinigungen im TMAl, die aus dem Herstellungsprozeß des Metallorganikums resultieren. Die homologen Si–Verbindungen im TMAl besitzen einen ähnlichen Dampfdruck wie TMAl und werden bei höheren Temperaturen zerlegt, so daß der Si–Einbau temperaturabhängig ist. Die Si–Konzentrationen in den TMAl Quellen liegen heutzutage im Bereich von ungefähr 1 bis 10 ppm, was typischerweise zu n–Typ Hintergrunddotierungen zwischen 10^{15} und $10^{16}\,cm^{-3}$ führt. Bei der Deposition von $Al_xGa_{1-x}As$ mit TMGa, TMAl und AsH_3 muß eine Wachstumstemperatur gewählt werden, die einen Kompromiß zwischen Sauerstoff–, Kohlenstoffeinbau und Si–Kontamination darstellt.

Aus diesen Gründen sind alternative Quellen gerade für die Epitaxie von Al–haltigen III/V–Halbleitern entwickelt worden. Eine Möglichkeit, der starken Al–C–Bindung aus dem Weg zu gehen, ist z.B. die Entwicklung von Alanen, in denen das Al–Atom an drei Wasserstoffatome und ein Stickstoffatom (Adduktbildung) gebunden ist.

Kapitel 3

Aufbau der LP–MOVPE–Anlage

Das Epitaxieverfahren der metallorganischen Gasphasenepitaxie wurde 1968 von Manasevit et al. [37] entwickelt. Seitdem ist die Technologie stets verbessert worden, so daß die MOVPE heutzutage zusammen mit der MBE (*Molekularstrahlepitaxie*) weltweit das meist genutzte Epitaxieverfahren in der Dünnschichttechnologie ist.

Die Schichten dieser Arbeit wurden in einer Niederdruckanlage der Fa. Aixtron abgeschieden, die mit zwei horizontalen, gasgekühlten Reaktoren bestückt ist und für die Epitaxie von III/V–Halbleiterschichtsysteme ausgelegt ist. Die Epitaxieanlage besteht aus den drei Hauptkomponenten Gasmischsystem, Reaktorensystem sowie Pump– und Gasentsorgungssystem. Die Prozeßgase werden durch das Gasmischsystem gesteuert und strömen auf Grund des Druckgradienten in den Reaktor, den sie über das Pumpsystem verlassen und dann dem Gasentsorgungssystem (Scrubber) zugeführt werden. Die Steuerung geschieht in der Regel durch ein Computersystem, kann jedoch auch manuell erfolgen. An der Reaktoröffnung befindet sich zusätzlich eine mit N_2 betriebene Handschuhbox zum Ein– und Ausbau der Wafer, um die Kontamination der Reaktoren mit Sauerstoff oder Staubpartikeln aus der Umluft zu vermeiden. Eine schematische Skizze der Anlage ist in Abb. 3.1 dargestellt.

3.1 Gasmischsystem

Das Gasmischsystem beinhaltet die sogenannte „Run/Vent"– Technologie, bei der alle Prozeßgase entweder in eine Hauptleitung zum Reaktor (Run) oder in eine Leitung direkt zur Gasentsorgung (Vent) geschaltet werden. Erst diese Technologie erlaubt es, die Reaktanden in der Gasphase ohne Änderung der Gesamtflußmenge direkt auszutauschen. Dazu sind die Run/Vent–Schaltventile aller Quellen zusammen nur ca. 40 cm vor dem Reaktoreinlaß positioniert.

In zwei Hauptleitungen werden die Hydride aus den Prozeßgasflaschen (Run–Hyd–Leitung) und die Metallorganika aus den Verdampferflaschen (Run–MO1–Leitung) zum Reaktor transportiert und erst in dessen Mischkopf zusammengeführt um Adduktbildung zwischen den Reaktanden zu vermeiden. Wahlweise können die beiden Haupt-

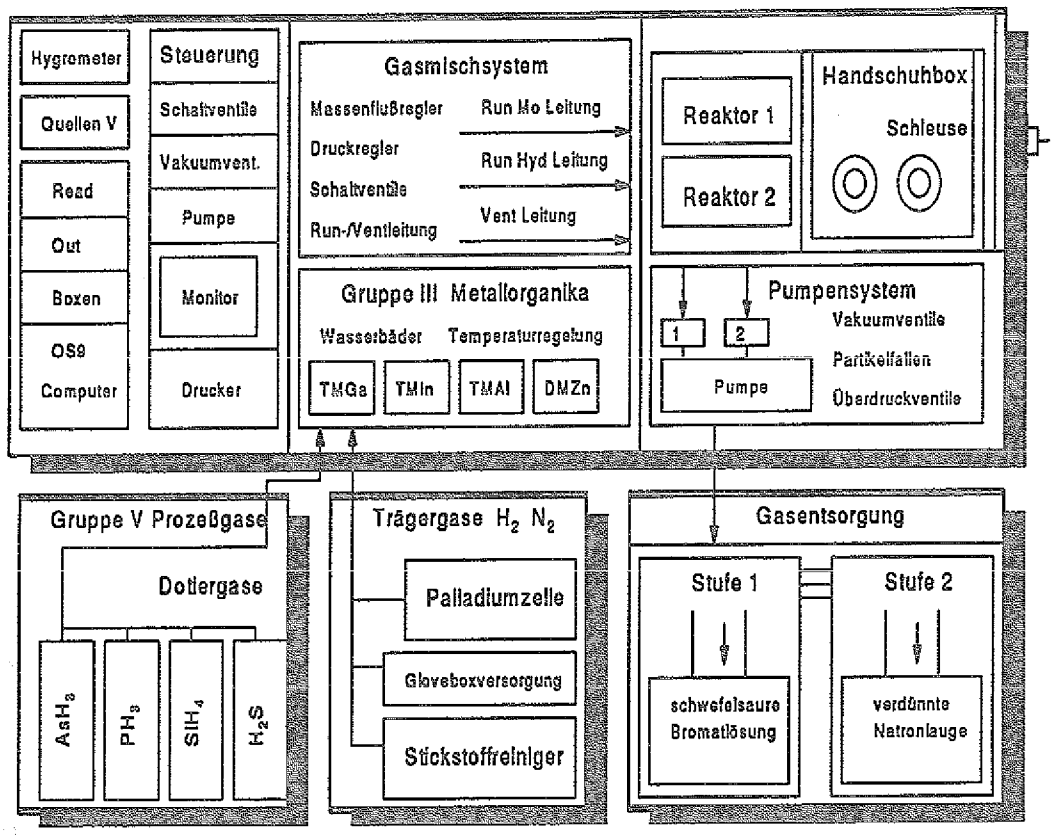


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der LP-MOVPE-Anlage.

leitungen in Reaktor 1 oder 2 eingeleitet werden. Das Gasmischsystem ist für 6 Hydridquellen und 10 metalorganische Quellen konzipiert, wobei jeweils zwei davon für Dotiergasquellen ausgelegt sind. Zwei der metallorganischen Quellen sind nicht an die Run-MO1-Leitung angeschlossen, sondern besitzen jeweils eine eigene Hauptleitung nur in den Reaktor 2 (Run-MO3, Run-Hyd-MO). Dies ermöglicht den Einsatz neuer alternativer Quellen, ohne das Gasmischsystem für Reaktor 1 zu beeinträchtigen. Eine schematische Darstellung des Gasmischsystems zeigt Abb. 3.2.

Bei allen Quellen fließt Trägergas durch die Steuerleitungen zu der jeweiligen Hauptlinie, wenn das Quellenventil geschlossen ist. Die Gasleitungen zwischen den Handventilen der Prozeßgasflaschen und den Quellenventilen des Gasmischsystems sind hingegen stets mit den reaktiven Gasen gefüllt. Keine Quelle wird dabei pur in die Hauptleitung geschickt, sondern mit mindestens einer Trägergaslinie vorher gemischt (Pusher-Flow), um durch den höheren Fluß in die Run-Leitung schneller Änderungen der Reaktanden im Reaktor zu vollziehen bzw. um Kondensation der Metallorganika zu vermeiden. Die Hauptleitungen selbst werden genauso wie die Pusher-Linien aller Quellen permanent mit Trägergas gespült, wobei zwischen den Trägergasen N_2 und H_2 jeweils frei gewählt

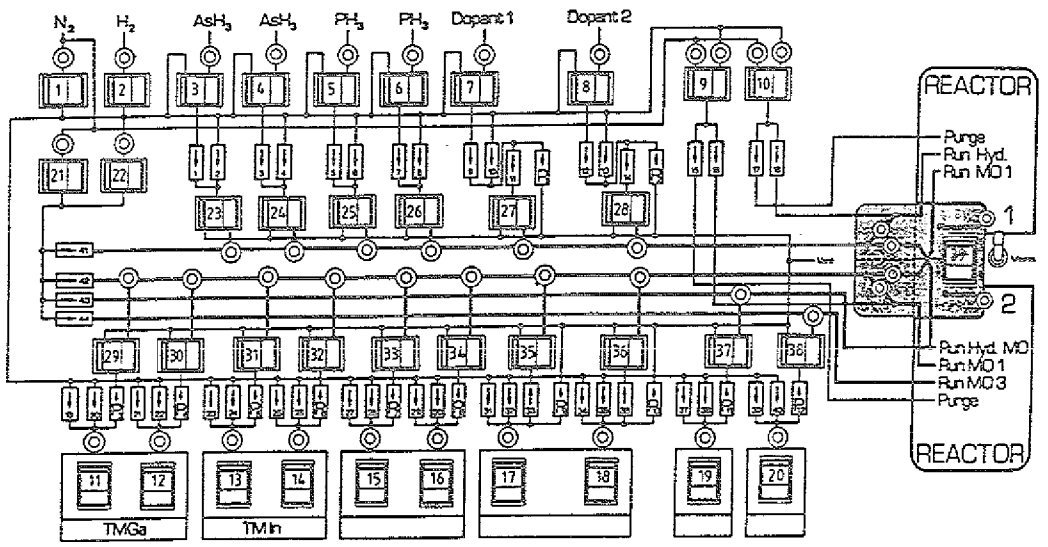


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Gasmischsystems anhand der Schaltafel der LP–MOVPE–Anlage.

werden kann.

Die Mengen der einzuleitenden Gase werden je nach Quellenart mit verschiedenen Kombinationen aus geeichten Massenflußreglern und Druckreglern gesteuert, während der Trägergasfluß der 4 Hauptlinien jeweils durch einen Massenflußregler kontrolliert wird. Man unterscheidet zwischen den Kombinationen für die Hydride der Gruppe–V–Elemente, die metallorganischen Gruppe–III–Elemente und die Dotierstoffe, die in Abb. 3.3 skizziert sind.

Der Quellenfluß der Hydride (Q_{IF}) wird nur mit einer Pusher–Linie aus Trägergas (Q_{PF}) vermischt. Eine exaktere Steuerung des Flusses ist bei der Epitaxie von III/V–Halbleitern nicht notwendig, da die Gruppe–V–Elemente nicht das Wachstum bestimmen und im Überschuß angeboten werden. Hingegen muß der Eingangspartialdruck eines Dotierstoffes um etwa 4 Größenordnungen variiert werden können, damit Dotierungen zwischen 10^{15} und $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ erzielt werden. Diese Forderung kann mit einer Kombination aus 3 Massenflußreglern und einem Druckregler realisiert werden. Für die Eingangspartialdrücke der Hydrid– und metallorganischen Quellen folgt aus dem Aufbau in Abb. 3.3:

$$\text{Hydrid Quelle:} \qquad p_{hyd} = \frac{Q_{IF}}{Q_{ges}} \cdot p_{tot} \tag{3.1}$$

$$\text{metallorganische Quelle:} \qquad p_{mo} = \frac{Q_{IF}}{Q_{ges}} \cdot \frac{p_d}{p_{FL}} \cdot p_{tot} \tag{3.2}$$

Hierbei sind p_{tot} der Totaldruck im Reaktor, Q_{ges} der Gesamtfluß in den Reaktor und p_d

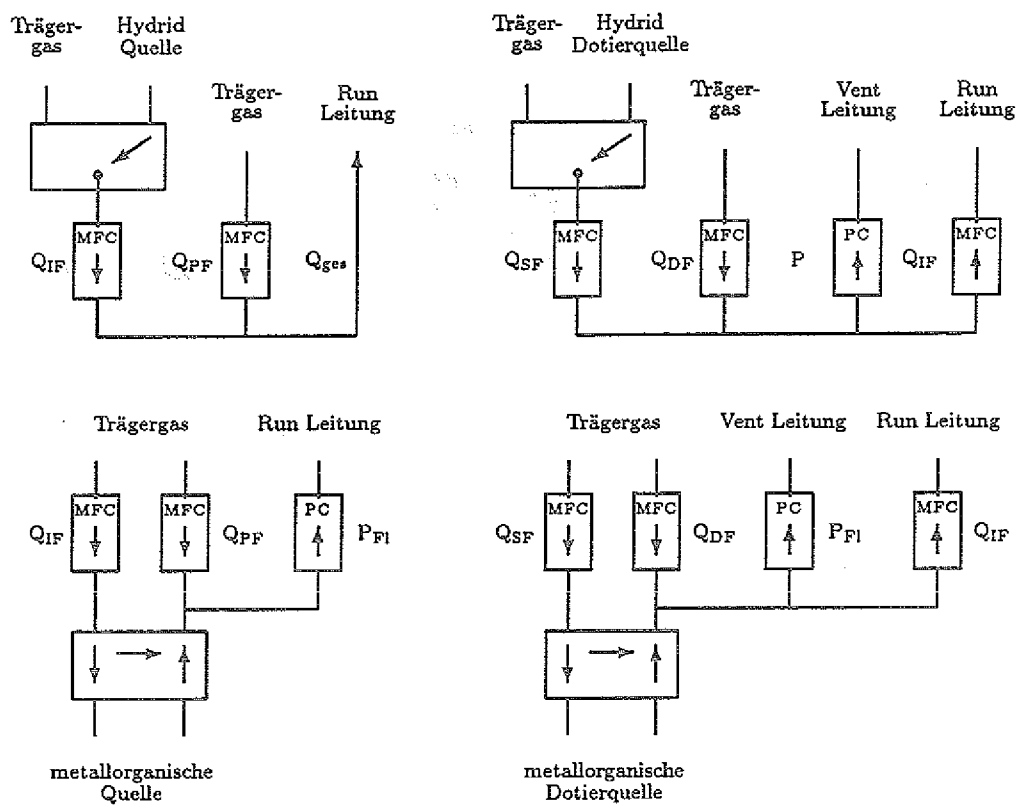


Abb. 3.3: Darstellung der Massenfluß- und Druckreglerkombinationen für die verschiedenen Quellentypen in der LP-MOVPE-Anlage.

der Dampfdruck der Verbindung. Alle metallorganischen Quellen besitzen einen Druckregler im System, der den Flaschendruck konstant hält, da Druckschwankungen direkt den Partialdruck der metallorganischen Quelle beeinflussen. Eine exakte Kontrolle des Gruppe III-Massenflusses ist unumgänglich, da dieser linear in die Wachstumsrate eingeht (vgl. Gl. (2.31)).

Die Eingangspartialdrücke der Hydrid- und metallorganischen Dotierquellen folgen aus Abb. 3.3, wobei c die Konzentration der Dotiergasquelle in der Prozeßgasflasche ist (1 % SiH_4 in H_2).

$$\text{Hydrid Dotierquelle:} \quad p_{hyd\,dot} = \frac{Q_{SF}}{(Q_{SF} + Q_{DF})} \cdot \frac{Q_{IF}}{Q_{ges}} \cdot c \cdot p_{tot} \tag{3.3}$$

$$\text{metallorganische Dotierquelle:} \quad p_{mo\,dot} = \frac{Q_{SF}}{(Q_{SF} + Q_{DF})} \cdot \frac{Q_{IF}}{Q_{ges}} \cdot \frac{p_d}{p_{FL}} \cdot p_{tot} \tag{3.4}$$

Wie oben erwähnt, erlaubt die Run/Vent-Technologie schnelleren Austausch der Reak-

tanden in der Gasphase. Zusätzlich werden Druckschwankungen bei Schaltvorgängen durch den Einsatz von sogenannten „Dummy"–Quellen in der Anlage minimiert. Immer wenn eine Quelle in die Run–Leitung zum Reaktor geschaltet wird, wird eine entsprechende „Dummy"–Quelle mit Trägergas, die bei gleichem Fluß bereits in die Run–Leitung strömte, in die Vent–Leitung geschaltet und umgekehrt. Dieses Verfahren ist anwendbar, da Gruppe III– und Gruppe V–Quellen im Gasmischsystem doppelt ausgelegt sind.

Die Schaltzeiten der Pneumatikventile liegen laut Hersteller bei nur 0.1 s. Bei einer typischen Wachstumsrate von ungefähr 1 Monolage/s und Strömungsgeschwindigkeiten von 1 m/s ist somit der Austausch der Reaktanden in der Gasphase innerhalb des Wachstums einer Monolage möglich. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Deposition von Halbleiterheterostrukturen mit einer Grenzflächenschärfe von wenigen Monolagen.

3.2 Reaktorensystem

Die beiden Reaktoren bestehen aus jeweils einem inneren (Liner–Rohr) und einem äußeren Quartzrohr, das über einen O–Ring mit dem Gasmischkopf aus Edelstahl verbunden ist, in den alle Reaktionsgase injiziert werden. Ein Querschnitt des Reaktors ist in Abb. 3.4 dargestellt.

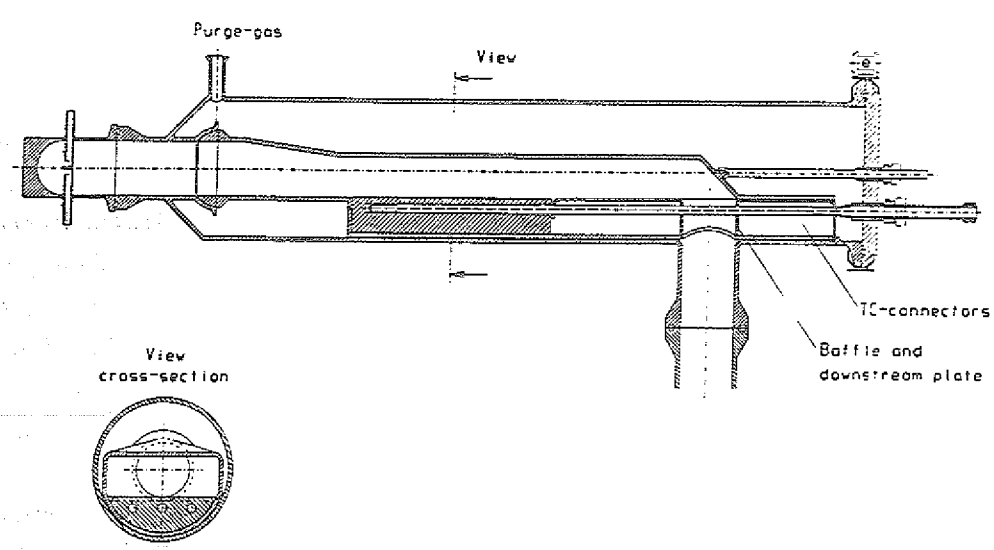


Abb. 3.4: Querschnitt eines Reaktors in der LP–MOVPE–Anlage.

Das äußere Quartzrohr ist zylindrisch, um den Niederdruckbedingungen im Reaktor sicher Stand zu halten. Die Geometrie des Liner–Rohrs ist rechteckig und be-

stimmt wesentlich das sich ausbildende Strömungs– und Temperaturprofil im Reaktor, vgl. Abs. 2.2.1. Durch den Druckunterschied zwischen Reaktor– und Atmosphärendruck wird das Liner–Rohr über einen Quartzstempel von hinten in einen Kugelschliff am Reaktoreinlaß gedrückt, damit reaktive Gase nicht in das Volumen zwischen Liner–Rohr und äußerem Quartzrohr gelangen. Dieses Volumen wird permanent mit Trägergas gespült, um eine Rückdiffusion der reaktiven Gasen in dieses Volumen hinein zu verhindern.

Der Substrathalter im Liner–Rohr ist ein Graphitblock mit einer SiC–Beschichtung, der wahlweise einen oder zwei 2″–Wafer aufnehmen kann. Die Heizung des Suszeptors erfolgt mit 5 wassergekühlten IR–Strahlern, die so montiert sind, daß im wesentlichen nur die Unterseite des Suszeptors beheizt wird. Zusätzlich wird die Gasphase durch Spiegelbleche vor Streulicht der IR–Strahler abgeschirmt. Der Suszeptor ist auf Quarzröhrchen gelagert, in denen ein Thermoelement für die Temperatursteuerung der IR–Heizung integriert ist, welche die vorgegebene Temperatur auf 0.1 K genau konstant hält. Ein weiteres Thermoelement befindet sich zur Kontrolle in dem Quartzröhrchen daneben.

Die Gase verlassen über eine auf den Glasröhrchen des Suszeptors gelagerte Abströmplatte den Reaktor und strömen in die Partikelfalle. Durch die Abströmplatte und die Geometrie des Liner–Rohrs wird gewährleistet, daß die Gase durch die gleiche Querschnittsfläche vor und hinter der Depositionszone strömen. Die Wände des Liner–Rohrs und die Abströmplatte belegen sich mit den Zerfallsprodukten der reaktiven Gase und müssen nach einigen Versuchen gereinigt werden.

3.3 Pump– und Gasentsorgungssystem

Das Pumpensystem besteht aus einer Drehschieberpumpe der Fa. Leybold, die mit Weissöl betrieben wird. Weissöl reagiert nicht mit den Quellengasen und deren Spaltprodukten. Um die Pumpe (Lager) zusätzlich vor den aggresiven Prozeßgasen zu schützen, wird ständig Inertgas (N_2) mit einem Fluß von ca. 250 l/h als Gasbalast gepumpt. Gasförmige Bestandteile verlassen die Pumpe direkt zum Scrubber, während feste Spaltprodukte im Öl gelöst bleiben. Aus diesem Grund sind zusätzlich Chemiefilter zur Ölfilterung integriert, wobei Auspuffilter mit Ölrücklauf die Diffusion von Öl aus der Pumpe heraus verhindern. Sensoren geben Auskunft über Ölstand, Öldruck, Gasbalast, Chemiefilter und Auspuffilter.

Der Druck wird über ein Schmetterlingsventil eingestellt, welches mit einem Schrittmotor gesteuert wird. Die Druckmessung erfolgt über ein Baratron für beide Reaktoren. Zur Kontrolle sind zwei weitere Druckaufnehmer für jeden Reaktor einzeln vorhanden. Eine schematische Darstellung des Pumpensystems ist in Abb. 3.5 zu sehen.

Da es sich um ein 2–Reaktorensystem handelt, sind insgesamt 4 Ventile integriert, von denen zwei den direkten Weg zum Scrubber (AV1 und AV2) und die anderen beiden wahlweise zwischen der Prozeßführung im Reaktor 1 und Reaktor 2 (V1 und V2) schalten. Parallel zu den Ventilen AV1 und AV2 befindet sich jeweils ein Überdruckven-

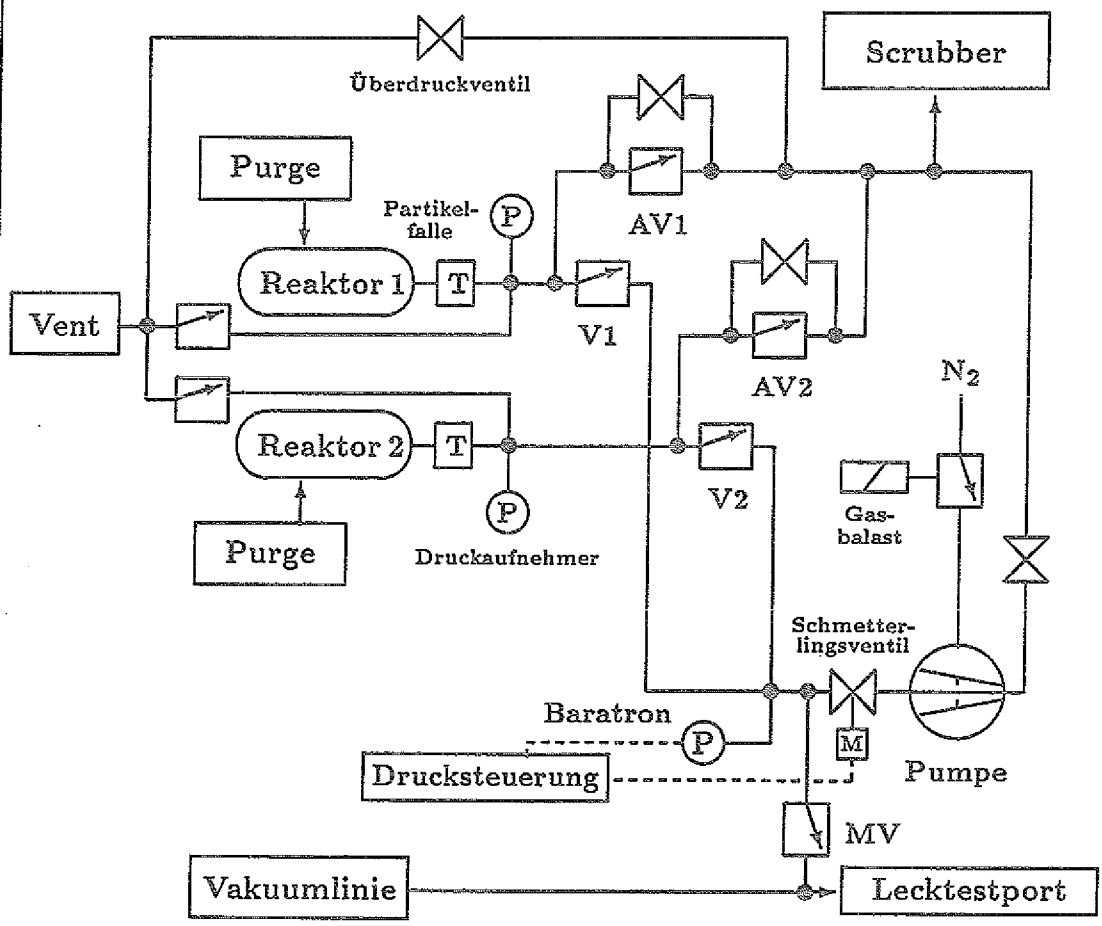


Abb. 3.5: Aufbau des Pumpensystems in der LP–MOVPE–Anlage.

til, daß bei 20–40 hPa Überdruck den Gasweg zum Scrubber öffnet. Die Vent–Leitung wird dem Prozeß entsprechend entweder in den Gasweg von Reaktor 1 oder Reaktor 2 zur Pumpe geschaltet, wobei Überdruck ebenfalls ein separates Überdruckventil zum Scrubber hin öffnet. Vor dem Schmetterlingsventil der Pumpe führt eine Vakuumlinie zu den metallorganischen Quellen, an der ein Lecktestport angebracht ist. Diese Leitung ist mit einem größeren Radius versehen, um möglichst schnell ein gutes Vakuum für einen Lecktest der Quellenanschlüsse (z.B. nach einem Quellenwechsel) zu erreichen. Über das Ventil MV kann der Lecktest auch zusammen mit dem gesamten Gasmischsytem durchgeführt werden.

Aus dem Pumpsystem gelangen die Gase in das Gasentsorgungssystem (Scrubber), welches aus zwei Reinigungsstufen besteht. In der ersten Stufe werden die Prozeßgase durch eine schwefelsaure Bromatlösung geleitet, und in der zweiten Stufe wird das enstehende Br_2 in verdünnter Natronlauge zurückgehalten. Der Scrubber selbst besteht jeweils aus einer Berieselungskolonne, die mit einer Pumpe im Gegenstromprinzip betrieben wird.

Die Gase werden in den Flüssigkeitsbehälter eingeleitet, wo sie dann in der Berieselungskolonne aufsteigen. Ständig wird die Scrubber–Flüssigkeit oben in die Kolonne gepumpt, wo sie den aufsteigenden Gasen entgegen fließt. In der Kolonne befinden sich Füllkörper aus Kunstoff, die zur Vergrößerung der Reaktionsoberfläche beitragen. Im Falle von AsH_3 laufen folgende Redoxreaktionen ab:

$$\text{Stufe 1:}\quad 8\,BrO_3^- + 5\,AsH_3 \longleftrightarrow 4\,Br_2 + 5\,AsO_4^{3-} + 4\,H_2O + 7\,H^+ \tag{3.5}$$

$$\text{Stufe 2:}\quad 3\,Br_2 + 6\,OH^- \longleftrightarrow BrO_3^- + 5\,Br^- + 3\,H_2O \tag{3.6}$$

Durch einen toxischen Sensor direkt über dem Scrubber–Ausgang wird überwacht, daß keine toxischen Gase in die Umwelt gelangen. Der gesamte Scrubber–Schrank wird permanent abgesaugt, damit im Störfall keine Gase in die Raumluft, sondern nur in die Abluftleitung des Labors gelangen. Die Dämpfe des Scrubbers sind stark korrodierend, so daß die Scrubber–Pumpen in ihrem Aufbau entsprechend geschützt werden müssen. Damit keine Gase in die Anlage zurückdiffundieren, wird die Anlage ständig auch im Störfall oder bei Stromausfall mit Trägergas durchspült.

3.4 Steuerung und Handschuhbox

Die Steuerung der Anlage geschieht manuell oder per Computer. Dabei setzt sich die elektronische Kontrolleinheit aus 7 Komponenten zusammen.

- Steuerung des Druckes, der Vakuumventile und der Pumpe (Pumpensystem)
- Temperatursteuerung über die IR–Heizer
- Steuerung der Ventile des gesamten Gasmischsystems inklusive aller Quellenventile (ohne Handventile der Prozeßgasflaschen).
- Steuerung aller Massenflußregler und Druckregler mittels Read–Out–Boxen
- Steuerung der zusätzlichen Quellenventile der Hydride im Gasschrank und Schaltung der Palladiumzelle zwischen N_2–und H_2–Betrieb
- Sicherheitselektronik mit LED–Anzeige der unterschiedlichen Alarmzustände und Schalter für die Wahl automatischer (Computer) oder manueller Mode
- Computer mit Festplatte, Drucker und Terminal

Weiterhin ist ein Hygrometer installiert, das die Taupunkte der Prozeßgase N_2, H_2 und AsH_3 sowie den Taupunkt des Stickstoffes in der Handschuhbox anzeigt.

An der Drucksteuerung wird zwischen automatischer oder manueller Steuerung gewählt.

Zusätzlich kann das Schmetterlingsventil ganz auf oder zu gefahren werden. Ein VU-Meter zeigt die Position des Schmetterlingsventil an, während ein weiteres die Differenz zwischen den am Potentiometer eingestellten Druck und dem gemessenen Druck des Baratrons wiedergibt. Drei LED-Anzeigen geben die Drücke des Baratrons und der beiden zusätzlichen Druckaufnehmer an.

Der Temperatursteuerungsblock besitzt 3 LED-Displays, welche die Temperaturen, gemessen in den beiden Reaktoren mit den zusätzlichen Thermoelementen, sowie die Temperatur zur Steuerung in dem jeweils gewählten Reaktor anzeigen. Regelparameter können im Konfigurationsprogramm der Steuereinheit verändert werden. Die Temperaturregelung funktioniert auf 0.1 K genau.

Die Schalttafel aller Ventile des Gasmischsystems ist in Abb. 3.2 dargestellt. Der Zustand jedes einzelnen Ventils wird durch LEDs angezeigt (grün=offen, rot=geschlossen). Durch die Schalter wird der pneumatische Druck zu dem entsprechenden Ventil mittels eines elektromagnetischen Schalters gesteuert.

Alle Massenfluß- und Druckregler werden durch sogenannte Read-Out-Boxen angesteuert, die zwischen manuellem Betrieb und Computersteuerung geschaltet werden können. Der Computer oder das Potentiometer der Read-Out-Box geben einen Spannungssollwert vor, den der Regler versucht einzustellen. Ist die Differenz zwischen Soll- und Istwert zu groß, so geht die Read-Out-Box in einen sogenannten Out-Zustand. Überschreitet der Out-Zustand ein setzbares Zeitfenster, so geht die Read-Out-Box in einen Alarm-Zustand und gibt ein Alarm Signal an die Sicherheitselektronik weiter. Mit diesem Verfahren werden Störungen im Betrieb der Massenfluß- und Druckregler sofort aufgedeckt.

Die Handventile der Hydridprozeßgasflaschen sollen aus Sicherheitsgründen nicht andauernd betätigt werden, deshalb ist direkt am Flaschenanschluß ein Pneumatikventil angebracht, welches ebenso für ein schnelleres Abschalten im Alarmfall sorgt. Diese Pneumatikventile können aus Sicherheitsgründen zwar nur manuell geöffnet werden, aber dennoch von der Sicherheitselektronik geschlossen werden.

Die MOVPE-Anlage besitzt eine hoch entwickelte Sicherheitselektronik, um jeder Art der Gefährdung durch explosive oder toxische Gase vorzubeugen. Die gesamte Anlage, die Gasschränke, der Scrubber-Schrank und die Verschalung der Prozeßgasleitungen werden auf Unterdruck gehalten, damit eventuell austretende reaktive Gase nicht in die Raumluft des Labors gelangen, sondern über die Abluftleitung das Labor verlassen. Da die Regelung der Zu- und Abluft des Laborraumes zu einem ständigen geringen Überdruck im Labor führt, wird die Kontamination mit Staubpartikeln von außen her reduziert. Durch die Belüftung wird außerdem enstehende Wärme (Wasserbäder, Reaktoren, Steuerelektronik, usw.) abgeführt und eine konstante Temperatur in der Anlage gehalten, um gleichbleibende Bedingungen zu schaffen. In der Anlage sind mehrere Sensoren angebracht, die ein Alarmsignal an die Sicherheitselektronik weitergeben, welche dann einen entsprechenden Alarmzustand der Anlage einstellt, damit eine Gefährdung von Personal, Umwelt und Anlage selbst ausgeschlossen ist. Der Alarmzustand der Anlage kann erst wieder in den Betriebszustand zurückgesetzt werden, wenn die Störung

behoben ist. Besonders hervorzuheben sind die Sensoren für toxische und explosive Gase im Labor sowie die Alarmmeldung bei Störung von Scrubber, Laborlüftungsanlage, Gasversorgung und Massenflußregler (Read-Out-Box).

Das Computersystem besteht aus zwei 32 bit Motorola Prozessoren der 680020 Familie, deren Hardware unter dem VME-Bus (Industriestandard) aufgebaut ist. Durch das Os9 Betriebssystem ist der Computer echtzeit- und multitaskingfähig. Prinzipiell muß in jedem Zeitschritt der Zustand aller durch den Computer angesprochenen Geräte (Ventile, Massenflußregler, Drucksteuerung, IR-Heizer usw.) definiert werden. Da diese Art der Maschinenprogrammierung sehr mühsam ist, wurde von der Fa. Aixtron ein Compiler entwickelt, der eine sehr einfache Prozeßsprache übersetzt, in der nur Änderungen zwischen den Zeitschritten programmiert werden müssen. Dazu wird am Anfang ein definierter Grundzustand eingelesen, der dann von Zeitschritt zu Zeitschritt geändert wird. Der Compiler übersetzt diese Textdatei in eine Datei, in der in jedem Zeitschritt alle Gerätezustände definiert sind, wie es die Computersteuerung verlangt.

Handschuhbox

Die Reaktoren werden unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox (Glovebox) geöffnet, dadurch werden Kontaminationen durch Sauerstoff, Wasser und Staubpartikel minimiert. Ebenso bietet die Glovebox Schutz gegen die Prozeßgase im Reaktor im Störfall. In der Glovebox wird permanent Stickstoff umgewälzt, wobei es einen Wasser- und Sauerstoff-Absorber passiert. Der Absorber besteht aus feinst verteiltem Kupfer, das mit dem Wasser und Sauerstoff zu Kupferoxid (CuO) reagiert. Nach gewissen Zeitintervallen kann der Absorber mit hochreinem Formiergas (95 % N_2 und 5 % H_2) regeneriert werden, wobei folgende Reaktion abläuft:

$$CuO + H_2 \longleftrightarrow Cu + H_2O \tag{3.7}$$

Eine zweite Pumpe sorgt für die Druckkontrolle in der Box sowie für das Abpumpen und Belüften der Schleuse, mit der die Proben und Reaktorteile (Liner-Rohr, Abströmplatte, Suszeptor usw.) ein- und ausgeschleust werden. Die Glovebox wird mit leichtem Überdruck gefahren, damit ein Leck nicht zu einer Kontamination führen kann. Der Taupunkt des Stickstoffs am Hygrometer gibt Auskunft über den Wassergehalt, d.h. die Qualität der Glovebox.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

4.1 Morphologieanalyse

Die Morphologie aller deponierten Schichten wurde in einem Nomarski–Interferenzmikroskop analysiert. In diesem Mikroskop werden Höhenunterschiede auf der Waferoberfläche durch Helligkeitsunterschiede dargestellt. Die Rauhigkeit der deponierten Schichten kann aus der geringen Änderung der Helligkeit entnommen werden. Neben der Rauhigkeit der Oberfläche sind die Anzahl und die Art der Defekte ein weiteres Qualitätsmerkmal für die Schicht. Während größere Defekte auch im Hellfeld zu erkennen sind, können kleine Defekte nur im Dunkelfeld analysiert werden. Die Defektdichte im Dunkelfeld wurde bei allen Proben als Mittelwert aus mehreren Beobachtungspositionen auf dem Wafer bestimmt.

4.2 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken der Proben wurden gemessen, um die Wachstumsraten bei den verschiedenen Versuchsparametern zu bestimmen. Die Dicken der homoepitaktisch abgeschiedenen Schichten (GaAs auf GaAs) können durch Wiegen bestimmt werden. Heteroepitaktisch deponierte Schichtsysteme können hingegen mit Photolack strukturiert und die einzelnen Schichten durch selektives chemisches Ätzen entfernt werden. Die resultierenden Höhendifferenzen auf dem Wafer werden durch ein mechanisches Abtastverfahren (Dektak Surface Profiler) vermessen. Dieses Verfahren erlaubt es, die Schichtdicke ortsaufgelöst über dem Wafer zu bestimmen, um damit die Schichtdickenhomogenität bei verschiedenen Versuchsparametern zu analysieren.

4.2.1 Wägeverfahren

Mit der Annahme, daß die Dichte der abgeschiedenen Schicht gleich der Dichte des Substrates ist, kann die Schichtdicke aus dem Gewicht des Wafers vor und nach der Epitaxie bestimmt werden. Die Wafer wurden mit einer Waage der Fa. Mettler gewogen,

die auf 0.1 μg genau arbeitet und schwingungsarm auf einem Marmortisch gelagert ist. Nach Abb. 4.1 folgt für die mittlere Dicke der deponierten Schicht:

$$d_{epi} = d_{sub} \cdot \frac{m_{epi}}{m_{sub}} = d_{sub} \cdot \frac{m_{nach} - m_{sub}}{m_{sub}} = d_{sub} \cdot \frac{\Delta m}{m_{sub}} \tag{4.1}$$

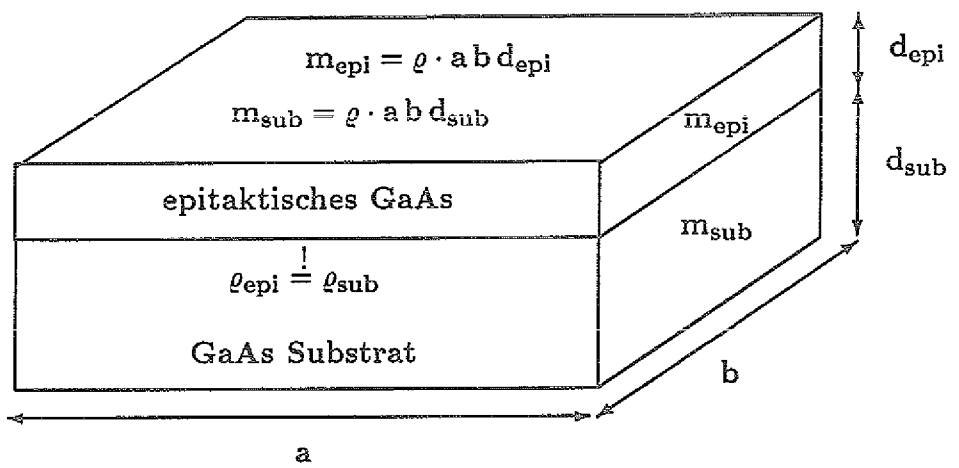


Abb. 4.1: Größendefinition bei der Schichtdickenbestimmung von homoepitaktischen GaAs–Schichten.

Die Versuche wurden jedoch nicht auf rechteckigen Substraten, sondern auf geviertelten 2″–Wafern durchgeführt. Da der Rand der Waferstücke ebenfalls beschichtet wird, muß Gl. (4.1) mit einen Korrekturfaktor f multipliziert werden, der etwa bei 0.95 liegt. In diesen Korrekturfaktor geht nicht nur die gemessene Fläche der Kanten, sondern auch der abgerundete Rand des Kreisbogens des Waferstückes ein.

4.2.2 Selektiv chemisches Ätzverfahren

In dieser Arbeit wurden die Wachstumsraten von $Al_xGa_{1-x}As$ und AlAs auf GaAs durch selektives naßchemisches Ätzen bestimmt, wobei $Al_xGa_{1-x}As$ mit Al–Gehalten zwischen 25 und 35 % deponiert wurde. Alle Al–haltigen Schichten wurden mit einer 10 nm dicken GaAs–Cap–Schicht abgeschlossen, um sie vor Oxidation zu schützen. Aus diesem Grund wurde mit drei verschiedenen Ätzen gearbeitet.

Ätzt AlAs und stoppt auf GaAs

Flußsäure greift bei GaAs nur die Oxidschicht an, während es AlAs und $Al_xGa_{1-x}As$ mit $x > 0.45$ wegätzt bzw. im Falle von AlAs als Lift–off Prozeß benutzt wird [38]. Die Reaktion mit AlAs ist sehr heftig, so daß sich 1–2 min Ätzen in 1 % HF–Lösung sehr gut für das selektive Entfernen von AlAs auf GaAs bewährt hat. Die Ätztiefe in

purem GaAs nach 5 min Ätzen lag unterhalb der Auflösungsgenauigkeit von ca. 10 nm des Meßgerätes, d.h. die Selektivität kann als genügend hoch betrachtet werden.

Ätzt $Al_xGa_{1-x}As$ ($0.25 \leq x \leq 0.35$) und stoppt auf GaAs

Eine Lösung aus 113 g KI, 65 g I_2 und 100 ml H_2O entfernt selektiv $Al_xGa_{1-x}As$ auf GaAs [39]. Die experimentell bestimmte Ätzrate liegt etwa bei 700 nm/min, wobei das $Al_xGa_{1-x}As$ nicht planar abgetragen wird, sondern die Ätzrate am Rand des Photolackes größer ist als in der Mitte des Ätzgrabens. Wie bei der Flußsäure konnte auch in diesem Fall die Ätztiefe in GaAs nach 5 min Ätzen nicht bestimmt werden, da sie kleiner als 10 nm war, so daß die Selektivität ausreichend groß ist.

Ätzt GaAs und stoppt auf $Al_xGa_{1-x}As$ und AlAs

Die 10 nm GaAs Cap–Schicht wurde jeweils mit einer wässrigen Lösung aus 50 %–iger Zitronensäure (Gewichtsprozente) und 30 %–igem Wasserstoffperoxid im Mischungsverhältnis 10:1 weggeätzt [40]. Die Ätzrate wurde experimentell zu etwa 200 nm/min bestimmt. Die Selektivität zu $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ beträgt ungefähr 90, während sie zu AlAs bei nur etwa 3–5 liegt. Da das Entfernen der 10 nm Cap–Schicht nicht kritisch für die Bestimmung der Schichtdicke war, spielt die Selektivität keine große Rolle.

4.3 Hall–Effekt–Messungen

Mit Hilfe des Hall–Effektes ist es möglich, Konzentration und Beweglichkeit freier Ladungsträger zu bestimmen. Er beruht auf der durch die Lorentzkraft hervorgerufenen Ablenkung bewegter Ladungsträger im magnetischen Feld. Hall–Effekt–Messungen in der van–der–Pauw–Geometrie [41] wurden zur elektrischen Charakterisierung bei 77 und bei 300 K durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Heterostrukturen aus Kap. 6.7 temperaturabhängig zwischen 10 und 300 K gemessen. Die Erläuterung des Hall–Effektes soll sich hier auf den Fall eines idealen Elektronengases (Drude–Modell) in einem isotropen Festkörper (keine ausgezeichneten Raumrichtungen) beschränken.

Fließt ein elektrischer Strom durch einen Festkörper, der sich in einem magnetischen Feld befindet, so wirkt auf die Ladungsträger die Lorentzkraft

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad . \tag{4.2}$$

Dadurch reichern sich die Ladungsträger an einer Seite des Leiters solange an, bis das hierdurch hervorgerufene elektrische Feld gerade die Lorentzkraft kompensiert. Für die in Abb. 4.2 dargestellte Anordnung ergibt sich Gl. (4.3), wobei q die Ladung und n die Ladungsträgerdichte ist.

$$I = nqv_x bd \qquad E_y = \frac{IB}{nqbd} \tag{4.3}$$

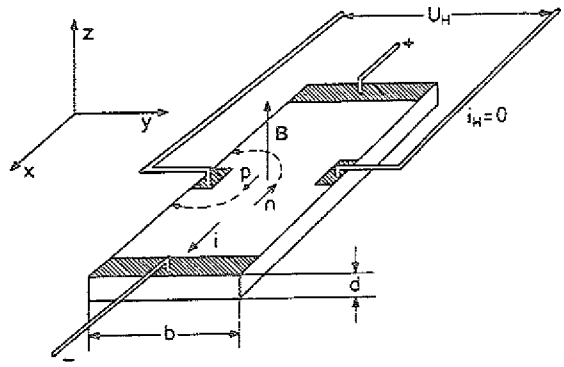


Abb. 4.2: Schematischer Meßaufbau beim Hall–Effekt nach Ref. [42].

Damit erhält man eine an den seitlichen Kontakten anliegende Spannung von

$$U_H = bE_y = \frac{1}{qn}\frac{IB}{d} = R_H\frac{IB}{d} \quad , \tag{4.4}$$

wobei R_H die Hall–Konstante genannt wird. Zusammen mit Gl. (4.3) und der Beziehung $v_x = -\mu E_x$ läßt sich neben der Dichte n aus Gl. (4.4) auch die Beweglichkeit μ der Ladungsträger bestimmen.

$$\mu = \frac{I}{nqU_{Ohm}b} \tag{4.5}$$

Da in die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration die Geometrie der Probe eingeht, wird diese entweder durch eine Reihe von Lithographie– und Ätzschritten strukturiert oder man bedient sich der sogenannten van–der–Pauw–Methode [41].

Bei diesem Verfahren wird der spezifische Widerstand einer Probe mit vier ohmschen Kontakten ohne definierte Geometrie bestimmt, wenn die Kontakte am Rand der Probe liegen, als punktförmig betrachtet werden können, die Schichtdicke konstant ist und die Oberfläche der Probe einfach zusammenhängend ist. Dazu werden vier Sn–Kügelchen am Probenrand einlegiert (ohmsche Kontakte bei GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ und AlAs), wobei jeweils zwei der Spannungsmessung und zwei der Stromeinspeisung dienen. Durch Messungen mit um 90° gegeneinander gedrehten Kontaktanordnungen sowie umgepoltem Magnetfeld ist es möglich, die Dichte und die Beweglichkeit der Ladungsträger unabhängig von der Probengeometrie zu bestimmen.

4.4 Raman–Spektroskopie

Die inelastische Streuung von Licht im Frequenzbereich um das sichtbare Licht wird als Raman–Streuung bezeichnet [42], welche in dieser Arbeit zur Bestimmung der Kristallinität der GaAs–Schichten herangezogen wurde. Das von der Probe zurückgestreute Licht enthält neben dem elastisch gestreuten Rayleigh–Licht noch weitere, in der Fre-

quenzlage verschobene Seitenbanden. Diese Seitenbanden sind Streubeiträge von elementaren Anregungen wie optischen und akustischen Phononen, Plasmonen, Polaritonen usw., die durch inelastische Lichtstreuung erzeugt oder vernichtet werden [43].

Zur Beurteilung der Kristallinität wurden die Streuanteile der optischen Phononen (TO, LO und 2LO) herangezogen. Auf Grund der Kristallsymmetrie sind je nach Streukonfiguration das LO–, das 2LO– oder das TO–Phonon verboten, wobei das 2LO–Phonon resonant mit der 413–nm–Linie des Kr–Lasers bei GaAs angeregt werden kann. Die Streukonfiguration wird in Porto–Notation angegeben, z.B. $z(xy)\bar{z}$. Hierbei gibt z die Richtung des einfallenden Lichtstrahls, x die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes, y die Polarisationsrichtung in der das Streulicht detektiert wird und $\bar{z}$ die Richtung des ausfallenden Lichtes an. D.h. es wird in Rückstreugeometrie gemessen.

In der $z(xy)\bar{z}$–Streugeometrie, wobei x, y und z entlang der kristallographischen <100>–Achsen zeigen, sind Streubeiträge durch das LO–Phonon erlaubt und durch das TO–Phonon verboten. In der $z(yy)\bar{z}$–Streugeometrie hingegen sind Streubeiträge durch das 2LO–Phonon erlaubt und durch das LO–Phonon verboten. Die verbotenen Phononen können aber durch $\vec{k}$–induzierte Streuung, auf Grund z.B. eines imperfekten Kristalles zum Streulicht beitragen [43]. Das relative Intensitätsverhältnis aus erlaubtem zu verbotenem Streubeitrag kann als Maßstab für die Kristallinität verwendet werden. Abb. 4.3 zeigt ein typisches Raman–Spektrum von GaAs mit dem 2LO– und LO–Phononpeak.

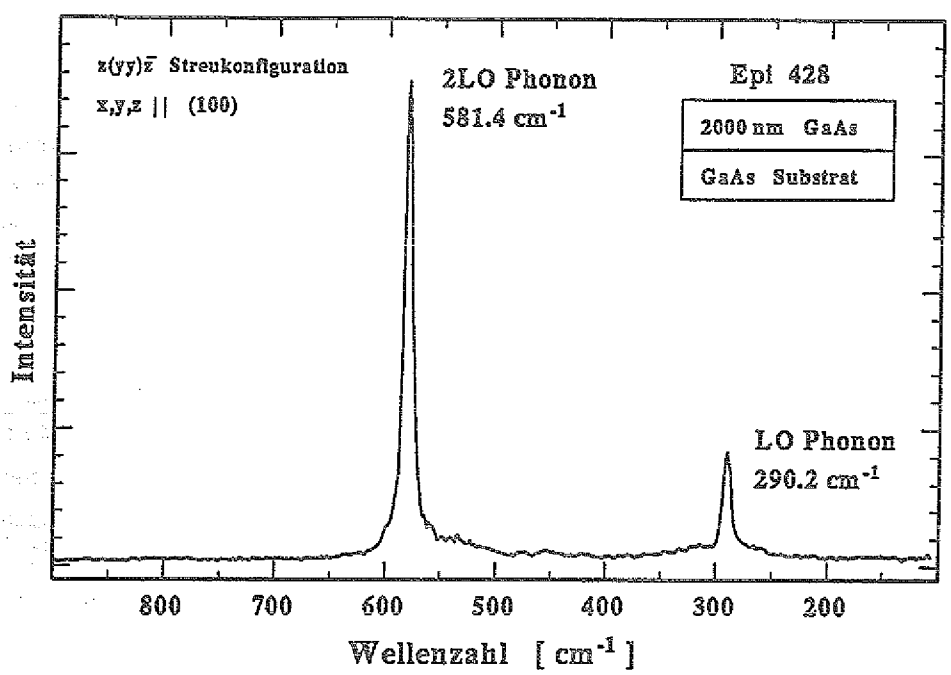


Abb. 4.3: Raman–Spektrum von GaAs, angeregt mit der 413–nm–Linie des Kr–Lasers in der $z(yy)\bar{z}$–Streugeometrie.

Die deponierten GaAs-Schichten waren von so guter Kristallinität, daß das verbotene TO-Phonon in der z(xy)$\bar{z}$-Streugeometrie nicht detektiert werden konnte, um eine sinnvolle Auswertung durchzuführen. Hingegen konnte das Intensitätsverhältnis aus 2LO/LO-Phonon in der z(yy)$\bar{z}$-Streugeometrie verwendet werden, um die geeignete Wachstumstemperatur für GaAs bei 20 und 100 hPa Reaktordruck zu bestimmen (siehe Kap. 5).

4.5 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde der Al-Gehalt und die Kristallqualität der $Al_xGa_{1-x}As$-Schichten untersucht. Die Gitterkonstante bzw. deren relative Veränderung kann aus der Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an Einkristallen nach der Bragg-Gleichung bestimmt werden [42].

$$2\,d_{hkl} \cdot sin\Theta = n \cdot \lambda \qquad n \in \mathcal{N} \tag{4.6}$$

Hierbei ist d_{hkl} der Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes h,k und l. GaAs und AlAs kristallisieren beide in der Zinkblendestruktur jedoch mit unterschiedlichen Gitterkonstanten (a_{GaAs} = 5.65325 Å und a_{AlAs} = 5.660 Å). Da die Atome statistisch verteilt sind, folgt für die Gitterkonstante von $Al_xGa_{1-x}As$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung das Vegardsche Gesetz.

$$a_{Al_xGa_{1-x}As} = x \cdot a_{AlAs} + (1-x) \cdot a_{GaAs} \tag{4.7}$$

Bei den gewachsenen Heterostrukturen $Al_xGa_{1-x}As$ auf GaAs wird nicht die Gitterkonstante des $Al_xGa_{1-x}As$ absolut, sondern die relative Änderung der Gitterkonstanten in der Schicht bestimmt. Dabei wird die Abweichung des Röntgenbeugungssignals aus der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht von dem Reflex des Substrates ausgewertet. Die Halbwertsbreite des Röntgenpeaks aus der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht kann als Maß für die Kristallinität gewertet werden. Ein typisches Röntgendiffraktogramm zur Bestimmung des Al-Gehaltes in der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht ist in Abb. 4.4 dargestellt.

Ist der Unterschied in den Gitterkonstanten kleiner als etwa 1000 ppm, so ordnen sich die Atome in der Schicht so an, daß die Elementarzelle von $Al_xGa_{1-x}As$ tetragonal verzerrt wird, d.h. in der Ebene wird die Gitterkonstante des Substrates beibehalten, und der Abstand der Atome senkrecht zur Oberfläche wird größer. Dadurch muß die Elementarzelle von $Al_xGa_{1-x}As$ durch zwei Gitterkonstanten, eine parallel und eine senkrecht zur Oberfläche ($a_\perp$ *und* $a_\parallel$) beschrieben werden. Dementsprechend sind auch die Netzebenenabstände in der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht und im GaAs-Substrat verschieden, so daß im Röntgenbeugungsdiagramm zwei Peaks zu sehen sind.

Aus der Winkelseparation $\Delta\Theta = \Theta_{AlGaAs} - \Theta_{GaAs}$ kann mit Gl. (4.6) die Änderung der Netzebenenabstände $\Delta d = d_{AlGaAs} - d_{GaAs}$ berechnet werden. Hieraus erhält man die Gitterkonstante der verzerrten Elementarzelle von $Al_xGa_{1-x}As$ nach Gl. (4.8),

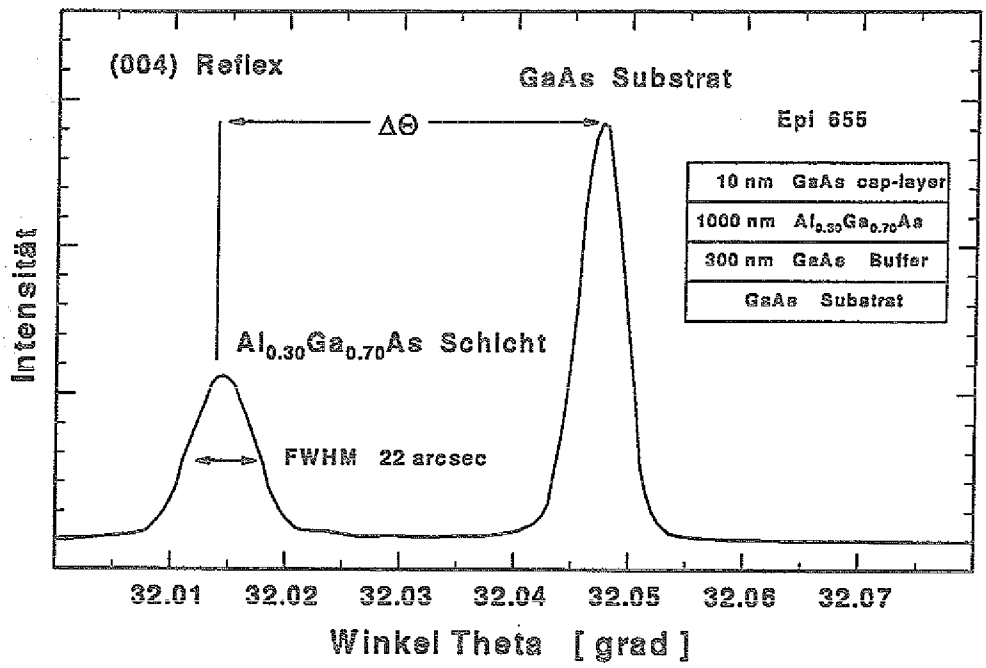


Abb. 4.4: Röntgendiffraktogramm der im Bild gezeichneten Struktur zur Bestimmung des Al-Gehaltes der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht.

und unter Berücksichtigung des elastischen Verhaltens der Schicht kann daraus die Gitterkonstante der Elementarzelle $a_{Al_xGa_{1-x}As}$ einer unverspannten Schicht mit gleichem Al-Gehalt nach Gl. (4.9) berechnet werden. Aus dem Vegardschen Gesetz (Gl. (4.7)) ergibt sich dann mit der Kenntnis der Gitterkonstanten von GaAs und AlAs die Komposition x der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht. Wie oben erwähnt, ist die parallele Gitterkonstante der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht gleich der Gitterkonstanten des GaAs-Substrates ($a_{\|} = a_{GaAs}$). Aus der relativen Änderung des Netzebenenabstandes wird $a_{\perp}$ wie folgt bestimmt:

$$\frac{\Delta d}{d_{GaAs}} = \frac{a_{\perp} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} = -cot\Theta_{GaAs} \cdot \Delta\Theta \tag{4.8}$$

Aus der Elastizitätstheorie folgt die Gitterkonstante der unverspannten $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht mit gleicher Komposition, wobei ν die Poissonsche Querkontraktionszahl von $Al_xGa_{1-x}As$ ist, die linear zwischen dem Wert für GaAs und AlAs interpoliert wird.

$$a_{Al_xGa_{1-x}As} = \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot a_{\perp} + \frac{2\nu}{1+\nu} \cdot a_{GaAs} \qquad \nu(x) = x \cdot \nu_{AlAs} + (1-x) \cdot \nu_{GaAs} \tag{4.9}$$

Mit Gl. (4.8, 4.9 und 4.7) folgt schließlich für den Al-Gehalt x in der Schicht:

$$x = \frac{\frac{1-\nu(x)}{1+\nu(x)} \cdot cot\,\Theta_{GaAs} \cdot \Delta\Theta}{1 - \frac{a_{AlAs}}{a_{GaAs}}} \tag{4.10}$$

4.6 SIMS–Analyse

In der SIMS (*Sekundär–Ionen–Massen–Spektrometrie*) werden u.a. Ionen durch den Beschuß mit hochenergetischen Primärionen (1–10 keV) aus dem Festkörperverband herausgelöst und nach ihrem Ladung–durch–Masse–Verhältnis in einem Massenspektrometer analysiert [44]. Das e/m–Spektrum dieser Sekundärionen liefert direkte Informationen über die chemische Zusammensetzung der beschossenen Oberfläche [45]. Bei entsprechend hoher Energie der Primärionen wird die Oberfläche abgetragen und man erhält eine tiefenaufgelöste Information über die Zusammensetzung (dynamische SIMS), bei der Konzentrationen je nach Element im Bereich 10^{15}–10^{17} cm^{-3} noch detektiert werden können. In dieser Arbeit wurden dynamische SIMS–Messungen an GaAs–Schichten in bezug auf die Elemente N, O, C, Fe und Ni durchgeführt, um einerseits eine mögliche Kontamination der GaAs–Schichten durch die Metallegierung des Stickstoffreinigers (Ni/Ti/Fe) und durch das N_2–Trägergas selbst zu klären, und anderseits den Einbau von Kohlenstoff und Sauerstoff in die Schichten im Vergleich zum Substratmaterial zu untersuchen.

Trifft ein hochenergetisches Primärion auf einen Festkörper, so wird es entweder zurückgestreut oder es dringt in diesen ein und verliert über elastische und inelastische Stöße mit Elektronen und Kernen seine Energie [44], wie es Abb. 4.5 schematisch zeigt.

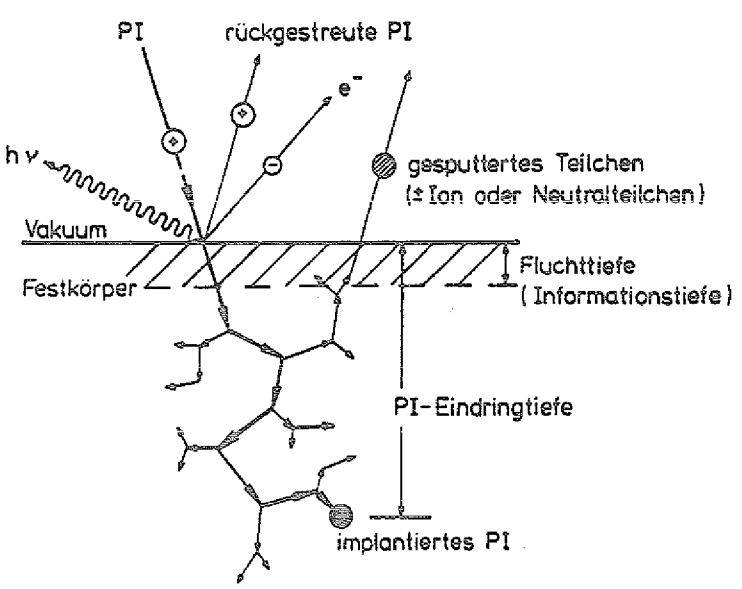


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Primärions (PI) mit einem Festkörper nach Ref. [44].

Dieser Beschuß der Oberfläche hat viele Prozesse zur Folge, die man im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen kann [45].

- Die Veränderung der beschossenen Oberfläche wie Umordnungsprozesse und Erwärmung auf Grund des Energieübertrages auf den Festkörper.
- Die Emission von Teilchen wie Sekundärelektronen, Photonen, Atome, Moleküle und Ionen mit einer gewissen Winkelverteilung.

Das Primärion löst im Festkörper eine Stoßkaskade aus, bei der die Information über die ursprüngliche Richtung des Primärions verloren geht, d.h. die Stoßkaskade ist isotrop. Nachdem das Primärion seine Energie an die Festkörperatome abgegeben hat, wird es Bestandteil des Festkörpers. Da dieser Prozeß statistisch abläuft, ist der Ort des eingebauten Primärions nicht festgelegt. Erst bei einer großen Anzahl von Primärionen ergibt sich auf Grund der mittleren Reichweite eines eingeschossenen Ions eine Reichweitenverteilung. Die Verteilung der Primärionen ist von der Zusammensetzung des Festkörpers und der Art der Primärionen abhängig, wobei die Lage des Maximums der Verteilung durch die Energie des eingeschossenen Teilchens bestimmt wird.

Aus dem gemessenen Sekundärionenstrom ($i_A^{\pm}$) kann nach Gl. (4.11) die Konzentration der Atomsorte A (c_A) bestimmt werden, wenn die Ionisationswahrscheinlichkeit $\gamma_A^{\pm}$ bekannt ist.

$$i_A^{\pm} = i_p \cdot Y \cdot c_A \cdot \gamma_A^{\pm} \cdot \eta_A \tag{4.11}$$

Der gemessene Sekundärionenstrom ist dabei neben den experimentell zugänglichen Größen des Primärionenstromes (i_P), der Zerstäubungsausbeute (Zahl der ausgelösten Teilchen pro eingeschossenem Ion, Y) und der Transmission (Zahl der nachgewiesenen Sekundärionen der Sorte A pro erzeugtem Sekundärion, η_A) eine Faltung aus der Ionisationswahrscheinlichkeit mit der vorhandenen Konzentration. Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist selbst eine Funktion von Beschuß- und Probenparametern, so daß erst nach einer Eichung mit einer Probe, in der die Verhältnisse bekannt sind, die Konzentration bestimmt werden kann.

Um eine mögliche Stickstoffkonzentration in den GaAs–Proben zu quantifizieren, wurden mittels Ionenimplantation zwei Vergleichsproben mit bekannten Konzentrationen an Stickstoffatomen hergestellt. Anhand der Vergleichsproben wurde eine Kalibrierung der SIMS für Stickstoff in GaAs bei Beschuß mit Caesium durchgeführt.

Die Vergleichsuntersuchungen zwischen deponiertem GaAs unter N_2–Trägergas und Substratmaterial in bezug auf die Kohlenstoff und Sauerstoffkonzentration wurden ebenfalls mit Caesium durchgeführt, während zum Nachweis der Metalle Fe und Ni für den Primärionenstrahl Sauerstoff verwendet wurde. Eine Kalibrierung der Metalle wurde nicht durchgeführt, da zunächst festgestellt werden sollte, ob überhaupt ein Signal bei diesen Massenzahlen detektiert werden kann.

4.7 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie ist eine der wichtigsten Meßmethoden zur Charakterisierung von Halbleitern. Das zerstörungsfreie Verfahren ist unter günstigen Bedingungen extrem sensitiv auf die Kristallinität und die Dotierung von Halbleiterschichten und erlaubt einen guten Vergleich der Schichtqualität. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Photolumineszenz die meisten Wachstumsparameter optimiert und Vergleichsuntersuchungen durchgeführt.

Photolumineszenz ist die optische Strahlung, die von einem physikalischen System emittiert wird, welches durch Einstrahlen von Licht in einen Nichtgleichgewichtszustand angeregt worden ist [46]. Von der Absorption des anregenden Lichtes bis zur Emission von Strahlung kann man vier verschiedene Prozesse unterscheiden:

- Optische Generation von Elektron–Loch–Paaren durch Absorption elektromagnetischer Strahlung,
- Diffusion und Relaxation der Elektronen und Löcher innerhalb eines Bandes oder zwischen Niveaus,
- Rekombination von Elektron–Loch–Paaren,
- Austritt der Rekombinationsstrahlung aus dem Halbleiter.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergie von 2.41 eV findet ein Großteil der Anregung in der Nähe der Oberfläche der Probe statt, wobei die resultierende Ladungsträgerverteilung sowohl inhomogen als auch im Nichtgleichgewicht ist. Die Überschußladungsträger diffundieren von der Oberfläche weg, um Homogenität und das Gleichgewicht zu erreichen, wobei sie sowohl durch strahlende als auch nichtstrahlende Rekombinationen verarmt werden. Der Rekombinationsbereich begrenzt sich damit mehr oder weniger auf eine Absorptionslänge oder Diffusionslänge der erleuchteten Probenoberfläche. Dabei tritt auf Grund der Selbstabsorption die meiste exzitonische Rekombinationsstrahlung aus der erleuchteten Probenoberfläche aus.

4.7.1 Photolumineszenz von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$

Zur Charakterisierung der GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten wurde in dieser Arbeit die bandkantennahe Lumineszenz der Proben bei 2 K untersucht. Ein typisches Spektrum von GaAs, welches mittels MOVPE deponierten wurde, ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die Art und Energielage der verschiedenen Rekombinationen im GaAs sind in Tabelle 4.1 aufgeführt, wobei die einzelnen Übergänge durch temperatur– und intensitätsabhängige Messungen sowie Literaturdaten [46, 47, 48, 49, 50] identifiziert wurden.

Auf Grund der Coulombwechselwirkung zwischen einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im Valenzband kann ein generiertes Elektron–Loch–Paar einen gebundenen Zustand eingehen, der als Exziton bezeichnet wird. Analog zum Wasserstoffatom

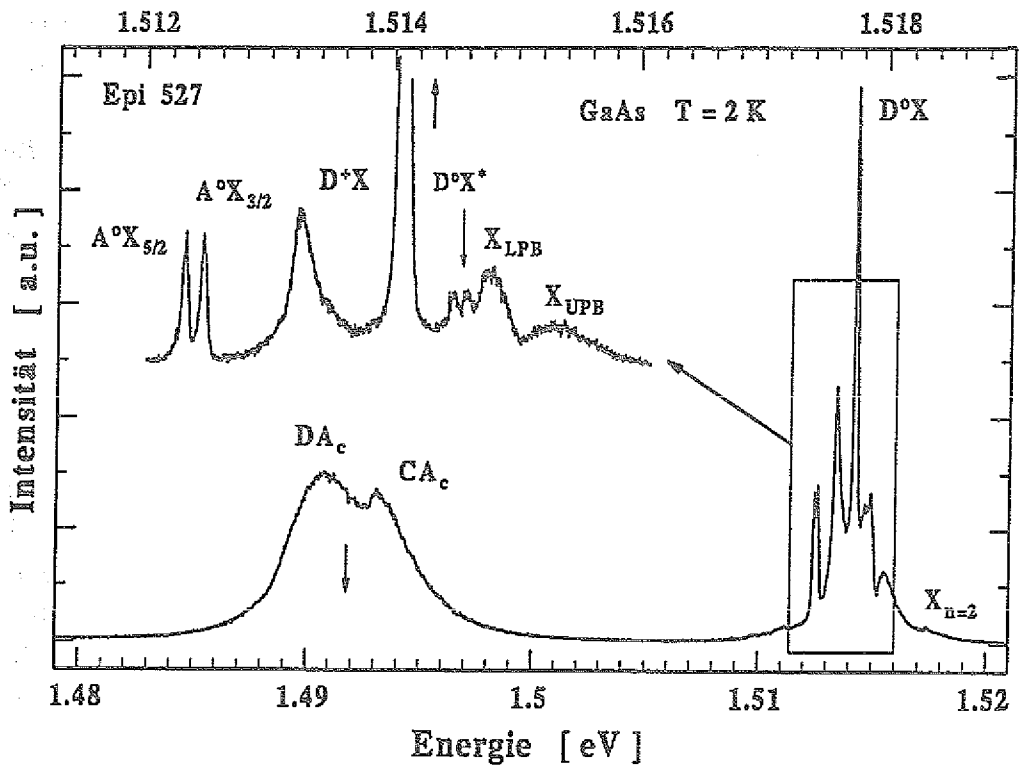


Abb. 4.6: Photolumineszenzspektrum von undotiertem GaAs bei 2 K.

Rekombinationsart	Bezeichnung	Energie [eV]
Freies Exziton oberer Polaritonenzweig	(X_{UPB})	1.5154
Freies Exziton unterer Polaritonenzweig	(X_{LPB})	1.5148
Exziton, gebunden an neutralen Donator	(D°,X^*)	1.5146
angeregte Zustände (n=2,3,..)		1.5145
Exziton, gebunden an neutralen Donator	(D°,X)	1.5141
Exziton, gebunden an ionisierten Donator	(D^+,X)	1.5133
oder Donator–Valenzband–Übergang	(D,V)	
Exziton, gebunden an neutralen Akzeptor	(A°,X)	1.5125
Doublett, Spinaufspaltung j=3/2, 5/2		1.5123
Leitungsband–Akzeptor–Übergang	(C,A_c)	1.4931
Donator–Akzeptor–Übergang	(D,A_c)	1.4908

Tabelle 4.1: Energielagen und Rekombinationswege in GaAs.

ist die Bindungsenergie des Exzitons dem Quadrat der Hauptquantenzahl umgekehrt proportional ($E_{Exz} \sim 1/n^2$), so daß neben dem Grundzustand ($n = 1$) auch angeregte

Zustände ($n = 2, 3, \ldots$) existieren. Die energetisch am höchsten liegenden Peaks im GaAs-Spektrum werden dem freien Exziton zugeordnet, wobei der ganz schwach ausgeprägten Peak ($X_{n=2}$) im unteren Spektrum ein freies Exziton im ersten angeregten Zustand sein könnte.

In qualitativ sehr hochwertigen Proben kann die Aufspaltung des freien Exzitons im Grundzustand in den oberen und unteren Polaritonenzweig, (X_{UPB}) und (X_{LPB}), beobachtet werden. Eine genauere Analyse der Dispersionskurven für Exzitonen und Photonen im Bereich der direkten Bandlücke und $\vec{k} = 0$ zeigt, daß nicht mehr zwischen Exziton und Photon unterschieden werden kann, sondern das als wechselwirkendes Teilchen ein sogenanntes Exziton-Polariton entsteht [51], aus dessen Dispersionsgleichung sich vier untere (LPB) und zwei obere Polaritonenzweige (UPB) ergeben.

Neben den freien Exzitonen existieren im Halbleiterkristall darüber hinaus noch an Störstellen gebundene Exzitonen, die mit (D°,X), (A°,X) und (D^+,X) bezeichnet werden. Die Exzitonen, die an neutrale Störstellen gebunden sind ((D°,X), (A°,X)), können nur unterhalb der Temperatur beobachtet werden, bei der die thermische Energie kleiner als die Ionisierungsenergie der Störstelle ist. Aus temperaturabhängigen Messungen kann somit die Ionisierungsenergie der Störstellen bestimmt werden. Die (D°, X)- und (A°, X)-Übergänge reagieren sehr sensitiv auf lokale Spannungen im Kristall, und ihre Halbwertsbreite (FWHM) wird als Qualitätskriterium verwendet [52]. Ihre Intensität ist mit der jeweiligen Störstellenkonzentration korreliert, so daß nach einer Kalibrierungsmessung die Störstellenkonzentrationen ungefähr bestimmt werden kann. Die Peaks in Abb. 4.6 werden den folgenden gebundenen Exzitonen zugeordnet: Einem an einen neutralen Donator (wahrscheinlich Ge oder Si) gebundenen Exziton im Grundzustand (D°, X) und im angeregten Zustand (D°, X^*), einem an einen ionisierten Donator gebundenen Exziton (D^+, X) und einem Exziton, das an einen Akzeptor (Kohlenstoff) gebunden ist. Wenn die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schicht sehr niedrig ist, beobachtet man die Aufspaltung des (A°, X)-Überganges in ein Doublett oder sogar Triplet. Nach der Literatur [53] sind die beiden aufgelösten Strukturen im obigen Spektrum dem Gesamtdrehimpuls J=3/2 und J=5/2 des gebundenen Exzitons zuzuordnen.

Außer den schmalen exzitonischen Rekombinationslinien existieren im GaAs-Spektrum Rekombinationen über Störstellen (D,V), (C,A) und (D,A). Die (C,A)-Rekombination ist spezifisch für die Akzeptorspezies, was eine Identifizierung des Akzeptors als Kohlenstoff im GaAs erlaubte. Ist die Donatorkonzentration deutlich höher als die Kohlenstoffkonzentration, so dominiert der (D,A_c)-Übergang gegenüber dem (C,A_c)-Übergang. Ist im umgekehrten Fall die Kohlenstoffkonzentration höher, so werden bevorzugt freie Ladungsträger mit den Akzeptoren rekombinieren und der (C,A_c)-Übergang dominiert. Wird hingegen bei Temperaturen gemessen, wo alle Donatoren ionisiert sind bzw. mit hohen Laserleistungen angeregt, so wird der (D,A_c)-Übergang zu Gunsten des (C,A_c)-Überganges unterdrückt.

Die (D,A)-Übergänge stehen dabei in starker Konkurrenz zu den gebundenen Exzitonen (D°, X) und (A°, X), besonders bei hohen Kompensationsgraden oder erhöhter

Störstellenkonzentration. Auf Grund der geringen Bindungsenergiedifferenz zwischen verschiedenen Donatoren in Halbleitern wie z.B. GaAs, ist eine Identifizierung der Donatorspezies durch die Photolumineszenzspektroskopie nicht möglich.

$Al_xGa_{1-x}As$–Spektren

Im direkten Bandlückenbereich von $Al_xGa_{1-x}As$ ($x < 0.37$) werden normalerweise nur zwei Übergänge gefunden. Ein an Störstellen gebundenes Exziton und die Summe aus (C,A)– und (D,A)–Übergang. Für $x < 0.20$ können allerdings exzitonische Strukturen wie beim GaAs auftreten. Bei der Akzeptorspezies wird es sich wie beim GaAs um Kohlenstoff aus dem Wachstumsprozeß in der MOVPE handeln. $Al_xGa_{1-x}As$ aus der MOVPE besitzt normalerweise eine n–Hintergrunddotierung, die im wesentlichen durch Si–Verunreinigungen in der TMAl–Quelle ($c_{Si} \leq 10\,ppm$) verursacht wird. In diesem Fall wird durch die höhere Konzentration der Donatoren im Vergleich zu den Akzeptoren die Rekombination bevorzugt über den (D,A_c)–Übergang ablaufen, so daß dieser den Peak aus der Überlagerung von (D,A_c)– und (C,A_c)–Übergang im $Al_xGa_{1-x}As$–Spektrum bestimmen wird. Hohe Anregungsdichten führen allerdings dazu, daß der (D,A_c)–Übergang gesättigt wird und somit der (C,A_c)–Übergang den Peak im Spektrum dominieren wird, der dabei zu höheren Energien schiebt [50]. Ein typisches Photolumineszenzspektrum von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ bei 2 K ist in Abb. 4.7 dargestellt.

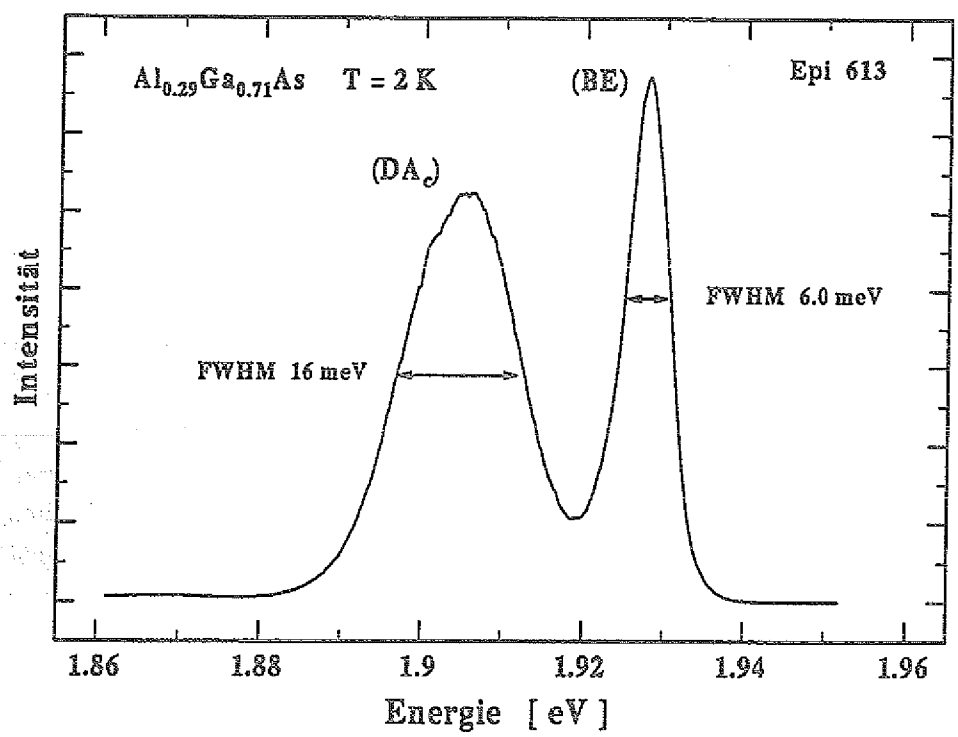


Abb. 4.7: Photolumineszenzspektrum von undotiertem $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ bei 2 K.

Auf Grund der statistischen Verteilung der Gruppe–III–Atome und Kompositionsfluktuationen im Kristall [54] sind alle Rekombinationslinien gegenüber dem binären GaAs–Kristall deutlich verbreitert. Die Halbwertsbreite des gebundenen Exzitons (BE) und das Intensitätsverhältnis zwischen (BE)– und (DA_c)–Übergang gelten dabei als Qualitätskriterium für die $Al_xGa_{1-x}As$–Schicht. Die Intensität der Übergänge wird durch den Einbau von nichtstrahlenden Rekombinationszentren wie z.B. Sauerstoff stark reduziert. Auf Grund der Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff ist bei der Deposition von $Al_xGa_{1-x}As$ mittels MOVPE der Sauerstoffeinbau deutlich höher als bei GaAs. Eine starke Reduzierung der Intensitäten der Übergänge im $Al_xGa_{1-x}As$–Spektrum deutet somit auf einen erhöhten Sauerstoffeinbau hin.

Da in ternären Halbleiterverbindungen die Bandlückenenergie sich mit der Komposition ändert, kann aus der energetischen Lage des gebundenen Exzitons die Zusammensetzung des Kristalls bestimmt werden. Im Falle von $Al_xGa_{1-x}As$ muß zur Bestimmung des Al–Gehaltes die Änderung der Bandlückenenergie und der Bindungsenergie des Exzitons in Abhängigkeit von x bei 2 K bekannt sein. Bosio et al. [55] haben 1988 die direkte Exzitonenenergie bei 2 K in $Al_xGa_{1-x}As$ ($0.1 < x < 0.75$) durch optische Transmissionsmessungen und den Al–Gehalt der Proben durch Mikrosonden–Analyse bestimmt. Dabei ergab sich folgende Gleichung für die Energie des Exzitons in Abhängigkeit vom Al–Gehalt x:

$$E_{exc}^{\Gamma}(x) = 1.5152 + 1.36\,x + 0.22\,x^2 \;\; [eV] \tag{4.12}$$

Diese Gleichung stimmt gut mit den Ergebnissen von Kuech et al. [56] von 1987 überein, allerdings führt die früher allgemein akzeptierte Gleichung von Dingle et al. [57] zu deutlich höheren Al–Gehalten. Die Diskrepanz ist in der Genauigkeit der Methode zur Bestimmung des Al–Gehaltes zu suchen, mit der die optischen Messungen kalibriert werden, wie es von Kuech [56] diskutiert wird.

Die Al–Gehalte der Proben wurden in dieser Arbeit einerseits nach Gl. (4.12) aus der energetischen Lage des (BE)–Überganges und anderseits nach Gl. (4.10) mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie aus der Verspannung des Kristallgitters bestimmt. Auf Grund der geringen Unterschiede der Gitterkonstante von AlAs und GaAs ist diese Methode mit einem größeren Fehler behaftet. Während die Al–Gehalte einer Serie von $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten von der Photolumineszenz her nur um $\pm 0.1\,\%$ absolut schwankten, fluktuierten die Werte aus der Röntgendiffraktometrie um $\pm 1\,\%$ und lagen zusätzlich um etwa 1–2 % über den Werten der Photolumineszenz. Diese Abweichungen im Röntgenverfahren werden neben der Ungenauigkeit der verwendeten Materialkonstanten für GaAs und AlAs aus der Literatur auch in dem vereinfachten Modell der Elastizitätstheorie (siehe Abs. 4.5) zu suchen sein.

4.7.2 Experimenteller Aufbau

In Abb. 4.8 ist der prinzipielle Aufbau der hochauflösenden Photolumineszenz–Anlage skizziert.

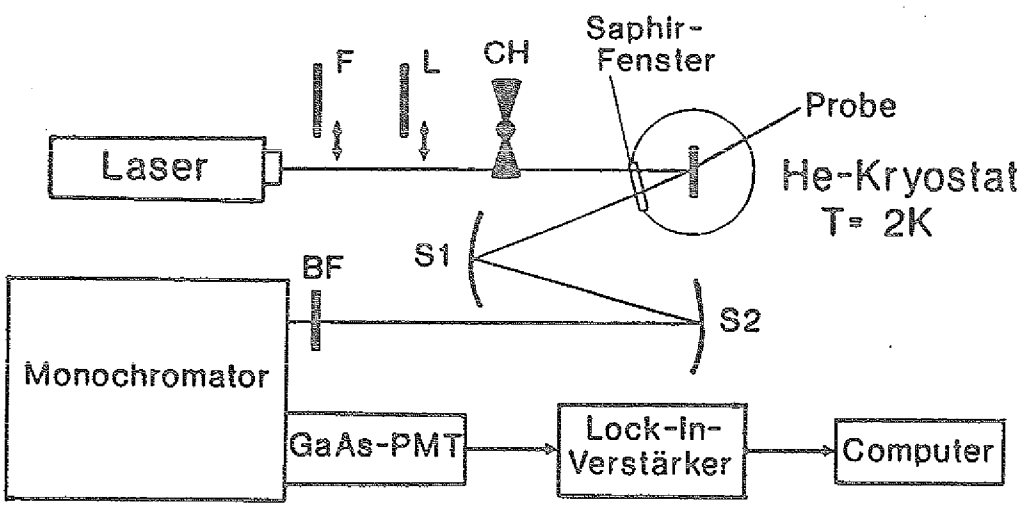


Abb. 4.8: Schematische Skizze der hochauflösenden Photolumineszenz–Anlage.

Laser

Ein Argon–Laser (Coherent Innova 100) diente zur Anregung der Probe mit der grünen Linie des Ar^+ bei $\lambda_{ex} = 514.5\,nm$ bzw. $E_{ex} = 2.41\,eV$. In den Strahlengang können Filter (F) zur Intensitätsregulierung und Linse (L) zur Strahlfokussierung eingebracht werden. Bei Verwendung der Lock–In–Technik zur Signalverarbeitung wird der Strahlengang periodisch durch einen Chopper (CH) unterbrochen. Neben der Lock–In–Technik wurde auch mit direkter Photoncounting–Technik gemessen, wobei der Laserstrahl nicht unterbrochen wird, sondern die Photonen im GaAs–Photomultiplier in einem variablen Zeitfenster gezählt werden. Diese Verfahren zeichnet sich durch eine noch größere Empfindlichkeit aus.

Kryostat

Der Laserstrahl fällt durch ein Saphirfenster im Oxford Helium Badkryostat auf die Probe, die sich auf einem langen aus Kupfer bestehenden Probenhalter befindet. An dem Probenhalter ist ein Thermoelement zur Temperaturregelung mittels der Oxford–ITC4–Einheit angebracht. Der Kryostat besteht aus einer Vorratskammer und einer

Probenkammer, deren Heliumzufuhr geregelt wird, um über mehrere Stunden Temperaturen unter 2 K zu halten, bei denen die Probe sich im superfluiden Helium befindet. Der Kryostat kann in x–y–Richtung und der Probenhalter in z–Richtung über Mikrometerschrauben verstellt werden. Dies erlaubte eine exakte Fokussierung des Laserspots auf die Probe sowie ortsaufgelöste Messungen.

Gitter–Monochromator und Detektor

Das von der Probe kommende Licht wird durch zwei Hohlspiegel (S1 und S2) in symmetrischer Czerny–Turner–Konfiguration auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Der Bandkantenfilter (BF) vor dem Eintrittsspalt dient zur Filterung der Linien höherer Ordnung des Ar^+–Lasers. Der Monochromator ist ein 85 cm Gitter–Doppel–Monochromator (Spex 1404) mit CD2A Computersteuerung, in dem das Licht der Probe nach der Wellenlänge zerlegt wird. Die dispersiven Elemente sind zwei Reflexionsgitter, die auf einem computergesteuerten Sinus–Antrieb sitzen, deren Dispersionen sich addieren. Bei optimaler Justierung des Strahlenganges und sehr schmalen Eintritts- und Austrittsspalten des Monochromators kann eine Wellenlängenauflösung besser als 0.05 Å erzielt werden.

Über den Austrittsspalt verläßt das spektral zerlegte Licht den Monochromator und trifft auf die GaAs–Photokathode des Photomultiplier–Detektors (RCA), der zur Rauschunterdrückung gekühlt wird. Das Signal wird je nach Anwendung entweder zu einem Lock–In–Verstärker oder zu einer Photonenzähleinheit geschickt. Die Speicherung der Daten und Steuerung des Monochromators, Lock–In–Verstärkers bzw. Photonenzählers erfolgt mit Hilfe eines HP 9121 Computer.

Kapitel 5

Wachstumsuntersuchungen GaAs

5.1 Versuchsdurchführung

Alle in dieser Arbeit deponierten Schichten wurden auf semiisolierenden Cr–dotierten GaAs–Substraten der Fa. Showa Denko abgeschieden, deren Oberfläche 2° von der <100>–Ebene zur nächsten <110>–Ebene fehlorientiert war. Die einseitig polierten Substrate mit einer Dicke von $(450 \pm 10)\,\mu m$ und einem Durchmesser von $(50 \pm 1)\,mm$ wurden nach dem LEC–Verfahren (*liquid encapsulated Czochralsky*) hergestellt. Die Reinigung der Substrate beinhaltete folgende Schritte.

a) 3 min ätzen in konzentrierter H_2SO_4.

b) 3 min spülen in deionisiertem Wasser.

c) Trockenblasen mit hochreinem N_2.

Die Substrate wurden direkt nach der Reinigung in die Handschuhbox geschleust und in den Reaktor eingebaut. Eine Evakuierung der gesamten Anlage und eine Abschotttung von der Pumpe erfolgten, um einen halbstündigen Druckanstiegstest durchführen zu können. Wenn der Druckanstiegstest erfolgreich verlief, ist der Versuch nach Fluten des Reaktors mit Trägergas per Computer gestartet worden.

Damit die metallorganischen Quellen nicht durch eventuelle Verunreinigungen im N_2–Trägergas beeinträchtigt werden und um reproduzierbar den Fluß der Quellen im Vergleich mit H_2–Trägergas zu steuern, wurde in allen Versuchen die Trägergaslinie der Quellen mit H_2 betrieben. Wenn in dieser Arbeit von N_2 als Trägergas gesprochen wird, ist dies ein Gemisch aus ungefähr 10 % H_2 und 90 % N_2, während das H_2–Trägergas als 100 % rein zu verstehen ist.

Neben Partikelfiltern für alle Prozeßgase dienten die Diffusion von H_2 durch eine Palladiumfolie bei 673 K und im Falle von N_2 eine Getterkolonne aus einer Ni/Ti/Fe–Legierung zur Reinigung der Trägergase. Bei der Depositon von $Al_xGa_{1-x}As$ wurde AsH_3 zusätztlich in einem Waferpure™ Gasreinigungssystem der Fa. Millipore gereinigt, um den Wassergehalt im AsH_3 zu senken.

5.2 Variation von Temperatur und Druck

Um den Effekt der Wachstumstemperatur und des Reaktordruckes zu untersuchen, müssen Gruppe–III–Partialdruck, V/III–Verhältnis und Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor ergibt sich in Gl. (5.1) aus dem Gesamtfluß der Prozeß– und Trägergase Q_{ges}, der Querschnittsfläche A des Reaktors und dem Verhältnis aus Atmosphärendruck zu Reaktordruck.

$$v_{gas} = \frac{Q_{ges}}{A} \cdot \frac{p_{atm}}{p_{tot}} \tag{5.1}$$

Bei einer Änderung des Reaktordruckes von 20 auf 100 hPa erfordert eine konstante Strömungsgeschwindigkeit demnach einen 5mal so hohen Gesamtfluß, was auf Grund der Dimensionierung der Massenflußregler die Wahl der Strömungsgeschwindigkeit für diese Versuche vorgab. Es wurde die größte Geschwindigkeit gewählt ($v_{gas} = 0.6\,m/s$), die bei 100 hPa Reaktordruck und N_2–Trägergas noch sinnvoll von den Massenflußreglern eingestellt werden kann. Das V/III–Verhältnis wurde aus Erfahrungswerten mit H_2–Trägergas zu 99 und der Partialdruck von TMGa zu 1.05 Pa gewählt. Mit diesen Parametern ist in Abb. 5.1 die Wachstumsrate bei 20 hPa mit N_2 und H_2, sowie bei 100 hPa mit N_2 als Trägergas in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur dargestellt.

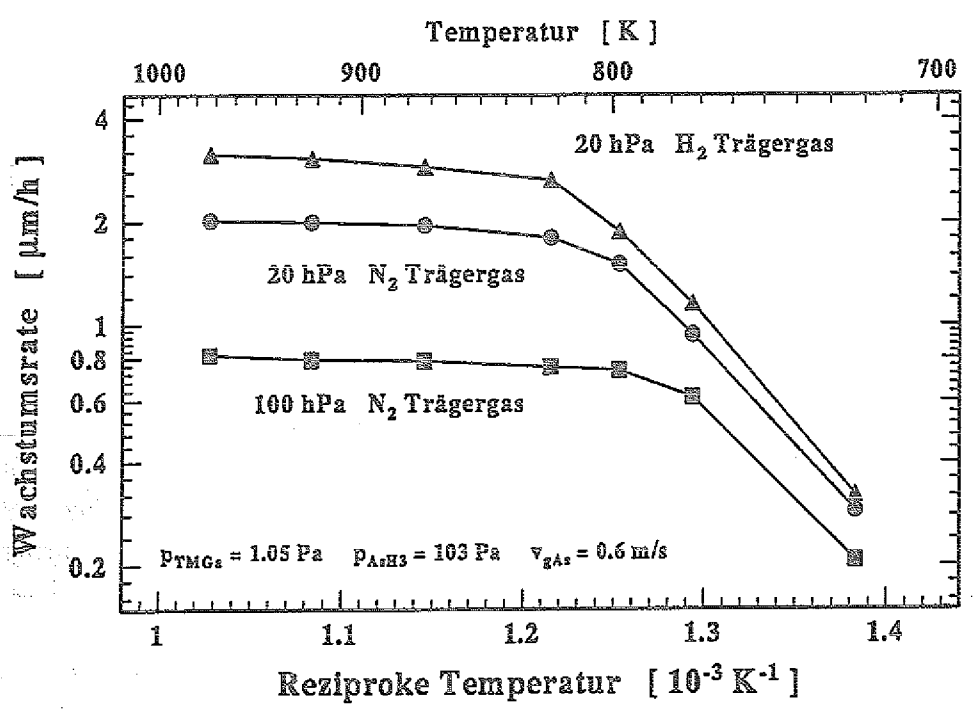


Abb. 5.1: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate von GaAs mit N_2 als Trägergas bei 20 und 100 hPa sowie H_2 bei 20 hPa.

Alle drei Kurven zeigen einen diffusionskontrollierten Temperaturbereich, in dem die Wachstumsrate annähernd konstant ist, und einen kinetisch kontrollierten Temperaturbereich, in dem die Wachstumsrate exponentiell mit der reziproken Temperatur abnimmt. Bei noch höheren Temperaturen sollte die Wachstumsrate zwar wieder abnehmen, doch dieser Temperaturbereich ist in der Praxis nur von untergeordnetem Interesse. Die Kurven für N_2 und H_2 besitzen im kinetisch kontrollierten Temperaturbereich annähernd die gleiche Steigung, da der Reaktionsmechanismus der Oberflächenreaktionen qualitativ derselbe ist [58]. Das Trägergas nimmt nicht aktiv als Edukt an dem Reaktionsmechanismus teil [59]. Die Wachstumsrate ist im diffusionskontrollierten Bereich für H_2 1.6 mal höher als für N_2, da der Diffusionsprozeß der reaktiven Spezies in H_2 schneller abläuft als in N_2. Aus dem einfachen Grenzschichtmodell ergibt sich in guter Übereinstimmung ein Faktor von 1.9, wenn man die 10 % H_2 im N_2–Trägergas mit einer linearen Interpolation berücksichtigt, vgl. Gl. (2.34). Nach Gl. (2.30) ist die Diffusionskonstante dem Reaktordruck umgekehrt proportional, d.h. die Diffusion der Moleküle zur wachsenden Oberfläche hin wird bei 100 hPa deutlich langsamer ablaufen als bei 20 hPa. Aus diesem Grund ist die Wachstumsrate im diffusionskontrollierten Bereich für N_2 bei 100 hPa um einen Faktor 2.4 kleiner als bei 20 hPa Reaktordruck und der diffusionskontrollierte Temperaturbereich erstreckt sich zu tieferen Temperaturen hin. Im Vergleich dazu folgt aus dem Grenzschichtmodell ein Faktor 2.2, der dem experimentellen Wert sehr nahe kommt und somit die Gültigkeit des Modells in der Praxis erneut bestätigt.

Um jeweils die optimale Wachstumstemperatur für die drei Versuchsreihen aus Abb. 5.1 zu bestimmen, wurden Raman–Untersuchungen an diesen Proben durchgeführt. Das in der $z(xy)\bar{z}$–Streugeometrie verbotene TO–Phonon konnte bei fast allen Proben nicht detektiert werden, was einerseits eine quantitative Auswertung nicht zuließ, anderseits bereits auf die hohe Kristallinität hinweist. Somit wurde in der $z(yy)\bar{z}$–Streugeometrie das Intensitätsverhältnis des erlaubten 2LO–Phonons zum verbotenen LO–Phonon ausgewertet. Die Resultate für die drei Kurven von oben sind in Abb. 5.2 dargestellt.

Das 2LO/LO–Verhältnis kann als Maß für die Kristallinität des GaAs gewertet werden. Während bei 20 hPa Reaktordruck das höchste 2LO/LO–Verhältnis für N_2 und H_2 bei einer Wachstumstemperatur von 923 K gefunden wird, liegt es bei 100 hPa 50 K tiefer. Die Anzahl der Kollisionen der Moleküle in der Gasphase nimmt mit steigendem Druck und steigender Temperatur zu, so daß bei einer Zunahme des Reaktordruckes die optimale Wachstumstemperatur sich zu tieferen Temperaturen hin verschiebt. Aus den absoluten Werten für N_2 bei 20 und 100 hPa ist zu sehen, daß bei 20 hPa GaAs mit höherer Kristallinität deponiert werden kann. Daß die absoluten Werte bei 20 hPa für H_2 geringer sind als für N_2, deutet daraufhin, daß es sich bei H_2 nicht um die optimalen Bedingungen handelt. Die Versuchsreihe mit H_2 wurde durchgeführt, um den Effekt des Trägergases auf die Wachstumsrate zu studieren.

Elektrische Messungen konnten an nominell undotierten Schichten mit Schichtdicken zwischen 0.3 und 3 μm nicht durchgeführt werden, da die Proben zu hochohmig waren.

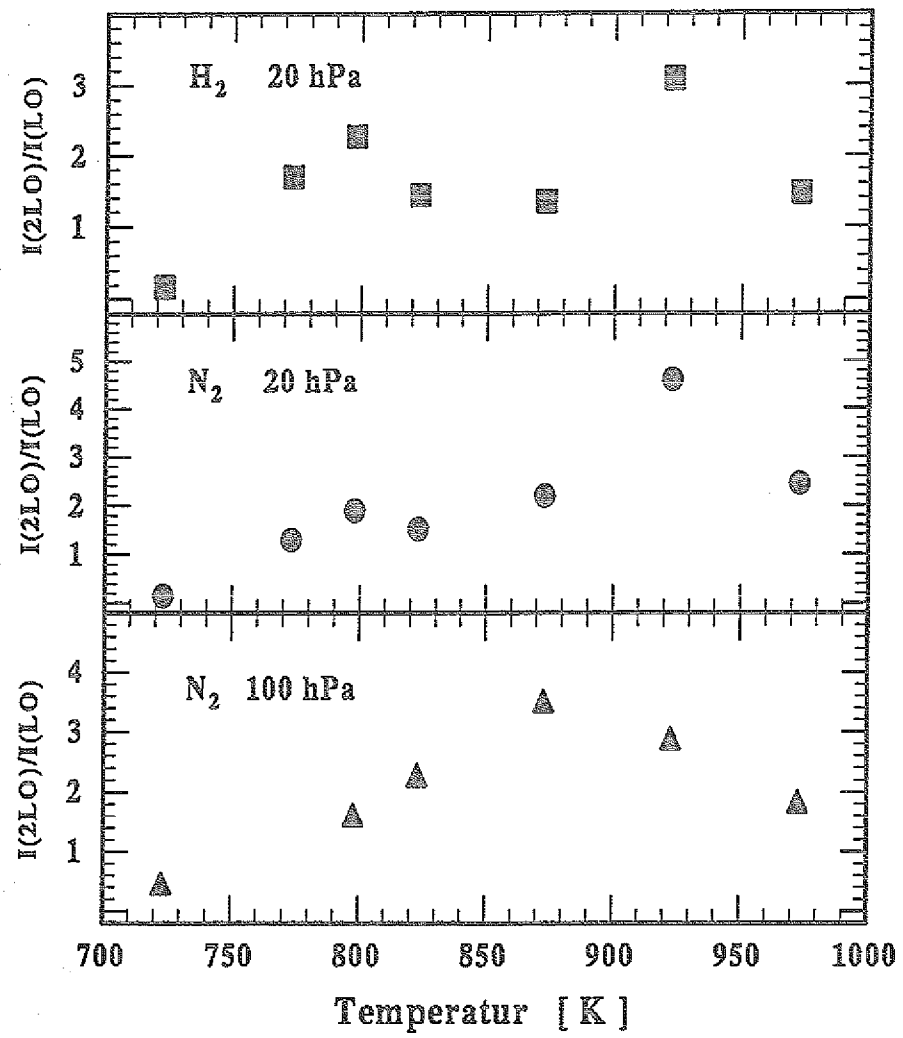


Abb. 5.2: Abhängigkeit des 2LO/LO–Intensitätsverhältnisses von GaAs bei Raman–Messungen in der $z(yy)\bar{z}$–Streugeometrie von der Wachstumstemperatur für Proben, die mit N_2 bei 20 und 100 hPa sowie H_2 bei 20 hPa deponiert worden sind. Wachstumsparameter siehe Abb. 5.1.

Die geringe freie Ladungsträgerkonzentration $N_D - N_A$ kann drei Ursachen haben:

- Die Verarmungszone auf Grund der Oberflächenzustände liegt in der Größenordnung der Schichtdicke.
- In den GaAs–Schichten sind tiefe Störstellen vorhanden, die zur energetischen Lokalisierung der Ladungsträger in der Bandlücke führen, so daß diese thermisch bei Raumtemperatur nicht angeregt werden können.
- Die Schicht ist hoch kompensiert, d.h. die Konzentrationen der Akzeptoren und Donatoren aus der Hintergrunddotierung sind von gleicher Größenordnung.

Ein sehr hoher Kompensationsgrad ($N_D \approx N_A$) ist in den GaAs–Schichten unwahrscheinlich, da die nominell undotierten Schichten für fast alle Wachstumsbedingungen hochohmig waren. Dies würde bedeuten, daß der Einbau von Donatoren und Akzeptoren aus der Hintergrunddotierung unabhängig von Wachstumsparametern wäre, d.h. die Bedingung $N_D \approx N_A$ immer erfüllt wäre. Dies ist z.B. beim V/III–Verhältnis nicht der Fall, wie es in Abs. 5.3 beschrieben wird.

Es ist eher anzunehmen, daß die Hintergrunddotierung der Donatoren (N_D) und der Akzeptoren (N_A) gering ist. Somit ist die freie Ladungsträgerkonzentration $n = N_D - N_A$ prinzipiell sehr klein, und die Dicke der Verarmungsrandschicht ist größer als die Schichtdicke. Bei einer freien Ladungsträgerkonzentration von $n = 1 \cdot 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ beträgt die Leitungsbandverbiegung auf Grund der Oberflächenzustände im GaAs etwa $V_{B_s} = 0.4\,eV$. Damit kann die Dicke der Verarmungsrandschicht d_{depl} mit Gl. (5.2) zu $2.5\,\mu\mathrm{m}$ abgeschätzt werden.

$$d_{depl} = \sqrt{\frac{2\epsilon_o\epsilon_r \cdot V_{B_s}}{(N_D - N_A)e}} \tag{5.2}$$

Da GaAs–Schichten mit einer Schichtdicke von $3\,\mu\mathrm{m}$ ebenfalls hochohmiges Verhalten zeigten, wird die freie Ladungsträgerkonzentration $N_D - N_A$ in diesen Schichten kleiner $1 \cdot 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ sein.

Die n–Dotierung der GaAs–Schichten stammt normalerweise aus den Prozeßgasen (wahrscheinlich Si und Ge) und die p–Dotierung resultiert aus dem Kohlenstoffeinbau nach dem Reaktionsmechanismus von Abs. 2.3.1. Ein möglicher Kandidat für eine tiefe Störstelle ist Sauerstoff, der einerseits in den Prozeßgasen in der Form von H_2O und anderseits als Kontamination an den Reaktorwänden vorliegt.

Die Morphologie–Analyse ergab Defektdichten kleiner als $120\,\mathrm{cm}^{-2}$ für Wachstumstemperaturen größer gleich 873 K für N_2 (20 hPa und 100 hPa) und größer gleich 923 K für H_2. Für alle Proben bei 823 K stieg die Defektdichte extrem stark auf $3000\,\mathrm{cm}^{-2}$ an und fiel bei 25 K tieferer Temperatur wieder auf $150\,\mathrm{cm}^{-2}$ ab. Dieses Phänomen ist auch in den Raman–Spektren in Abb. 5.2 zu erkennen, wo das 2LO/LO–Verhältnis für 798 K höher ist als für 823 K. Dieses Ergebnis läßt die Schlußfolgerung zu, daß für $T \leq 823\,\mathrm{K}$ eine Änderung in den Zerlegungsreaktionen stattfindet. Für Temperaturen kleiner gleich 773 K nimmt die Defektdichte mit fallender Wachstumstemperatur stark zu, wobei die Defektdichten für H_2 deutlich höher liegen als für N_2. Da bei diesen niedrigen Depositionstemperaturen die AsH_3–Zerlegung nur sehr unvollständig abläuft, sind die hohen Defektdichten auf den Arsenmangel an der Substratoberfläche zurückzuführen.

An den Proben mit dem jeweils höchsten 2LO/LO–Verhältnis, siehe Abb. 5.2, wurden Photolumineszenzuntersuchungen bei 2 K durchgeführt, deren Spektren in Abb. 5.3 dargestellt sind.

Alle drei Spektren zeigen die DA–Übergänge mit Kohlenstoff als Akzeptor und die exzitonischen Rekombinationen zu höheren Energien hin. Bei 20 hPa Reaktordruck

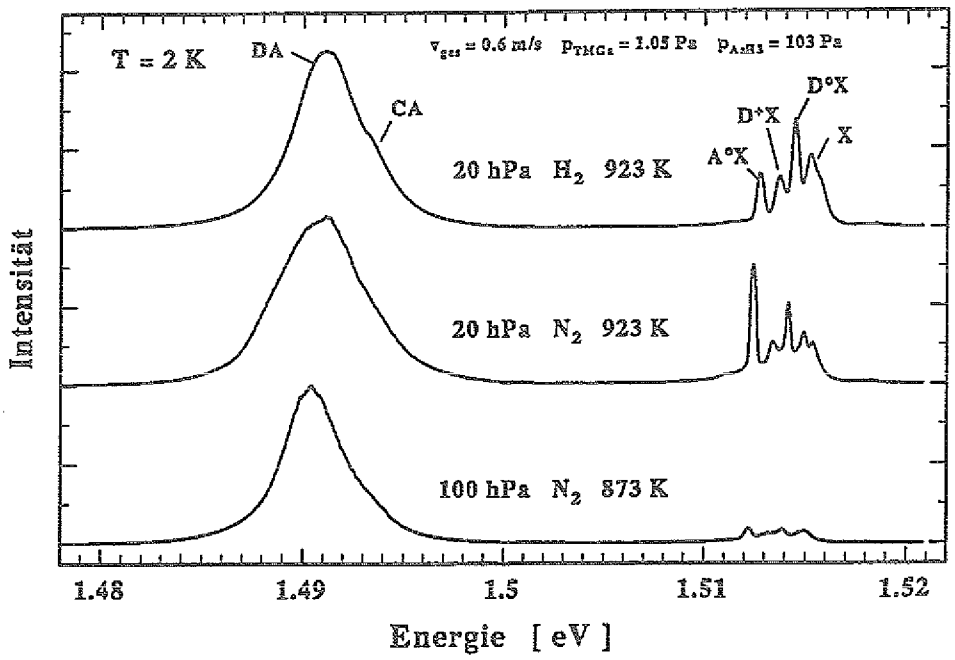


Abb. 5.3: Photolumineszenzspektren von GaAs bei 2 K für N_2–Trägergas bei 20 und 100 hPa und H_2–Trägergas bei 20 hPa.

sind die gebundenen und freien Exzitonen gut aufgelöst und deutlich stärker in ihrer Intensität als bei 100 hPa, d.h. die Kristallinität der Proben ist bei 20 hPa besser, in Übereinstimmung mit den höheren Werten des 2LO/LO–Verhältnisses in den Raman–Messungen aus Abb. 5.2. Einen möglichen Einfluß könnten dabei die langen Eintrittslängen des N_2–Trägergases bei 100 hPa (vgl. Abs. 2.2.1) haben, so daß die Gasphase am Ort des Substrates noch nicht völlig entwickelt ist.

Insgesamt ergeben die Resultate, daß eine Wachstumstemperatur von 923 K und ein Reaktordruck von 20 hPa bislang zu den besten GaAs–Schichten mit N_2 als Trägergas führen. Diese Parameter wurden somit bei den weiteren Versuchen konstant gehalten.

5.3 Variation des V/III–Verhältnisses

Einen wichtigen Einfluß auf das Wachstum von kristallinen III/V–Halbleiterschichten hat das Verhältnis von Gruppe–V– zu Gruppe–III–Partialdruck. Auf Grund des hohen Dampfdruckes der Gruppe V über dem III/V–Halbleiterkristall bei der Wachstumstemperatur im Vergleich zur Gruppe III wird in der MOVPE die Gruppe V im Überschuß angeboten. Um den Einfluß des V/III–Verhältnis auf das Wachstum von GaAs zu untersuchen, wurde dieses zwischen 10 und 200 variiert. Abb. 5.4 zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom V/III–Verhältnis bei konstantem Gruppe–III–Partialdruck.

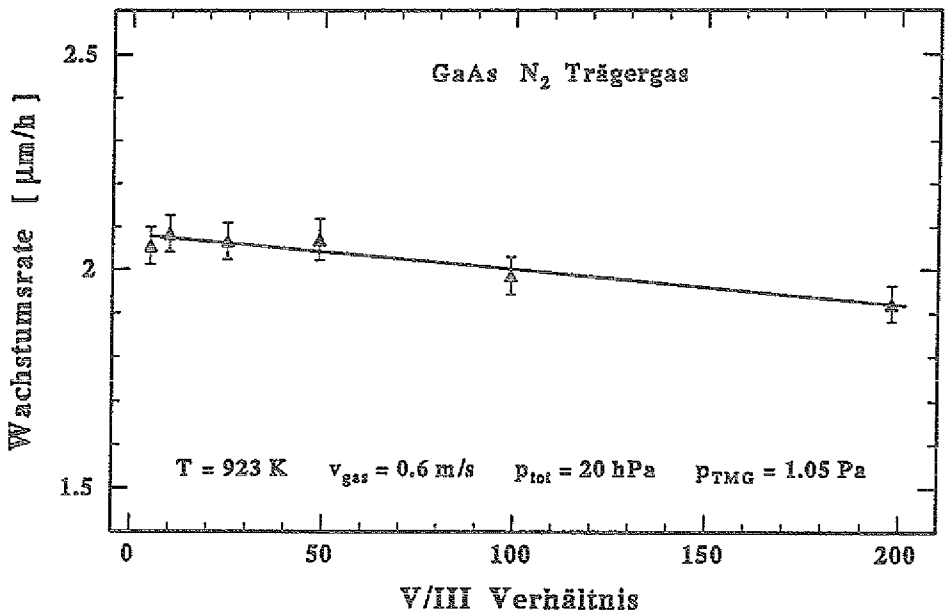


Abb. 5.4: Abhängigkeit der GaAs–Wachstumsrate vom V/III–Verhältnis bei der Deposition mit N_2–Trägergas und konstanten Gruppe–III–Partialdruck.

Solange die Gruppe V im Überschuß angeboten wird, sollte die Wachstumsrate im MOVPE–Prozeß nur vom Gruppe–III–Partialdruck abhängen, wie es im obigen Diagramm annähernd der Fall ist. Eine geringfügige Abnahme der Wachstumsrate mit steigenden V/III–Verhältnis ist allerdings zu beobachten, wobei der Anteil des AsH_3–Flusses am Gesamtfluß von 0.5 auf 10 % ansteigt. Da die Wachstumsrate bei 923 K durch den Diffusionsprozeß kontrolliert wird, ist dies ein Hinweis auf eine mögliche Verringerung der Diffusion der reaktiven Spezies durch die Diffusionsgrenzschicht zur Substratoberfläche, wenn der AsH_3–Partialdruck zunimmt, da der Diffusionskoeffizient von TMGa mit steigender Molmasse des Trägergases zunimmt. Ebenso könnte aber auch das Wachstum an der Substratoberfläche durch das höhere Angebot an As–Verbindungen blockiert werden.

Um den Effekt des V/III–Verhältnisses auf den unbeabsichtigten Einbau von Akzeptoren und Donatoren (Hintergrunddotierung) zu studieren, wurde die Photolumineszenz an nominell undotierten Proben bei 2 K untersucht, wobei aus der Energielage des (C,A)–Überganges Kohlenstoff als Akzeptor identifiziert wurde. Die Intensität der an neutralen Akzeptoren und Donatoren gebundenen Exzitonen ist deren Konzentration proportional. Ein Vergleich absoluter Intensitäten zwischen zwei Proben ist nur möglich, wenn die Anregungsdichte des Lasers bei beiden Proben identisch ist. Da dies experimentell nicht immer realisiert werden kann, wurden die Intensitäten der gebundenen Exzitonen auf die des freien Exzitons normiert. Die Resultate sind in Abb. 5.5 dargestellt.

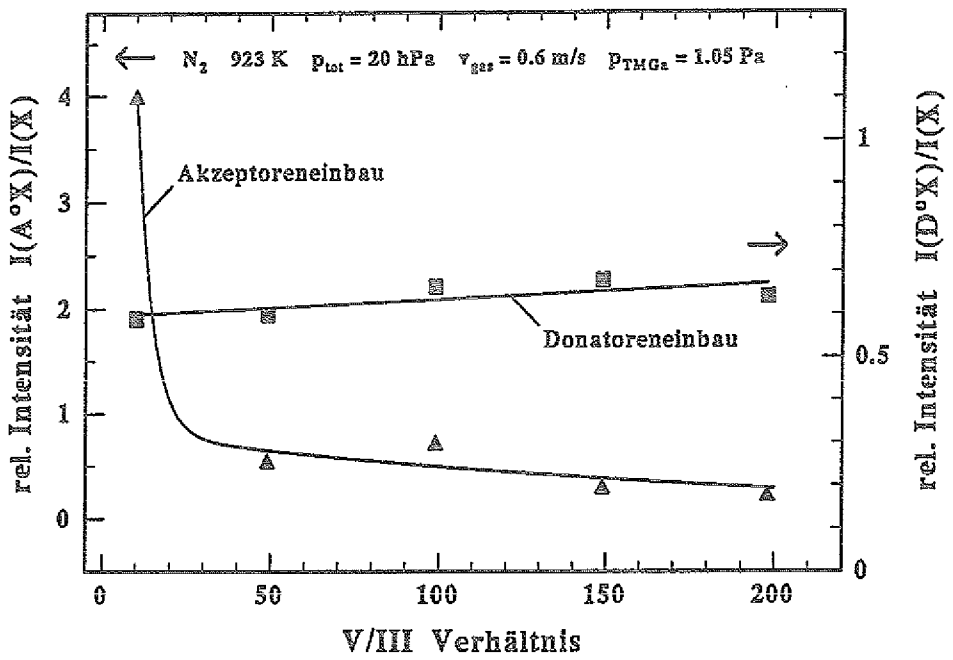


Abb. 5.5: Einfluß des V/III–Verhältnisses auf die relativen Intensitäten aus gebundenen zu freien Exzitonen bei 2 K bei der Deposition von GaAs mit N_2–Trägergas und konstantem Gruppe–III–Partialdruck.

Eine geringe Zunahme der Donatorenkonzentration im GaAs ist mit steigendem V/III–Verhältnis zu beobachten. Dies läßt vermuten, daß die n–Hintergrunddotierung zum Teil aus dem AsH_3 stammt. Mögliche Kandidaten sind Silicium und Germanium, die beide im AsH_3 in geringsten Mengen vorhanden sind [50].

Der Einbau von Kohlenstoff nimmt zwischen den V/III–Verhältnissen 10 und 50 stark und im Bereich 50 bis 200 nur schwach ab. Kohlenstoff wird nach dem Reaktionsmechanismus von Abs. 2.3.1 durch die Carbene eingebaut, wobei Wasserstoffradikale aus der Zerlegung von AsH_3 die Carbene wieder in MMGa, DMGa und TMGa überführen können. Dies erklärt die Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes, wenn das V/III–Verhältnis ansteigt. Durch die erhöhte AsH_3–Konzentration steigt die Konzentration an Wasserstoffradikalen, so daß mehr Carbene wieder zu MMGa, DMGa und TMGa reagieren, anstatt im GaAs–Kristallgitter eingebaut zu werden. Die Zunahme des Kohlenstoffeinbaus bei niedrigen V/III–Verhältnis ist in Übereinstimmung mit elektrischen Daten aus Hall–Effekt–Messungen. Während die nominell undotierten GaAs–Schichten für V/III–Verhältnisse größer gleich 50 hochohmig waren, zeigten die Schichten bei 10 und 20 p–Leitung, wie in Tabelle 5.1 zu sehen ist.

Ist das effektive Angebot an As an der Substratoberfläche zu gering, so entstehen Fehlstellen im Kristall. Bei dem V/III–Verhältnis 10 wurde neben den exzitonischen Übergängen aus Abs. 4.7.1 ein Exziton bei 1.5116 eV beobachtet, das nach Literaturda-

ten [50] ein Exziton gebunden an Fehlstellen sein könnte.

V/III–Verhältnis	Type	$\lvert N_D - N_A \rvert_{300K}$ cm^{-3}	μ_{300K} cm^2/Vs	$\lvert N_D - N_A \rvert_{77K}$ cm^{-3}	μ_{77K} cm^2/Vs
nominell		undotierte	Proben		
10	p	$1.7 \cdot 10^{15}$	425	$1.4 \cdot 10^{15}$	5768
20	p	$1.5 \cdot 10^{14}$	424	$8.1 \cdot 10^{13}$	6014
≥ 50		hochohmige	GaAs	Schichten	
gezielt		dotierte	Proben	$p_{SiH_4} = 0.77\,mPa$	
10	n	$2.7 \cdot 10^{16}$	4950	$2.0 \cdot 10^{16}$	8800
25	n	$2.1 \cdot 10^{16}$	5670	$1.6 \cdot 10^{16}$	11860
50	n	$1.9 \cdot 10^{16}$	5690	$1.4 \cdot 10^{16}$	13040
100	n	$1.7 \cdot 10^{16}$	5710	$1.3 \cdot 10^{16}$	13930
200	n	$1.6 \cdot 10^{16}$	5890	$1.2 \cdot 10^{16}$	14430

Tabelle 5.1: Hall–Effekt–Messungen an nominell undotierten und gezielt mit Silan dotierten GaAs–Schichten in Abhängigkeit vom V/III–Verhältnis bei konstantem Gruppe–III–Partialdruck. Wachstumsparameter: N_2–Trägergas, p_{tot}=20 hPa, v_{gas}=0.6 m/s, T=923 K, p_{SiH_4}=0.77 mPa und p_{TMGa}=1.05 Pa.

Neben den nominell undotierten Proben wurde eine Serie mit konstantem SiH_4–Partialdruck gezielt dotiert, um den Effekt des V/III–Verhältnisses auf die elektrischen Eigenschaften der GaAs–Schichten zu untersuchen. Die Dotierungshöhe wurde zu $n \approx 10^{16}\,cm^{-3}$ gewählt, damit kleine Änderungen im Kompensationsgrad zu deutlichen Änderungen in der Hall–Beweglichkeit führen. Die Resultate sind zusammen mit den Hall–Effekt–Messungen an den nominell undotierten Schichten in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Sowohl die Raumtemperatur– als auch 77 K–Ladungsträgerkonzentration steigt mit fallendem V/III–Verhältnis im Gegensatz zu den nominell undotierten Proben. Entsprechend nimmt die Beweglichkeit bei 300 und 77 K auf Grund der Zunahme der Streuung an ionisierten Störstellen ab. Da die gezielte Dotierung mit SiH_4 mindestens 1–2 Größenordnungen über der n–Hintergrunddotierung liegt, kann letztere vernachlässigt werden. Für die Zunahme der n–Dotierung ist vermutlich die erhöhte Konzentration an As–Verbindungen in der Gasphase verantwortlich, durch die der Reaktionsmechanismus beim Einbau des Siliciums an der Substratoberfläche blockiert wird. Eine Verringerung der Diffusion der SiH_4–Moleküle zur wachsenden Oberfläche, ähnlich wie bei der Wachstumsrate, wird eine geringere Rolle spielen, da die Dotierung von GaAs mit SiH_4 temperaturabhängig ist, d.h. der Einbau kinetisch kontrolliert wird.

Die Morphologieanalyse ergab Defektdichten kleiner $120\,cm^{-2}$ für V/III–Verhältnisse größer gleich 50 und etwa $200\,cm^{-2}$ bei 20. Während bei einem V/III–Verhältnis von 10 im Mikroskop typische Defekte beobachtet wurden, die auf einen Mangel an Arsen im Wachstumsprozeß hindeuten, zeigten die GaAs–Schichten bei einem Verhältnis von 5 Gallium–Kügelchen auf der Probe.

Aus der elektrischen, optischen und morphologischen Charakterisierung ergibt sich, daß optimale GaAs–Schichten mit einem V/III–Verhältnis im Bereich von 50 bis 200 deponiert werden können.

5.4 Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Um den Effekt der Strömungsgeschwindigkeit auf das Wachstum der GaAs–Schichten zu studieren, wurde eine Serie nominell undotierter Proben deponiert, deren Wachstumsraten in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit in Abb. 5.6 dargestellt sind.

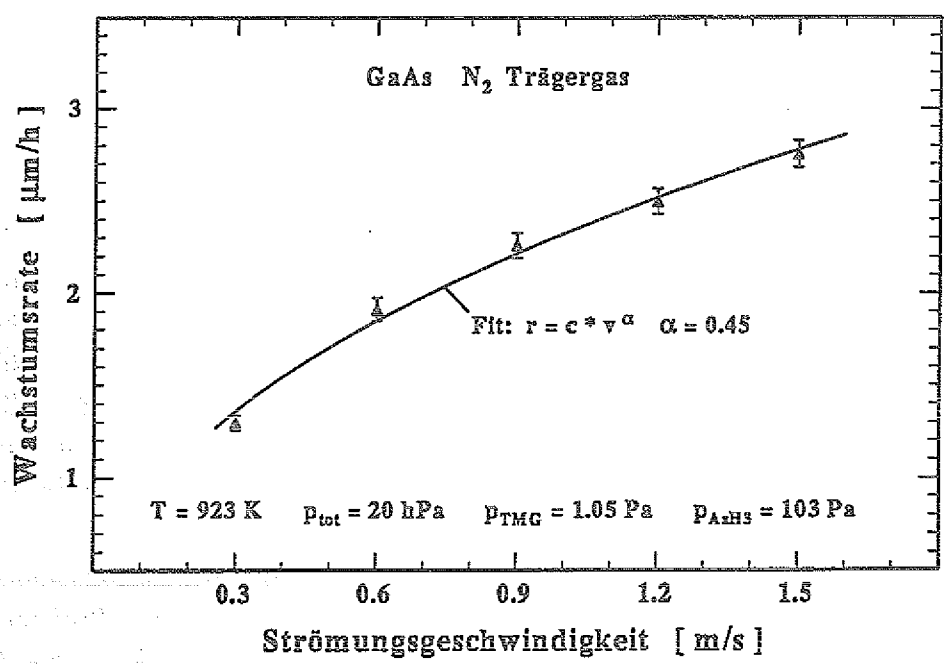


Abb. 5.6: Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Strömungsgeschwindigkeit, bei der Deposition von GaAs mit N_2–Trägergas bei konstanten Gruppe–III– und Gruppe–V–Partialdrücken.

Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden bei konstanten Partialdrücken von TMGa und AsH_3 zwischen 0.3 und 1.5 m/s variiert. Bei der durchgezogenen Linie handelt es

sich um einen Fit der Funktion $r = c \cdot v^{\alpha}$ an die experimentell durch Wiegen bestimmten Wachstumsraten. Der Fit ergab einen Exponenten von $\alpha = 0.45$, was in guter Übereinstimmung mit dem Wachstumsmodell ($\alpha = 0.5$) nach Gl. (2.31) ist.

Die nominell undotierten GaAs-Schichten waren zu hochohmig, um Hall-Effekt-Messungen durchzuführen. Zur weiteren Charakterisierung wurde daher die Photolumineszenz dieser Proben bei 2 K untersucht, deren Spektren in Abb. 5.7 dargestellt sind.

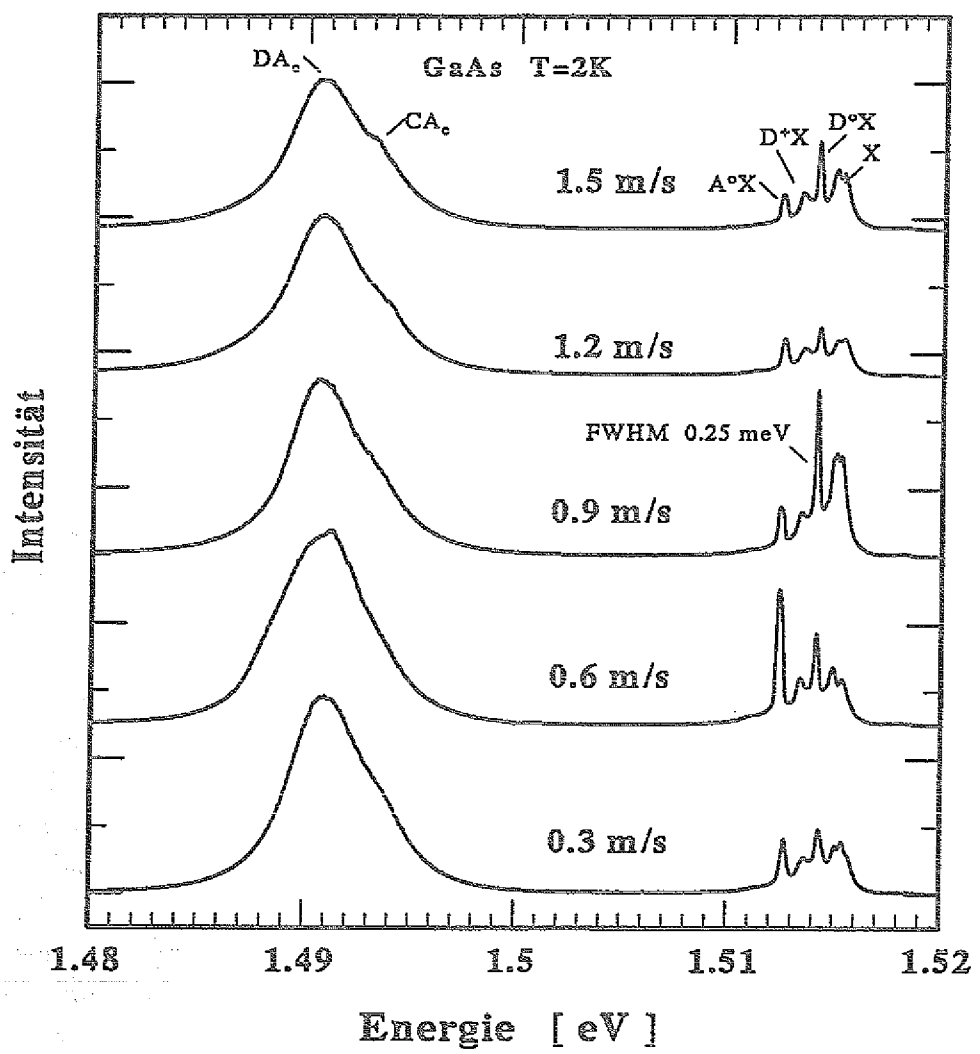


Abb. 5.7: 2 K-Photolumineszenzspektren von GaAs deponiert bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Wachstumsbedingungen: N_2-Trägergas, p_{tot}=20 hPa, T=923 K, p_{TMGa}=1.03 Pa und p_{AsH_3}=103 Pa.

Zur Auswertung wird das Verhältnis der Intensitäten der gebundenen Exzitonen (D°,X) und (A°,X) zum freien Exziton (X), die Halbwertsbreiten dieser gebundenen Exzitonen und die Intensität der exzitonischen Übergänge zu den (D,A)- und (C,A)-

Übergängen herangezogen. Für die Strömungsgeschwindigkeiten 0.3, 1.2 und 1.5 m/s sind die exzitonischen Rekombinationen deutlich schwächer in ihrer Intensität im Vergleich zu den (D,A)–Übergängen als bei 0.6 und 0.9 m/s, d.h. die Kristallinität der Proben ist schlechter. Das relative Intensitätverhältnis zwischen dem (A°,X)– und (X)–Übergang ist bei 0.6 m/s am höchsten, bei 0.3, 1.2 und 1.5 m/s ergeben sich mittlere Werte und bei 0.9 m/s ist es am niedrigsten. Für das (D°,X)/(X)–Intensitätsverhältnis ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede für alle Strömungsgeschwindigkeiten. Der Donatoreneinbau ist im wesentlichen konstant in den Proben, hingegen gibt es deutliche Unterschiede im Kohlenstoffeinbau, so daß der Kompensationsgrad für die Probe bei 0.6 m/s am größten sein wird. Bei 0.9 m/s Strömungsgeschwindigkeit ist der Kompensationsgrad am geringsten, und der (D°,X)–Übergang besitzt mit 0.25 meV die schmalste Halbwertsbreite der gebundenen Exzitonen.

Da die Morphologieanalyse keine wesentlichen Unterschiede in den Defektdichten der Proben ergab (100 bis 200 cm^{-2}), wird eine Strömungsgeschwindigkeit von 0.9 m/s als optimal für das Wachstum von GaAs mit N_2 als Trägergas in dieser Reaktorgeometrie angesehen.

5.5 Vergleich mit dem Wachstumsmodell

Im Abschnitt 2.1.3 wurde gezeigt, daß die Wachstumsrate im diffusionskontrollierten Temperaturbereich dem Gruppe–III–Eingangspartialdruck linear proportional ist, siehe Gl. (2.31). Diese Proportionalität ist eine Grundvoraussetzung, um die Komposition in ternären Halbleiterverbindungen genau kontrollieren und reproduzierbar Halbleiterschichten deponieren zu können. Zur Überprüfung der Linearität wurden vier GaAs–Schichten mit TMGa–Partialdrücken zwischen 0.5 und 2.1 Pa deponiert, deren Wachstumsraten in Abb 5.8 gegen den TMGa–Partialdruck aufgetragen sind. Ein Fit der Funktion $r = c \cdot p^{\alpha}$ an die experimentell bestimmten Wachstumsraten ergab einen Exponenten von $\alpha = 0.93$ im Vergleich zu $\alpha = 1$ aus dem Wachstumsmodell.

Die in diesem Kapitel diskutierten experimentellen Resultate in bezug auf die Abhängigkeit der Wachstumsrate von Trägergas, Druck, Strömungsgeschwindigkeit und TMGa–Partialdruck werden nun im folgenden mit den Vorhersagen des einfachen Grenzschichtmodells [16] für die Annahme eines diffusionskontrollierten Wachstums verglichen. Dazu ist in Tabelle 5.2 das Verhältnis der Wachstumsraten bei Austausch der Trägergase (H_2 im Vergleich zu 10 % H_2 + 90 % N_2) und anderseits bei Deposition unter verschiedenen Reaktordrücken (20 und 100 hPa) mit N_2–Trägergas dargestellt. Ein Vergleich der Exponenten zwischen Modellvorhersage und experimentell bestimmten Abhängigkeiten der Wachstumsrate von TMGa–Partialdruck und Strömungsgeschwindigkeit ist ebenso vermerkt.

Wie in Tabelle 5.2 zu sehen ist, sind die experimentellen Resultate für das diffusionskontrollierte Wachstum in guter Übereinstimmung mit dem Grenzschichtmodell.

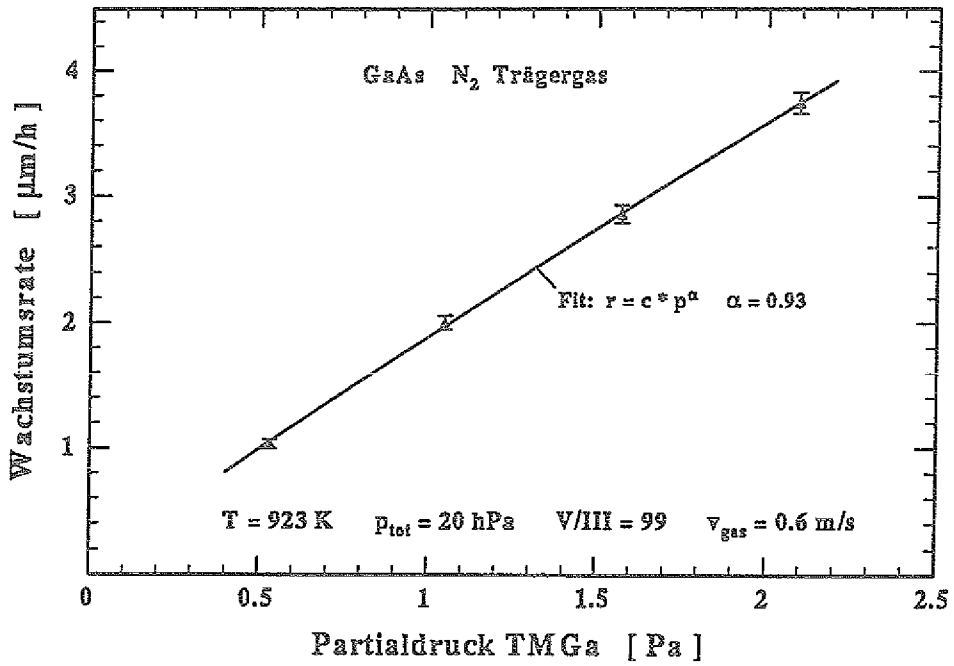


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Partialdruck der Gruppe III bei der Deposition von GaAs mit N_2–Trägergas.

	Experiment	Grenzschichtmodell
r_{H_2}/r_{N_2}	1.6	1.9
$r_{20\,hPa}/r_{100\,hPa}$	2.4	2.2
$r \sim v^{\alpha}$	$\alpha = 0.45$	$\alpha = 0.5$
$r \sim p^{\alpha}_{TMGa}$	$\alpha = 0.93$	$\alpha = 1.0$

Tabelle 5.2: Vergleich der experimentellen Abhängigkeiten der GaAs–Wachstumsrate von Trägergas, Reaktordruck, Strömungsgeschwindigkeit und TMGa–Partialdruck mit dem Grenzschichtmodell.

5.6 Optimierte Wachstumsparameter

Die optimierten Parameter für die Deposition von GaAs mit N_2–Trägergas sind in Tabelle 5.3 zusammen mit den Standardbedingungen für H_2–Trägergas dargestellt.

Mit den obigen Parametern wurde jeweils eine GaAs–Schicht unter H_2– und N_2–Trägergas deponiert. Beide Proben wurden dabei mit vergleichbaren Wachstumsraten hergestellt (H_2 3.5 μm/h und N_2 4.0 μm/h), um Effekte durch große Unterschiede in der Geschwindigkeit des Kristallwachstums auszuschließen. Zur Beurteilung der Proben wurde die Photolumineszenz bei 2 K untersucht, die in Abb. 5.9 dargestellt ist.

Wachstumsparameter	optimierter Wert N_2–Trägergas	Standardbedingungen H_2–Trägergas
Wachstumstemperatur	923 K	923 K
Reaktordruck	20 hPa	20 hPa
V/III–Verhältnis	50 – 200	127
Strömungsgeschwindigkeit	0.9 m/s	2.1 m/s

Tabelle 5.3: Optimierte Wachstumsparameter für die Deposition von GaAs mit N_2 als Trägergas und Standardbedingungen für H_2–Trägergas.

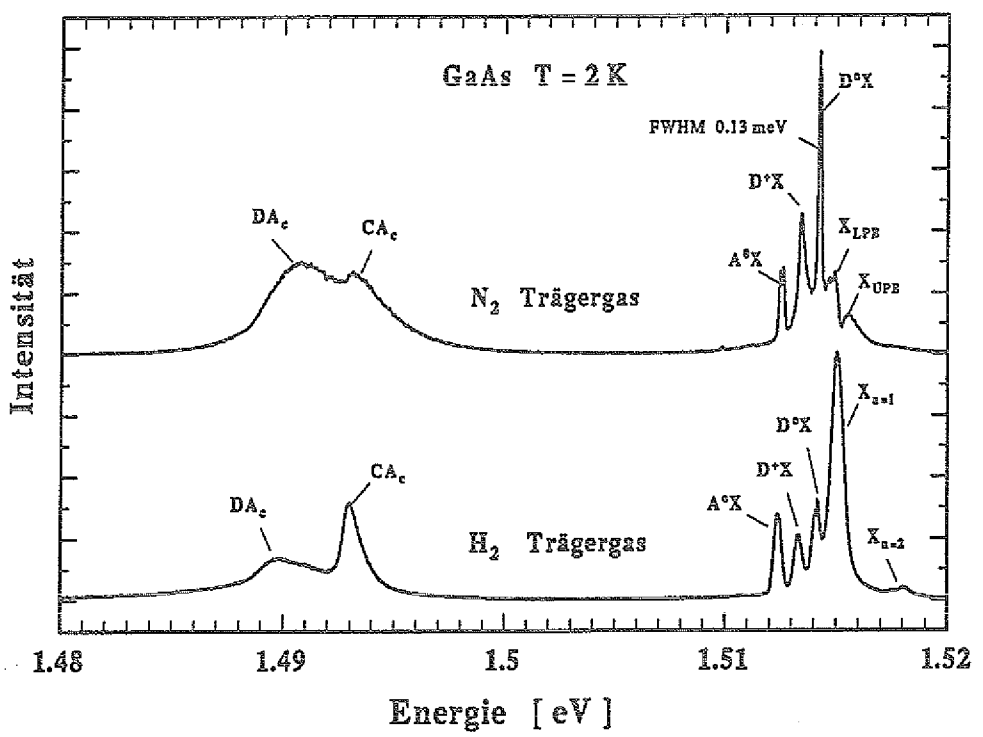


Abb. 5.9: 2 K–Photolumineszenzspektren von GaAs für die optimierten Wachstumsparameter mit N_2–Trägergas und den Standardbedingungen mit H_2–Trägergas aus Tabelle 5.3.

Die wesentlichen Unterschiede der beiden Spektren sind, daß im Falle von N_2–Trägergas der (D°,X)–Übergang und im Falle von H_2–Trägergas das freie Exziton dominant sind. Hingegen sind die Akzeptor gebundenen Exzitonen von vergleichbarer Intensität. Allerdings besitzt der (C,A)–Übergang in der H_2–Probe eine höhere Intensität im Vergleich zum (D,A)–Übergang, als dies bei der N_2–Probe der Fall ist. Die Aufspaltung des

Kohlenstoffdoubletts in der N_2–Probe deutet auf eine sehr geringe Kohlenstoffkonzentration in der Schicht hin. Ebenso zeigen die Rekombinationen der gebundenen Exzitonen geringere Halbwertsbreiten im Vergleich zur H_2–Probe, was ebenfalls auf eine geringe Ladungsträgerkonzentration hinweist. Das relative Intensitätsverhältnis vom (D°,X)- zum (A°,X)–Übergang ist bei der Deposition mit N_2 deutlich höher als bei der Verwendung von H_2. Aus diesen Resultaten ist zu schließen, daß bei der Epitaxie mit N_2 der Kompensationsgrad im GaAs geringer ist als bei H_2. Während in der N_2–Probe die n–Hintergrunddotierung etwas höher ist, wird bei der Deposition mit H_2–Trägergas etwas mehr Kohlenstoff eingebaut. Durch die höhere Donatorkonzentration in der N_2–Probe ist der (DA)–Übergang in diesem Spektrum von höherer Intensität als der (CA)–Übergang, während in der H_2–Probe der Verlauf umgekehrt ist. Während das freie Exziton in der N_2–Probe in den unteren und oberen Polaritonenzweig aufspaltet, wurde dieses Phänomen in der H_2–Probe erst bei höherer Temperatur und sehr schwacher Anregungsdichte beobachtet. Eine mögliche Erklärung für den deutlichen Intensitätsunterschied in den freien Exzitonen im Vergleich zu den anderen Rekombinationen ist, daß durch die höhere Donatorenkonzentration der N_2–Probe die Wahrscheinlichkeit der Bindung eines Exzitons an einen Donator größer ist, als daß dieses frei existieren kann. Bezeichnend für die hohe Qualität der N_2–Probe ist die geringe Halbwertsbreite des (D°,X)–Überganges von 0.13 meV, die vergleichbar mit dem Wert für GaAs–Proben aus der Molekularstrahlepitaxie ist [60].

Da beide Proben zu hochohmig waren, um eine sinnvolle Hall–Effekt–Messung durchzuführen, wurden zwei GaAs–Proben unter den obigen Bedingungen abgeschieden und dabei gezielt mit SiH_4 sehr schwach n dotiert. Die Resultate der elektrischen Charakterisierung sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Trägergas	$(N_D - N_A)_{300\,K}$ cm^{-3}	$\mu_{300\,K}$ cm^2/Vs	$(N_D - N_A)_{77\,K}$ cm^{-3}	$\mu_{77\,K}$ cm^2/Vs
N_2	$5.3 \cdot 10^{14}$	7530	$4.9 \cdot 10^{14}$	58340
H_2	$5.2 \cdot 10^{14}$	7620	$4.2 \cdot 10^{14}$	48930

Tabelle 5.4: Resultate der Hall–Effekt–Messungen an gezielt schwach mit SiH_4 dotierten GaAs–Schichten, deponiert unter den optimierten Wachstumsparametern für N_2–Trägergas und den Standardbedingungen für H_2–Trägergas aus Tabelle 5.3.

Bei fast gleicher Dotierung zeigt die N_2–Probe eine etwas höhere Hall–Beweglichkeit bei 77 K, während bei Raumtemperatur die Beweglichkeit der H_2–Probe etwas höher liegt. Insgesamt sind die Proben von der elektrische Charakterisierung absolut vergleichbar in ihrer Qualität. Die Morphologie der Schichten ergab keine wesentlichen Unterschiede, wobei die Defektdichten zwischen 90 und 120 cm^{-2} lagen. D.h. mit N_2

als Trägergas können ähnlich gute GaAs–Schichten abgeschieden werden, wie mit dem standardmäßig verwendeten H_2 als Trägergas.

Aus Literaturdaten ist ersichtlich, daß Stand der Technik eine 77 K–Hall–Beweglichkeit von ungefähr 100000 cm^2/Vs bei mit TMGa und AsH_3 in der MOVPE gewachsenen GaAs ist [50]. Dabei hängt die Qualität der Schichten sehr von der Reinheit der verwendeten Quellen ab. Der Unterschied zwischen Literaturwert und experimentell bestimmter Hall–Beweglichkeit wird an der Reinheit des Arsins liegen, was vermutlich auch ein Grund für die Hochohmigkeit der nominell undotierten Schichten ist. Verunreinigungen im AsH_3 könnten tiefe Störstellen und hohe Kompensationsgrade verursachen, die zu hochohmigen Material führen. Während der ganzen Versuche dieser Arbeit sind die Prozeßgasflaschen der benutzten Quellen nicht ausgetauscht worden, um einen sinnvollen Vergleich der Ergebnisse durchführen zu können. Ein erster Testversuch einer neu angeschlossenen Arsin–Flasche nach dieser Arbeit ergab eine 77 K–Hall–Beweglichkeit von 90000 cm^2/Vs bei einer nominell undotierten GaAs–Schicht, die unter den optimierten Bedingungen für N_2 als Trägergas deponiert wurde. Dies bestätigte die Vermutung, daß die Reinheit des gelieferten Arsins sehr sensibel die elektrischen Eigenschaften der GaAs–Schichten beeinflußt.

5.7 n–Dotierung mit SiH_4

Die genaue Kontrolle der Dotierungskonzentration im Halbleiter ist eine wesentliche Vorraussetzung für die reproduzierbare Herstellung von Bauelementstrukturen. Dazu wurde in dieser Arbeit die n–Dotierung von GaAs mit SiH_4 bei den bisher optimierten Wachstumsparametern mit N_2 als Trägergas untersucht. Die Resultate sind in Abb. 5.10 dargestellt, wo die gemessene Ladungsträgerkonzentration doppeltlogarithmisch gegen den SiH_4–Partialdruck aufgetragen ist.

Das Gruppe–IV–Element Silicium könnte im III/V–Halbleiterkristall sowohl als Akzeptor als auch als Donator eingebaut werden. Bislang wurde in der MOVPE aber nur das Donatorverhalten beobachtet. Die Effektivität des Einbaus von SiH_4 ist typischerweise sehr gering und nimmt aber mit steigender Temperatur zu, was eine Limitierung der Einbaukonzentration durch den Zerlegungsprozeß des Silans vermuten läßt [5]. Da der Dampfdruck von Silicium im Wachstumsprozeß sehr gering ist, sollte die Einbaueffizienz bei konstantem SiH_4–Partialdruck unabhängig vom V/III–Verhältnis sein und mit steigender Wachstumsrate abnehmen. In Abs. 5.3 wurde allerdings eine geringfügige Zunahme der Dotierkonzentration mit abnehmendem V/III–Verhältnis beobachtet. Diese Tendenz wurde auf einen möglichen Einfluß der Konzentration der As–Verbindungen auf die Diffusion des Silans zur Substratoberfläche und auf die Oberflächenreaktionen, die zum Einbau des Siliciums in das Kristallgitter führen, zurückgeführt.

Durch den Aufbau des Massenflußreglersystems kann der SiH_4–Partialdruck in der Gasphase um fast 4 Größenordnungen variiert werden. Auf Grund der Dimensionierung der Massenflußregler und der SiH_4–Konzentration (1 % in H_2) in der Prozeßgasflasche

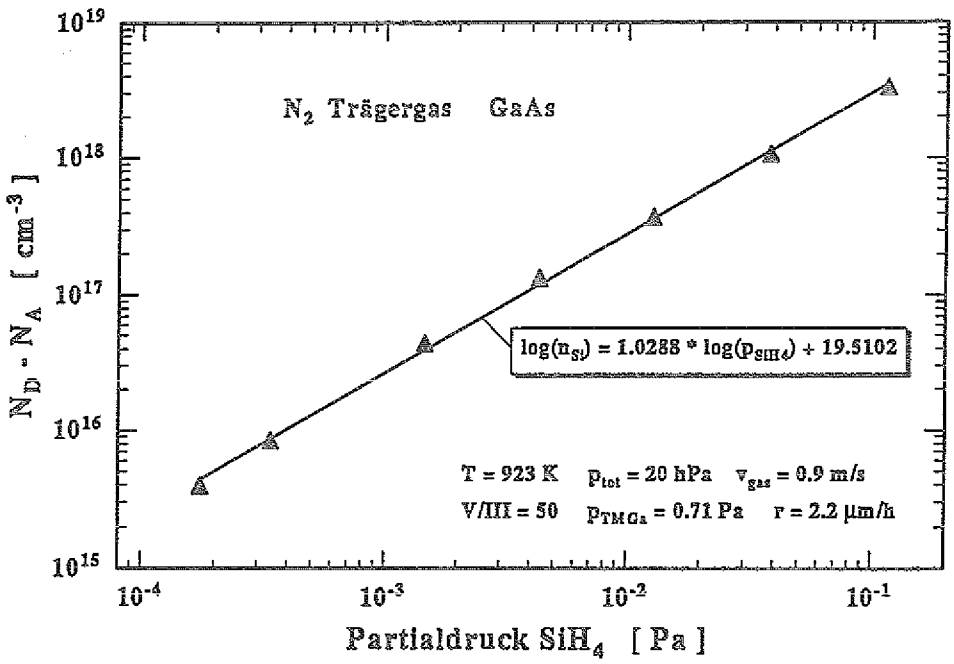


Abb. 5.10: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom SiH_4–Partialdruck, bei der Deposition von GaAs unter den optimierten Wachstumsbedingungen mit N_2–Trägergas.

entspricht dies einem Dotierbereich im GaAs von etwa 10^{15} bis $5{\cdot}10^{18}\,cm^{-3}$ bei Verwendung von H_2 als Trägergas und einer Wachstumsrate von $1\,\mu m/h$. Um die Dotierkonzentration genau kontrollieren zu können, ist ein linearer Zusammenhang zwischen Partialdruck des Silans und der gemessenen Ladungsträgerkonzentration der GaAs–Schicht wünschenswert.

Wie in Abb. 5.10 zu sehen ist, folgt die Ladungsträgerkonzentration fast linear dem SiH_4–Partialdruck, wenn die Steigung der Ausgleichsgeraden ausgewertet wird. Der Dotierungsbereich erstreckt sich von $3 \cdot 10^{15}$ bis $3 \cdot 10^{18}\,cm^{-3}$, wobei bei der derzeitgen Dimensionierung der Massenflußregler der SiH_4–Partialdruck noch um etwa einen Faktor 2 sinnvoll erhöht werden kann, so daß die obere Dotierungsgrenze für diese Wachstumsrate von $1.7\,\mu m/h$ bei etwa $5 \cdot 10^{18}\,cm^{-3}$ liegt. Wann eine Sättigung im Dotierverhalten eintritt, konnte mit dieser Konfiguration nicht untersucht werden.

Vergleicht man das Verhältnis von TMGa–Partialdruck zum SiH_4–Partialdruck bei gleicher Ladungsträgerkonzentration und Wachstumsrate für H_2– und N_2–Trägergas, so kann die Zerlegung des Silans in den beiden Trägergasen beurteilt werden. Bei einer Wachstumsrate von $1\,\mu m/h$ und einer Konzentration von $2.8{\cdot}10^{18}\,cm^{-3}$ ergibt sich für H_2 (Standardbedingungen) ein Verhältnis von 3.0 und für N_2 als Trägergas (optimierte Bedingungen) ein Verhältnis von 7.5. Im Falle von N_2–Trägergas muß somit weniger

SiH_4 im Verhältnis zum TMGa angeboten werden, als dies bei H_2 der Fall ist, d.h. Silan wird unter N_2 besser zerlegt, da der Einbauprozeß (siehe oben) mehr durch die Zerlegung als durch die Diffusion des Silans bestimmt wird. Die Ursache für die bessere Zerlegung wird dem höheren mittleren Impuls der N_2–Moleküle im Vergleich zu den H_2–Molekülen in der Gasphase zugeschrieben. Nach Abschnitt 2.2.2 führt dies zu einer höheren Reaktionsrate in einer bimolekularen Reaktion mit den Trägergasmolekülen als Stoßpartner.

Die bessere Zerlegung von SiH_4 unter N_2 könnte auch der Grund für die höhere Hintergrunddotierung der mit N_2 als Trägergas gewachsenen GaAs–Schichten im Vergleich zu den H_2–Proben sein (siehe Abs. 5.6). Die in den Prozeßgasen TMGa und AsH_3 vorhandenen Si–Verbindungen werden unter N_2 besser zerlegt als unter H_2, was zu einem höheren Siliciumeinbau in die GaAs–Schicht führt.

5.8 SIMS–Messungen

Ein bislang ungeklärtes Problem ist, inwieweit Stickstoff aus dem Trägergas sich in die deponierten Schichten einbauen kann. Auch wenn die Dissoziationsenergie von N_2 höher ist als bei H_2, könnte dennoch atomarer Stickstoff eingebaut werden, wenn die Energie der Produkte entsprechend niedrig wäre. Da Stickstoff ein Gruppe–V–Element ist, kann atomarer Stickstoff entweder als isoelektronische Störstelle oder als GaN eingebaut werden. Um eine mögliche Stickstoffkonzentration in den Schichten festzustellen, wurden daher SIMS–Messungen an GaAs–Schichten durchgeführt. Damit das eventuell vorhandene Signal bei der Massenzahl des Stickstoffs einen absoluten Konzentrationswert zugeordnet werden kann, wurden zwei GaAs–Proben durch Ionenimplantation mit atomarem Stickstoff in einer bekannten Höhe dotiert. Aus den Kalibrierungsmessungen an diesen Proben ergab sich eine Auflösungsgrenze für Stickstoff in GaAs von $1 \cdot 10^{17}\,cm^{-3}$. In den untersuchten GaAs–Schichten, die mit N_2–Trägergas deponiert worden waren, konnte kein Signal bei der Massenzahl des Stickstoffes detektiert werden. Die Konzentration an atomarem Stickstoff in den GaAs–Schichten ist, wenn er überhaupt vorhanden ist, also kleiner als $1 \cdot 10^{17}\,cm^{-3}$.

Ebenso konnten keine Signale bei den Massenzahlen der Metalle Fe und Ni detektiert werden, so daß eine größere Verunreinigung durch die Fe/Ni/Ti–Legierung im Stickstoffreiniger ausgeschlossen werden kann.

Die Messungen an den GaAs–Substraten im Vergleich zu den deponierten GaAs–Schichten in bezug auf Sauerstoff– und Kohlenstoffeinbau ergaben kein Signal bei der Massenzahl des Sauerstoffs. Hingegen wurde bei der Massenzahl des Kohlenstoffs ein geringes Signal detektiert, welches bei der deponierten Schicht etwas stärker vertreten war. Daß Kohlenstoff in den GaAs–Schichten vorhanden ist, folgte bereits aus den Photolumineszenzuntersuchungen. Eine quantitative Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da keine Proben für eine Kalibrierung der SIMS zur Verfügung standen.

Kapitel 6

Wachstumsuntersuchungen $Al_xGa_{1-x}As$

Auf Grund der schlechteren Resultate für das GaAs Wachstum bei 100 hPa Reaktordruck in Kap. 5 wurde das $Al_xGa_{1-x}As$ Wachstum nur bei 20 hPa untersucht. Die höheren Strömungsgeschwindigkeiten, durch den niedrigeren Druck, erlauben einen sehr schnellen Austausch der Gasphase, wodurch Heterostrukturen mit einer Grenzflächenschärfe von wenigen Monolagen deponiert werden können. Die untersuchten $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten besaßen einen Al–Gehalt zwischen 0.24 und 0.29. Dieser Bereich ist durch den Übergang zum indirekten Halbleiter bei 0.37 technologisch für viele Anwendungen interessant, und es liegen genügend Literaturdaten zum Vergleich vor.

6.1 Variation der Temperatur

Die Wachstumsrate von ternären Halbleiterverbindungen kann aus der Komposition und den Wachstumsraten der binären Halbleiterkristalle bestimmt werden. Für die Wachstumsrate von $Al_xGa_{1-x}As$ ergibt sich somit Gl. (6.1).

$$r_{Al_xGa_{1-x}As} = x \cdot r_{AlAs} + (1-x) \cdot r_{GaAs} \tag{6.1}$$

Um diffusionskontrolliert $Al_xGa_{1-x}As$ mit geeigneter Komposition abzuscheiden, wurde zunächst AlAs in einem Temperaturbereich von 723 bis 1073 K auf GaAs–Substraten deponiert. Dem Wachstum einer GaAs–Puffer–Schicht folgte die AlAs–Schicht, welche mit einer 10 nm dicken GaAs–Schicht abgeschlossen wurde, um die Oxidation von AlAs an der Luft zu verhindern. Aus Erfahrungswerten bei der Deposition von $Al_xGa_{1-x}As$ mit H_2 als Trägergas wurde ein V/III–Verhältnis von 200 und die optimierte Strömungsgeschwindigkeit (0.9 m/s) für das Wachstum von GaAs aus Kapitel 5 gewählt. Aus der Abhängigkeit der Wachstumsraten von der Temperatur für GaAs und AlAs, siehe Abb. 6.1, kann ein Temperaturbereich für das Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ gewählt werden, in dem diffusionskontrolliertes Wachstum möglich sein sollte.

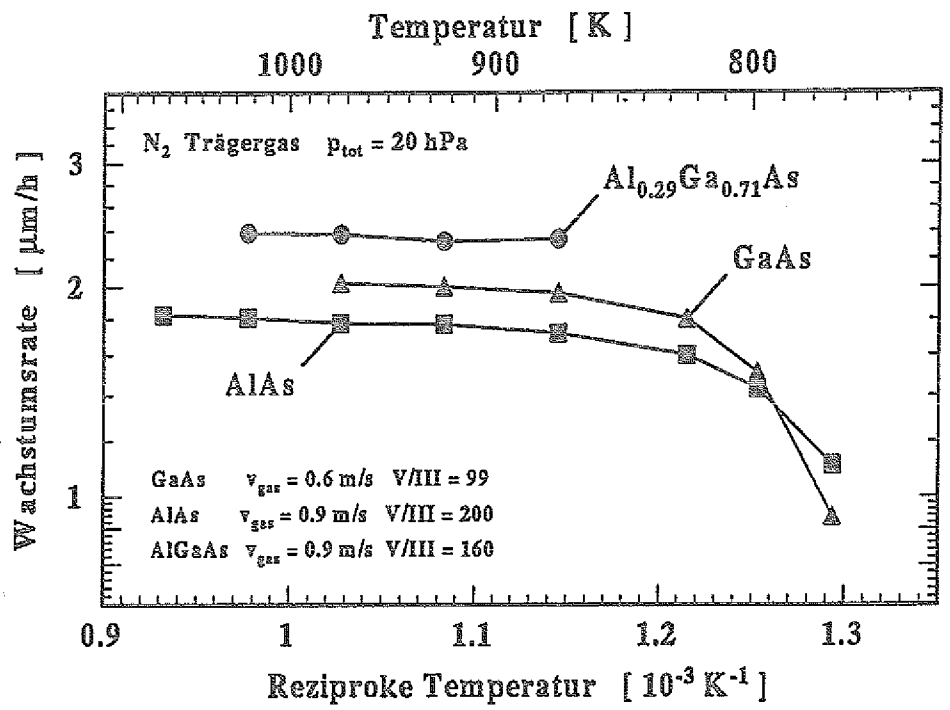


Abb. 6.1: Abhängigkeit der Wachstumsrate von AlAs, GaAs und $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ von der Wachstumsrate mit N_2 als Trägergas bei 20 hPa Reaktordruck.

Wie im obigen Diagramm zu erkennen ist, besitzen die Wachstumskurven im kinetisch kontrollierten Temperaturbereich unterschiedliche Steigungen. Dies deutet auf Unterschiede im Reaktionsmechanismus der Oberflächenreaktionen hin. Der diffusionskontrollierte Temperaturbereich erstreckt sich bei GaAs von 873 bis mindestens 973 K und bei AlAs von 873 bis 1073 K. Für die weiteren Wachstumsuntersuchungen an $Al_xGa_{1-x}As$ wurde daher der Temperaturbereich von 873 bis 1023 K gewählt.

In diesem Temperaturbereich wurden ca. 1 μm dicke $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schichten auf eine 300 nm GaAs–Puffer–Schicht deponiert und mit 10 nm GaAs abgeschlossen, um die Oxidation der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht zu verhindern. Die nach der Deposition ermittelten Wachstumsraten der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht ergaben einen annähernd konstanten Wert, wie es in Abb. 6.1 zu sehen ist. Um die optimale Wachstumstemperatur zu bestimmen, wurde die Photolumineszenz der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht bei 2 K untersucht. Zur Auswertung wurde das relative Intensitätverhältnis des (BE)– und (D,A)–Übergangs und die Halbwertsbreite der (BE)–Rekombination gegen die Wachstumstemperatur in Abb. 6.2 aufgetragen.

Die Halbwertsbreite des (BE)–Überganges nimmt mit steigender Wachstumstemperatur ab, bis sie bei 1023 K wieder leicht zunimmt. Genau umgekehrt ist der Verlauf des (BE)/(D,A)–Verhältnisses, welches bei 973 K ein Maximum erreicht und zu niedrigeren Temperaturen stärker abfällt als zu höheren.

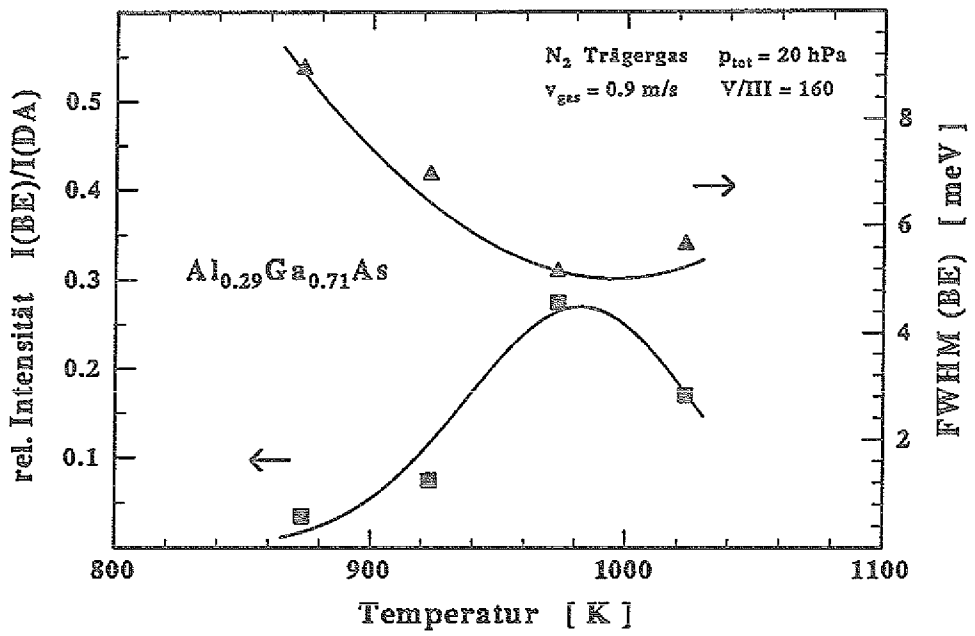


Abb. 6.2: (BE)/(D,A)–Intensitätsverhältnis und Halbwertsbreite des (BE)–Überganges aus der 2 K–Photolumineszenz von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$, deponiert bei verschiedenen Wachstumstemperaturen mit N_2–Trägergas.

Aus den Photolumineszenzspektren ist zu ersehen, daß die Intensität des (D,A_c)–Überganges mit fallender Wachstumstemperatur von 1023 nach 923 K langsam abnimmt, bis sie bei 873 K um einen Faktor 20 zusammen mit dem (BE)–Übergang stark absinkt. Die Intensitätsabnahme wird einem erhöhten Sauerstoffeinbau in der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht zugeordnet, wie er aus der Literatur her bekannt ist [33, 27]. Sauerstoff ist in der Form von H_2O in den Prozeßgasen und als Kontamination an den Reaktorwänden vorhanden und wird auf Grund seiner hohen Affinität zu Aluminium in Al-haltigen Halbleiterschichten mit eingebaut. Er kann dabei sowohl als tiefe Störstelle semiisolierendes Material produzieren oder auch als nichstrahlendes Rekombinations–Zentrum geringe Photolumineszenzausbeuten bewirken.

Hall–Effekt–Messungen der Proben bei 973 und 1023 K Wachstumstemperatur ergaben 77 K–Beweglichkeiten von 48120 bzw. 50790 cm^2/Vs bei einer Raumtemperatur–Schichtladungsträgerkonzentration von $1.3 \cdot 10^{12}\ cm^{-2}$ für beide Proben. Hingegen zeigten die Proben bei 873 und 923 K Wachstumstemperatur hochohmiges Verhalten und deuten somit ebenfalls auf einen erhöhten Einbau von Sauerstoff hin. Eine genaue Beurteilung der elektrischen Eigenschaften der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht in dieser Probenstruktur ist schwierig, da sich an der Grenzfläche $Al_{0.29}Ga_{0.71}As/GaAs$ ein (quasi) 2–dimensionales Elektronengas (2DEG) ausbildet, welches maßgeblich den Ladungsträgertransport in der Schichtstruktur bestimmt. Somit werden nicht die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ Volu-

meneigenschaften, sondern die Grenzfläche und das GaAs im Kanal charakterisiert. Da das GaAs hochomig ist, stammen jedoch die Ladungsträger im Kanal wesentlich aus der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Hintergrunddotierung, so daß die gemessene Schichtladungsträgerkonzentration Rückschlüsse auf die Ladungsträgerkonzentration im $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ zuläßt.

Sowohl die Morphologie– und Schichtdickenanlyse als auch die Röntgenmessungen an diesen Proben zeigten innerhalb der Fehlergrenzen keine wesentlichen Unterschiede. Die im Mikroskop bestimmten Defektdichten lagen bei allen Wachstumstemperaturen zwischen 100 und 150 cm^{-2} und die Schichtdickeninhomogenität betrug in Flußrichtung über 2.5 cm $\pm$ 2.5 %. Die Röntgendiffraktogramme ergaben Halbwertsbreiten für den (004)–Beugungsreflex der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht zwischen 22.0 und 23.1 Bogensekunden, was die gute Kristallinität der Schichten bestätigt. Wie bereits am Ende von Abs. 4.7.1 diskutiert, schwankten die aus der Röntgenbeugung bestimmten Al–Gehalte absolut um 1–2 % , während die Resultate aus den Photolumineszenzspektren nur absolut um 0.1 % variierten. Die Röntgenanalyse an $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten, die auf GaAs deponiert worden sind, ist bei der Bestimmung des Al–Gehaltes weniger sensitiv als Photolumineszenzuntersuchungen, da die Gitterfehlpassung zwischen GaAs und AlAs nur etwa 0.1 % beträgt. Aus diesem Grund beziehen sich alle Angaben zum Al–Gehalt in dieser Arbeit auf die berechneten Werte aus den Photolumineszenzspektren.

Aus den Resultaten folgt, daß eine Wachstumstemperatur von 973 K bei einem Reaktordruck von 20 hPa optimale Parameter für die Deposition von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schichten unter N_2–Trägergas darstellen.

6.2 Variation des V/III–Verhältnisses

Das V/III–Verhältnis wurde zwischen 20 und 160 bei konstantem TMGa– und TMAl–Partialdruck variiert, um den Effekt auf das Wachstum von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ mit N_2–Trägergas zu untersuchen. Der Probenaufbau entspricht dem von Abs. 6.1. Abb. 6.3 zeigt die Wachstumsrate und den Al–Gehalt (aus PL–Spektren berechnet, siehe unten) der Proben in Abhängigkeit vom V/III–Verhältnis.

Die Wachstumsrate nimmt mit steigendem V/III–Verhältnis ab, wie es bereits für das Wachstum von GaAs in Kap. 5 gefunden wurde. Der Anteil des AsH_3–Flusses am Gesamtfluß steigt von 0.8 bei einem V/III–Verhältnis von 20 auf 7 % für ein V/III–Verhältnis von 160 an. Auf Grund des diffusionskontrollierten Wachstums bei 973 K, ist dies ein Hinweis auf eine mögliche Verringerung der Diffusion der reaktiven Spezies durch die Diffusionsgrenzschicht zur Substratoberfläche, wenn der AsH_3–Partialdruck zunimmt, da der Diffusionskoeffizient von TMGa und TMAl mit steigender Molmasse des Trägergases zunimmt. Ebenso könnte aber auch der Reaktionsmechanismus, der an der Substratoberfläche zum Einbau von Ga und Al führt, durch das höhere Angebot an As–Verbindungen blockiert werden.

Im Gegensatz zur Wachstumsrate ist die Komposition der $Al_xGa_{1-x}As$–Schicht für

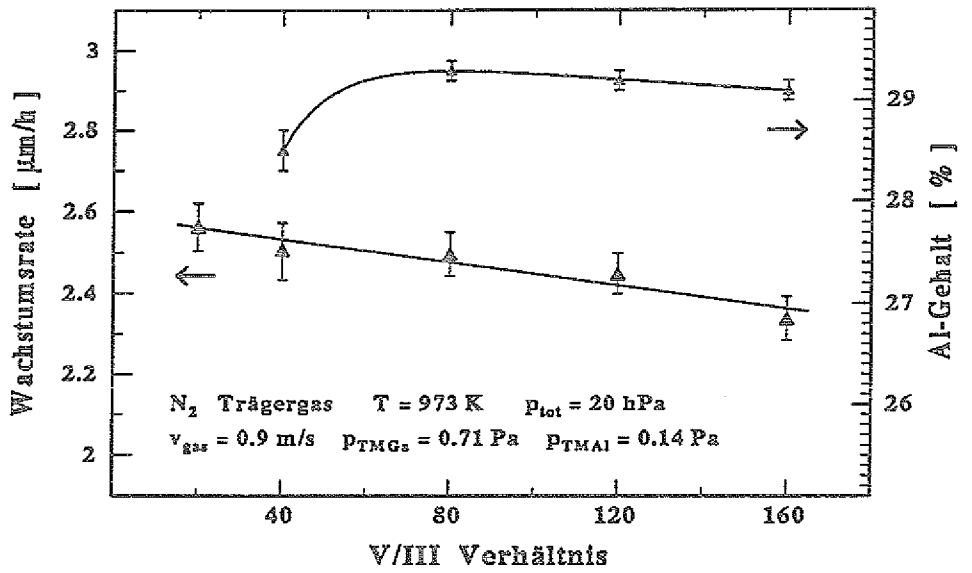


Abb. 6.3: Abhängigkeit der Wachstumsrate und des Al-Gehaltes für $Al_xGa_{1-x}As$ vom V/III-Verhältnis bei konstanten Gruppe-III-Partialdrücken.

ein V/III-Verhältnis zwischen 80 und 160 konstant. Bei einem V/III-Verhältnis von 40 nimmt der Al-Gehalt um ein halbes Prozent ab, während bei 20 keine Photolumineszenz der $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht detektiert werden konnte, um eine sinnvolle Auswertung des Al-Gehaltes durchzuführen. Die geringfügige Abnahme des Al-Gehaltes bei einem V/III-Verhältnis von 40 könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Zerlegung des TMAl nicht mehr vollständig durch das AsH_3 unterstüzt werden kann, während die TMGa-Zerlegung noch unverändert abläuft. Wie in Abs. 2.3 erwähnt, wird die Zerlegung von TMGa und TMAl durch AsH_3 beschleunigt. Auf Grund der höheren Bindungsenergie der Metall-Kohlenstoffbindung zerlegt sich TMAl erst bei höherer Energie als TMGa, so daß eine Abnahme der AsH_3-Konzentration sich zuerst auf das TMAl auswirken wird.

Die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$-Spektren sind für V/III-Verhältnisse zwischen 40 und 160 in Abb. 6.4 dargestellt, während bei 20 nur ein Photolumineszenzsignal der GaAs Deckschicht detektiert werden konnte.

Das Intensitätverhältnis aus gebundenem Exziton (BE) zum Donator-Akzeptor-Übergang (D,A) nimmt mit fallendem V/III-Verhältnis ab. Bei einem V/III-Verhältnis von 40 wird allerdings kein gebundenes Exziton mehr beobachtet, und die Photolumineszenzintensität fällt um einen Faktor von ca. 40 ab. Im Bereich von 160 bis 80 ist hingegen nur eine schwache Abnahme der Intensitäten festzustellen.

Die Abnahme des (BE)/(D,A)-Verhältnisses wird einem erhöhten Einbau von Kohlenstoff in die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$-Schicht bei niedrigerem V/III-Verhältnis zugeordnet, wie es von der Literatur her bekannt ist [61]. Hall-Effekt-Messungen ergaben eine n-Hintergrunddotierung für die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$-Schicht, wobei Kohlenstoff die Akzeptor-

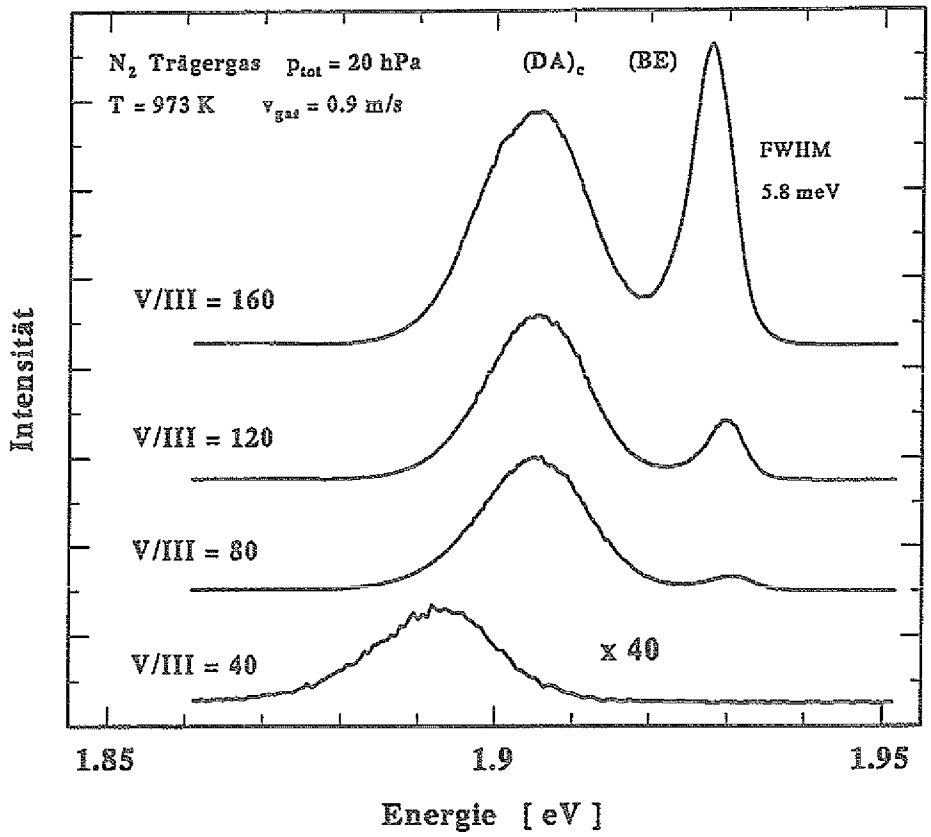


Abb. 6.4: Photolumineszenzspektren von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ bei 2 K für verschiedene V/III–Verhältnisse und konstante Gruppe–III–Partialdrücke. Wachstumsbedingungen: N_2–Trägergas, p_{tot} = 20 hPa, T = 973 K, v_{gas} = 0.9 m/s, p_{TMGa} = 0.71 Pa und p_{TMAl} = 0.14 Pa.

spezies darstellt. Bleibt die Donatorkonzentration konstant, so erhöht sich bei einer Zunahme der Kohlenstoffkonzentration die Rekombinationsrate des (D,A_c)–Überganges. Da die (D,A)–Rekombination ein Konkurrenzprozeß zum gebundenen Exziton ist, wird bei einer Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration die Rekombinationsrate des (D,A_c)–Übergangs zu Lasten des (BE)–Übergangs zunehmen [62].

Die Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus wird bei höheren V/III–Verhältnissen im Wachstumsprozeß analog zu GaAs durch die Zunahme an Wasserstoffradikalen oder auch AsH_x–Radikalen bewirkt werden, die zu einer schnelleren Reaktion der Methylradikale zu Methan führen und den Sauerstoff zu Wasser reduzieren.

Die Abnahme der Photolumineszenzintensität bei niedrigeren V/III–Verhältnissen wird der Bildung von nichtstrahlenden Zentren, wie z.B. As Fehlstellen (V_{As}) und dem Einbau von Sauerstoff zugeordnet. Die n–Hintergrunddotierung in den $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schichten wird im wesentlichen durch den Einbau von Silicium verursacht, das als Verunreinigung aus dem TMAl stammt. Die Siliciumkonzentration der TMAl–Verdampfer-

flasche ist vom Hersteller zu 10 ppm spezifiziert. Es wird angenommen, daß eine Arsen-Fehlstelle zusammen mit einem Silicium–Störstellenatom ein nichstrahlendes komplexes Zentrum bildet. Ebenso bildet Sauerstoff ein nicht strahlendes Zentrum im $Al_xGa_{1-x}As$, so daß die Intensität der Photolumineszenz der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht auf Grund beider Phänomene abnimmt.

Hall–Effekt–Messungen an diesen nominell undotierten Proben ergaben hochohmige Verhalten bei einem V/III–Verhältnis von 20 und 40 in Übereinstimmung mit den Photolumineszenzergebnissen. Durch die Deposition der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht auf einer GaAs–Puffer–Schicht ist eine Bewertung der Beweglichkeiten in bezug auf die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht nicht durchführbar, da an der Grenzfläche das 2DEG den Ladungsträgertransport der Struktur maßgeblich bestimmen. Allerdings kann die Schichtladungsträgerkonzentration bewertet werden, da die nominell deponierte GaAs–Puffer–Schicht hochohmig ist und somit die Ladungsträger aus der Hintergrunddotierung des $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ stammen. Die Resultate sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

V/III–Verhältnis	Type	$(N_D - N_A)_{300\,K}$ cm^{-2}	$\mu_{300\,K}$ cm^2/Vs	$(N_D - N_A)_{77\,K}$ cm^{-2}	$\mu_{77\,K}$ cm^2/Vs
≤ 40		hochohmige	$Al_{0.29}Ga_{0.71}As$	Schichten	
80	n	$1.5 \cdot 10^{11}$	5690	$1.1 \cdot 10^{11}$	32500
120	n	$1.5 \cdot 10^{12}$	2670	$2.6 \cdot 10^{11}$	47160
160	n	$1.3 \cdot 10^{12}$	3860	$3.2 \cdot 10^{11}$	48120

Tabelle 6.1: Hall–Effekt–Messungen an nominell undotierten $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$/GaAs–Proben, in Abhängigkeit vom V/III–Verhältnis bei konstanten Gruppe–III–Partialdrücken. Wachstumsparameter identisch zu Abb. 6.4.

Wie zu sehen ist, nehmen die 77 K–Beweglichkeit und die 300 K–Schichtladungsträgerkonzentration von 48120 cm^2/Vs und $1.3 \cdot 10^{12}\,cm^{-2}$ bei einem V/III–Verhältnis von 160 auf 32500 cm^2/Vs und $1.5 \cdot 10^{11}\,cm^{-2}$ bei einem V/III–Verhältnis von 80 ab. Die Reduzierung der Schichtladungsträgerkonzentration wird auf eine Erhöhung des Kompensationsgrades auf Grund der Zunahme des Kohlenstoffeinbaus bei niedrigen V/III–Verhältnissen zurückgeführt. Ein weiterer Grund könnte der Anstieg der tiefen Störstellenkonzentration im Kristall sein, wenn das effektive As–Angebot an der Substratoberfläche im Wachstumsprozeß zu gering wird.

Die Morphologieanalyse ergab Defektdichten kleiner als $150\,cm^{-2}$ für V/III–Verhältnisse zwischen 80 und 160. Während die Defektdichte bei einem V/III–Verhältnis von 40 auf ca. $300\,cm^{-2}$ anstieg, betrug sie bei 20 bereits zwischen etwa 3000 und $5000\,cm^{-2}$. Unabhängig vom V/III–Verhältnis zeigten sich die Schichtdickeninhomogenitäten, die in Flußrichtung über 2.5 cm $\pm$ 2.5 % betrugen.

Aus den Resultaten folgt, daß ein V/III–Verhältnis von mindestens 160 notwendig ist, um hervorragendes $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ mit N_2 als Trägergas zu deponieren.

6.3 Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde zwischen 0.4 und 1.9 m/s variiert, um deren Einfluß auf das Wachstum von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ zu untersuchen. Dazu wurde eine 2 μm dicke $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Schicht auf einem 100 nm dicken AlAs–Puffer abgeschieden. Diese Struktur vermeidet 2DEG–Effekte am Interface, damit beim Hall–Effekt die elektrischen Volumeneigenschaften von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ gemessen werden.

An diesen Proben wurden Photolumineszenzmessungen bei 2 K durchgeführt. Das (BE)/(D,A)–Intensitätsverhältnis und die Halbwertsbreite der gebundenen Exziton Rekombination (BE) wurden aus den Spektren bestimmt und sind in Abb. 6.5 gegen die Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen.

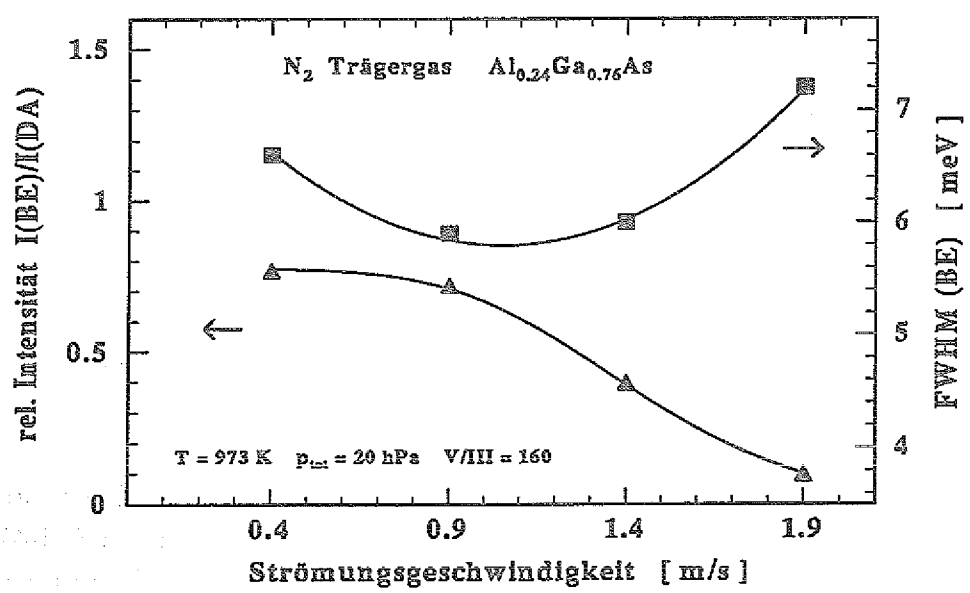


Abb. 6.5: Abhängigkeit des (BE)/(D,A)–Intensitätsverhältnisses und der Halbwertsbreite der (BE)–Rekombination von der Strömungsgeschwindigkeit, aus den Photolumineszenzspektren von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ bei 2 K.

Schmale Halbwertsbreiten werden für Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0.9 und 1.4 m/s beobachtet, während die höchsten (BE)/(D,A)–Verhältnisse zwischen 0.4 und 0.9 m/s gefunden worden. Ein deutlicher Abfall der Intensität des (BE)–Überganges im Vergleich zur (D,A)–Rekombination wird bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.9 m/s festgestellt, zusammen mit einer Abnahme der Photolumineszenzintensitäten

um etwa einen Faktor 10. Dies deutet auf eine Zunahme der Konzentration an nichtstrahlenden Zentren in der $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Schicht wie z.B. Sauerstoff hin. Da Sauerstoff ebenfalls semiisolierendes $Al_xGa_{1-x}As$ produziert, ergaben Hall–Effekt–Messungen an dieser Probe in Übereinstimmung hochohmiges $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$.

Die Resultate der Hall–Effekt–Messungen dieser Proben bei 300 und 77 K sind in Tabelle 6.2 aufgeführt, wobei alle meßbaren Proben eine n–Hintergrunddotierung zeigten.

Strömungsges. m/s	$(N_D - N_A)_{300K}$ cm^{-3}	μ_{300K} cm^2/Vs	$(N_D - N_A)_{77K}$ cm^{-3}	μ_{77K} cm^2/Vs
0.4	$3.4 \cdot 10^{16}$	2146	$2.1 \cdot 10^{16}$	3659
0.9	$1.3 \cdot 10^{16}$	2256	$9.2 \cdot 10^{15}$	4466
1.4	$1.0 \cdot 10^{16}$	2446	$6.5 \cdot 10^{15}$	4129
1.9	hochohmige	$Al_{0.24}Ga_{0.76}As$	Schichten	

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Hall–Effekt–Messungen bei 300 und 77 K an nominell undotierten $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Proben, in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Wachstumsparameter: N_2–Trägergas, T = 973 K, p_{tot}=20 hPa und V/III = 160.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt die Hintergrunddotierung mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit deutlich zu. Die höchste 77 K–Beweglichkeit mit einer Hintergrunddotierung von $1.3 \cdot 10^{16}\,cm^{-3}$ wird bei $v_{gas} = 0.9\,m/s$ beobachtet.

Bei der Analyse der Defektdichten im Mikroskop wurde festgestellt, daß Proben, die bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0.4 und 0.9 m/s deponiert wurden, Defektdichten kleiner als $150\,cm^{-2}$ zeigten, während die Probe bei 1.9 m/s eine hohe Defektdichte von etwa $2000\,cm^{-2}$ aufwies. Im Gegensatz zum V/III–Verhältnis und zur Wachstumstemperatur im diffusionskontrollierten Bereich hat die Strömungsgeschwindigkeit einen Einfluß auf die Schichtdickenhomogenität in Flußrichtung. Dieser Effekt ist in Abb. 6.6 verdeutlicht, wo die gemessene Schichtdicke in Abhängigkeit der Position auf dem Wafer für verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten aufgetragen ist.

Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit verbessert sich die Schichtdickenhomogenität. Die relativen Schichtdickenschwankungen über 2.5 cm nehmen von $\pm 5.0\,\%$ bei 0.4 m/s bis zu $\pm 1.5\,\%$ bei 1.9 m/s ab.

Während aus den Photolumineszenz– und den elektrischen Messungen die besten Resultate für eine Strömungsgeschwindigkeit von 0.9 m/s erzielt werden, ergeben sich die besten Schichtdickenhomogenitäten bei 1.9 m/s. Auf Grund der deutlich schlechteren Qualität der Probe bei 1.9 m/s, wie die elektrischen und optischen Messungen zeigten, führt diese Strömungsgeschwindigkeit trotz der hervorragenden Homogenität nicht zu

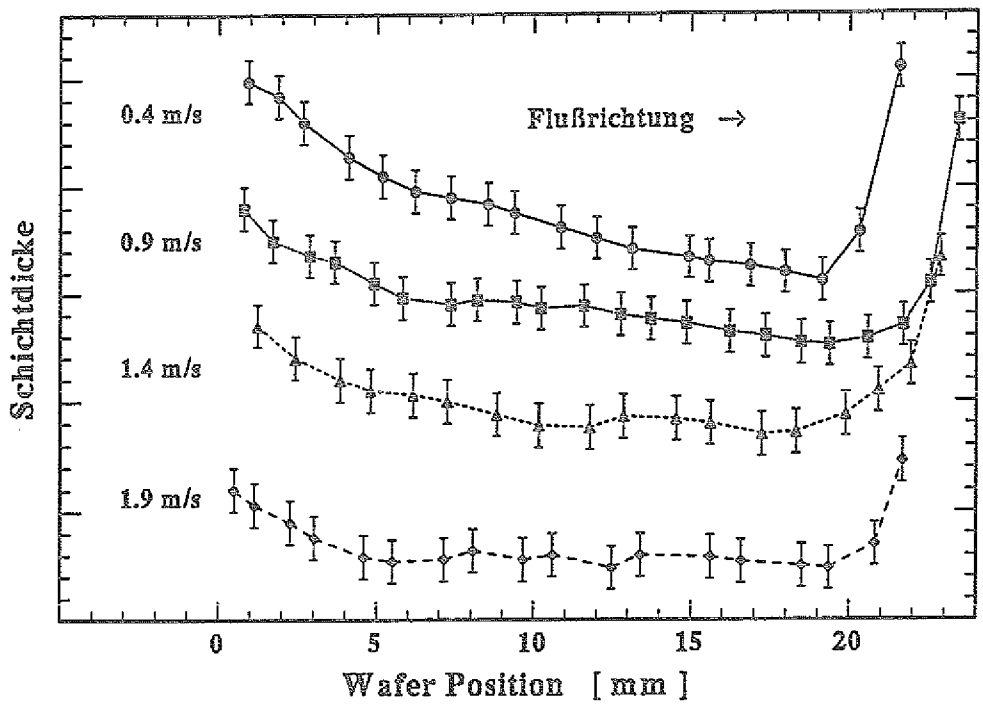


Abb. 6.6: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Position auf dem Wafer in Flußrichtung für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten. Wachstumsparameter: N_2–Trägergas, T=973 K, p_{tot}=20 hPa und V/III=160.

optimalen $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Schichten. Da sich die Homogenitäten der Proben bei 0.9 und 1.4 m/s kaum unterscheiden, wird eine Strömungsgeschwindigkeit von 0.9 m/s als optimal für die Deposition von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ angesehen.

6.4 Effekt des N_2– und AsH_3–Reinigers

Ein weiterer Untersuchungspunkt galt der Auswirkung der N_2– und AsH_3–Reiniger auf das Wachstum von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$. Dazu wurden $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Proben mit beiden Reinigern, nur mit dem einem oder nur mit dem anderen deponiert. Der Probenaufbau ist identisch zu Abs. 6.1. Um den Effekt der Reiniger auf die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Qualität zu untersuchen, wurden an diesen Proben Photolumineszenzmessungen bei 2 K durchgeführt. Die Spektren sind in Abb. 6.7 dargestellt.

In den bisherigen Versuchen waren beide Reiniger stets in Betrieb. Aufgabe beider Reiniger ist es im wesentlichen, den vorhandenen Wassergehalt im N_2 und AsH_3 zu reduzieren. Auf Grund der hohen Affinität von Aluminium zu Sauerstoff sollten sich geringe Änderungen im Wassergehalt der Gase deutlich bemerkbar machen.

Die stärksten Photolumineszenzintensitäten und das höchste (BE)/(D,A)–Verhältnis wird beobachtet, wenn beide Reiniger Verwendung finden. Im folgenden beziehe ich

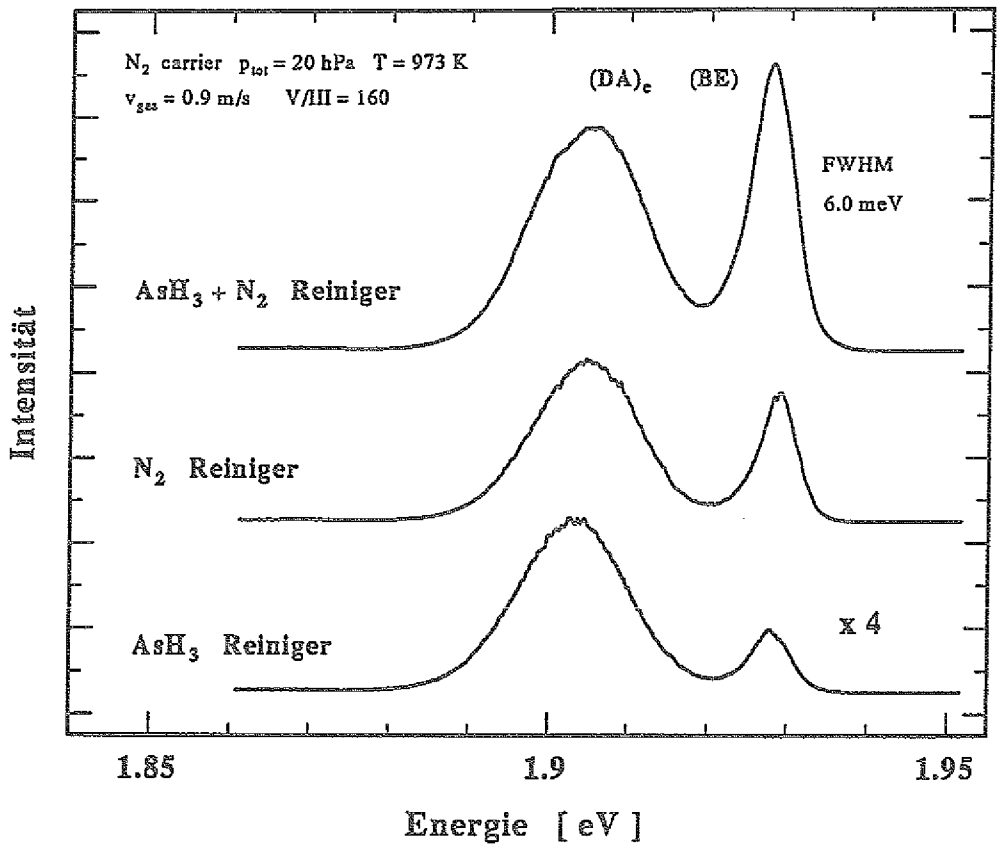


Abb. 6.7: 2 K–Photolumineszenzspektren von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ für verschiedene Reinigerkombinationen. Wachstumsparameter: N_2–Trägergas, T=973 K, p_{tot}=20 hPa, v_{gas}=0.9 m/s und V/III=160.

mich auf die Probe mit beiden Reinigern im Betrieb. Bei der Deposition nur mit dem AsH_3–Reiniger, nimmt die Intensität der Rekombinationen um einen Faktor 4 ab, und das (BE)/(D,A)–Verhältnis dieser Probe wird am geringsten. Die Intensitätsabnahme wird einem erhöhten Einbau an Sauerstoff in die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht zugeordnet, welcher sonst effektiv von dem N_2–Reiniger aus dem N_2, wo er in der Form von H_2O vorliegt, entfernt wird. Die Auswirkungen des AsH_3–Reinigers auf die Photolumineszenz ist deutlich geringer als die des N_2–Reinigers. Die Intensitäten der Rekombinationen werden um ca. 30 % reduziert und das (BE)/(D,A)–Verhältnis nimmt um etwa 50 % ab.

Der Einsatz der Reiniger hatte keinen Einfluß auf die Morphologie und Schichtdickenhomogenität. Hall–Effekt–Messungen der Proben ergaben keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Einsatz beider Reiniger und nur dem N_2–Reiniger. Hingegen nahm die Ladungsträgerkonzentration um eine Größenordnung ab, als nur mit dem AsH_3–Reiniger gearbeitet wurde, in Übereinstimmung mit der Photolumineszenz.

Die Reduzierung des Sauerstoff– und des Wassergehaltes der Prozeßgase ist die Vor-

raussetzung zur Deposition von hervorragenden $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schichten. Somit müssen sowohl der N_2– als auch der AsH_3–Reiniger im Wachstumsprozeß eingesetzt werden.

6.5 Optimierte Wachstumsparameter

Die optimierten Wachstumsparameter für die Deposition von $Al_xGa_{1-x}As$ ($0.25 \leq x \leq 0.30$) unter N_2–Trägergas sowie die Standardbedingungen unter H_2–Trägergas zur Deposition von $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostrukturen sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

Wachstumsparameter	optimierter Wert N_2–Trägergas	Standardbedingungen H_2–Trägergas
Wachstumstemperatur	973 K	973 K
Reaktordruck	20 hPa	20 hPa
V/III–Verhältnis	160	152
Strömungsgeschwindigkeit	0.9 m/s	2.1 m/s
Reiniger	$AsH_3 + N_2$	AsH_3

Tabelle 6.3: Optimierte Wachstumsparameter für $Al_xGa_{1-x}As$ ($0.25 \leq x \leq 0.30$) mit N_2–Trägergas und mit H_2–Trägergas unter den Standardbedingungen zur Deposition von $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostrukturen.

Vergleicht man die Resultate mit den Parametern des GaAs–Wachstums in Tabelle 5.3, so kann bis auf eine 50 K höhere Wachstumstemperatur unter den identischen Bedingungen hervorragendes GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ deponiert werden. Dies ist eine wesentliche Vorraussetzung für die Epitaxie von $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostrukturen.

Mit den Parametern aus Tabelle 6.3 wurden jeweils eine $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht unter N_2– und H_2–Trägergas abgeschieden und die Photolumineszenz dieser Proben bei 2 K untersucht, deren Spektren in Abb. 6.8 dargestellt sind. Die Wachstumsraten der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht waren mit 1.8 μm/h für die H_2– und 2.4 μm/h für die N_2–Probe von vergleichbarer Größe, um Effekte aufgrund der Wachstumsrate zu minimieren.

Während das gebundene Exziton bei der N_2–Probe eine hohe Intensität besitzt, ist es bei der H_2–Probe nur schwach ausgebildet. Die Intensität des (D,A_c)–Überganges ist bei der H_2–Probe höher, wobei die Halbwertsbreite im Vergleich zur N_2–Probe deutlich größer ist. Dies ist ein Hinweis auf stärkere Kompositionsinhomogenitäten in der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht, wenn mit H_2 als Trägergas deponiert wird. Ist die Donatorenkonzentration konstant, so bestimmt die Kohlenstoffkonzentration die Rekombinationsrate des (D,A_c)–Überganges, d.h. in der H_2–Probe ist der Kohlenstoffgehalt höher. Durch die Zunahme an Kohlenstoff nimmt die Rekombinationsrate des konkurrierenden (BE)–Überganges zu Gunsten des (D,A_c)–Überganges ab, was die geringe Intensität des (BE)-Überganges in der H_2–Probe erklärt.

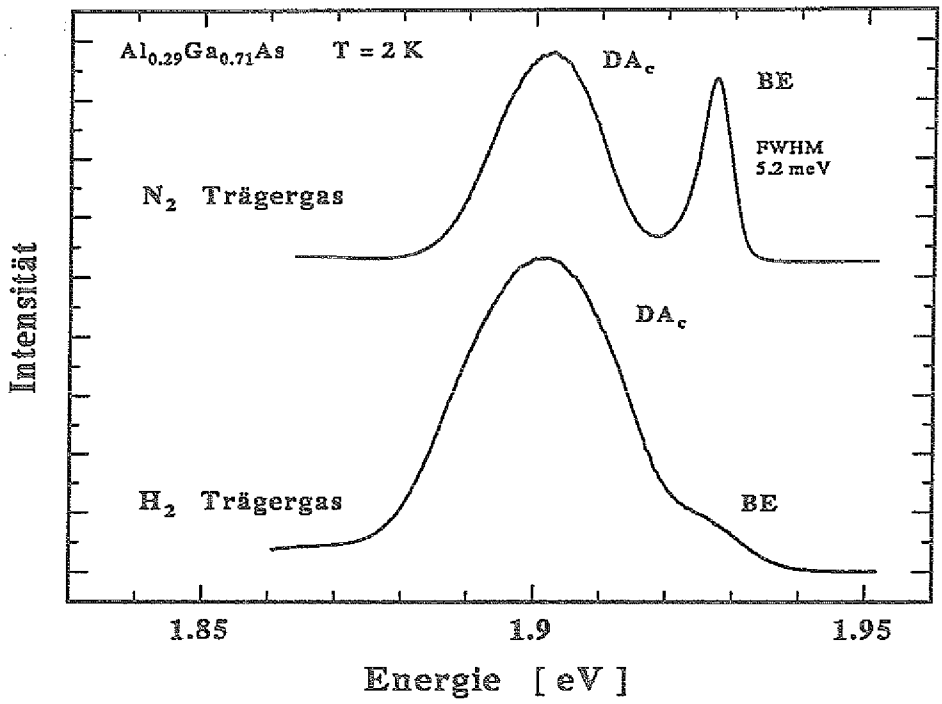


Abb. 6.8: Photolumineszenzspektren von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ bei 2 K für die optimierten Bedingungen mit N_2–Trägergas und die Standardbedingungen mit H_2–Trägergas. Wachstumsparameter: siehe Tabelle 6.3.

Um eine elektrische Charakterisierung der $Al_xGa_{1-x}As$–Volumeneigenschaften durchzuführen, wurde jeweils eine 2 μm dicke $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Schicht unter N_2– und H_2–Trägergas auf eine 100 nm AlAs–Puffer–Schicht mit den obigen Parametern aus Tabelle 6.3 abgeschieden. Die Wachstumsraten der $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Schicht betrugen 1.8 μm/h für die N_2– und 2.2 μm/h für die H_2–Probe, um die Schichten bei annähernd gleicher Geschwindigkeit des Kristallwachstums vergleichen zu können. Die Resultate der Hall–Effekt–Messungen an den nominell undotierten Proben sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Trägergas	$(N_D - N_A)_{300K}$ cm^{-3}	μ_{300K} cm^2/Vs	$(N_D - N_A)_{77K}$ cm^{-3}	μ_{77K} cm^2/Vs
N_2	$1.3 \cdot 10^{16}$	2256	$9.2 \cdot 10^{15}$	4466
H_2	$1.4 \cdot 10^{16}$	2180	$8.3 \cdot 10^{15}$	3833

Tabelle 6.4: Hall–Effekt–Messungen an nominell undotierten $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Proben, deponiert mit den Wachstumsparametern aus Tabelle 6.3.

Die Hintergrunddotierung ist bei 300 K fast identisch, so daß eine mögliche Konta-

mination durch den N_2–Reiniger oder den Stickstoff selbst ausgeschlossen werden kann. Die Hintergrunddotierung wird im wesentlichen durch die Si–Verunreinigungen im TMAl verursacht ($c_{Si} \approx 10$ ppm spezifiziert vom Hersteller). Ein Unterschied in der Zerlegung dieser Verbindungen wie bei GaAs wird nicht beobachtet. Dies könnte an der 50 K höheren Wachstumstemperatur liegen, bei der die Si–Verbindungen aus dem TMAl sowohl von N_2– als auch von H_2–Trägergas vollständig zerlegt werden. Die relativ hohe Hintergrunddotierung deutet zusammen mit den hohen Photolumineszenzausbeuten der Proben auf einen sehr geringen Einbau von Sauerstoff als tiefe Störstelle hin. Die Hall–Beweglichkeiten bei 300 und 77 K sind bei der mit H_2 deponierten Probe geringer. Der höhere Kompensationsgrad in der H_2–Probe auf Grund des stärkeren Kohlenstoffeinbaus wird für dieses Phänomen verantwortlich sein.

Die Morphologieanalyse ergab keine wesentlichen Unterschiede sowohl zwischen den $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$– als auch den $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Proben. Die Defektdichten wurden zu kleiner als 150 cm^{-2} im Mikroskop bestimmt. Die an den $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schichten durchgeführten Röntgenmessungen ergaben 20.0 Bogensekunden für den $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Beugungsreflex der H_2–Probe und 22.0 Bogensekunden für den der N_2–Probe, was die gute Kristallinität der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht bestätigt. Die Schichtdickenhomogenität wurde für die $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schichten über einen halben Wafer in Flußrichtung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.9 dargestellt.

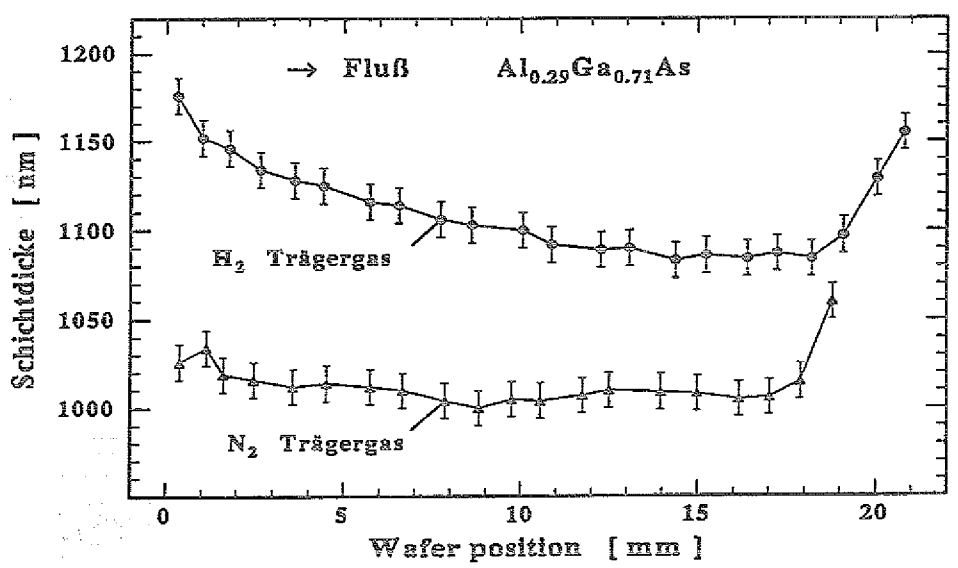


Abb. 6.9: Abhängigkeit der $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Schichtdicke von der Waferposition für N_2– und H_2–Trägergas. Wachstumsparameter: siehe Tabelle 6.3.

Die Schichtdickeninhomogenität beträgt etwa $\pm 2.5\,\%$ für die N_2 und $\pm 5.0\,\%$ für die H_2–Probe. Die geringere Homogenität unter H_2–Trägergas, könnte auch der Grund für

die stärkeren Kompositionsinhomogenität der $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$–Schicht sein, wie sie in der Photolumineszenz vermutet wurden. Die homogenere Schichtdicke der N_2–Probe ist einerseits auf eine flacher verlaufende Diffusionsgrenzschicht im Wachstumsprozeß (siehe Abs. 2.2) anderseits auf eine geringere Verarmung der Gasphase zurückzuführen. Die Linien gleicher Konzentration der Reaktanden verlaufen im Falle von N_2 paralleler zur Suszeptoroberfläche, als dies bei H_2 der Fall ist. Dies führt zu einer gleichmäßigeren Diffusion der Reaktanden zur Substratoberfläche über die Waferfläche hinweg und somit zu einer besseren Schichtdickenhomogenität. Auf Grund der kleineren Wärmeleitfähigkeit von N_2 ist die Deposition an den Liner–Rohr Wänden im Reaktor wesentlich geringer als dies bei H_2 der Fall ist. Dadurch nimmt die Konzentration der Reaktanden in Flußrichtung weniger stark ab (Verarmung der Gasphase), und führt somit ebenfalls zu einer Verbesserung der Schichtdickenhomogenität.

Die geringen Depositionen auf den Liner–Rohr Wänden haben zwei weitere Vorteile. Einerseits können *in situ* Charakterisierungen ohne die Entwicklung eines speziellen Liner–Rohr Fensters durchgeführt werden, und anderseits können in einem Liner–Rohr 2–3mal mehr Epitaxien gefahren werden bevor es gereinigt werden muß.

Betrachtet man das Partialdruckverhältnis von p_{TMGa} zu p_{TMAl} bei der Deposition von $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ mit N_2– und H_2–Trägergas, so findet man ein Verhältnis von 5.1 für N_2– und 4.7 für H_2–Trägergas. Unter H_2–Trägergas muß ein höherer TMAl–Partialdruck relativ zum TMGa–Partialdruck vorgegeben werden, um $Al_xGa_{1-x}As$ mit der gleichen Komposition wie unter N_2–Trägergas zu deponieren. Dies deutet auf eine bessere Zerlegung des TMAl im N_2–Trägergas auf Grund des höheren mittleren Impulses der N_2–Moleküle hin. Eine weitere Erklärung wäre eine geringere Desorptionsrate flüchtiger Al–Verbindungen von der Substratoberfläche im N_2–Trägergas oder ein effektiverer Einbau des Aluminiums in das Kristall auf Grund von Änderungen der Reaktionsraten der Oberflächenreaktionen. Eine qualitative Änderung des Reaktionsmechanismus ist nicht zu erwarten, da das Trägergas nicht aktiv als Edukt in die Reaktionen mit eingeht.

Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß bei 20 hPa Reaktordruck mit N_2–Trägergas $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten ($0.25 \leq x \leq 0.30$) von höherer Qualität im Vergleich zu den H_2–Standardbedingungen deponiert werden können.

6.6 n–Dotierung mit SiH_4

In dieser Arbeit wurde die n–Dotierung von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ mit SiH_4 bei den bisher optimierten Wachstumsparametern unter N_2–Trägergas, siehe Tabelle 6.3, untersucht. Für die Dotierung von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ mit SiH_4 findet man im wesentlichen das gleiche Verhalten wie für GaAs in Abs. 5.7, allerdings besteht ein Unterschied im Einbauverhalten des Siliciums in den $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Kristall. Silicium kann im $Al_xGa_{1-x}As$ neben den flachen Donatorzuständen ($\approx$ 5.9 meV unterhalb der Leitungsbandkante) tiefe Donatorzustände in der Bandlücke, den sogenannten DX–Zentren, bilden. Die DX–Zentren liegen energetisch 160 meV unterhalb des L–Minimums in der Bandstruktur, obwohl

bis zu einem Al–Gehalt von etwa 0.37 [56] das Γ–Minimum das absolute Minimum des Leitungsbandes ist. Bei einem Al–Gehalt größer als etwa x=0.22 ist die Energiedifferenz zwischen Γ– und L–Minimum kleiner 160 meV, so daß die DX–Zentren energetisch unterhalb der Leitungsbandkante liegen und somit besetzt werden können. Die DX–Zentren sind meistens nichtstrahlende Rekombinationszentren, wobei zur Besetzung und Entleerung eine Aktivierungsenergie von bis zu 0.5 eV benötigt wird [63], was den sogenannten PPC–Effekt (*Persistent Potoconductivity*) zur Folge hat. Kühlt man eine n–dotierte $Al_xGa_{1-x}As$–Probe auf eine Temperatur unter 100 K und bestrahlt sie anschließend mit Licht, tritt ein starker Anstieg der freien Ladungsträgerdichte auf, die auch nach Abschalten des Lichtes je nach Temperatur bis zu einigen Tagen bestehen bleibt. Das Licht regt die Ladungsträger aus ihren gebundenen Zuständen heraus an, wobei nur wenige die notwendige Aktivierungsenergie für den Übergang in einen Bindungszustand der DX–Zentren bei tiefen Temperaturen besitzen [64].

Die Resultate der Hall-Effekt-Messungen sind in Abb. 6.10 dargestellt, wo die gemessene Ladungsträgerkonzentration doppeltlogarithmisch gegen den SiH_4–Partialdruck aufgetragen ist.

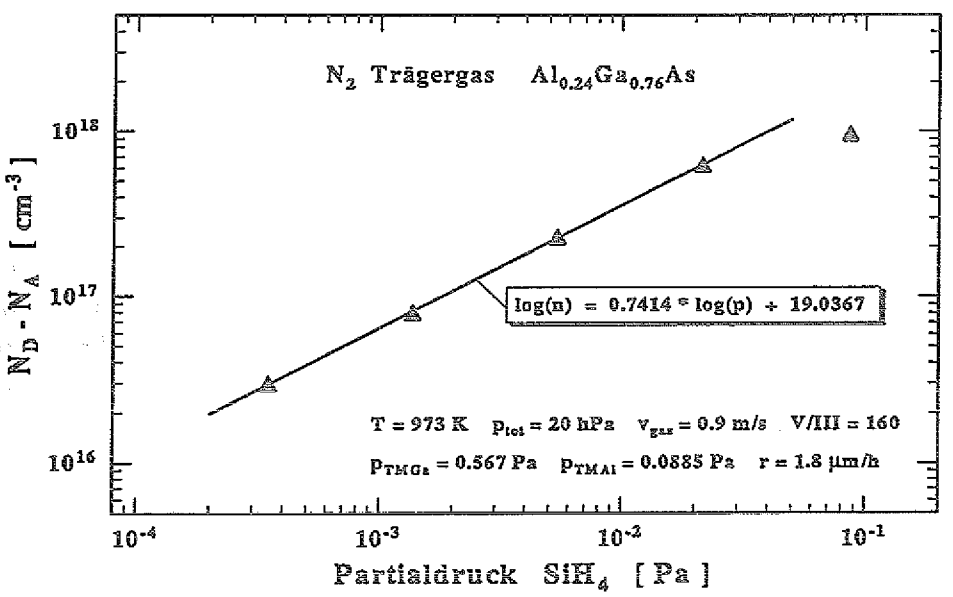


Abb. 6.10: Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom SiH_4–Partialdruck bei der Deposition von $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ unter den optimierten Wachstumsbedingungen mit N_2–Trägergas.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden folgt für die Proportionalität zwischen gemessener Ladungsträgerkonzentration und SiH_4–Partialdruck: $c \sim p_{Si}^{0.74}$. Die Abweichung von dem für die Epitaxie vorteilhaften linearen Zusammenhang wird der Bildung von DX–Zentren zugeschrieben. Nicht jedes in den $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$–Kristall eingebaute

Si-Atom wird als flacher Donator eingebaut, sondern ein großer Teil bildet DX-Zentren. Bei einer Dotierung von $1 \cdot 10^{18}\,cm^{-3}$ wird zusätzlich ein Sättigungsverhalten der Dotierung beobachtet, bei der die maximale Konzentration an flachen Si-Donatoren im $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ erreicht wird.

Bei der jetzigen Dimensionierung der Massenflußregler und der SiH_4-Konzentration in der Prozeßgasflasche kann $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ bei einer Wachstumsrate von 1.8 μm/h mit Si zwischen $3 \cdot 10^{16}$ und $1 \cdot 10^{18}\,cm^{-3}$ dotiert werden.

6.7 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$-HEMT-Strukturen

Als Anwendung der bisherigen Resultate wurde mit den optimierten Wachstumsparametern für $Al_{0.29}Ga_{0.71}As$ und N_2-Trägergas aus Tabelle 6.3 eine Transistorstruktur (HEMT-Struktur) deponiert, deren Aufbau schematisch in Abb. 6.11 dargestellt ist.

Spi 685

10 nm	GaAs		Deckschicht
100 nm	$Al_{0.30}Ga_{0.70}As$		
10 nm	$Al_{0.30}Ga_{0.70}As$		$n=1*10^{18}\,cm^{-3}$
20 nm	$Al_{0.30}Ga_{0.70}As$		Spacer
1000 nm	GaAs		2DEG
5 nm	GaAs	10x	Übergitter
10 nm	AlAs		
300 nm	GaAs		Buffer
Substrat	GaAs	<100>	2°off s.i.

Abb. 6.11: Schematischer Aufbau der HEMT-Struktur.

Um Transistoren mit hohen Steilheiten und Grenzfrequenzen herzustellen, muß eine hohe Leitfähigkeit, das Produkt aus Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger, in der Struktur vorliegen. Eine hohe Dichte an Ladungsträgern bedeutet aber eine starke Streuung an ionisierten Störstellen, wodurch die Beweglichkeit herabgesetzt wird. Einen Ausweg stellt die HEMT-Struktur (*High Electron Mobility Transistor*) dar, bei der die Dotierung räumlich vom Heteroübergang separiert wird. Durch die Banddiskontinuität an der Grenzfläche werden die Ladungsträger von den zugehörigen Dotieratomen räumlich getrennt, was zu einer Reduzierung der ionisierten Störstellenstreuung und somit zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ladungsträger führt.

Die HEMT-Struktur besteht aus einer 300 nm dicken Puffer-Schicht, der eine Übergitterstruktur aus je 10mal 10 nm AlAs und 5 nm GaAs folgt. Auf Grund des hohen

Al–Gehaltes des Übergitters werden Sauerstoffreste im Reaktor durch die hohe Affinität von Aluminium zu Sauerstoff in diesen Schichten gegettert. Die Deposition der elektrisch aktiven Schichten kann somit ohne Sauerstoffkontaminationen aus dem Reaktorbereich erfolgen. In der 1 μm dicken GaAs–Schicht bildet sich an der Grenzfläche zur undotierten $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$–Spacer–Schicht ein (quasi) 2–dimensionales Elektronengas (2DEG) aus. Durch die 20 nm dicke Spacer–Schicht werden die Ladungsträger im 2DEG–Kanal von den Donatoren in den folgenden hochdotierten 10 nm $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$ räumlich getrennt. Diese Technik wird als *Modulationsdotierung* bezeichnet und führt zu einer beachtlichen Verbesserung der Beweglichkeiten. Die 100 nm undotiertes $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$ sind dazu da, um den gewünschten Verlauf des Leitungsbandes zu erhalten, und damit weniger Ladungsträger aus der dotierten Schicht in den Oberflächenzuständen lokalisiert werden. Die 10 nm GaAs–Deckschicht schützt die Al–haltigen Schichten vor einer Oxidation an der Luft.

Der Verlauf der Leitungsbandkante dieser HEMT–Struktur wurde selbskonsistent in Hartree–Näherung berechnet [64] und ist schematisch in Abb. 6.12 dargestellt.

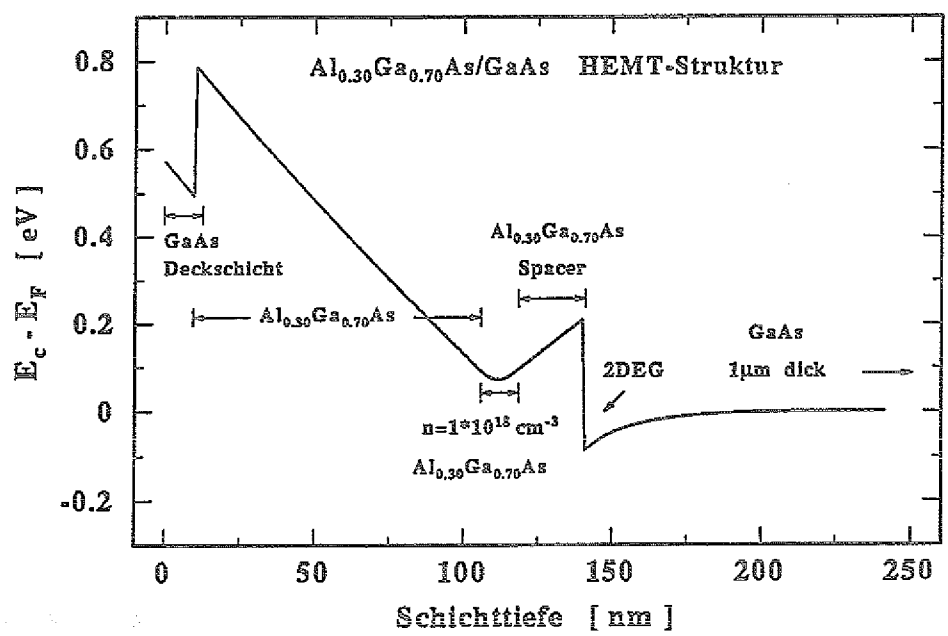


Abb. 6.12: Selbstkonsistent berechneter Verlauf der Leitungsbandkante der HEMT–Struktur aus Abb. 6.11, berechnet nach Ref. [64]

Auf Grund der starken Lokalisierung der Elektronen im 2DEG werden die Energieeigenwerte in z–Richtung quantisiert, was zur Ausbildung von Subbändern im Kanal führt. Hingegen können die Elektronen bezüglich der x– und y–Richtung als (quasi) frei betrachtet werden (parabolische Bänder mit effektiven Massen $m^*_{x,y}$ vorrausgesetzt). Der Transport der Ladungsträger (Elektronen) in einem 2–dimensionalen Elektronengas

unterscheidet sich von dem im Volumen eines Halbleiters. Das 2DEG ist im allgemeinen entartet, so daß für den Transport nur Elektronen nahe der Fermikante in Frage kommen, die Abschirmung nimmt eine andere Form als im 3–dimensionalen an, die Volumenstreuprozesse werden durch die Aufhebung der Impulserhaltung in z–Richtung modifiziert und neue, dem 2DEG eigene Streumechanismen treten auf [65]. Ab einer entsprechend hohen Schichtladungsträgerkonzentration im Kanal kommt es zur Besetzung des zweiten Subbandes, wodurch die einsetzende Intersubbandstreuung die Beweglichkeit der Elektronen im Kanal reduziert.

Elektrische Charakterisierung der HEMT-Struktur wurde mit temperaturabhängigen Hall–Effekt–, Shubnikov-de Haas-Effekt– und Quanten-Hall-Effekt–Messungen durchgeführt. Entsprechend der limitierenden Streuprozesse nimmt die Hall–Beweglichkeit der Elektronen im 2DEG mit fallender Temperatur stetig zu. Hingegen nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger im Volumen eines Halbleiters unterhalb einer gewissen Temperatur wiederum ab. Die Resultate der temperaturabhängigen Hall-Effekt–Messungen sind in Abb. 6.13 dargestellt.

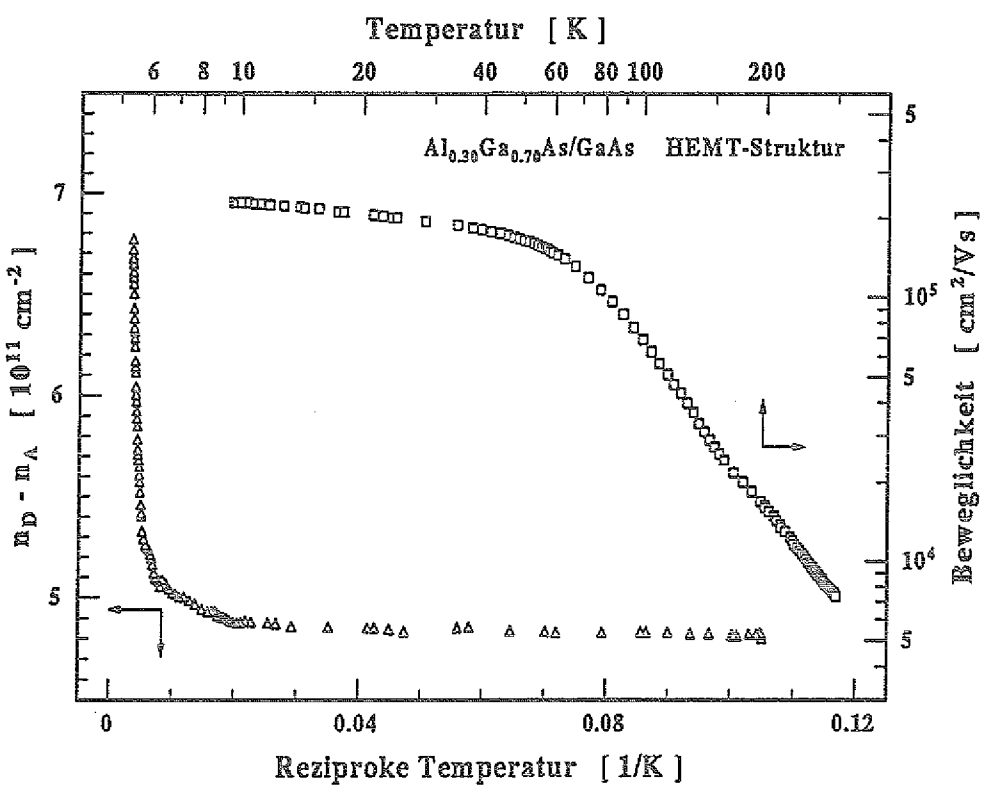


Abb. 6.13: Abhängigkeit der Beweglichkeit und der Schichtladungsträgerkonzentration in der $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$ HEMT–Struktur von der Temperatur.

Wie in Abb. 6.13 zu sehen ist, nimmt die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen

nicht ab, d.h. der Transport der Ladungsträger wird in der HEMT–Struktur durch das 2DEG bestimmt. Die maximal erreichte Beweglichkeit betrug 235000 cm^2/Vs bei 10 K. Interpoliert man die Werte nach 4 K, um sie mit Literaturdaten zu vergleichen, erhält man eine Beweglichkeit von ungefähr 250000 cm^2/Vs. Dieser Wert ist vergleichbar mit $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$ HEMT–Strukturen, die von anderen Gruppen mit H_2–Trägergas, TMGa und AsH_3 deponiert wurden [66]. Er ist aber deutlich unter den Werten von 1000000 cm^2/Vs und mehr, die in der Molekularstrahlepitaxie erreicht werden. Dies wird auf die hohe Hintergrunddotierung der $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$–Spacer–Schicht von $1.3 \cdot 10^{16}\,cm^{-3}$ zurückgeführt. Die dadurch verstärkte Störstellenstreuung führt zu einer deutlichen Reduzierung der Beweglichkeit. Eine effektive räumliche Trennung der Elektronen im Kanal von den Störstellen ist nur mit Ladungsträgerkonzentrationen von kleiner $1 \cdot 10^{15}\,cm^{-3}$ zu realisieren, wie sie in der MBE vorliegen. Eine Reduzierung der Hintergrunddotierung im $Al_xGa_{1-x}As$ um etwa eine Größenordnung sollte durch den Einsatz von TMAl–Quellen mit wesentlich geringerer Si–Konzentrationen möglich sein. Dann sollten deutlich höhere Beweglichkeiten in diesen Strukturen erreicht werden.

Um festzustellen, inwieweit das 2. Subband besetzt ist, wurden Shubnikov–de Haas–Oszillationen und Quanten–Hall–Effekt der HEMT-Struktur untersucht, siehe Abb. 6.14.

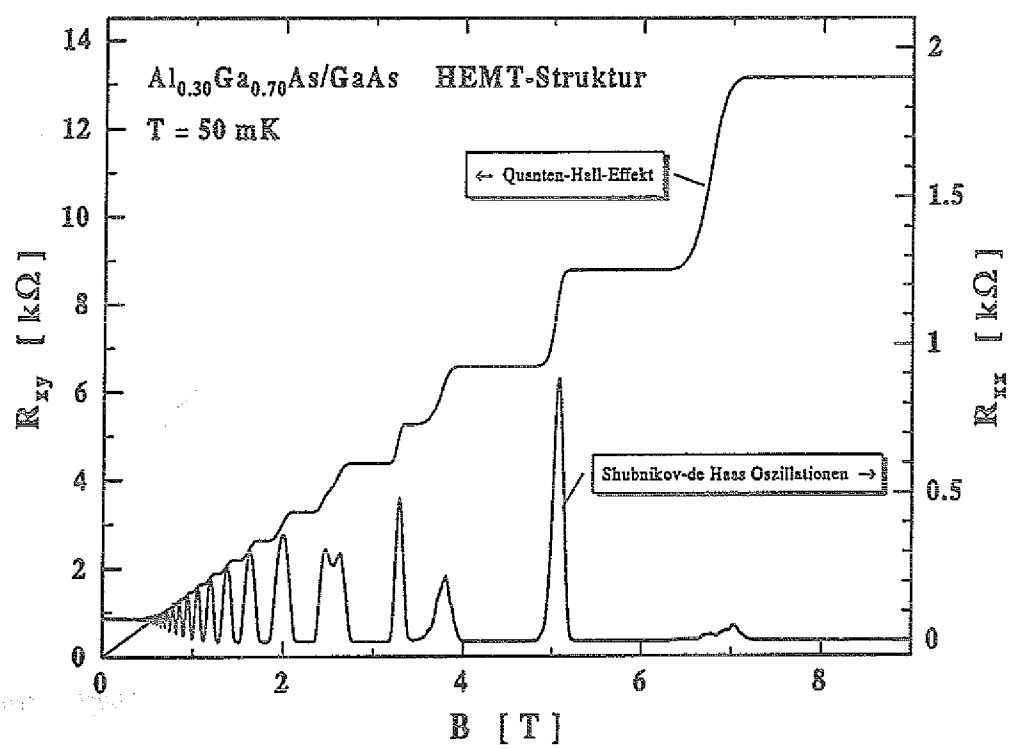


Abb. 6.14: Resultate der Shubnikov–de Haas– und Quanten–Hall–Effekt–Messungen an der $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$ HEMT–Struktur.

Aus den Shubnikov–de Haas–Oszillationen bei kleinen Magnetfeldern ($B < 1.0\,T$) ist nur eine Serie von Oszillationen zu erkennen, d.h. nur ein Subband ist im 2DEG besetzt. Wenn das zweite Subband ebenfalls besetzt wäre, würde in dem obigen Diagramm eine zweite Serie von Oszillationen zu erkennen sein. Die Aufspaltung der Oszillationen ab ca. 2.5 Tesla ist hingegen auf die Spinaufspaltung der Landau–Niveaus zurückzuführen. Die Shubnikov–de Haas–Oszillationen sind bei kleinen Magnetfeldern periodisch zum reziproken Magnetfeld B. Für den Term, der für das eigentliche oszillatorische Verhalten des longitudinalen Widerstandes verantwortlich ist, ergibt sich nach Ref. [65]:

$$\rho_{xx} \sim cos\, 2\pi r(\frac{h \cdot n_s}{2e} \cdot \frac{1}{B} + \frac{1}{2}) \tag{6.2}$$

Somit kann aus einer Fourier–Analyse des über dem reziproken Magnetfeld B aufgetragenen longitudinalen Widerstandes R_{xx}, die Frequenz der Shubnikov–de Haas–Oszillationen bestimmt werden. Aus der Frequenz folgt nach Gl. (6.2) direkt die Schichtladungsträgerkonzentration. Dazu ist in Abb. 6.15 die Amplitude der Fouriertransformation der SdH–Oszillationen aus Abb. 6.14 dargestellt.

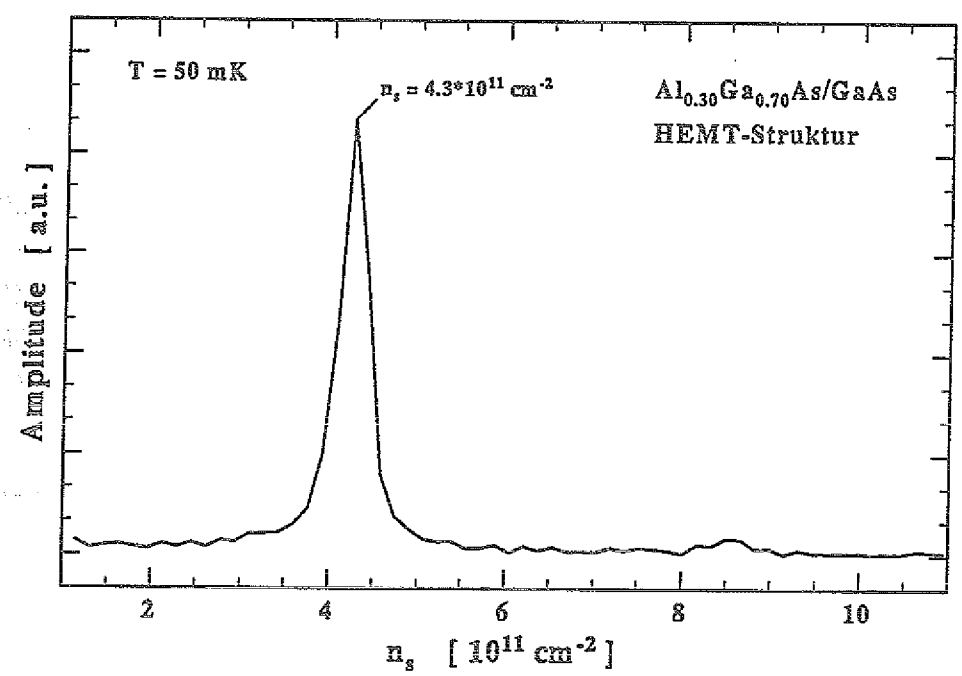


Abb. 6.15: Das Fourierspektrum der Kleinfeld–Shubnikov–de Haas–Oszillationen aus Abb. 6.14 der $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$ HEMT–Struktur.

Das Fourierspektrum zeigt nur eine Frequenz die einer Schichtladungsträgerkonzentration von $4.3 \cdot 10^{11}$ cm^{-2} entspricht. Bei dem schwachen Peak bei der doppelten Frequenz handelt es sich um die zweite Harmonische der SdH–Oszillationen und nicht um

ein zweites Subband.

Die HEMT–Struktur von Abb. 6.11 wurde zum Vergleich auch unter H_2–Trägergas bei den Standardbedingungen für $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostrukturen aus Tabelle 6.3 hergestellt. Die Resultate der Hall–Effekt–Messungen bei 77 und 300 K sind für beide Proben in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die Messungen wurden im Dunkeln durchgeführt, um Auswirkungen des PPC–Effektes (*Persistent Potoconductivity*) auf Beweglichkeit und Schichtladungsträgerkonzentration zu vermeiden.

Trägergas	$(n_D - n_A)_{300\,K}$ cm^{-2}	$\mu_{300\,K}$ cm^2/Vs	$(n_D - n_A)_{77\,K}$ cm^{-2}	$\mu_{77\,K}$ cm^2/Vs
N_2	$6.6 \cdot 10^{11}$	7000	$4.9 \cdot 10^{11}$	107000
H_2	$5.8 \cdot 10^{11}$	8150	$4.1 \cdot 10^{11}$	107000

Tabelle 6.5: Hall–Effekt–Messungen an $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaAs$–HEMT–Strukturen bei 77 und 300 K, die unter den optimierten Wachstumsparametern für N_2–Trägergas und den Standardbedingungen für H_2–Trägergas aus Tabelle 6.3 deponiert wurden.

Die Hall–Beweglichkeiten sind bei 77 K gleich groß, während die Raumtemperatur–Beweglichkeit der H_2–Probe auf Grund der geringeren Schichtladungsträgerkonzentration etwas höher liegt. Die deutlichen Unterschiede in der $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$–Qualität, wie sie in diesem Kapitel diskutiert wurden, haben auf die elektrischen Daten der HEMT–Struktur einen geringeren Einfluß, da der Transport der Ladungsträger im wesentlichen durch den 2DEG–Kanal im GaAs bestimmt werden. Wie aus Kapitel 5 hervorgeht sind die GaAs–Schichten, die mit den optimierten Bedingungen für N_2–Trägergas und den Standardbedingungen für H_2–Trägergas deponiert wurden, von vergleichbarer Qualität.

Mit den optimierten Wachstumsparametern für N_2–Trägergas konnte auf Anhieb eine HEMT–Struktur abgeschieden werden, die vergleichbare elektrische Daten aufweist wie eine Struktur, die unter den Standardbedingungen für $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ Heterostrukturen unter H_2–Trägergas deponiert wurde.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ in der Niedrigdruckgasphasenepitaxie (LP–MOVPE) mit N_2 als Trägergas optimiert. Dazu wurden Reaktordruck, Wachstumstemperatur, V/III–Verhältnis und Strömungsgeschwindigkeit sukzessiv variiert, wobei die elektrischen und optischen Eigenschaften der deponierten Schichten mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden beurteilt wurden. Um die Rolle des Trägergases im Wachstumsprozeß zu verstehen, wurden die Wachstumsraten mit den Vorhersagen des einfachen Grenzschichtmodells [16] für ein diffusionskontrolliertes Wachstum verglichen. Die unter den optimierten Wachstumsparametern mit N_2–Trägergas deponierten Schichten wurden mit den standardmäßig mit H_2 als Trägergas abgeschiedenen Schichten verglichen. Zur Anwendung in Bauelementstrukturen wurde die n–Dotierung von GaAs und $Al_{0.24}Ga_{0.76}As$ mit SiH_4 als Dotiergas untersucht. Die Resultate fanden Verwendung bei der Deposition einer $Al_{0.30}Ga_{0.70}As$/GaAs HEMT–Struktur.

7.1 Verwendbarkeit von N_2

N_2 hat sich als Trägergas hervorragend bei der Deposition von GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ bewährt. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der unter optimierten Parametern gewachsenen Schichten waren bei GaAs vergleichbar und bei $Al_xGa_{1-x}As$ sogar etwas besser als die unter den Standardbedingungen mit H_2–Trägergas abgeschiedenen Proben. Sowohl in GaAs als auch in $Al_xGa_{1-x}As$ wird beobachtet, daß der Kompensationsgrad in nominell undotierten Proben unter H_2–Trägergas etwas höher als bei der Deposition unter N_2–Trägergas ist.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Wachstumsraten ergab eine gute Übereinstimmung mit dem einfachen Grenzschichtmodell, wobei die Diffusiongrenzschicht im N_2–Trägergas deutlich flacher zum Suszeptor hin verläuft als bei H_2. Dies führt zu steileren Temperaturgradienten in der Gasphase und zu einer Verbesserung der Schichtdickenhomogenität. Die Option, mit N_2–Trägergas zu epitaxieren, ist auf Grund der höheren

Dichte von N_2 im Vergleich zu H_2 allerdings nur bei Niedrigdruck ($p_{tot} = 20\,hPa$) möglich. Die großen Eintrittslängen bei höheren Drücken führen dazu, daß sich das Strömungsprofil über dem Substrat noch nicht vollkommen entwickeln kann. Weiterhin weisen die Resultate darauf hin, daß die Zerlegung von SiH_4 und TMAl effektiver ablaufen. Dies macht den Einsatz von N_2 gerade für die Deposition Al–haltiger Halbleiterverbindungen interessant, wo bislang die hohe Al–C–Bindungsenergie im TMAl zu höherem Kohlenstoffeinbau im Vergleich zu GaAs führte.

Um hervorragende $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten zu deponieren, ist der Einsatz eines N_2– und AsH_3–Reinigers notwendig, der den Wasser– und Sauerstoffgehalt in den Prozeßgasen reduziert. Die Reinheit des somit verwendeten Stickstoffes führt zu genauso hervorragenden Schichten wie der bisher eingesetzte Wasserstoff, der mittels Diffusion durch eine erhitzte Palladiumfolie gereinigt wird. SIMS–Messungen ergaben, daß, wenn Stickstoff überhaupt im GaAs eingebaut wird, er nur mit einer Konzentration kleiner als $1{\cdot}10^{17}\,cm^{-3}$ vorliegen kann.

Die unter N_2– und H_2–Trägergas gewachsenen HEMT–Strukturen zeigten bei einer vergleichbaren Schichtladungsträgerkonzentration von $4.9{\cdot}10^{11}\,cm^{-2}$ bzw. $4.1{\cdot}10^{11}\,cm^{-2}$ eine Hall–Beweglichkeit bei 77 K von $107000\,cm^2/Vs$ für beide Proben, und die Beweglichkeit der N_2–Probe bei 4 K lag etwa bei $250000\,cm^2/Vs$. Diese Resultate bestätigen erneut, daß Stickstoff eine gute Alternative zu Wasserstoff darstellt. Neben der erhöhten Prozeßsicherheit und der Kostenreduzierung führt die Deposition unter N_2–Trägergas zu einer Verbesserung der Schichtdickenhomogenität und einer effektiveren Zerlegung von TMAl und SiH_4 im Vergleich zu H_2.

7.2 Ausblick

Ein wesentlicher Punkt ist die Reduzierung der Hintergrunddotierung im $Al_xGa_{1-x}As$. Dies kann durch den Einsatz von TMAl mit deutlich geringerer Si–Konzentration ($c_{Si} \leq 1\,ppm$), wie es seit neuestem von Herstellern angeboten wird, erreicht werden. Eine andere Möglichkeit besteht in dem Einsatz neuartiger Quellen wie DMEAA (*Dimethylethylamine Alane*), die den Einbau von Kohlenstoff und Sauerstoff in den $Al_xGa_{1-x}As$–Schichten reduzieren. Eine weitere nicht unwichtige Aufgabe besteht in der Optimierung der $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ HEMT–Strukturen, was unter anderem eine Analyse der $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$–Grenzfläche beinhaltet. Dann sollte die Deposition von HEMT–Strukturen auf $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$–Basis mit hervorragender Qualität, wie sie aus der MBE bekannt sind, auch in der LP–MOVPE möglich sein.

Literaturverzeichnis

[1] IBM Nachrichten, **42**, 72 (Heft 310, 1992)

[2] M.H. Brodsky, Spektrum der Wissenschaft, 46 (April, 1990)

[3] H. Heinecke, E. Veuhoff, N. Pütz, M. Heyen, P. Balk, J. Electron. Mater., **13**, 815 (1984)

[4] J.P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch, D. Huyghe, J. Cryst. Growth, **45**, 181 (1978)

[5] G.B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*, (Academic Press Inc., 1989)

[6] D.W. Shaw, J. Crystal Growth, **31**, 130 (1975)

[7] G.B. Stringfellow, in *Advanced Crystal Growth*, (Prentice Hall International (UK) Ltd, 1986)

[8] O. Hittmair, G. Adam, *Wärmetheorie*, 3. Auflage, (Friedr. Vieweg & Sohn, 1988)

[9] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, 2. Auflage, (John Wiley & Sons, 1972)

[10] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, (VCH, 1990)

[11] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 1. Auflage, (John Wiley & Sons, 1968)

[12] S.W Benson, *The Foundation of Chemical Kinetics*, (Robert E. Krieger, Malabar, Florida, 1982)

[13] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, 1. Auflage, (Academic Press, London, New York, 1967)

[14] L.J. Giling, J. van de Ven, in *Advanced Crystal Growth*, (Prentice Hall International (UK) Ltd, 1986)

[15] W. Richter, Festkörperprobleme, **26**, 335 (1986)

[16] H. Schlichting, *Grenzschicht-Theorie*, 8. Auflage, (G.Braun, Karlsruhe, 1982)

[17] M.L. Hitchman, J. Crystal Growth, **48**, 394 (1980)

[18] R.J. Field, S.K. Ghandhi, J. Crystal Growth, **69**, 581 (1984)

[19] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, (Wiley International Edition, 1960)

[20] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, Chemical Engineering Series, 4.. Auflage, (McGraw-Hill International Editions, 1988)

[21] L.J. Giling, in *Crystal Growth of Electronic Materials*, (Elsevier Science Publishers B.V., 1985)

[22] R. Lückerath, Dissertation, RWTH Aachen, 1990

[23] K.F. Jensen, D.I. Fotiadis, T.J. Mountziaris, J. Crystal Growth, **107**, 1 (1991)

[24] J.van de Ven, G.M.J. Rutten, M.J. Raaijmakers, L.J. Giling, J. Crystal Growth, **76**, 352 (1986)

[25] J. Nishizawa, T. Kurabayashi, J. Crystal Growth, **93**, 98 (1988)

[26] J.C. Maire, U. Krüerke, M. Mirbach, W. Petz, C. Siebert, *Ga Organogallium Compounds*, Band 36, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8. Auflage, (Springer-Verlag, 1987)

[27] T.F. Kuech, D.J. Wolford, E. Veuhoff, V. Deline, P.M. Mooney, R. Potemski, J. Bradley, J. Appl. Phys., **62**, 632 (1987)

[28] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 33. Auflage, (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985)

[29] R. Lückerath, W. Richter, K.F. Jensen, in *Mechanisms of Reaction of Organometallic Compounds with Surfaces*, Band 198, NATO ASI Series B: Physics, (Plenum Press New York, 1989)

[30] C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li, G.B. Stringfellow, J. Crytal Growth, **102**, 126 (1990)

[31] K.F. Jensen, T.J. Mountziaris, D.I. Fotiadis, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 145*, (Materials Research Society, 1989)

[32] T.F. Kuech, E. Veuhoff, J. Crystal Growth, **68**, 148 (1984)

[33] T.F. Kuech, E. Veuhoff, T.S. Kuan, V. Deline, R. Potemski, J. Crystal Growth, **77**, 257 (1986)

[34] D.W. Squire, C.S. Dulcey, M.C. Lin, J. Vac. Sci. Technol. B, **3**, 1513 (1985)

[35] N. Hagihara, M. Kumada, R. Okawara, *Handbook of Organometallic Chemistry*, (Benjamin, New York, 1968)

[36] M. Titowidjojo, R. Pollard, J. Crystal Growth, 77, 200 (1986)

[37] H.M. Manasevit, W.I. Simpson, J. Electrochem. Soc., **12**, 156 (1968)

[38] X.S. Wu, L.A. Coldren, J.L. Merz, Electron. Lett., **21**, 558 (1985)

[39] W.T. Tsang, R.A. Logan, J.P van der Ziel, Appl. Phys. Lett., **34**, 644 (1979)

[40] C. Juang, K.J. Kuhn, R.B. Darling, J. Vac. Sci. Technol. B, **8**, 1122 (1990)

[41] L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts., **13**, 1 (1958)

[42] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, 2. Auflage, (Springer–Verlag, 1988)

[43] H. Münder, Dissertation, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1991

[44] U. Breuer, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (IHT), 1986

[45] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, 1. Auflage, (John Wiley & Sons, New York, 1980)

[46] H.B. Bebb, E.W. Williams, in *Semiconductor and Semimetals*, Band 8, 1. Auflage, (Academic Press, New York London, 1972)

[47] D.D. Sell, S.E. Stokowski, R. Dingle, J.V. DiLorenzo, Phys. Rev. B, **7**, 4568 (1972)

[48] E.S. Koteles, J. Lee, J.P. Salerno, M.O. Vassel, Phys. Rev. Lett., **55**, 867 (1985)

[49] J.M. Ballingall, D.M. Collins, J. Appl. Phys., **54**, 341 (1982)

[50] B. Hamilton, A.M. Hennel, in *Properties of GaAs*, Band 1, EMIS Datareviews, 2. Auflage, (INSPEC, 1990)

[51] K.W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics*, 1. Auflage, (van Nostrand Reinhold, New York, 1990)

[52] P.J. Dean, in *Progress in Crystal Growth Characterization*, Band 5, 1. Auflage, (1982)

[53] T.M. Kerr, C.E.C. Wood, S.M. Newstead, J.D. Wilcox, J. Appl. Phys., **65**, 2673 (1989)

[54] E.F. Schubert, E.O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, H.J. Queisser, Phys. Rev. B, **30**, 813 (1984)

[55] C. Bosio, J.L. Staehli, M. Guzzi, G. Burri, R.A. Logan, Phys. Rev. B, **38**, 3263 (1988)

[56] T.F. Kuech, D.J. Wolford, R. Potemski, J.A. Bradley, K.H. Kelleher, D. Yan, J.P. Farell, P.M.S. Lesser, F.H. Pollak, Appl. Phys. Lett., **51**, 505 (1987)

[57] R. Dingle, R.A. Logan, J.R. Arthur, Konferenzbeitrag, IOP Conf. Ser. No. 33a, IOP, Bristol, 210 (1977)

[58] Hilde Hardtdegen, M. Hollfelder, R. Meyer, R. Carius, H. Münder, S. Frohnhoff, D. Szynka, H. Lüth, J. Cryst. Growth, **124**, 420 (1992)

[59] G. Arens, H. Heinecke, N. Pütz, H. Lüth, P. Balk, J. Cryst. Growth, **76**, 305 (1986)

[60] M. Kubon, Diplomarbeit, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1991

[61] M. Kitamura, R.M. Cohen, G.B. Stringfellow, J. Appl. Phys., **61**, 1533 (1987)

[62] M. Hollfelder, H. Hardtdegen, R. Meyer, R. Carius, H. Lüth, (1992), submitted to J. Electron. Mater.

[63] P.M. Mooney, J. Appl. Phys., **67**, R1 (1990)

[64] A. Leuther, Diplomarbeit, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1992

[65] T. Klocke, Diplomarbeit, RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich (ISI), 1992

[66] F.E.G. Guimaraes, M. Heuken, K. Heime, in *GaAs and Related Compounds*, Band 106, (Inst. Phys. Conf. Ser., 1989)

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich für die vielseitige Unterstützung bei der Erstellung meiner Diplomarbeit besonders danken:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth, der diese Arbeit vergeben hat und mir die Möglichkeit gab, diese im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich anzufertigen,

Frau Dr. H. Hardtdegen und Herrn Dipl. Phys. R. Meyer für die intensive Betreuung dieser Arbeit, sowie Herrn Dipl. Phys. R. Meyer für die Durchführung der Röntgenmessungen.

Herrn K. Wirtz für die technische Unterstützung und die sehr gute Zusammenarbeit im MOVPE-Labor,

Herrn Dr. R. Carius für die Betreuung der Photolumineszenzmessungen und Herrn F. Eggenweiler für die technische Unterstützung der hochauflösenden Photolumineszenzanlage,

Herrn Dr. H. Münder und S. Frohnhoff für die Durchführung der Raman-Messungen und zahlreichen Diskussionen,

Herrn Dipl. Phys. T. Schäpers für die Durchführung der Shubnikov-de Haas– und Quanten-Hall-Effekt–Messungen und anregenden Diskussionen,

Herrn Dr. U. Breuer für die zügigen SIMS-Analysen der Proben,

Herrn A. Leuther für die selbstkonsistenten Bandverlaufsrechnungen und vielen interessanten Gesprächen,

Herrn T. Klocke für die zahlreichen Anregungen zur Lösung vieler Computerprobleme,

sowie allen im Institut, die jederzeit bereit waren, mir bei Fragen und Problemen zu helfen.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2713
Januar 1993
ISSN 0366-0885