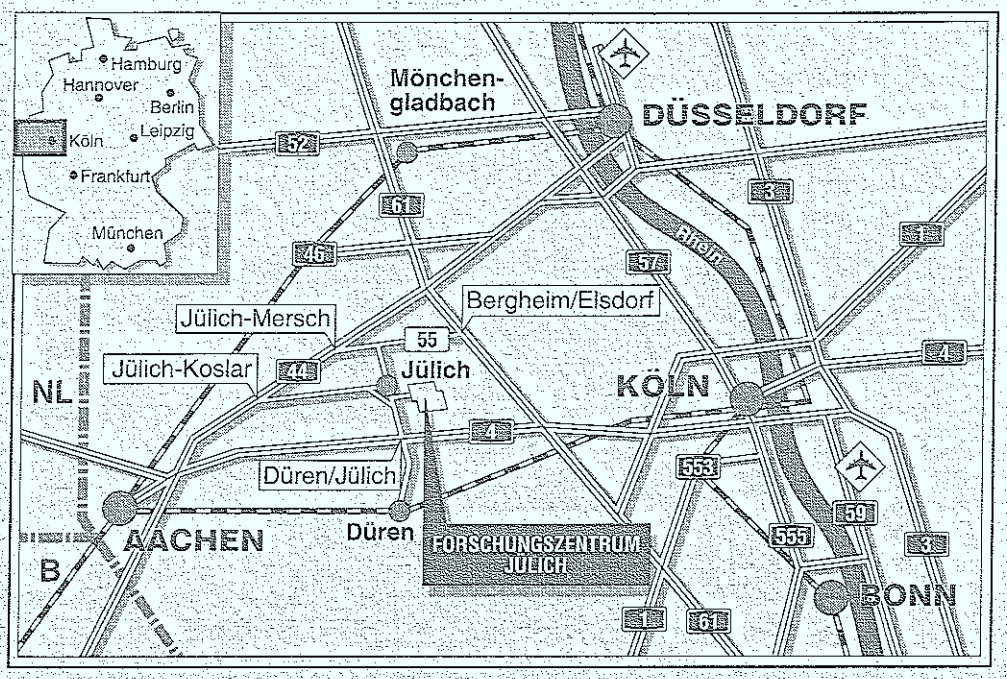
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Optimierung der Niedrigdruckgas-phasenepitaxie von $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ mit N_2 als Trägergas

Christoph Ungermanns



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2963
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2963

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 0 24 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 0 24 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

Optimierung der Niedrigdruckgas-phasenepitaxie von $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ mit N_2 als Trägergas

Christoph Ungermanns

Inhalt

Einleitung und Aufgabenstellung

Während im Jahre 1959 Chips aus einem einzigen Transistor bestanden, enthalten sie heute bereits viele Millionen Bauelemente. Zwar wird sich das Entwicklungstempo voraussichtlich verlangsamen, da immer öfter physikalische und praktische Grenzen erreicht werden, aber trotzdem wird die fortschreitende Miniaturisierung im Jahr 2000 wahrscheinlich die Produktion von Chips mit einer Milliarde Bauelementen und mehr mit sich bringen [Mei89]. Neben dem zunehmenden Integrationsgrad werden zudem extrem hohe Signal- und Taktfrequenzen angestrebt, wie sie z.B. für den Einsatz in Supercomputern und der digitalen Kommunikationtechnik benötigt werden. Obwohl mit der Silizium-Technologie zum derzeitigen Zeitpunkt integrierte Schaltkreise mit Abmessungen bis in den Submikrometerbereich und Schaltzeiten in der Größenordnung von Nanosekunden erzielt werden, ergeben sich wegen der geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials Einschränkungen im Vergleich zu GaAs und anderen III-V-Halbleitern. Die Kombination verschiedener III-V-Halbleiter (z.B. $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$) ermöglicht die Herstellung von Heteroübergängen mit scharfen Grenzflächen, an denen Elektronen aufgrund abrupter Potentialveränderungen in Form eines sogenannten zweidimensionalen Elektronengases (2 DEG) eingesperrt werden. Die Beweglichkeit in solchen zweidimensionalen Elektronensystemen kann sehr groß sein, so daß sich Feldeffekttransistoren, bei denen das 2 DEG als Kanal benutzt wird, durch eine hohe Geschwindigkeit und ein geringes Rauschen auszeichnen. Für diese Art der Transistoren sind Bezeichnungen wie HEMT (High Electron Mobility Transistor) oder MODFET (Modulation Doped Field Effect Transistor) üblich. Sie sind für die Anwendung in sehr schnellen, hochintegrierten Schaltkreisen (LSI, Large-Scale Integrated Circuit) notwendig.
Mit einer Heterostruktur kann auch die Leistungsfähigkeit eines Bipolartransistors gesteigert werden, wenn sie als Emitter-Basis-Verbindung eingesetzt wird. Man nennt den hierbei entstehenden Transistor Heterobipolartransistor (HBT) [Wil90a].
Nicht zu vergessen ist der gesamte Bereich der Optoelektronik, der den III-V-Halbleiter (z.B. GaAs und InP) mit ihrer im allgemeinen direkten Bandlücke im Vergleich mit Silizium eine solche Bedeutung verleiht und gerade in den letzten Jahren stark an Einfluß gewonnen hat. Er findet seine Anwendung beispielsweise in der optoelektronischen Nachrichtentechnik, bei der elektrische Signale mit Hilfe von Laserdioden in optische Signale umgewandelt werden, in ein Glasfaserkabel eingekoppelt, am Ende der Übertragungsstrecke ausgekoppelt und unter Verwendung eines Photodetektors in die ursprünglichen elektrischen Signale zurückgeformt werden. Des weiteren sind optoelektronische Wandler wie Halbleiterlaser und Photodetektoren unersetzlich im Zusammenhang mit optischen Massenspeichern (CD), die sowohl in der Computer- als auch in der Unterhaltungsindustrie eingesetzt werden [Jäg90].

Entscheidende Voraussetzung für die Fertigung hochleistungsfähiger Bauelemente ist die Möglichkeit, Halbleiterschichten vorgegebener Dicke, Dotierung und Zusammensetzung bei exzellenter Morphologie abscheiden zu können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung der Abscheidung eines speziellen Halbleitersystems, nämlich des Wachstums von GaAs- und $Al_xGa_{1-x}As$-Schichten. Die Deposition erfolgt mittels der sogenannten metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE, Metal Organic Vapour Phase Epitaxy), einem Verfahren, das von Manasevit [Man68] 1968 entwickelt wurde und im Kap. 1 genauer beschrieben wird. Die ausgewählten Materialen GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ dienen als Ausgangspunkt zur Herstellung von HBT- und HEMT-Strukturen. Standardmäßig werden für ihre Abscheidung in der MOVPE die Gruppe-III-Elemente in Form der metallorganischen (MO) Verbindungen Trimethylgallium (TMGa) und Trimethylaluminium (TMAl) angeboten und mit Wasserstoff als Trägergas zur Depositionszone transportiert. Eine Verbesserung dieses Prozesses erfolgte bereits in [Hol93] durch den Einsatz von Stickstoff als Trägergas. Dabei ergab sich für das GaAs eine bisher nur mit der Molekularstrahlepitaxie (MBE, Molecular Beam Epitaxy) erreichte Qualität, während beim $Al_xGa_{1-x}As$ eine erhöhte Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration im Vergleich zu MBE-Material festgestellt wurde. Der Einbau von Kohlenstoff ist aufgrund der hohen Bindungsstärke der Aluminium-Kohlenstoff-Bindung in der Ausgangsverbindung ein bekanntes Problem beim Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ in der MOVPE. Dagegen wurde der höhere Sauerstoffgehalt in den AlGaAs-Schichten auf die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff zurückgeführt. Bei der MBE kommt dieser Effekt wegen des geringeren O_2-Hintergrunddrucks (Ultrahochvakuum) nicht in dem Maße zum Vorschein, womit sich unter anderem die hervorragende Qualität des $Al_xGa_{1-x}As$ begründen läßt. Von daher ist bis heute die MBE das favorisierte Depositionsverfahren für $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs Heterostrukturen, obwohl es gegenüber der MOVPE Nachteile bezüglich der Flexibilität in der industriellen Anwendung besitzt.
Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist die Reduzierung der Kohlenstoff- und Sauerstoffkontamination im GaAs und AlGaAs im Hinblick auf HBT- und HEMT-Strukturen. Sie soll über den Austausch der üblichen metallorganischen Gruppe-III-Verbindungen durch andere, geeignetere MO-Verbindungen realisiert werden (Kap. 3 und 4). An die neuen Quellen sind in erster Linie die Anforderungen schwächerer bzw. fehlender Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu stellen. Neben dem Wachstum von undotiertem Material muß für bauelementtechnische Anwendungen auch die Möglichkeit eines exakten Dotierens gegeben sein. In [Hol93] wurde schon die *n*-Dotierung im GaAs und AlGaAs durchgeführt, so daß als vordringliches Ziel die Untersuchung der *p*-Dotierung im GaAs, wie sie für die Basis eines GaAs/AlGaAs-HBT's benötigt wird, bestehen bleibt (Kap. 5). Ein besonderer Wert wird auch auf das Verständnis grundlegender Wachstumsmechanismen und den Einfluß der wesentlichen Prozeßparameter auf das Schichtwachstum gelegt.

1 Das MOVPE-Verfahren

1.1 Grundlagen des Wachstumsprozesses

Zur Abscheidung dünner, einkristalliner Halbleiterschichten haben sich verschiedene Epitaxieverfahren etabliert. Hierzu zählen die Molekularstrahlepitaxie (MBE, Molecular Beam Epitaxy), die metallorganische Molekuarstrahlepitaxie (MOMBE, Metalorganic Molecular Beam Epitaxy) und die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, Metalorganic Vapour Phase Epitaxy). Im Gegensatz zu den ersten beiden Verfahren, bei denen der Halbleiterkristall im Ultrahochvakuum wächst und bei deren theoretischer Beschreibung Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden können, bestimmen diese wesentlich den MOVPE-Prozeß.
Das Wachstumsprinzip beim MOVPE-Prozeß basiert auf der thermischen Zerlegung gasförmiger Ausgangsstoffe, die mittels eines Trägergases in eine heiße Depositionszone transportiert werden. Als Trägergas dient dazu üblicherweise Wasserstoff. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch, wie schon zuvor in [Hol93], die Verwendbarkeit von Stickstoff als inertes Trägergas untersucht werden. Bei der MOVPE von III-V-Halbleitern werden in der Regel Hydride der Gruppe-V-Elemente (z.B. Arsin, AsH_3 bzw. Phosphin, PH_3) und metallorganische Verbindungen der Gruppe-III-Elemente (z.B. Trimethylgallium, TMGa bzw. Trimethylaluminium, TMAl) benutzt, woraus sich der Name des Verfahrens ableitet.
Erreichen die reaktiven Verbindungen die heiße Zone, so zerlegen sie sich in der Gasphase. Aufgrund von Temperatur- und Konzentrationsgradienten diffundieren sie zur Substratoberfläche (vgl. Abb. 1.1). Dort adsorbieren sie und können nach weiteren Oberflächenreaktionen als reines Gruppe-III- und Gruppe-V-Element in den Kristall eingebaut werden. Nicht eingebaute Atome und Moleküle desorbieren von der Oberfläche zurück in die Gasphase und werden mit dem Trägergas aus der heißen Zone abtransportiert. Beispielsweise läßt sich für das Wachstum einer GaAs-Schicht mittels der metallorganischen Verbindungen TMGa und AsH_3 die Nettoreaktion

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3\ CH_4$$

angeben.

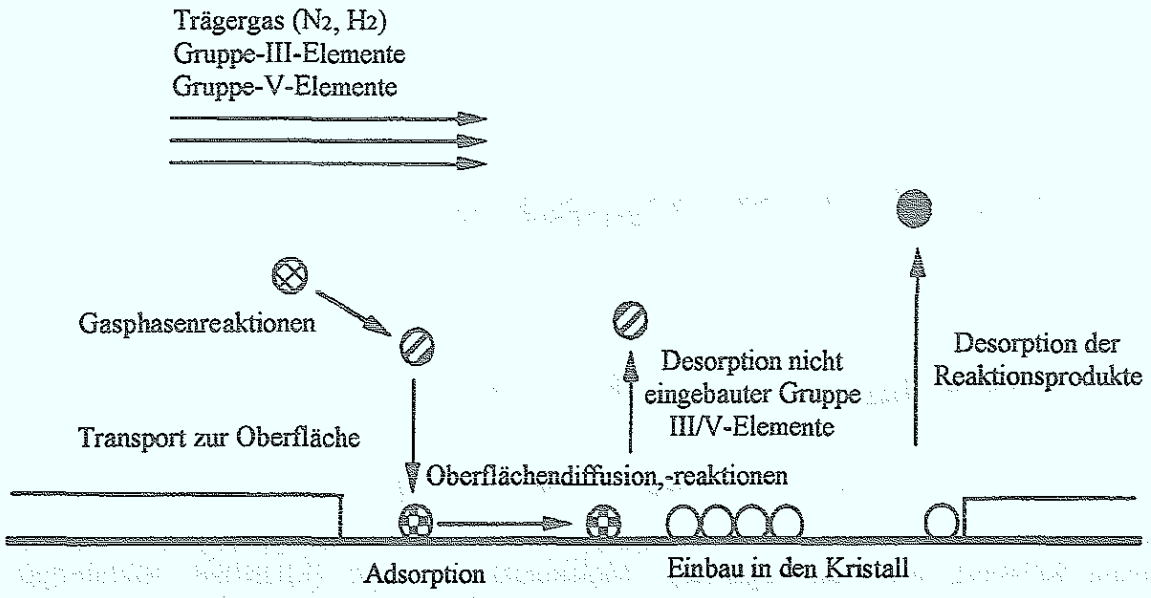


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des MOVPE-Prozesses (nach [Hit93])

Der gesamte MOVPE-Prozeß läßt sich in drei Bereiche unterteilen:

- die Thermodynamik des Systems, aus der sich die Richtung der ablaufenden Reaktionen ableiten läßt,
- die Kinetik, die die Geschwindigkeit aller ablaufenden chemischen Reaktionen beschreibt und
- die Hydrodynamik, die für den Massentransport der Ausgangsstoffe und deren Folgeprodukte zur Subtratoberfläche verantwortlich ist. Sie wird zum Großteil von den physikalischen Eigenschaften des Trägergases, aus der die Gasphase zu 90% besteht, bestimmt.

Der langsamste der beiden zuletzt genannten Aspekte begrenzt die Wachstumsgeschwindigkeit. Anhand ihrer Temperaturabhängigkeit lassen sich zwei Bereiche unterscheiden:

- das sogenannte kinetisch kontrollierte Wachstum, das bei niedrigen Temperaturen vorliegt. In diesem Bereich hängt die Wachstumsrate r exponentiell von der absoluten

reziproken Temperatur T ab. Mit Hilfe eines Arrhenius-Plots[1] (vgl. Abb. 1.2) läßt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie E_A der das Wachstum limitierenden Reaktion berechnen. Es gilt

$$r \sim e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad . \tag{1.1}$$

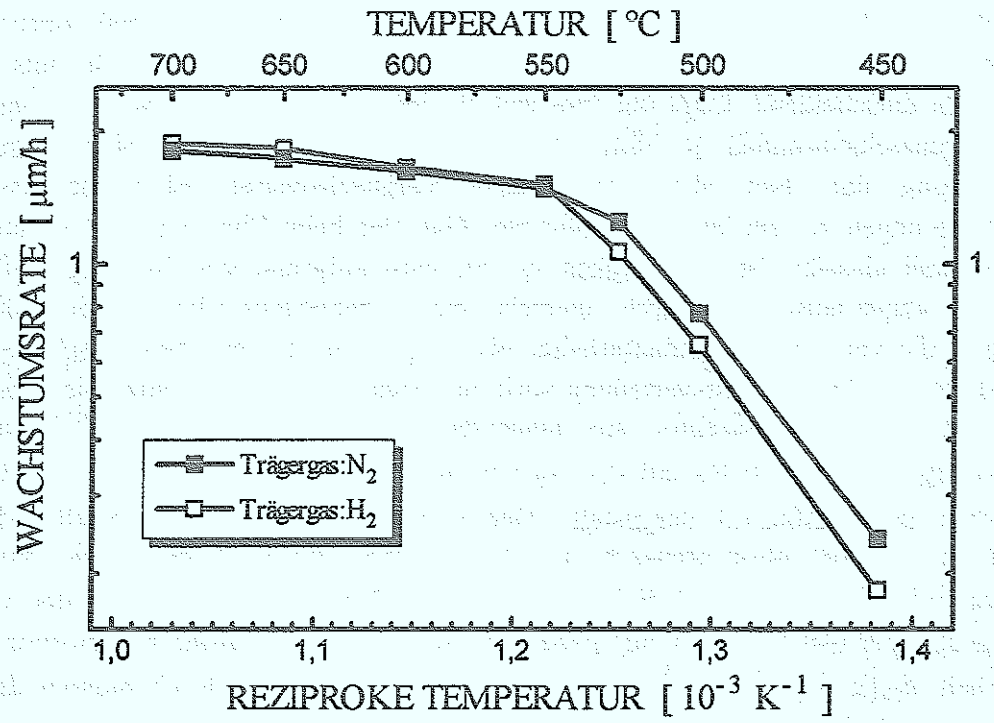


Abb. 1.2: Einfluß der Depositionstemperatur auf die Wachstumsrate von GaAs für verschiedene Trägergase

- Gelangt man zu höheren Temperaturen, so ist die Wachstumsrate nahezu temperaturunabhängig (vgl. Abb. 1.2). In diesem Gebiet ist die Diffusion zur Substratoberfläche der wachstumsbegrenzende Schritt, weshalb man auch von diffusionskontrolliertem Wachstum spricht. Bei der Epitaxie mit einem Kaltwandreaktor, wie er für die folgenden Experimente benutzt wurde, arbeitet man nach Möglichkeit in diesem Temperaturbereich, da auf der Probe auftretende Temperaturgradienten nicht zu Inhomogenitäten in der Schichtdicke führen.

[1] Auftragung der logarithmischen Wachstumsrate gegen die reziproke Temperatur

1.2 Hydrodynamik und Einfluß des Trägergases

Eine genaue hydrodynamische Beschreibung der Strömung im vorliegenden Kaltwandreakorsystem läßt sich nur durch numerische Lösung eines gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystems, bestehend aus der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung), der Navier-Stokes-Gleichung (Impulserhaltung) und der Wärmeleitungsgleichung (Energieerhaltung), unter Beachtung entsprechender Randbedingungen erzielen [Ric86]. Dabei bleibt noch die gesamte Reaktionskinetik (Gas- und Oberflächenreaktionen) unberücksichtigt. Betrachtet man nur den Fall des diffusionskontrollierten Wachstums, ist sie jedoch nicht entscheidend. Liegt überdies eine laminare Strömung vor, so kann das sogenannte Grenzschichtmodell [Sch82] angewendet werden. Es stellt eine wesentliche Vereinfachung dar, läßt aber trotz seiner vergleichsweisen Einfachheit wichtige Schlußfolgerungen zu: ein laminar strömendes Gas, das beim Eintritt in den Reaktor zunächst überall dieselbe Geschwindigkeit v_0 hat, wird aufgrund von Reibungskräften am Suszeptor abgebremst. Hierdurch entsteht eine charakteristische Geschwindigkeitsverteilung, die von v=0 am Substrathalter bis v=v_0 in der ungestörten Gasphase reicht. Durch diese Geschwindigkeitsverteilung wird eine Geschwindigkeitsgrenzschicht definiert. Diese gibt die vom Suszeptor aus gemessene Höhe $\delta_v(x)$ an, innerhalb der die Geschwindigkeit von v=0 bis auf 0,99 v_0 ansteigt. Es gilt $\delta_v(x) \sim \sqrt{x / v_0}$ [Bir60]. Der Sachverhalt ist in Abb. 1.3 dargestellt. Den gleichen wurzelförmigen Verlauf hat die sogenannte Konzentrationsgrenzschicht $\delta_D(x)$. Sie unterscheidet sich von der Geschwindigkeitsgrenzschicht lediglich durch einen Proportionalitätsfaktor, der von der Dichte ρ und Viskosität η des Trägergases bzw. der Diffusionskonstante D bestimmt wird. Man erhält $\delta_D(x) \sim \left(\rho \cdot \sqrt{D} / \eta\right) \cdot \delta_v(x)$ [Hit80]. Durch diese hindurch müssen die Ausgangsstoffe diffundieren, um aus der ungestörten Gasphase bis zur Substratoberfläche zu gelangen und in den Kristall eingebaut werden zu können. Je größer sie ist, desto länger brauchen die Moleküle, um das Substrat zu erreichen. Dies wirkt sich unmittelbar in einer erniedrigten Wachstumsrate aus.

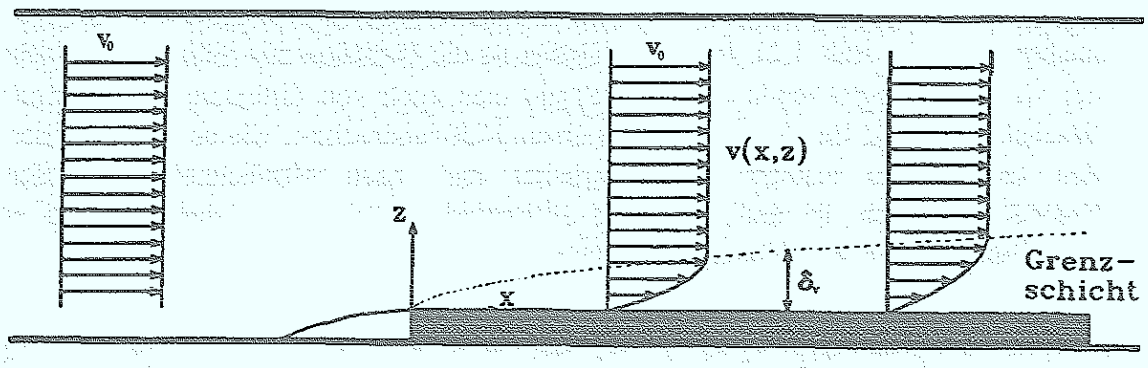


Abb. 1.3: Ausbildung der Geschwindigkeitsgrenzschicht H_2 in einer laminaren Strömung über einer ebenen Platte (nach [Str89])

Vernachlässigt man den durch Temperaturgradienten entstehenden Massentransport (Thermodiffusion), so erhält man für die senkrecht zum Reaktor verlaufende Massenstromdichte des wachstumsbestimmenden Gruppe-III-Elements mit der Diffusionskonstanten D_{III} nur den Anteil der Konzentrationsdiffusion. Sie ist proportional zur Wachstumsrate r der Schicht. Es gilt [Ric86]

$$r \sim j_{III} = -\frac{D_{III}}{kT} \cdot \nabla p_{III} \quad . \tag{1.2}$$

Die Diffusionskonstante D_{III} kann näherungsweise durch die Interdiffusionskonstante D^* des Zweikomponentensystems, bestehend aus dem Trägergas und dem Gruppe-III-Element, ersetzt werden, so daß sich

$$D_{III} \approx D^* \sim \frac{\sqrt{\frac{1}{M_{III}} + \frac{1}{M_{Tr}}}}{p_{ges} \cdot d^2_{III,Tr}} \tag{1.3}$$

schreiben läßt [Rei88]. Dabei sind M_{III} und M_{Tr} die Molgewichte des Gruppe-III-Elements bzw. des Trägergases (H_2, N_2), p_{ges} der Gesamtdruck im Reaktor und $d_{III,Tr}=(d_{III}+d_{Tr})/2$ der mittlere Moleküldurchmesser der oben genannten Spezies.
Geht man in erster Näherung von einem linearen Partialdruckabfall der IIIer-Komponente innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht bis auf Null am Substrat aus, so ist

$$\nabla p_{III} = \frac{p_{III}}{\delta_D(x)} \quad . \tag{1.4}$$

Mit p_{III} ist der Partialdruck in der ungestörten Gasphase, d.h. der Eingangspartialdruck bezeichnet. Setzt man die Gleichungen (1.3) und (1.4) in (1.2) ein, so ergibt sich für die Wachstumsrate des Kristalls insgesamt die Proportionalität

$$r \sim p_{III} \cdot \sqrt{\frac{v_0}{p_{ges} \cdot x}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{\frac{1}{M_{III}} + \frac{1}{M_{Tr}}}}{(d_{III} + d_{Tr})^2}} \quad . \tag{1.5}$$

Damit bestimmen die folgenden Größen das Wachstum im diffusionskontrollierten Bereich:

- Die Wachstumsrate ist proportional zum Eingangspartialdruck der Gruppe-III-Verbindung.
- Sie steigt wurzelförmig mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit an.
- Sie verhält sich umgekehrt proportional zur Wurzel des Gesamtreaktordrucks.
- Die Wachstumsrate hängt von den Molmassen des Gruppe-III-Elements und des Trägergases sowie deren Moleküldurchmesser ab.

Das Trägergas spielt im Wachstumsprozeß eine wichtige Rolle [Hol93]:

- Es entscheidet aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften über den Verlauf der verschiedenen Grenzschichten.
- Das Trägergas bestimmt unter anderem die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden und somit zusammen mit dem zuvor angeführten Gesichtspunkt die Wachstumsrate im diffusionskontrollierten Temperaturbereich.
- Als Stoßpartner kann das Trägergas Einfluß auf die Zerlegungsreaktionen der Reaktanden nehmen.
- Bei chemischen Reaktionen, in denen das Trägergas als Edukt oder Produkt auftritt, kann es das Gleichgewicht verschieben.

Bei einem Austausch des Trägergases sind also sämtliche Prozeßparameter neu zu optimieren.

2 Wachstum und Charakterisierung

2.1 Aufbau der MOVPE-Anlage

Der Aufbau der MOVPE-Anlage, in der die Experimente zu dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist bereits in [Hol93] und [Mey94] ausführlich dargestellt. Daher erfolgt an dieser Stelle nur eine kurze Beschreibung.

Die MOVPE-Anlage besteht im wesentlichen aus drei Hauptkomponenten:

- Gasmischsystem
- Reaktor
- Pump- und Gasentsorgungssystem

Gasmischsystem:

Aufgabe des Gasmischsystems ist es, die Ausgangsstoffe, also die metallorganischen Verbindungen, die Hydride und das Trägergas in kontrollierten Mengen in den Reaktor hineinzulassen. Die Steuerung erfolgt über Massenfluß- und Druckregler. Das sogenannte Run/Vent-System eröffnet die Möglichkeit, die reaktiven Ausgangsmaterialien entweder direkt in den Reaktor einzuleiten (Run) oder an ihm vorbeizuleiten (Vent). Erst durch diese Technologie kann ein während des gesamten Versuchs konstanter Gasfluß und somit eine konstante Strömungsgeschwindigkeit v_0, die als wachstumsbestimmende Größe (vgl. Gl (1.5)) eine wesentliche Rolle spielt, gewährleistet werden. Die getrennte Zuführung der Hydride und der MO-Verbindungen in den Reaktor verhindert Vorreaktionen zwischen den Edukten. Die Gruppe-III- und Gruppe-V-Verbindungen werden erst kurz vor der heißen Depositionszone miteinander gemischt.

Reaktor:

Die epitaktische Abscheidung der Schicht erfolgt im Reaktor. Er besteht aus einem äußeren, zylinderförmigen Quarzglasrohr, das die Druckkräfte im Niederdruckbetrieb aufnimmt, und einem inneren Quarzglas rechteckigen Querschnitts, in das die Prozeßgase eingeleitet werden. In ihm befindet sich der Suszeptor, der für die Verwendung von 2"-Wafern vorgesehen ist und über fünf Infrarot-Strahler beheizt wird. Die elektronische Steuerung gestattet eine auf 0,1 °C genaue Temperaturkontrolle.

Pump- und Gasentsorgungssystem:

Die Reaktionsprodukte werden von einer Drehschieberpumpe abgesaugt und in das Gasentsorgungssystem (Scrubber) eingeleitet. Es besteht aus einer zweistufigen Anordnung. Die erste Stufe enthält eine schwefelsaure Natriumbromatlösung, die die Hydride und Metallorganika zurückhält. Die zweite Stufe, ein mit Natronlauge gefüllter Flüssigkeitsbehälter, dient zur Bindung des in der ersten Stufe entstehenden Broms und zur Neutralisation saurer Reaktionsprodukte.

2.2 Prinzipieller Versuchsablauf

Als Ausgangsmaterial für die Abscheidung aller hergestellten Schichten diente 2° fehlorientiertes GaAs (Oberfläche: (100), 2° Fehlorientierung zur nächsten (110)-Ebene, Hersteller: Showa Denko). Die einseitig polierten Wafer waren aufgrund ihrer Chromdotierung semiisolierend. Vor jedem Experiment wurde das Substrat (üblicherweise ein viertel Wafer) gereinigt. Die Reinigung umfaßte die folgenden Schritte:

- 3 min Ätzen in konzentrierter Schwefelsäure
- 3 min Spülen in deionisiertem Wasser
- Trockenblasen des gereinigten Substrates mit reinem Stickstoff

Anschließend wurde der Wafer sofort in den Reaktor eingebaut, um erneute Kontaminationen an der Luft zu verhindern. Nach der erfolgreichen Durchführung eines halbstündigen Druckanstiegstests zur Überprüfung der Dichtigkeit des Systems konnte mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden.

Das Wachstum aller Proben erfolgte im Falle von Stickstoff als Trägergas unter der in [Hol93] optimierten Strömungsgeschwindigkeit v=0,9 m/s und dem Gesamtreaktordruck von p_{ges}=20 hPa. Bei der Benutzung von Wasserstoff als Trägergas wurden die Standardparameter v=2,1 m/s und p_{ges}=20 hPa verwendet. Diese beiden Prozeßgrößen sind in erster Linie trägergasabhängig und mußten daher nicht variiert werden. Währenddessen waren die Wachstumstemperatur und das V/III-Verhältnis jeweils zu optimieren. Ihr Optimum hängt im wesentlichen von den Eigenschaften der benutzten Quellen ab.

2.3 Morphologieuntersuchung

Die Morphologie der deponierten Schichten wurde mit Hilfe eines Normarski-Interferenz-Mikroskops untersucht. Es zeigt Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche durch Helligkeitsunterschiede an. Hierdurch erkennt man Rauhigkeiten sehr leicht. Als Qualitätsmerkmal dient die Anzahl an Defekten pro Quadratzentimeter. Sie ist im folgenden als Mittelwert über die gesamte Probenoberfläche zu verstehen. Aus der Art der Defekte lassen sich Rückschlüsse auf mögliche Schwierigkeiten beim Wachstum oder bei der Reinigung ziehen.

2.4 Schichtdickenbestimmung

Zur Messung der Schichtdicke, deren Kenntnis zur Bestimmung der Wachstumsrate wichtig ist, können je nach Probenstruktur mehrere Verfahren benutzt werden:

- Die Dicke homoepitaktischer Schichten (GaAs auf GaAs) kann durch Wiegen des Wafers vor und nach der Epitaxie ermittelt werden. Aufgrund der gleichen Dichte des Substrats und des abgeschiedenen Materials gilt für die mittlere aufgebrachte Schichtdicke d_{Epi}:

$$d_{Epi} = d_{Sub} \cdot \frac{\Delta m}{m_{Sub}} \quad , \tag{2.1}$$

  wobei d_{Sub} die Dicke des Subtrates, Δm die Massendifferenz vor und nach der Epitaxie und m_{Sub} die Masse des Substrates ist.

- Bei Heterostrukturen (AlGaAs bzw. AlAs auf GaAs) kann durch selektives, naßchemisches Ätzen der deponierten Schicht und anschließende mechanische Abtastung der Oberfläche (Dektak Surface Profiler) die resultierende Höhendifferenz zwischen

Substrat und aufgewachsener Schicht ortsaufgelöst gemessen werden. Die für das selektive Ätzverfahren im Rahmen dieser Arbeit benötigten Ätzen sind in [Hol93] beschrieben.

2.5 Hall-Effekt-Messung

Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten der Schichten erfolgte durch Messung des Hall-Effektes. Dieser hat seinen Ursprung in der Ablenkung bewegter Ladungsträger im magnetischen Feld durch die Lorentzkraft. Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen $\vec{E}$- und magnetischen $\vec{B}$-Feldes wirkt auf die Ladungsträger in einer Probe die Kraft

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad , \tag{2.2}$$

wodurch sie senkrecht zur Richtung ihrer Geschwindigkeit $\vec{v}$ und zur Richtung des magnetischen Feldes $\vec{B}$ abgelenkt werden. Dies hat den Aufbau eines elektrischen Feldes, des sogenannten Hall-Feldes $\vec{E}_H$, zur Folge, das im Gleichgewichtsfall gerade die auf die Ladungsträger wirkende magnetische Kraft kompensiert. Die Verhältnisse sind in Abb. 2.1 dargestellt.

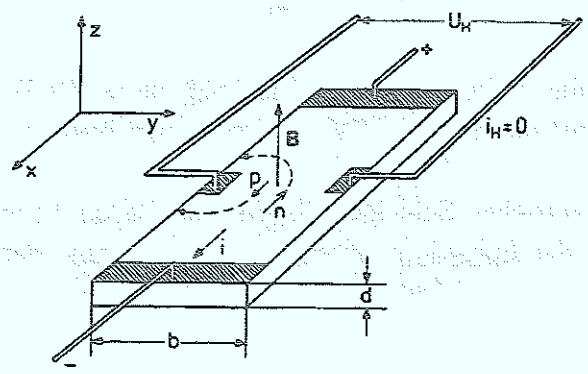


Abb. 2.1: Schematischer Meßaufbau bei einer Hall-Effekt-Messung (nach [Iba90])

Für den in x-Richtung verlaufenden Strom gilt

$$I = q\, n\, b\, d\, v_x \quad , \tag{2.3}$$

wobei q die Ladung und n die Dichte der Ladungsträger ist. Für E_H ergibt sich im vorliegenden Spezialfall

$$E_H = E_y = \frac{I\,B}{n\,q\,b\,d} \quad . \tag{2.4}$$

Durch das Hall-Feld entsteht an den beiden seitlichen Kontakten eine Spannungsdifferenz der Größe

$$U_H = \frac{I\,B}{n\,q\,d} \quad . \tag{2.5}$$

Über die Messung dieser Spannung läßt sich die Ladungsträgerkonzentration n ermitteln. Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen der Geschwindigkeit v_x und dem von außen in x-Richtung angelegten $\vec{E}$-Feld $v_x=-\mu E_x$ erhält man für die Beweglichkeit μ der Ladungsträger

$$\mu = \frac{1}{q\,n} \cdot \frac{l}{b\,d} \cdot \frac{I}{U} \quad , \tag{2.6}$$

wenn U die zwischen dem vorderen und hinteren Kontakt angelegte Spannung, l der Abstand der beiden Kontakte und $\sigma=l \cdot I/(bdU)$ die Leitfähigkeit des Materials ist. Aus Gl. (2.6) wird ersichtlich, daß zur experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeit und damit der Beweglichkeit die genaue Geometrie der Probe bekannt sein muß. Dagegen gestattet die van-der-Pauw-Methode die Messung der Leitfähigkeit unabhängig von der Probenform. Hierzu werden lediglich vier, am Probenrand liegende, punktförmig angenommene ohmsche Kontakte benötigt. Die Probe muß bei dieser Meßmethode homogen bezüglich der Dotierung und Schichtdicke und ihre Oberfläche ein einfach zuammenhängendes Gebiet sein. Details zur van-der-Pauw-Methode können z.B. [Klo93] entnommen werden.
Für die ohmschen Kontakte wurden in der Regel kleine Sn-Kügelchen einlegiert mit Ausnahme der kohlenstoffdotierten GaAs-Schichten. Dort war die Benutzung von In/Zn-Kügelchen zum Erhalten ohmscher Kennlinien notwendig. Die Hall-Effekt-Messung konnte je nach Bedürfnissen bei einer Temperatur von 300 K bzw. 77 K durchgeführt werden.

2.6 SIMS-Messung

Zur Bestimmung der Kohlenstoffkonzentrationen der dotierten GaAs-Proben wurden an diesen unter anderem SIMS-Messungen (Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie) durchgeführt. Wird die Probe mit hochenergetischen Primärionen (hier: Cs^+-Ionen mit einer Energie von 13 keV) beschossen (Sputtern), so verlassen aus der Schicht stammende Ionen (Sekundärionen) den Festkörperverband. Das Prinzip der SIMS basiert nun auf der massenspektrometrischen Analyse dieser herausgelösten Sekundärionen. Aufgrund des e/m-

Spektrums können dann in der Probe vorkommende Elemente nachgewiesen werden. Nach einer Kalibrierungsmessung[2] lassen sich auch Konzentrationsangaben machen. Im vorliegenden Fall wurde die Kalibrierung mit Hilfe einer ionenimplantierten Vergleichsprobe bekannter Kohlenstoffkonzentration vorgenommen. Der quantitative Nachweis des in den GaAs(C)-Proben enthaltenen Kohlenstoffs erfolgte durch die Messung von $(CAs)^-$-Sekundärionen, die sich gegenüber den C^--Ionen durch eine größere Empfindlichkeit auszeichnen. Auf eine tiefergreifende Betrachtung der SIMS-Meßmethode wird an dieser Stelle verzichtet. In diesem Zusammenhang kann auf die Arbeiten von Benninghoven [Ben80] und Breuer [Bre91] verwiesen werden.

2.7 Röntgendiffraktometrie

Bei der epitaktischen Abscheidung einer $Al_xGa_{1-x}As$- oder stark kohlenstoffdotierten GaAs-Schicht auf ein GaAs-Substrat kommt es aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten der Schicht und des Substrates zu Spannungen im Kristall, wodurch beim $Al_xGa_{1-x}As$ ein Rückschluß auf die Zusammensetzung und beim kohlenstoffdotierten GaAs auf die Höhe der Dotierung möglich ist. Sind die Spannungen nicht allzu groß[3], so können sie durch rein elastische Verformung des Gitters der aufgewachsenen Schicht aufgefangen werden. Dadurch werden die Elementarzellen der $Al_xGa_{1-x}As$- bzw. kohlenstoffdotierten GaAs-Schicht tetragonal verzerrt, so daß zu ihrer Beschreibung nun zwei Gitterkonstanten benötigt werden. Das wesentlich dickere Substrat gibt die Gitterkonstante in der Ebene vor, so daß $a_{\parallel}=a_{Sub}$ gilt, während die Gitterkonstante $a_{\perp}$ senkrecht zur Substratoberfläche verändert und durch die elastischen Eigenschaften der Schicht bestimmt ist. Mit Hilfe der Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung läßt sich der relative Unterschied $(a_{\perp}-a_{Sub})/a_{Sub}$ messen.
Das Prinzip wird im folgenden näher erläutert. Die Beugung an den Netzebenen des Kristalls führt genau dann zu konstruktiver Interferenz, wenn die Bragg-Gleichung [Iba90] erfüllt ist:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_B = n \cdot \lambda \qquad n \in \mathrm{N}. \tag{2.7}$$

In Gl. (2.7) bezeichnet d_{hkl} den Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes h, k und l, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ_B den Bragg-Winkel zwischen dem

[2]Eine Kalibrierung ist nötig, da die Wahrscheinlichkeit, daß ein herausgelöstes Teilchen die Oberfläche als Ion verläßt, stark von den chemischen und elektronischen Verhältnissen an der Oberfläche abhängt (Matrixeffekte).
[3]Erfahrungswerten zufolge ist dies noch der Fall bei einer 1µm dicken Schicht mit einem relativen Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Substrat und Schicht von weniger als 1000 ppm.

Röntgenstrahl und den beugenden Netzebenen. Bei festgehaltener, bekannter Wellenlänge λ lassen sich durch Variation des Einfallswinkels θ die zum GaAs-Substrat und zur aufgewachsenen Schicht gehörenden Braggwinkel θ_{Sub} und θ_{Epi} finden. Aus der Winkelseparation $\Delta\theta=\theta_{Sub}-\theta_{Epi}$ kann man nach Differentation der Bragg-Gleichung und anschließender Ersetzung der Ableitung durch den Differenzenquotient die relative Gitterkonstantenänderung bestimmen. Es ergibt sich

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{a_{\perp}-a_{Sub}}{a_{Sub}}=-\cot\theta_{Sub}\cdot\Delta\theta \quad . \tag{2.8}$$

Aus dieser Gleichung folgt bei bekannter Gitterkonstante des Substrats a_{Sub} die absolute, senkrechte Gitterkonstante $a_{\perp}$ der aufgebrachten Schicht. Unter Benutzung der Elastizitätstheorie kann nun auf die Gitterkonstante einer unverspannten (relaxierten) Schicht gleicher Zusammensetzung a_{rel} zurückgerechnet werden. Es gilt die Gleichung

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{rel}=\frac{a_{rel}-a_{Sub}}{a_{Sub}}=\frac{1-\nu}{1+\nu}\cdot\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} \quad , \tag{2.9}$$

wobei ν die Poissonsche Querkontraktionszahl des abgeschiedenen Materials ist. Sie setzt sich beim $Al_xGa_{1-x}As$ als gewichtete Summe der Poissonschen Querkontraktionszahlen des AlAs und des GaAs zusammen:

$$\nu(x)=x\cdot\nu_{AlAs}+(1-x)\cdot\nu_{GaAs} \tag{2.10}$$

mit ν_{AlAs}=0,322 und ν_{GaAs}=0,311.

Für eine $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht kann nun aus der Größe der relaxierten Gitterkonstanten über das Vegardsche Gesetz

$$a_{rel}=a_{Al_xGa_{1-x}As}=x\cdot a_{AlAs}+(1-x)\cdot a_{GaAs} \tag{2.11}$$

der Aluminiumanteil durch Auflösung nach x mit a_{GaAs}=5,65325 Å und a_{AlAs}=5,6616 Å ermittelt werden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffanteils [Mey93] in einer kohlenstoffdotierten GaAs-Schicht werden zwei Annahmen gemacht:

1. Der Kohlenstoff wird nur auf As-Plätzen eingebaut[4], was der Annahme gleichkommt, daß er vollständig elektrisch aktiver *p*-Leiter ist (vgl. Kap. 5).

2. Die mittlere Gitterkonstante der kohlenstoffdotierten GaAs-Schicht läßt sich linear aus den einzelnen Kovalenzradien berechnen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Galliumarsenid in der Zinkblendestruktur kristallisiert, ergibt sich die Gitterkonstante a_{rel} einer unverspannten (relaxierten) kohlenstoffdotierten GaAs-Schicht:

$$a_{rel} = a_{GaAs(C)} = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{Ga} + (1 - x_C)\cdot r_{As} + x_C \cdot r_C) \quad . \tag{2.12}$$

Dabei entsprechen r_{Ga}=1,26 Å und r_{As}=1,20 Å den kovalenten Radien des Galliums und des Arsens, während r_C=0,77 Å den Kovalenzradius des Kohlenstoffs und x_C den Anteil der C-Atome auf As-Plätzen angibt. Wegen

$$a_{Sub} = a_{GaAs} = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{Ga} + r_{As}) \tag{2.13}$$

kann Gl. (2.12) auch in

$$a_{rel} - a_{Sub} = \frac{4}{\sqrt{3}}\cdot(r_C - r_{As})\cdot x_C$$

bzw.

$$x_C = \frac{\sqrt{3}}{4}\cdot\frac{1}{r_C - r_{As}}\cdot(a_{rel} - a_{Sub}) \tag{2.14}$$

umgeformt werden. Zur Bestimmung der absoluten Kohlenstoffkonzentration muß x_C noch mit der Anzahl der As-Atome pro cm^3 im GaAs-Kristall multipliziert werden. Diese erhält man durch folgende Überlegung: das Volumen einer GaAs-Elementarzelle beträgt $a_{GaAs}^3 = 1{,}81\cdot 10^{-22}\,\mathrm{cm}^3$. Dementsprechend enthält ein Kubikzentimeter $5{,}5\cdot 10^{21}$ Elementarzellen. Aufgrund der Zinkblendestruktur des GaAs besitzt eine Elementarzelle

[4] Aufgrund des sehr ähnlichen Kovalenzradius des Galliums und des Arsens (s.u.) spielt es für die resultierenden C-Konzentrationen fast keine Rolle, ob sich der Kohlenstoff auf einem Ga- oder As-Platz einbaut.

vier As-Atome, so daß im Galliumarsenidkristall $2{,}21 \cdot 10^{22}$ As-Atome pro cm^3 vorhanden sind.
Für die absolute Kohlenstoffkonzentration C_C resultiert damit schließlich:

$$C_C = 2{,}21 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3} \cdot x_C$$

$$= 2{,}21 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{r_C - r_{As}} \cdot (a_{rel} - a_{Sub})$$

$$= 2{,}21 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{r_C - r_{As}} \cdot \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot \frac{a_\perp - a_{Sub}}{a_{Sub}} \cdot a_{Sub} \quad .$$

Das Einsetzen aller Zahlenwerte liefert dann

$$C_C = 6{,}61 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3} \cdot \frac{a_\perp - a_{Sub}}{a_{Sub}} \quad . \tag{2.15}$$

Mit Hilfe der letzten Gleichung kann eine Abschätzung der minimalen, mittels des Röntgenverfahrens noch meßbaren Kohlenstoffkonzentration vorgenommen werden. Eine klare Trennung des GaAs-Substratpeaks und des GaAs(C)-Schichtpeaks ergibt sich noch bei einer relativen Verspannung von etwa 100 ppm. Nach Gl. (2.15) entspricht dies einer Kohlenstoffkonzentration von $6{,}6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}.

Aufgrund ihrer guten Homogenität und Grenzflächenschärfe zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht sind neben den beiden Reflexen des Substrats und der Schicht noch Nebenmaxima zu beobachten, die von der endlichen Dicke der Deckschicht herrühren. Abb. 2.2 zeigt diese für eine GaAs(C)-Schicht. Aus dem Winkelabstand zweier benachbarter Nebenmaxima, deren Winkel die Bragg-Gleichung mit aufeinanderfolgendem n erfüllen, ergibt sich näherungsweise die Dicke t der epitaktisch aufgebrachten Schicht

$$t = \frac{\lambda \cdot \sin\theta_{Sub}}{\Delta\omega \cdot \sin 2\theta_{Sub}} \quad , \tag{2.16}$$

wobei $\Delta\omega$ der Winkelabstand der Nebenmaxima ist. Gl. (2.16) gilt als Näherung nur für Peaks in der Nähe des Substratmaximums.

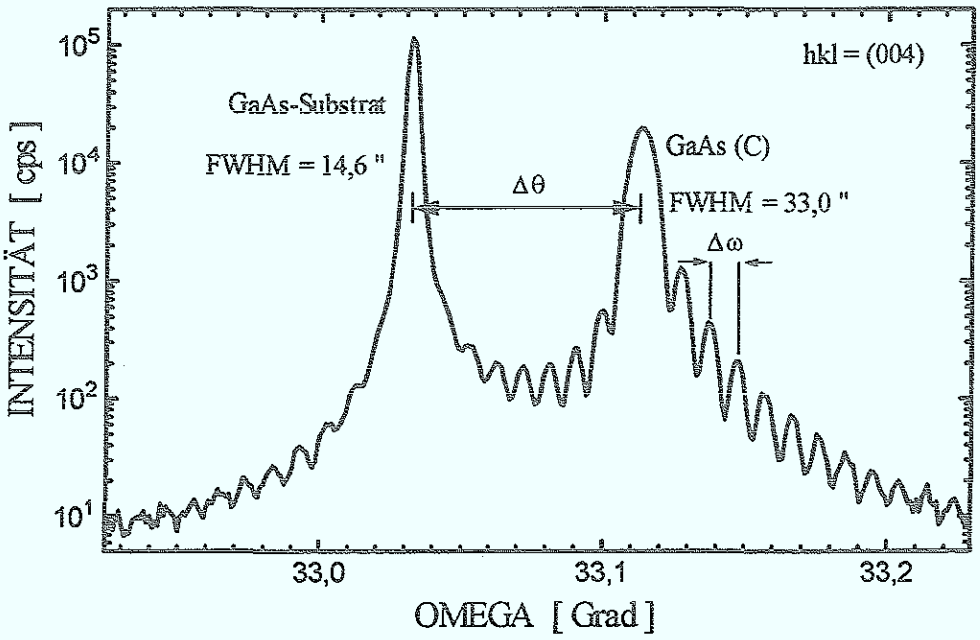


Abb. 2.2: Beispiel eines Röntgendiffraktogramms einer hochqualitativen kohlenstoffdotierten GaAs-Probe

Ferner korreliert bei Proben mit perfekter Kristallqualität und einer Dicke von weniger als ca. 500 nm die Halbwertsbreite des Schicht-Reflexes mit der Schichtdicke. Umgekehrt kann man aus der Halbwertsbreite des Schicht-Peaks bei dünnen Schichten auf deren Güte schließen.
Die experimentellen Details zur Röntgendiffraktometrie können [Mey94] entnommen werden.

2.8 Photolumineszenzspektroskopie

Unter Photolumineszenz (PL) versteht man den Effekt, daß optische Strahlung, die von einer mit Licht zum Leuchten angeregten Probe emittiert wird [Beb72]. Die Spektralanalyse des ausgesandten Lichtes ermöglicht eine Reihe von Aussagen über die Beschaffenheit der Probe. Als zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode kommt der Photolumineszenzspektroskopie eine besondere Bedeutung bezüglich der Untersuchung von Halbleiterschichten zu. Es lassen sich bei günstigen Bedingungen unter anderem wichtige

Informationen über Kristallqualität sowie Art und Konzentration flacher Störstellen gewinnen, die die elektrischen Eigenschaften der Schicht bestimmen. Regt man einen direkten Halbleiter wie GaAs oder $Al_xGa_{1-x}As$ ($0 \leq x \leq 0{,}37$) mit Licht einer Energie größer als die Bandlücke an, so entstehen Nichtgleichgewichts-Elektron-Loch-Paare. Die erzeugten Ladungsträger relaxieren durch inelastische Streuung insbesondere an Phononen bis in die Nähe der jeweiligen Bandkante (gestrichelte Linien in Abb. 2.3). Dort rekombinieren Elektron und Loch über nichtstrahlende (NS) und strahlende Prozesse. Bei der folgenden spektralen Analyse werden jedoch nur die strahlenden Übergänge, deren Wellenlänge von der Energielage der Ausgangszustände der rekombinierenden Ladungsträger abhängt, detektiert. Die größtmögliche spektroskopische Information erhält man bei tiefen Temperaturen (2 K). Dort bilden Elektron und Loch aufgrund der Coulombanziehung bevorzugt einen gebundenen Zustand, das sogenannte Exziton, ein Quasiteilchen, das in erster Näherung als Wasserstoffatom mit reduzierter effektiver Masse der Elektronen und Löcher sowie der Dielektrizitätskonstanten des Halbleiters beschrieben werden kann. Die Exzitonen ihrerseits können wiederum an im Halbleiter vorhandenen neutralen bzw. geladenen Donatoren oder Akzeptoren gebunden sein, was zu einer Fülle von spektralen Übergängen führt, die im folgenden genauer beschrieben werden. Abb. 2.4 zeigt das typische PL-Spektrum einer GaAs-Probe mit den zugehörigen Bezeichnungen der auftretenden Rekombinationen. Die entsprechenden Energielagen finden sich in Tab. 2.1 wieder (vgl. z.B. [Ile85]).

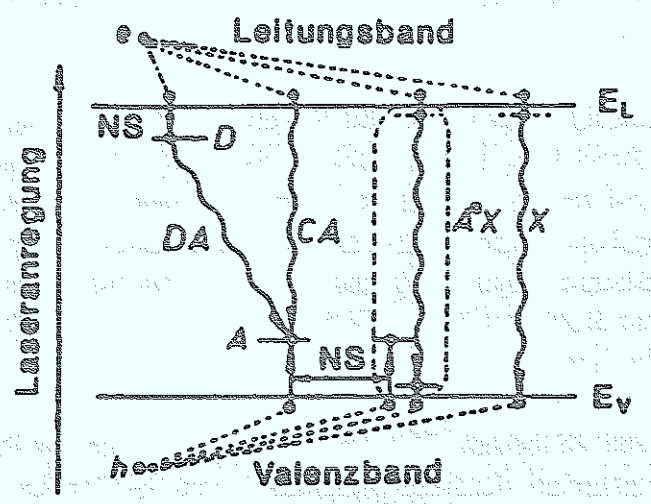


Abb. 2.3: Einige der wichtigsten Rekombinationsmöglichkeiten in einem direkten Halbleiter (nach [Dea82])

Grundsätzlich kann man drei Hauptbereiche eines 2 K-GaAs-Photolumineszenzspektrums unterscheiden:

1. Die Bandkanten-Lumineszenz (exzitonische PL, eingerahmter Teil der Abb. 2.4), die im Falle von GaAs von der Bandkante (1,5194 eV) bis etwa 1,50 eV reicht. Die beiden Maxima höchster Energie, in Abb. 2.4 mit X_{UPB} und X_{LPB} bezeichnet, sind dem freien Exziton (X) zuzuordnen [Böe90]. Eine Aufspaltung in zwei Polaritonenzweige (UPB, Upper Polariton Branch und LPB, Lower Polariton Branch) wird nicht immer beobachtet. Sie hängt von den Donator- und Akzeptorkonzentrationen [Kot85] ab (vgl. Abb. 3.3). Intensitätsstarke Polaritonenpeaks findet man nur in qualitativ hochwertigen Proben mit niedriger Hintergrunddotierung. Energetisch tieferliegend erkennt man die Rekombinationen, die auf störstellengebundene Übergänge zurückgehen. Sie werden jedoch nur bei niedrigen Temperaturen gefunden, nämlich dann, wenn die thermische Energie kleiner als die Ionisierungsenergie der Störstellen ist. Die Halbwertsbreite (FWHM, Full Width at Half Maximum) der (D^o,X)- und (A^o,X)-Übergänge hängt wesentlich von lokalen Spannungen in der Halbleiterschicht ab, so daß sie als ein Maß für die Kristallqualität angesehen werden kann [Dea82]. Dagegen sind ihre Intensitäten mit der Höhe der jeweiligen Dotierung verknüpft. Anhand des (A^o,X)-Doubletts bei 1,5123 und 1,5125 eV kann man Kohlenstoff in den nachfolgend zu analysierenden GaAs-Schichten als Akzeptor identifizieren. Aufgrund der geringen Bindungsenergiedifferenz verschiedener Donatoren ist eine genaue Spezifizierung des Donatorelements, das wahrscheinlich Si oder Ge ist, nicht möglich. An den exzitonischen Teil des PL-Spektrums schließt sich die

2. bandkantennahe-Lumineszenz an, die bis etwa 100 meV unterhalb der Bandkante reicht. Dieser Bereich wird von direkten Rekombinationen flacher Störstellen beherrscht. Abb. 2.4 zeigt die beiden typischen Übergänge im GaAs-Spektrum. Es sind dies der Leitungsband-Akzeptor[5] (C,A)- und der Donator-Akzeptor-Übergang (D,A). Auch hier erkennt man aufgrund der Energielage des (C,A)-Peaks das Akzeptorelement Kohlenstoff. Den sich an das bandkantennahe Spektrum anschließenden Teil nennt man

3. tiefe Lumineszenz. In diesem Fall untersucht man das von der Probe emittierte Licht in einem Energiebereich, der mehr als 100 meV von der Bandkante entfernt liegt. Aus seiner Analyse lassen sich Informationen über tiefe Zentren wie z.B. Punktdefekte oder tiefe Störstellen gewinnen. Die tiefe Lumineszenz wird allerdings im weiteren Verlauf nicht weiter verfolgt.

---

[5]Diese Rekombination wird auch als free-to-bound Übergang bezeichnet.

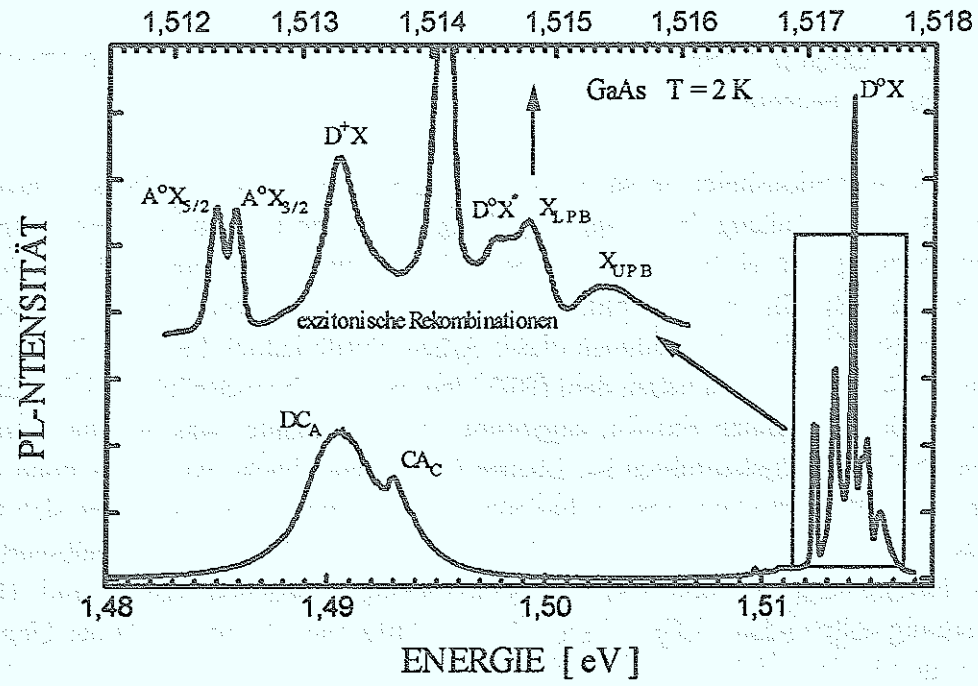


Abb. 2.4: Typisches Photolumineszenzspektrum einer undotierten GaAs-Probe bei 2 K

Art der Rekombination	Bezeichnung	Energielage [eV]
Band-zu-Band-Rekombination	(C,V)	1,5194
Freies Exziton oberer Polaritonenzweig	(X_{UPB})	1,5154
Freies Exziton unterer Polaritonenzweig	(X_{LPB})	1,5148
Exziton, gebunden an neutralen Donator, angeregte Zustände (n=2,3..)	(D^o,X^*)	1,5146 1,5145
Exziton, gebunden an neutralen Donator	(D^o,X)	1,5141
Exziton, gebunden an ionisierten Donator oder Donator-Valenzband-Übergang	(D^+,X) (D,V)	1,5133
Exziton, gebunden an neutralen Akzeptor Doublett durch Spinaufspaltung j=3/2, 5/2	(A^o,X)	1,5125 1,5123
Leitungsband-Akzeptor (Kohlenstoff)-Übergang	(C,A_C)	1,4931
Donator-Akzeptor (Kohlenstoff)-Übergang	(D,A_C)	1,4908

Tab. 2.1: Rekombinationsarten und Energielagen in GaAs

Geht man vom binären Halbleiter GaAs zum ternären Material $Al_xGa_{1-x}As$ (x<0,37) über, so sind zwei Dinge zu beachten:

- Die Rekombinationslinien im $Al_xGa_{1-x}As$ sind gegenüber denen im GaAs aufgrund der statistischen Verteilung der Gruppe-III-Elemente Al und Ga deutlich verbreitert. Dies führt dazu, daß ab einem Al-Anteil von x>0,2 normalerweise nur noch ein exzitonischer Peak (BE, Bound Exciton), verursacht durch die Rekombination des gebundenen Exzitons, auftritt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch bei einer Probe mit einem Al-Gehalt von 24% neben dem (BE)-Übergang noch zusätzlich ein Übergang gefunden, der dem freien Exziton zugeordnet werden konnte, was auf die hohe Güte dieser Schicht zurückzuführen ist. Ebenso findet man üblicherweise nur noch ein auf direkter Störstellenrekombination basierendes Maximum (D,A), wobei es sich bei der Akzeptorspezies wie schon beim GaAs um Kohlenstoff handelt. Die Halbwertsbreite des (BE)-Übergangs und das Intensitätverhältnis zwischen (BE)- und (D,A_C)-Übergang gelten beim $Al_xGa_{1-x}As$ als Qualitätskriterium. Die Intensität der Übergänge wird durch den Einbau nichtstrahlender Rekombinationszentren (z.B. Sauerstoff) stark reduziert. Der Sauerstoffanteil ist üblicherweise bei der Deposition von AlGaAs mittels MOVPE aufgrund der Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff deutlich höher als beim GaAs. Eine starke Reduzierung der PL-Intensitäten im $Al_xGa_{1-x}As$-Spektrum weist somit unter anderem auf einen erhöhten Sauerstoffeinbau hin. Abb. 2.5 zeigt das typische Spektrum einer $Al_{0,29}Ga_{0,71}As$-Probe bei 2 K.

- Da die Bandlücke einer Halbleiterlegierung von ihrer Zusammensetzung bestimmt wird, hängen auch die einzelnen PL-Übergänge von der Komposition des Materials ab. Insbesondere haben Bosio et al. [Bos88] folgende Beziehung zwischen dem Aluminiumanteil x einer $Al_xGa_{1-x}As$-Schicht und der energetischen Lage E_{Exz} des exzitonischen Übergangs im PL-Spektrum für $T = 2$ K gefunden:

$$E_{Exz} / eV = 1{,}5152 + 1{,}36 \cdot x + 0{,}22 \cdot x^2 \quad . \tag{2.17}$$

Gl. (2.17) kann umgekehrt dazu benutzt werden, bei bekannter Energieposition des Exzitonenübergangs den Aluminiumanteil einer $Al_xGa_{1-x}As$-Probe zu ermitteln. Da die PL empfindlicher als das Röntgenverfahren auf Veränderungen in der Zusammensetzung reagiert, wurden sämtliche Al-Gehalte mittels PL-Messung und Gl. (2.17) bestimmt.

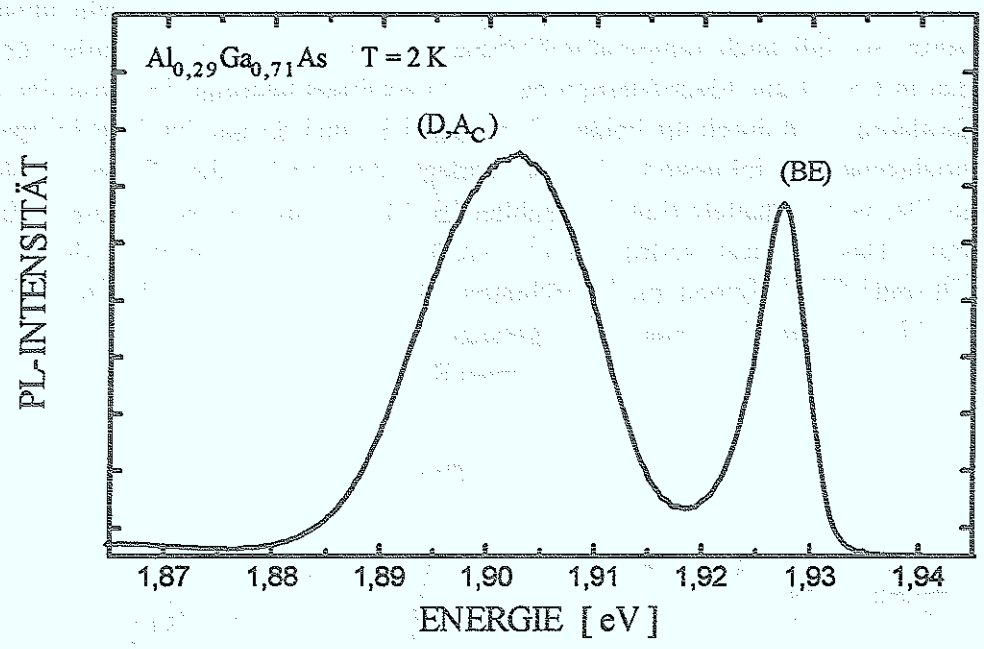


Abb. 2.5: Typisches Photolumineszenzspektrum einer $Al_{0,29}Ga_{0,71}As$-Probe bei 2 K

Abb. 2.6 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Meßappartur. Die Anregung der Photolumineszenz erfolgt im Normalfall mit der grünen Linie eines Ar^+-Lasers (λ_{ex}=514,5 nm bzw. E_{ex}=2,41 eV). Sie kann jedoch auch mit einem durchstimmbaren, d.h. wellenlängenvariablen Dye-Lasers, der vom Ar^+-Laser gepumpt wird, angeregt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, Anregungsspektroskopie (PLE) zu betreiben. Mit Hilfe der PLE läßt sich die Auflösung einer Photolumineszenzmessung erheblich verbessern. Man mißt im Fall der PLE das Verhalten einer bestimmten PL-Linie in Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge des Lasers. Das Auflösungvermögen wird dann durch die Linienbreite des anregenden Lichtes bestimmt, die im Bereich von 0,01 meV liegen kann. PLE-Messungen werden insbesondere dann durchgeführt, wenn man mögliche Feinstrukturen, die im herkömmlichen PL-Spektrum verschwinden, aufzudecken versucht. In dieser Arbeit wird eine Variante der PLE verwendet, indem in Abhängigkeit verschiedener, schrittweise erhöhter, fester Laserwellenlängen ein komplettes PL-Spektrum aufgenommen wird. Aus der Schar aller PL-Spektren lassen sich dann ähnliche Informationen gewinnen wie aus einem üblichen PLE-Spektrum. In den Strahlengang des Lasers können nun verschiedene Filter (F) zur Intensitätsregulierung bzw. Linsen (L) zur Strahlfokussierung eingebracht werden. Die Detektierung der Photonen erfolgt mit Hilfe eines GaAs-Photomultiplier mit variablem Zeitfenster und anschließendem Zähler. Diese

Meßtechnik zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Die Probe selbst befindet sich in einem Helium-Badkryostaten in superfluidem Helium bei einer Temperatur von 2 K. Der aus Kupfer bestehende Probenhalter enthält neben einem Thermoelement auch eine kleine Heizung, so daß auch temperaturabhängige Messungen gemacht werden können. Diese werden in Kap. 4 zur Identifzierung des freien Exzitons benötigt. Die von der Probe emittierte Strahlung wird durch die beiden Hohlspiegel S1 und S2 auf den Eintrittsspalt des Doppelmonochromators fokussiert. Dieser zerlegt das Licht der Probe nach der Wellenlänge. Der vorgeschaltete Bandkantenfilter (BF) filtert zuvor Gasentladungslinien des Lasers heraus. Das spektral zerlegte Licht verläßt den Monochromator durch einen Austrittsspalt und trifft auf einen zur Rauschunterdrückung gekühlten GaAs-Detektor, von wo aus das Signal zum Photonenzähler gelangt. Die Speicherung der Daten und die Steuerung des Monochromators erfolgt über einen Rechner.

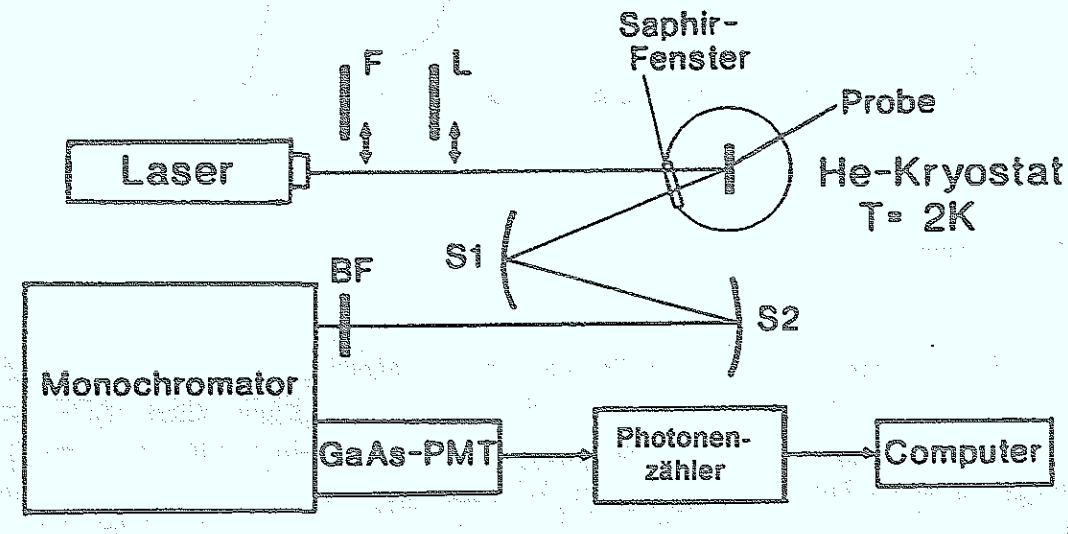


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Aufbaus der hochauflösenden Photolumineszenzanlage

3 Wachstum von GaAs

Durch den Austausch des Standard-Trägergases Wasserstoff durch Stickstoff gelang unter Verwendung der Gruppe-III-Quelle TMGa eine Reduzierung des Kohlenstoffeinbaus im GaAs [Hol93]. Unter Einsatz einer instabileren Gruppe-III-Verbindung, nämlich des Triethylgalliums (TEGa) anstelle des TMGa, erhofft man sich in Verbindung mit N_2 als Trägergas eine weitere Verringerung des Kohlenstoffgehalts. So ist beispielsweise von der MOMBE her bekannt, daß die Herstellung von GaAs mittels TMGa im Vergleich zum TEGa zu bei weitem höheren Kohlenstoffkonzentrationen führt. Inwieweit dies auch für den MOVPE-Prozeß zutrifft, soll im folgenden geklärt werden. Dazu ist zunächst ein Verständnis der grundlegenden Wachstumsmechanismen, insbesondere in Hinblick auf den Kohlenstoffeinbau im GaAs notwendig. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird das Modell durch die Meßergebnisse bestätigt.

Das MOVPE-Wachstum von GaAs mittels TMGa und AsH_3 ist das sowohl experimentell als auch durch theoretische Simulationen am intensivsten untersuchte System. Dementsprechend präzise lassen sich die einzelnen Gas- und Oberflächenreaktionen, die zum Kristallwachstum führen, angeben [Jen91].
Ein gleichermaßen umfassendes Modell ist im Falle der Verwendung von TEGa an Stelle von TMGa bisher noch nicht bekannt. Als Grund hierfür kann man unter anderem sicherlich die komplizierteren Zerlegungsreaktionen des TEGa in der Gasphase und an der Substratoberfläche anführen. Diese bringen eine Fülle von Folgeprodukten mit sich, welche beispielsweise eine in situ massenspektrometrische Untersuchung wesentlich aufwendiger gestalten. Außerdem ist klar, daß eine genaue Analyse aller ablaufenden Reaktionen um so schwieriger ist, je mehr Reaktionswege und Reaktanden es im System gibt. Im übrigen fehlen spektroskopische *in situ* Messungen (z.B. CARS-Messungen, Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) bezüglich der Pyrolye des TEGa. Doch lassen sich trotz mangelnder Detailkenntnisse aus den bisher bekannten Reaktionsabläufen wichtige Unterschiede, die vor allem den Kohlenstoffeinbau betreffen, zwischen dem TMGa/AsH_3- und TEGa/AsH_3-System herausarbeiten.
Aufgrund der MOMBE-Ergebnisse kann man vermuten, daß mit TEGa als Galliumquelle auch in der MOVPE die Tendenz zu einem geringeren Kohlenstoffeinbau im Vergleich zum

TMGa gegeben ist, was tatsächlich durch zahlreiche experimentelle Arbeiten bestätigt wird (z.B. [Kue85], [Raz89],[Sha87]).
Ursache hierfür ist ein im Vergleich zur TMGa-Pyrolyse, die durch den sukzessiven Verlust der Methylradikale in der Gasphase erfolgt (vgl. Kap. 5), alternativ ablaufender Zerfallsprozeß des Triethylgalliums, der einen wesentlich geringeren Kohlenstoffeinbau zur Folge hat.

3.1 Pyrolyse des TEGa

Paputa et al. [Pap79] berichten, daß der erste homolytische Pyrolyseschritt des Triethylgalliums der Verlust eines Ethylradikals

$$Ga(C_2H_5)_3 \rightarrow Ga(C_2H_5)_2\cdot + C_2H_5\cdot \qquad (G1)$$

ist.
Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt 2,6 eV [Tsu87]. Die gleiche Energie wird für die Abspaltung des ersten Methylradikals des Trimethylgalliums

$$Ga(CH_3)_3 \rightarrow Ga(CH_3)_2\cdot + CH_3\cdot$$

benötigt [Hit93].
Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen jedoch eine deutlich niedrigere Zerfallstemperatur des TEGa im Vergleich zum TMGa (ca. 100-150 °C) (z.B. [Hit93], [Wil90b]), woraufhin ein anderer Zerlegungmechanismus des TEGa über die sogenannte β-Hydrid-Eliminierung[6] konstatiert wurde [Mas86], [Yos85], [Els88]:

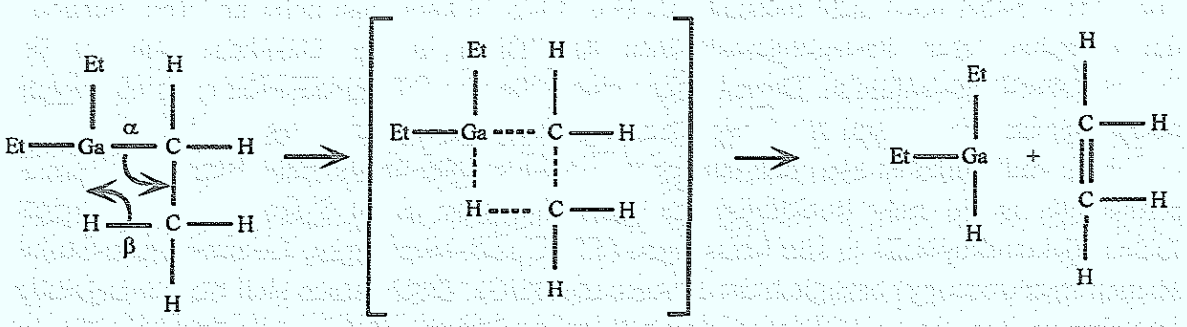


Abb. 3.1: Zerfall von TEGa durch β-Eliminierung

[6]Man beachte, daß die β-Eliminierung nicht für alle metallorganischen Verbindungen möglich ist, sondern auf Moleküle mit β-ständigem Wasserstoffatom beschränkt bleibt. Ferner ist die Verfügbarkeit eines leeren Valenzorbitals am Metallatom (Ga) zur Wechselwirkung mit dem C_β-H-Bindungselektronenpaar wichtig.

Der konzertierte Charakter dieses Zerfalls bewirkt eine Senkung der Aktivierungsenergie, was von Tsuda [Tsu87] auf der Grundlage von *ab initio* RHFMO-Berechnungen (Restricted Hartree-Fock Molecular Orbital Calculation) und durch experimentelle Ergebnisse bestätigt wurde. Tsuda ermittelte für den β-Hydrid-Eliminierungsmechanismus eine Aktivierungsenergie von 1,9 eV (44 kcal/mol). Diese stimmt mit dem Wert von Paputa [Pap79], der experimentell eine Aktivierungsenergie von 2,1 eV (47 kcal/mol) herausfand, gut überein, wenn man in Betracht zieht, daß neben der hauptsächlich ablaufenden β-Eliminierung auch Ethylradikalabspaltung stattfinden kann. Tatsächlich wird die Wachstumstemperatur darüber entscheiden, welcher der beiden Reaktionen eine größere Bedeutung im ersten Zerfallsschritt zukommt. Untersuchungen über die temperaturabhängige Verteilung der Reaktionsprodukte Ethen (C_2H_4), des Ethylradikals (C_2H_5) und der Alkane Ethan (C_2H_6) und Butan (C_4H_{10}), die als Folge der β-Eliminierung bzw. des Radikalzerfalls des TEGa-Moleküls auftreten, können Auskunft über die ablaufenden Reaktionen geben [Lee87], [Wil90b]. Hierbei entsteht Ethen nur bei der β-Eliminierung, die in Kurzfassung geschrieben werden kann als

$$Ga(C_2H_5)_3 \rightarrow GaH(C_2H_5)_2 + C_2H_4 \qquad \text{(G2)}$$

und die restlichen Reaktionsprokukte im wesentlichen durch den Ethylradikalverlust.

$$Ga(C_2H_5)_3 \rightarrow Ga(C_2H_5)_2\cdot + C_2H_5\cdot \qquad \text{(G3)}$$

Das Ethylradikal reagiert dann weiter zu Butan

$$C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_4H_{10} \qquad \text{(G4)}$$

oder kann durch Aufnahme eines am metallorganischen Rest (MO) vorhandenen H-Atoms Ethan (C_2H_6) hervorbringen.

$$C_2H_5\cdot + MO \rightarrow C_2H_6 + MO' \qquad \text{(G5)}$$

Williams [Wil90b] findet mit Hilfe von FTIR-Spektren (Fourier-transformierte Infrarotspektren) bei einer Temperatur von 700 °C ein Ethen-Ethan-Verhältnis von 3:1, was die β-Eliminierung als wesentlichen Zerfallsmechanismus nahelegt. Unterstützt wird dies zusätzlich noch durch die bei 700 °C nur in sehr geringen Mengen festgestellten Butankonzentrationen, die als Reaktionsprodukte beim Radikalverlust entstehen (G4). Aufgrund der größeren Aktivierungsenergie für den Radikalverlust des TEGa im Vergleich zur β-Eliminierung ist anzunehmen, daß die Reaktion (G1) erst bei höheren Temperaturen an Bedeutung gegenüber (G2) gewinnt, während die β-Eliminierung (G2) auch schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen kann.

Für die weitere Zerlegung des $GaH(C_2H_5)_2$ schlägt Williams [Wil90b] nachfolgende β-Eliminierungen vor:

$$GaH(C_2H_5)_2 \rightarrow GaH_2(C_2H_5) + C_2H_4 \qquad (G6)$$

$$GaH_2(C_2H_5) \rightarrow GaH_3 + C_2H_4 \qquad (G7)$$

Die Anwesenheit von AsH_3 senkt die Pyrolysetemperatur des TEGa um ca. 10 °C bis 25 °C [Mas86]. Dieser Senkungseffekt sättigt bereits bei V/III-Verhältnissen größer als eins, die experimentell immer gegeben sind. Auf die Aktivierungsenergie des TEGa hat das AsH_3 dagegen keinen meßbaren Einfluß [Mas90].
Als im wesentlichen ablaufende Gasphasenreaktion schlägt Mashita [Mas90] die Bildung von Ethylarsin, $(C_2H_5)_nAsH_{3-n}$, (n=1..3), vor, was er anhand von $(C_2H_5)_nAs^+$ Ionen, (n=1..3), massenspektrometrisch zeigt:

$$C_2H_5\cdot + AsH_3 \rightarrow C_2H_6 + AsH_2\cdot \qquad (G8)$$

$$C_2H_5\cdot + AsH_2\cdot \rightarrow (C_2H_5)AsH_2 \text{ usw.} \qquad (G9)$$

Als Gesamtreaktion für das Wachstum von GaAs mittels TEGa und AsH_3 läßt sich nach [Wil90b] die Gleichung

$$Ga(C_2H_5)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + xC_2H_6 + (3\text{-}x)C_2H_4 + (3\text{-}x)H_2 \qquad (3.1)$$

formulieren. In Gl. (3.1) ist x eine temperaturabhängige Größe, deren genauer Wert nicht weiter spezifiziert werden kann. Er hängt mit der Frage nach der Hauptzerfallsreaktion des TEGa (ß-Eliminierung oder Radikalverlust) zusammen.
Detaillierte Angaben über die Oberflächenreaktionen des TEGa zusammen mit AsH_3 sind bislang jedoch nicht möglich. Vermutlich werden die durch β-Eliminierung entstandenen GaH_n (vgl. G6 und G7) an der Substratoberfläche adsorbiert, was naturgemäß zu einem niedrigen Kohlenstoffeinbau in den Kristall führt, da an das Galliumatom kein Kohlenstoffatom mehr gebunden ist.

3.2 Einfluß des Reaktordrucks und des V/III-Verhältnisses

Zur Herstellung von möglichst reinem, intrinsischen Galliumarsenid mittels der Quellen kombination TEGa und AsH_3 ist das Arbeiten bei Niederdruck größer als 10 mbar vorteilhaft. Der Grund hierfür ist die mit einer Gesamtdruckreduzierung verbundene geringere Oberflächenbedeckung des Substrates mit ungewollten Dotierstoffen (Verunreinigungen), die in jedem MOVPE-System vorhanden sind. Dies macht sich in einer geringeren Hintergrunddotierung bemerkbar, während der Einbau von Kohlenstoff aus dem TEGa vom Gesamtdruck weitgehend unbeeinflußt bleibt [Str89].

Erst bei sehr niedrigen Drücken (kleiner als 1 mbar, z.B. MOMBE) steigt die Kohlenstoffkontamination unter Benutzung des Quellenpaares TEGa/AsH_3 an ([Krä83], [Meg88]. Dieser Effekt basiert auf der sehr starken Zunahme der Diffusion bei sehr niedrigen Drücken und der Vernachlässigung von homogenen Gasphasenreaktionen. Das TEGa zerfällt daher nicht bis zum Erreichen der Oberfläche. Einmal dort angelangt, lagert sich das ungefüllte p-Orbital des Galliums vermutlich an Elektronen des Arsens der Galliumarsenidoberfläche an, wo das Gallium dann adsorbiert. Eine Verzögerung des β-Eliminierungsmechanismuses ist die Folge. Es wird vermutet [Rob88], daß in diesem Fall die Radikalabspaltung der dominante Zerlegungsprozeß ist. Unterstützt wird diese Erklärung durch zeitaufgelöste Massenspektrometrieexperimente an GaAs (100)-Oberflächen von Buchan [Buc93]. Dort zeigt sich nämlich, daß bei einem überstöchiometrischen Ga/As-Verhältnis auf der GaAs-Oberfläche wiederum der β-Eliminierungsmechanismus gefördert wird, im Einklang mit den zusätzlich vorhandenen ungefüllten p-Orbitalen des Galliums.
Es ist klar, daß die entstehenden Ethylradikale zu einer ansteigenden $C_2H_5\cdot$-Konzentration in der Nähe bzw. auf der Oberfläche führt. Diese hat letztlich den Kohlenstoffeinbau zur Folge. Details über die ablaufenden Reaktionen können [Hor87] entnommen werden.

Der Einfluß des V/III-Verhältnisses auf den ohnehin geringen Kohlenstoffeinbau ist schwach (z.B. [Kue85], [Pla88]). Als Grund kann die relativ geringe Reaktivität der Ethylradikale im Vergleich zu den Methylradikalen sowie die auch ohne AsH_3 ablaufende β-Eliminierung genannt werden, die zur Bildung des inerten C_2H_4-Moleküls und zum Aufbrechen der Ga-C-Bindung zugunsten einer Ga-H-Bindung führt.

3.3 Variation der Temperatur

3.3.1 Einfluß auf die Wachstumsrate

Die folgenden Wachstumsuntersuchungen beschränken sich auf eine Optimierung der Temperatur, da, wie soeben dargelegt, der Einfluß des V/III-Verhältnisses auf den Kohlenstoffeinbau und die Wachstumsrate nur gering ist. In den Experimenten wurden die für das TMGa/AsH_3/N_2,H_2-System benutzten V/III-Verhältnisse von 50 für Stickstoff und 124 für Wasserstoff zugrunde gelegt. Die Deposition des mittels TEGa und AsH_3 abgeschiedenen GaAs erfolgte direkt auf das GaAs-Substrat. Die Schichtdicke aller Proben betrug 1-1,5 µm.

Abb. 3.2 zeigt das Verhalten der Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Temperatur für das Trägergas N_2, dargestellt als Arrhenius-Plot. Zum Vergleich wurde auch die TMGa/AsH_3/N_2-Kurve eingetragen. Deutlich trennt man in beiden Fällen den kinetisch kontrollierten Bereich, in dem Oberflächenreaktionen den wachstumslimitierenden Schritt darstellen, vom diffusionskontrollierten Bereich, in dem die Wachstumsrate durch den Massentransport der entsprechenden Spezies zum Substrat begrenzt wird. Da das diffusionskontrollierte Wachstum für TEGa bereits bei einer Temperatur von ca. 450 °C beginnt, während es unter Verwendung von TMGa erst bei ca. 550 °C einsetzt, läßt sich auf die größere thermische Stabilität des TMGa im Vergleich zum TEGa schließen. Diese Verschiebung um etwa 100 °C wurde bereits von Balk [Bal86] festgestellt. Sie ist insbesondere auf die höhere Ga-C-Bindungsenergie des TMGa zurückzuführen. Die Stärke der Metall-Kohlenstoff-Bindung ist signifikant für die Zerlegung des Ausgangsstoffes und wird generell sowohl von der Elektronegativität und Größe des Metallatoms als auch von der Geometrie des Radikals bestimmt.

Im kinetisch kontrollierten Bereich hängt die Wachstumsrate nach Kap. 1 exponentiell von der reziproken Temperatur ab. Aus den Steigungen der jeweiligen Geraden ergibt sich für das TEGa/AsH_3-System eine Aktivierungsenergie von 0,94 eV (21,5 kcal/mol) und für das TMGa/AsH_3-System ein Wert von 1,1 eV (25,9 kcal/mol). Ein Vergleich mit [Pla88], der für beide Systeme eine Energie von ca. 1 eV bestimmt, zeigt eine gute Übereinstimmung. Im höheren, massentransportbeschränkten Temperaturbereich erwartet man bei exakt gleichen Wachstumsbedingungen, daß sich die Wachstumsraten nur durch die von den Quellenmaterialien bestimmten Diffusionskoeffizienten unterscheiden.

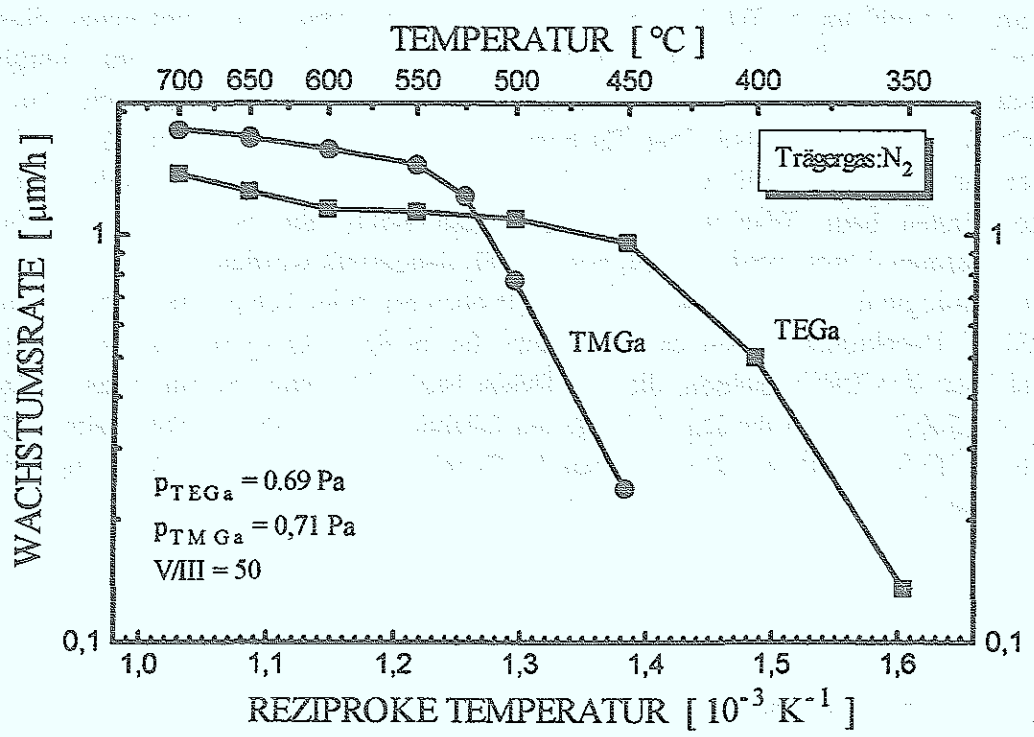


Abb. 3.2: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten von GaAs unter Verwendung der Quellen TEGa/AsH_3 und TMGa/AsH_3 mit N_2 als Trägergas

Da die absoluten Wachstumsraten der in Abb. 3.2 gezeigten Kurven aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen nicht direkt miteinander vergleichbar sind, wurden zwei Proben bei einer Temperatur von 600 °C (diffusionskontrollierter Bereich für beide Systeme) bei exakt gleichen Bedingungen jeweils mit TEGa und TMGa als Gruppe-III-Quelle hergestellt. Es ergab sich für das Wachstum mit TMGa eine Rate von 1,57 µm/h und für das TEGa-Wachstum eine Rate von 1,44 µm/h. Berechnet man nach Gl. (1.5) das Verhältnis der Wachstumsraten r_{GaAs}^{TEGa}, und r_{GaAs}^{TMGa}, so ergibt sich mit M_{TEGa}=156,89 g/mol, M_{TMGa}=114,82 g/mol, M_{N2}=28,02 g/mol, σ_{TEGa}=6,8 Å, σ_{TMGa}=7,6 Å und σ_{N2}=3,75 Å:

$$\frac{r_{GaAs}^{TEGa}}{r_{GaAs}^{TMGa}} = \sqrt[4]{\frac{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{TEGa}}}{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{TMGa}}}} \cdot \frac{\sigma_{N_2} + \sigma_{TMGa}}{\sigma_{N_2} + \sigma_{TEGa}} = 0,92 \quad ,$$

was dem im Experiment gefundenen Ergebnis tatsächlich entspricht. Wie erwartet, ist die Wachstumsrate mit TEGa als Gruppe-III-Quelle geringer, da die Wachstumseffektivität mit zunehmender Größe des metallorganischen Moleküls abnimmt.

Das temperaturabhängige Wachstumsverhalten mit H_2 als Trägergas zeigt genau dieselben Merkmale wie unter N_2. Insbesondere erhält man auch die gleiche Aktivierungsenergie und Trennungstemperatur zwischen kinetisch und diffusionskontrolliertem Bereich. Auf seine Darstellung wurde daher verzichtet. Zu bemerken ist noch, daß die schon häufig ab einer Temperatur von ca. 600 °C beobachteten Vorausfälle der Reaktanden an den Reaktorwänden beim Wachstum mit TEGa und AsH_3, die zu einer Abnahme der Wachstumsraten führen, weder für N_2 noch für H_2 festgestellt wurden.
Die Morphologie der mit TEGa gewachsenen Proben ergab im Temperaturbereich von 550° bis 700 °C Defektdichten von ca. 1000 cm^{-2} für beide Trägergase und liegt damit im Vergleich zu den Defektdichten, die mit TMGa beobachtet wurden, um einen Faktor 10 höher. Ab 500 °C nimmt die Defektdichte mit fallender Temperatur sowohl beim TEGa als auch beim TMGa stark zu. Diese drastische Zunahme ist auf einen Arsenmangel an der Substratoberfläche zurückzuführen, da bei solch niedrigen Depositionstemperaturen die Zerlegung des AsH_3 nur noch sehr unvollständig abläuft.

3.3.2 Verhalten der optischen Eigenschaften

Im folgenden wird mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen die für das jeweilige Trägergas optimale Wachstumstemperatur ermittelt, da die PL am sensitivsten auf Materialverunreinigungen und Unterschiede in der Kristallqualität reagiert. Als Kriterium für den Einbau flacher Störstellen werden insbesondere die (A^o,X)- und (D^o,X)-Übergänge herangezogen. Ferner liefern die (C,A)- und (D,A)-Übergänge Informationen über den Gehalt und die Art der Akzeptoren. Die in den Abb. 3.3 und 3.4 gezeigten PL-Spektren sind alle unter gleichen Meßbedingungen aufgenommen worden, so daß sie direkt miteinander vergleichbar sind. Sie zeigen die bandkantennahen, exzitonischen Übergänge für die bei verschiedenen Temperaturen unter N_2 und H_2 hergestellten Proben.

Alle Schichten sind qualitativ hochwertig, da in allen Spektren Polaritonen-Peaks hoher Intensitäten zu erkennen sind. Dabei hängt es von der Verteilung der Donatoren bzw. Akzeptoren, zu erkennen an den im Spektrum zugeordneten (D^o,X)- und (A^o,X)-Peaks, ab, ob eine Aufspaltung in zwei Polaritonenzweige stattfindet oder nicht. Als Begründung hierfür sind die unterschiedlichen Streuverhalten von Exzitonen/Polaritonen an neutralen Donatoren bzw. Akzeptoren zu nennen [Kot85], wie Koteles anhand theoretischer Berechnungen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen zeigt. Qualitativ kann man sagen, daß bei hohen Donatorkonzentrationen und geringen Akzeptorkonzentrationen die UPB- und LPB-Zweige gut voneinander getrennt sind und mit abnehmender Donatorkonzentration und höherer Akzeptorkonzentration nur ein Polaritonenpeak zu sehen ist (vgl. N_2-Spektren, Abb. 3.3).

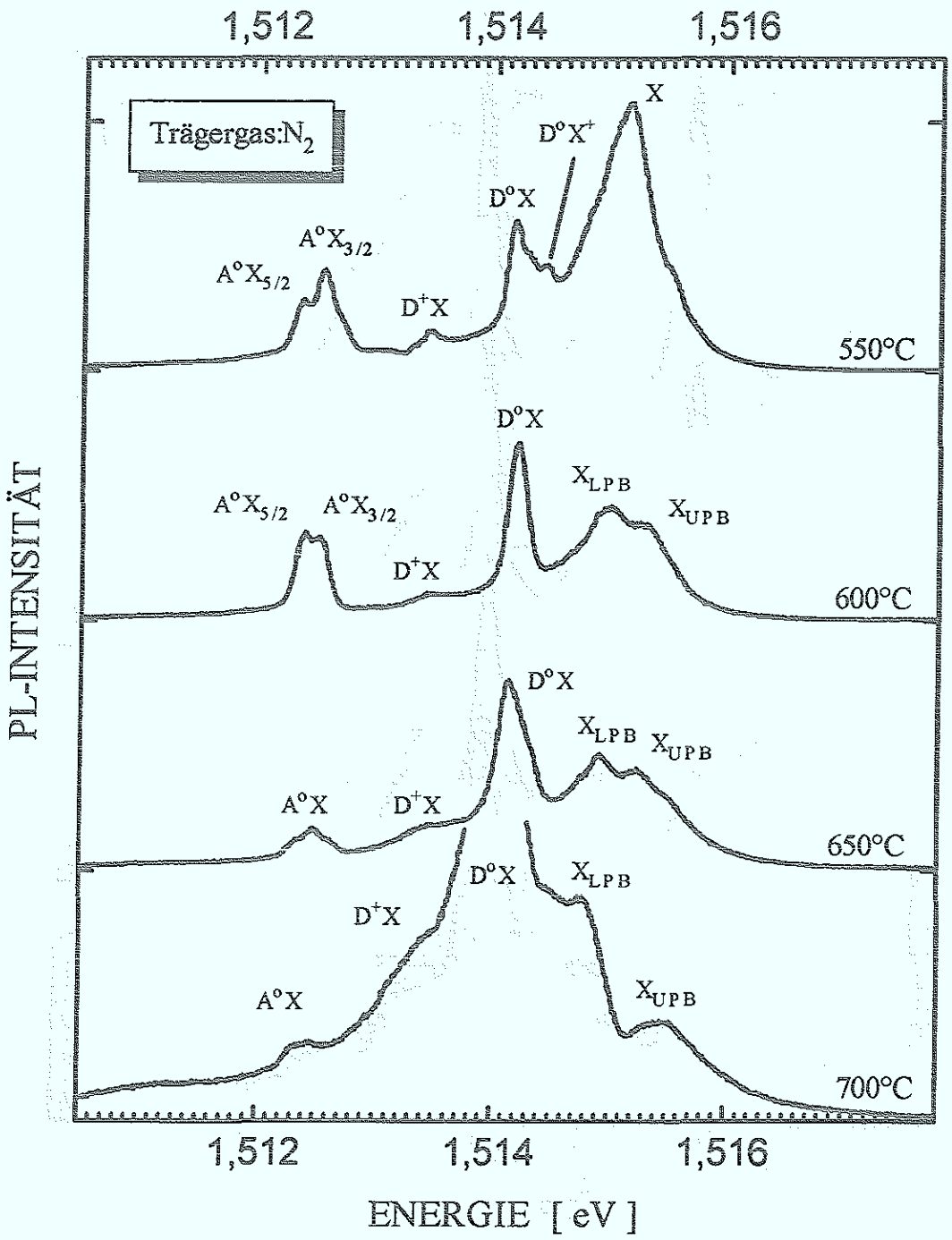


Abb. 3.3: 2K PL-Spektren der unter N_2 hergestellten GaAs-Proben

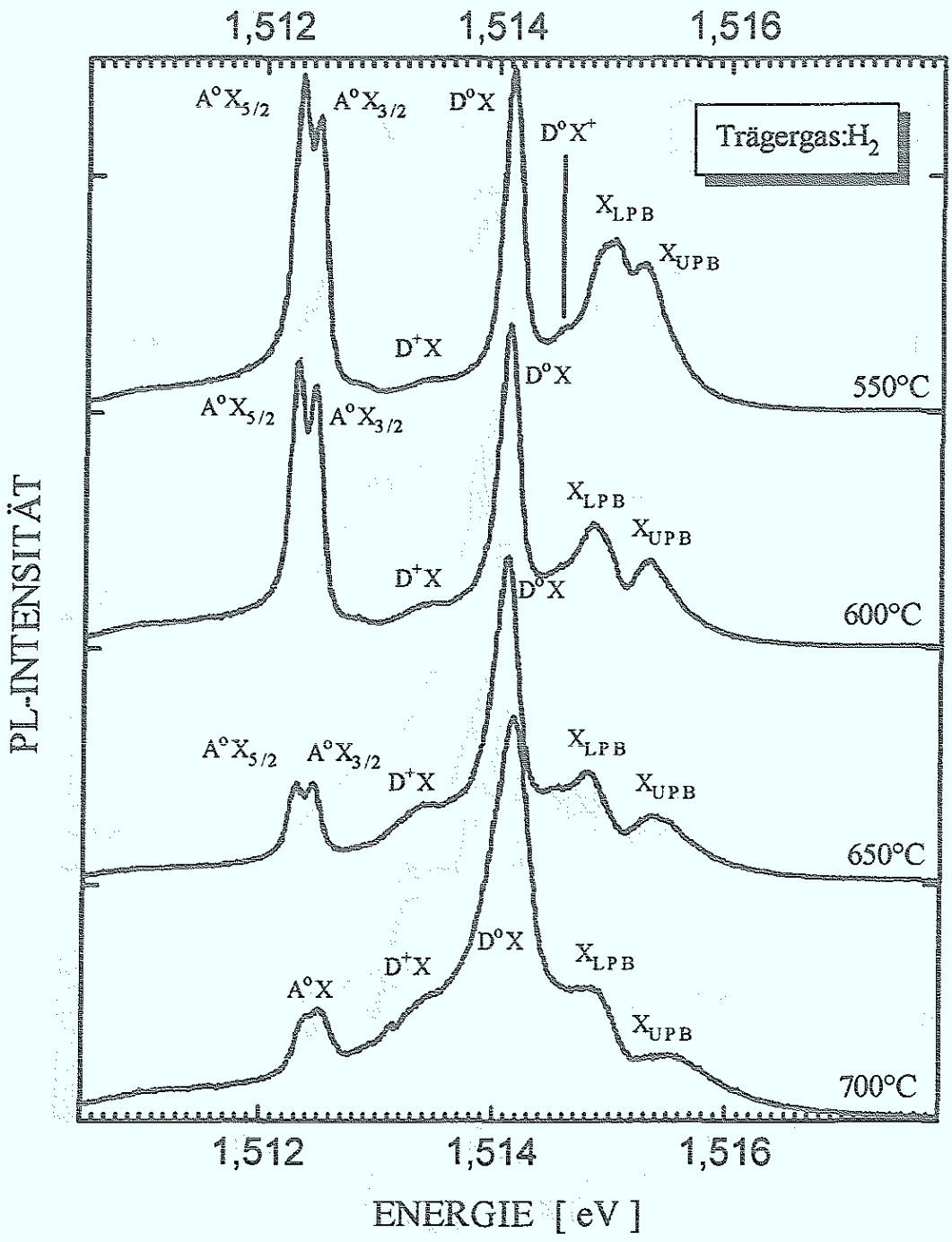


Abb. 3.4: 2K PL-Spektren der unter H_2 hergestellten GaAs-Proben

Deutliche Unterschiede zwischen den Schichten sind in den Donator- bzw. Akzeptorkonzentrationen feststellbar. Um ihre Abhängigkeit von der Depositionstemperatur besser überblicken zu können, zeigen Abb. 3.5 und Abb. 3.6 die Intensitäten der (A^o,X)- und (D^o,X)-Übergänge, die ein Maß für die entsprechenden Konzentrationen sind. Sie wurden jeweils auf die Intensität des freien Exzitons[7] normiert, damit Effekte, die auf der unterschiedlichen Kristallqualität[8] der bei den verschiedenen Wachstumstemperaturen hergestellten Proben basieren, ausgeschlossen werden können.

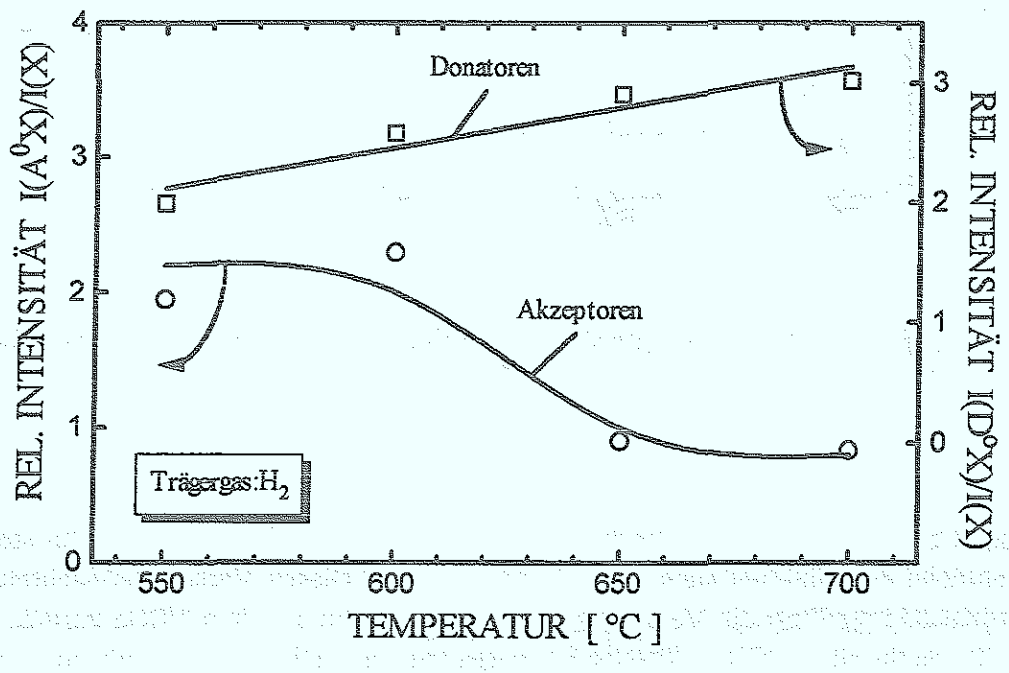


Abb. 3.5: Relative Intensitäten der (D^o,X)- und (A^o,X)-Übergänge als Maß für die Donator- und Akzeptorkonzentration mit H_2 als Trägergas in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur

[7]Es wird im folgenden auf die Intensität des X_{LPB} normiert. Bei korrekter Betrachtungsweise müßte auf die integrierte Intensität des X_{LPB}- und X_{UPB}-Zweiges normiert werden. Solange man jedoch keine absoluten, sondern nur relative Aussagen macht, kann darauf verzichtet werden, da sich für beide Normierungen derselbe Trend ergibt.

[8]Proben hoher Kristallqualität zeichnen sich insbesondere durch eine schmale Halbwertsbreite des (D^o,X)-Übergangs aus, vgl. Kap. 2.8.

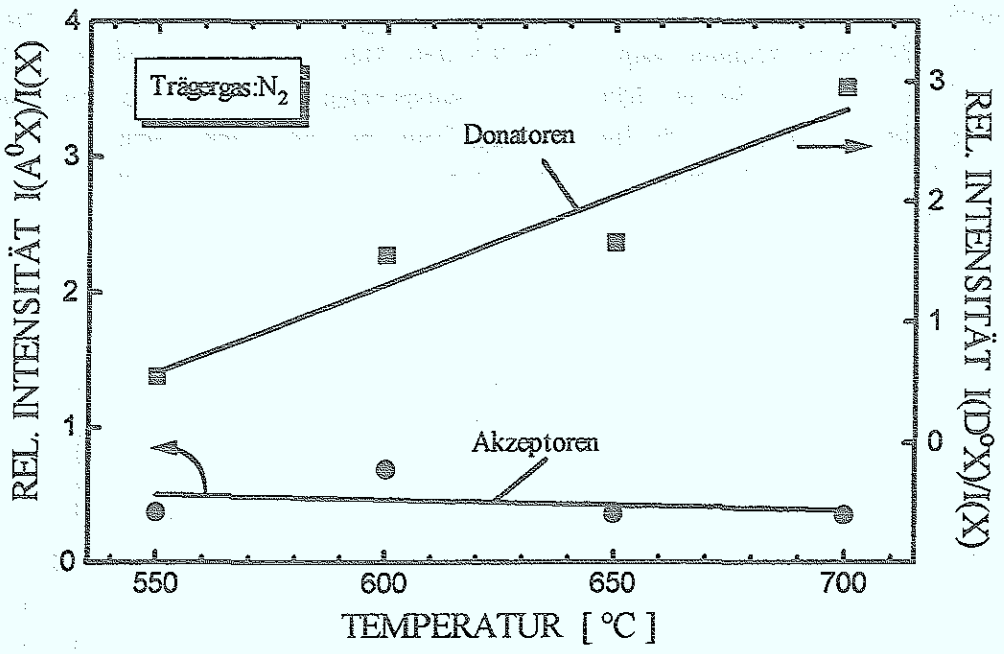


Abb. 3.6: Relative Intensitäten der (D^0,X)- und (A^0,X)-Übergänge als Maß für die Donator- und Akzeptorkonzentration mit N_2 als Trägergas in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur

Betrachtet man zunächst das Temperaturverhalten der Donatorkonzentration, so stellt man eine deutliche Zunahme mit steigender Temperatur fest. Diesen Verlauf beobachtete schon Kuech [Kue85]. Er führt die Verunreinigungen auf Silizium aus dem TEGa zurück, in dem es als Tetraethylsilan (TESi, $Si(C_2H_5)_4$) vorhanden ist. Die, wie er anhand von Hall-Messungen zeigt, hohe Aktivierungsenergie des Donatoreinbaus spricht für eine durch kinetische Reaktion begrenzte Pyrolyse des TESi, analog zu der beim kontrollierten Dotieren mit Silan (SiH_4), wo Oberflächenreaktionen die Einbaurate des Si in den Kristall bestimmen [Str89]. Der thermale Zerfall des TESi findet entweder nahe bzw. direkt auf der Oberfläche statt. Die Einbaurate ist dann proportional zu

$$Si_{GaAs} \sim \frac{Si_{adsorbiert}}{r} \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \tag{3.2}$$

wobei $Si_{adsorbiert}$ die Flächenkonzentration des adsorbierten Si, r die Wachstumsrate und E_A die für diesen Prozeß benötigte Aktivierungsenergie ist. So kann der Verlauf in den Abb. 3.5 und 3.6 qualitativ erklärt werden.

Die Akzeptoren wurden aufgrund der Energielage des (C,A)-Übergangs als Kohlenstoff identifiziert. Das temperaturabhängige Verhalten der Kohlenstoffkonzentration zeigt besonders im Falle von H_2 als Trägergas einen starken Einbruch bei 650 °C, der möglicherweise auf einen Wechsel im Kohlenstoffeinbaumechanismus hinweist (verstärkte β-Eliminierung, vgl. Abschnitt 3.1). Die unter N_2 hergestellten Proben enthalten durchweg weniger Kohlenstoff, wie bereits schon im Falle der Verwendung von TMGa als Gruppe-III-Quelle festgestellt wurde [Hol93].
Um möglichst schwach kompensiertes GaAs zu erhalten, ist die Temperatur zu wählen, bei der möglichst wenig flache Störstellen vorhanden sind. Aus Abb. 3.5 und Abb. 3.6 wird ersichtlich, daß dies bei T=550 °C für N_2 und bei T=650 °C für H_2 der Fall ist. Bei der H_2-Optimierung sind die Verhältnisse nicht ganz so klar wie bei N_2, hier wurde jedoch zugunsten eines niedrigeren Kohlenstoffeinbaus auf Kosten eines etwas erhöhten Donatoreinbaus entschieden. Abb. 3.7 zeigt die unter den optimierten Wachstumstemperaturen erhaltenen Photolumineszenzspektren für die mit TEGa/AsH_3 hergestellten GaAs-Schichten. Zum Vergleich wurde das Spektrum der mit TMGa/AsH_3/N_2 gewachsenen, optimierten Probe [Hol93] hinzugefügt.

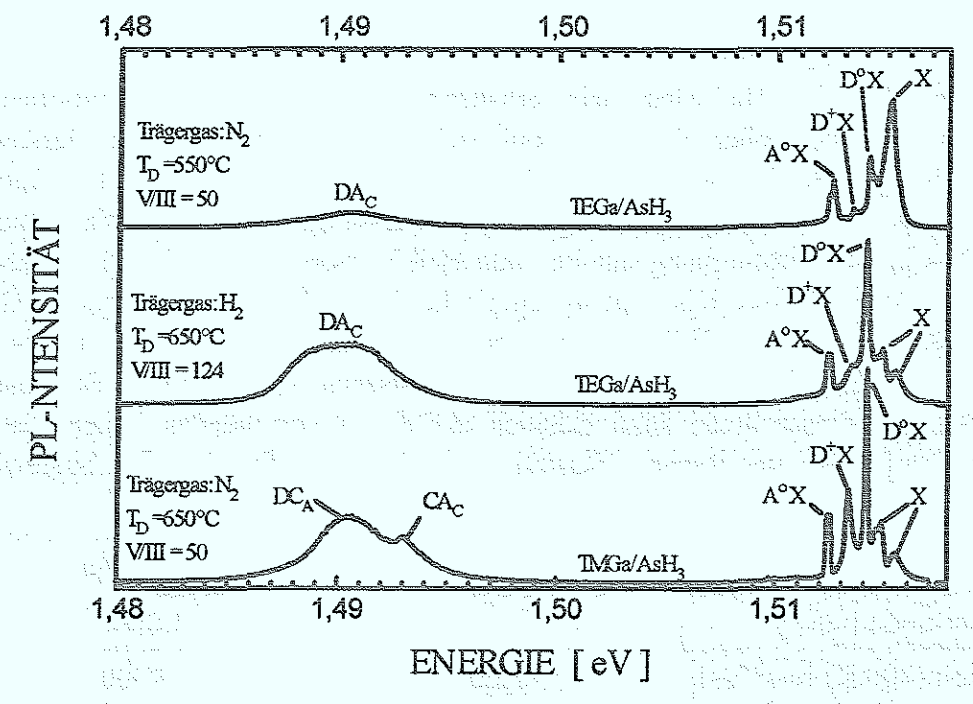


Abb. 3.7: Photolumineszenzspektren der optimierten, mittels TEGa/AsH_3 und TMGa/AsH_3 hergestellten Proben

Bei Betrachtung der beiden ersten Spektren stellt man fest, daß die unter N_2 erhaltene Schicht deutlich weniger flache Störstellen hat als die H_2-Probe, zu erkennen an den wesentlich geringeren Intensitäten der (D^o,X), (D,A_C) und (C,A_C)-Übergänge. Der fast verschwindende (D,A_C)-Übergang im ersten Spektrum zeigt, daß die Stickstoffprobe sehr wenig Kohlenstoff enthält, was sich erwartungsgemäß auch im Vergleich mit der unter TMGa gewachsenen Schicht widerspiegelt. Dagegen enthalten die TMGa/N_2- und TEGa/H_2-Proben etwa gleiche Kohlenstoffkonzentrationen. Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der (D^o,X)-Peaks aller drei Spektren ergibt mit 0,13 meV für die TMGa/N_2-Probe und 0,2 meV TEGa/N_2-Schicht deutlich bessere Werte für die unter Stickstoff hergestellten Proben als die TEGa/H_2-Probe (0,33 meV), was im Einklang mit den in [Hol93] erhaltenen Ergebnissen steht und für die hohe kristalline Qualität der unter N_2 erzeugten Schichten spricht. Die Bestimmung der Halbwertsbreite der TEGa/N_2-Probe erfolgte nur über eine Auswertung der linken Flanke des (D^o,X)-Peaks, da dieser rechtsseitig vom (D^+,X) und vom Polaritonenzweig überlagert wurde.
Als wichtiges Ergebnis der bisherigen Analyse läßt sich feststellen, daß die Verwendung von TEGa als Gruppe-III-Element in Verbindung mit dem Trägergas Stickstoff bei guter Kristallqualität des GaAs zu einem deutlich niedrigeren Kohlenstoffeinbau als mit TMGa führt.

Elekrische Charakterisierung:

Leider ergeben die über Hall-Messungen erhaltenen Ladungsträgerkonzentrationen der TEGa-Proben keine sinnvollen Werte, da offensichtlich zum Zeitpunkt der Herstellung Silizium aus dem bei der Reinigung verwendeten Wasser am Interface zwischen Substrat und gewachsener Schicht eingebaut wurde. SIMS-Messungen und eine Wasseranalyse bestätigen dies in Übereinstimmung mit PL- und Hall-Messungen. Für die PL-Ergebnisse hat dies jedoch keine weitere Konsequenz, da die Eindringtiefe des Ar^+-Lasers im GaAs-System bei ca. 100-200 nm liegt, die untersuchten Schichten aber eine Dicke von mindestens 1000 nm haben. Somit wird nur das tatsächlich hergestellte Bulkmaterial charakterisiert. An dieser Stelle kann lediglich auf die hervorragenden Ergebnisse von Shastry [Sha86], [Sha88] und Razeghi [Raz89], die in Tab. 3.1 aufgeführt sind, hingewiesen werden.

	Shastry	Razeghi
Hall-Konzentration [cm^{-3}]	$1{,}2 \cdot 10^{14}$	$1{,}0 \cdot 10^{13}$
Beweglichkeit (300 K) [cm^2/Vs]	8500	9000
Beweglichkeit (77 K) [cm^2/Vs]	190000	210000
max. Beweglichkeit [cm^2/Vs]	310000 (42 K)	335000 (38 K)

Tab. 3.1: Literaturdaten zur Hall-Messung von mittels TEGa und AsH_3 hergestelltem GaAs (nach [Sha86], [Sha88], [Raz89])

3.4 Verwendbarkeit von Trägergasgemischen aus N_2 und H_2

Um die Auswirkungen eines Trägergasgemisches auf das Wachstum zu untersuchen, wurden vier GaAs-Proben mit TEGa und AsH_3 bei unterschiedlichem Trägergasgemisch, beginnend mit reinem N_2 bis hin zu reinem H_2, hergestellt. Die Wachstumstemperatur betrug 600 °C, eine Kompromißtemperatur, die genau zwischen den optimierten Wachstumstemperaturen für die reinen Trägergase liegt: die Strömungssgeschwindigkeit wurde zu 0,9 m/s und das V/III-Verhältnis zu 50 gewählt. Die Photolumineszenzspektren der exzitonischen Übergänge (Abb. 3.8), die alle bei einer Temperatur von 4 K und einer Leistung von 3 mW und mittels FT-Photolumineszenz (Fourier-Transform-PL) aufgenommen wurden, zeigen, daß die Verwendung von Gemischen einen negativen Einfluß auf die Kristallqualität haben, was sich in einer deutlichen Abschwächung der PL-Intensität insbesondere bei der 50%-Probe, bei der das Trägergas zur einen Hälfte aus N_2 und zur anderen aus H_2 bestand, zeigt. Da die Auflösung der Messungen jedoch recht begrenzt ist, sollten weitere Schlüsse nicht gezogen werden.

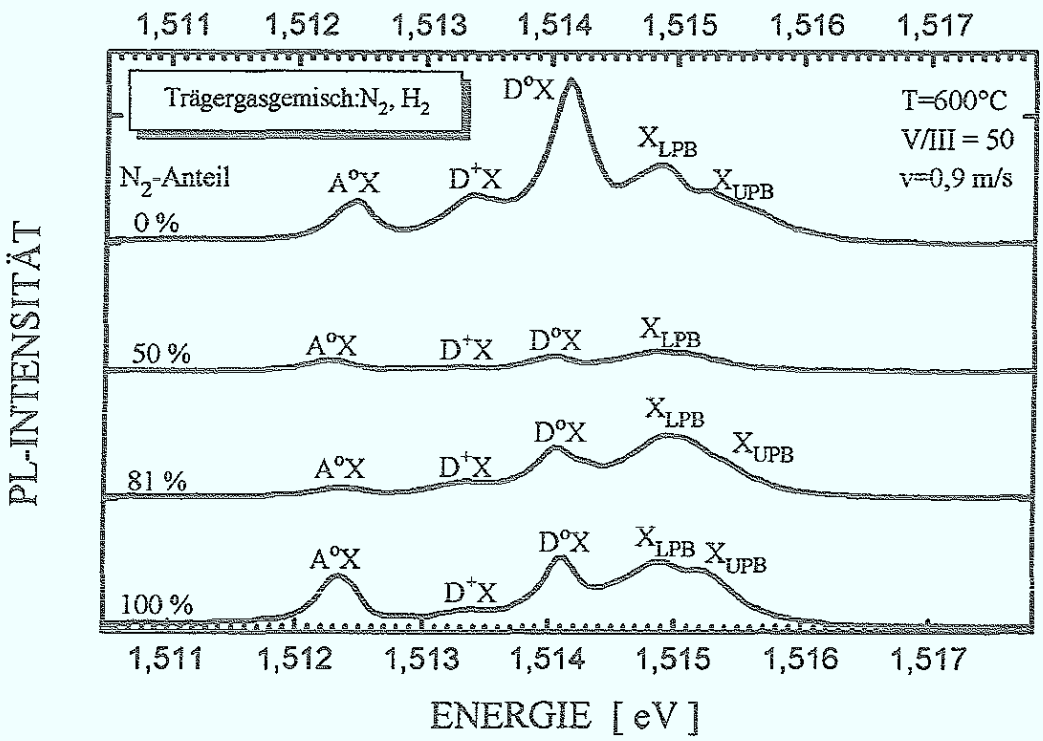


Abb. 3.8: Photolumineszenzspektren des GaAs in Abhängigkeit von der Trägergaszuammensetzung

4 Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$

4.1 Motivation

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die Benutzung von TEGa als Gruppe-III-Element den Kohlenstoffeinbau beim Wachstum von GaAs unter optimierten Bedingungen erheblich reduziert, insbesondere unter Verwendung des Trägergases Stickstoff. Der wesentliche Grund für diese Reduzierung waren die durch β-Eliminierung beseitigten Ga-C-Bindungen.
Natürlich besteht für die bauelementtechnischen Anwendungen (z.B. HBT- oder HEMT-Strukturen) ein in gleicher Weise verstärktes Interesse daran, möglichst kohlenstofffreies $Al_xGa_{1-x}As$ herzustellen. Die für diese Zwecke in der MOVPE-Technik gängigste metallorganische Quellenkombination Trimethylgallium und Trimethylaluminium ist hierzu nicht in der Lage, da hier die hohe Bindungsenergie der Metall-Kohlenstoff-Bindung[9] zu verhältnismäßig großen Kohlenstoffkonzentrationen führen. Insbesondere führen Kuech et al. [Kue87] die auftretende *p*-Leitung in $Al_xGa_{1-x}As$-Schichten hohen Aluminiumanteils (x>0,3) auf den eingebauten Kohlenstoff zurück. Auch ein hohes Arsinangebot kann den Einbau nicht vollständig verhindern [Hol93].
Hinzu kommt noch ein generelles Problem aluminiumhaltiger Verbindungen: es ist die große Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff. Die metallorganischen Aluminiumverbindungen reagieren mit ihm unter Bildung von mitunter flüchtigen Verbindungen, so daß sich der Sauerstoff als tiefe Störstelle im AlGaAs einbauen kann. Dieses hat einen starken, negativen Einfluß auf die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials. Die folgende Abb. 4.1 verdeutlicht, wie ein Sauerstoffmolekül, das sich in der TMAl-Quelle befindet, mit einem TMAl-Molekül reagiert:
Bei den üblichen TMAl-Flaschentemperaturen liegt das Trimethylaluminium in dimerisierter Form vor. Die Dimerverbindung hat einen verhältnismäßig niedrigen Dampfdruck und ist nicht sehr stabil (ca. 0,9 eV=20 kcal/mol), so daß sich ein in der Nähe befindendes Sauerstoffmolekül leicht an das Aluminiumatom anlagern kann (gezeigt in (a) und (b)), was

[9]Die Bindungsenergien der Ga-C-Bindung und der Al-C-Bindung sind mit 2,6 eV (59,0 kcal/mol) bzw. 2,9 eV (65,9 kcal/mol) sehr groß.

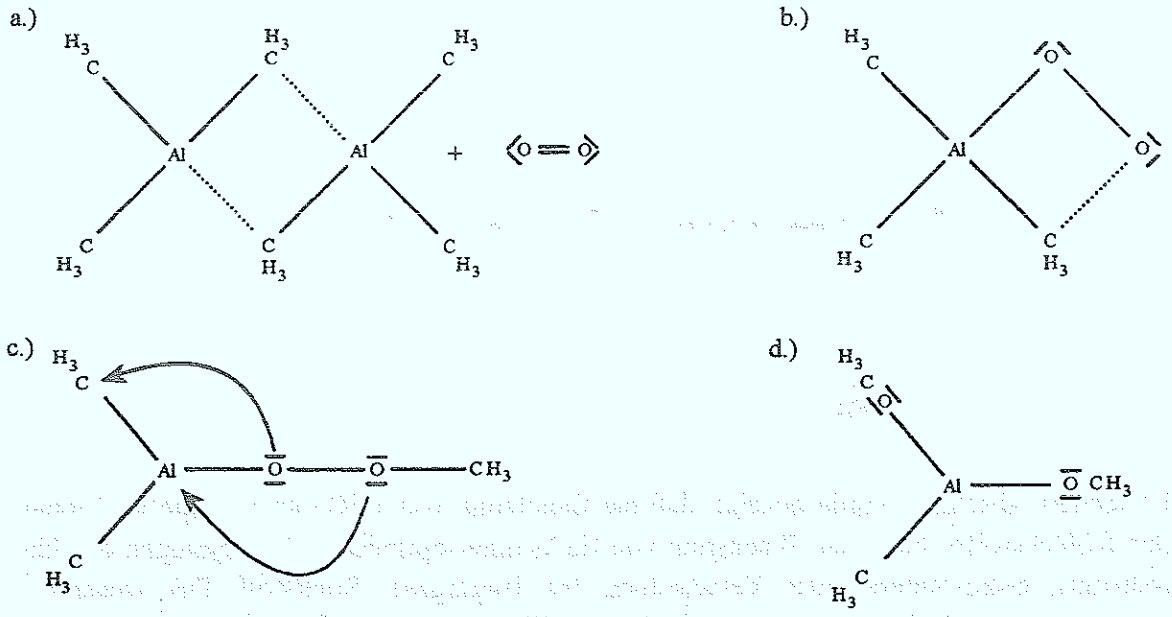


Abb. 4.1: Reaktionen des Trimethylaluminiums mit Sauerstoff

zur Auflösung des Dimerzustands führt. Durch Umordnung der Sauerstoffatome und Methylgruppen, verdeutlicht in den Schritten c) und d), entsteht eine Methoxy-Aluminiumverbindung höheren Dampfdrucks. Dies hat die wichtige Konsequenz, das bei einer sauerstoffkontamierten[10] TMAl-Quelle zunächst die Methoxy-Alanverbindungen aufgrund ihres höheren Dampfdrucks entweichen und erst später das dimerisierte TMAl mit dem geringeren Dampfdruck austreten kann. Die mit TMAl hergestellten Schichten sollten also im Laufe der Benutzung der Quelle weniger Sauerstoff enthalten.

Ein möglicher Ausweg zur Reduzierung des Sauerstoff- und Kohlenstoffeinbaus führt über die Verwendung einer anderen Aluminiumverbindung, dem sogenannten Triisobutyl-aluminium (TiBuAl) [Fre90]. Seine Struktur ist in Abb. 4.2 dargestellt.
Teiloxidierte Verbindungen des TiBuAl bleiben aufgrund ihres niedrigeren Dampfdrucks gegenüber dem Triisobutylaluminium bis zum Schluß in der MO-Flasche, so daß sofort reines Material zur Verfügung steht. Allerdings ist Vorsicht geboten, wenn sich der Flascheninhalt dem Ende neigt, da dann die teiloxidierten Verbindungen zum Vorschein kommen. Ein weiterer Vorzug des TiBuAl ist die wesentlich schwächere Al-C-Bindung, die mit einem deutlich geringeren Kohlenstoffeinbau verbunden ist. Probleme gibt es allerdings

[10]Jede Al-Quelle enthält von vornherein gewisse Mengen an Sauerstoff, die sich bedingt durch den Herstellungprozeß nicht entfernen lassen.

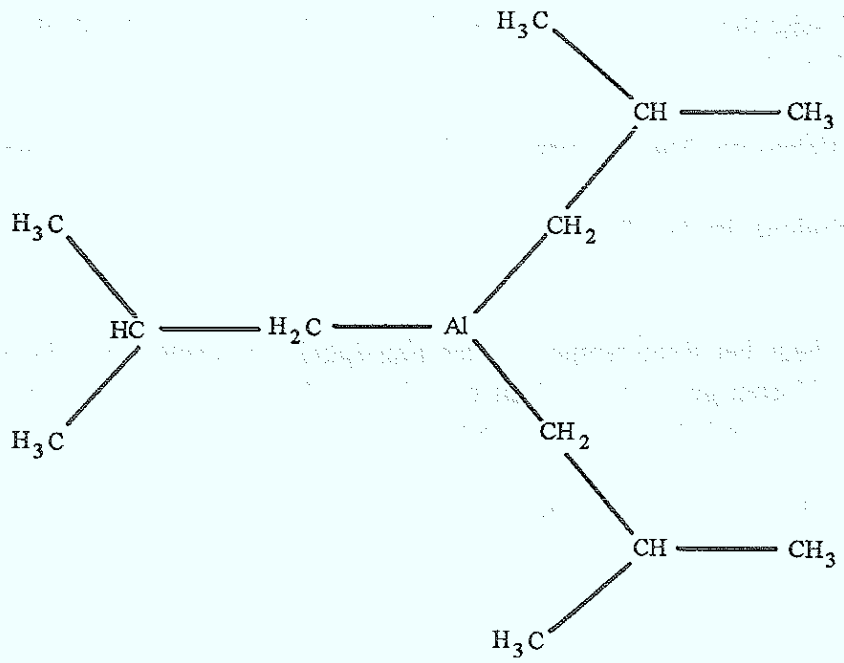


Abb. 4.2: Darstellung des Triisobutylaluminium-Moleküls

mit der Stabilität der Quelle, die sich bereits bei Raumtemperatur in der Flasche zerlegt, [Str89] und ihrem niedrigen Dampfdruck, der die Wachstumsrate des AlGaAs erheblich begrenzt. Weiterhin zeigen Wachstumsuntersuchungen, daß derart instabile Quellen zu inhomogenen Schichten führen [Fre90].
Der Einsatz der neuartigen Aluminiumverbindung (Mono-)[11]Dimethylethylaminalan (DMEAAl) (vgl. Abb. 4.3) bietet in jeder Hinsicht klare Vorteile:

- Es treten keine Al-C-Bindungen mehr auf. Dies wird eine drastische Reduzierung des Kohlenstoffs zur Folge haben.

- Sauerstoff- oder Wasserkontaminationen in der MO-Flasche führen zur Bildung nicht-flüchtiger Verbindungen wie Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) [Hob91], die als Feststoff in der MO-Flasche zurückbleiben, z.B. [Sim93]:

$$(CH_3)_2(C_2H_5)N(AlH_3) + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + Al(OH)_3 + (CH_3)_2(C_2H_5)N \quad .$$

[11]Die Verbindung existiert auch noch in der Bis-Form als (Bis-)Dimethylethylaminalan. In diesem Fall sind zwei Aminmoleküle an ein Alanmolekül gebunden. Ihr Dampfdruck ist aber mit ca. 0,13 mbar bei 20 °C sehr gering und etwa um einen Faktor 10 niedriger als der der Mono-Verbindung, so daß das Arbeiten mit (Mono-)DMEAAl aus Gründen einer wesentlich höheren Wachstumsrate zu empfehlen ist.

Hierdurch wird der Einbau von Sauerstoff aus der Aluminiumquelle als tiefe Störstelle in die Schicht verhindert.

- Die freie Valenz am Aluminiumatom ist koordinativ durch Stickstoff abgesättigt.
- Die Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil und zersetzt sich damit nicht in der Flasche.
- DMEAAl liegt bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor (Schmelzpunkt 5 °C). Es hat damit den Vorteil größerer Reinheit und eines stabilen Dampfdrucks gegenüber festen Quellen wie Trimethylaminalan (TMAAl).
- Die Verbindung eignet sich aufgrund ihrer niedrigen Pyrolysetemperatur (Verlust der Amingruppe beginnt schon bei 60 °C) auch zum Wachstum von Low-Temperature-$Al_xGa_{1-x}As$ (LT-AlGaAs).

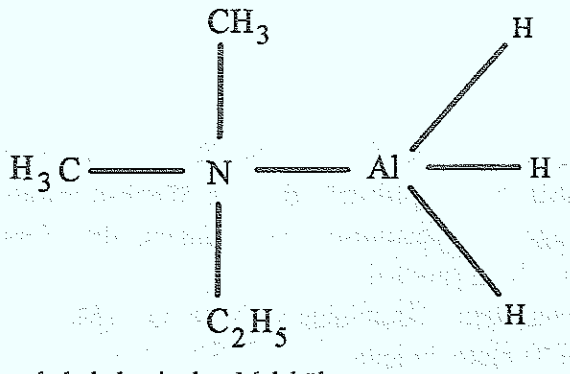


Abb. 4.3: Aufbau des Dimethylethylaminalan-Moleküls

Die Vorteile des DMEAAl zum Wachstum von AlGaAs können natürlich nur dann effektiv ausgenutzt werden, wenn auch eine entsprechend geeignete Galliumquelle verwendet wird. Es liegt nahe, TEGa zu benutzen, da dieses aufgrund des β-Eliminierungsmechanismuses in der Lage ist, den zunächst am Galliumatom gebundenen Kohlenstoff leicht abzuspalten (vgl. Kap. 3). Durch FTIR-Messungen konnte Grady nachweisen, daß die Pyrolye eines Gemisches aus TMAAl und TEGa, was sich gegenüber dem vorliegenden DMEAAl/TEGa-System chemisch sehr ähnlich verhält, an der Substratoberfläche keine nichtflüchtigen Al-C-Bindungen hervorbringt [Gra91]. Dagegen zeigen sich im DMEAAl/TMGa-System sehr wohl oberflächengebundene Al-C-Bindungen, die zu einem höheren Kohlenstoffeinbau führen [Gra90]. Dies hängt höchstwahrscheinlich mit der geringeren Reaktivität von Ethen im Vergleich zu den Methylradikalen zusammen, die dazu führt, daß es zu keinem Alkylübertrag vom TEGa zur Alanverbindung kommt. Dagegen dürfte der Methyl-

übertragung bei der Verwendung von TMGa eine entscheidende Rolle spielen, was mit entsprechend höheren Kohlenstoffkonzentrationen in den $Al_xGa_{1-x}As$-Schichten verbunden ist. Tatsächlich zeigen Untersuchungen von Olsthoorn [Ols92] und Wilkie [Wil92], daß mit der Quellenkombination TEGa/DMEAAl/AsH_3 ein im Vergleich zum TMGa/TMAl/AsH_3-System um den Faktor 50 geringerer Kohlenstoffeinbau festzustellen ist, während mit TMGa/DMEAAl/AsH_3 "nur" eine Reduzierung um den Faktor 6 erreicht wird.
Die im folgenden untersuchten, mit TEGa/DMEAAl/AsH_3 hergestellten $Al_xGa_{1-x}As$-Schichten besitzen alle einen Aluminiumgehalt zwischen 22% und 30%, da dieser Bereich für viele Anwendungen interessant ist und entsprechende Literaturdaten zum Vergleich vorliegen.

4.2 Einfluß der Temperatur

Um $Al_xGa_{1-x}As$-Proben homogener Schichtdicke und Zusammensetzung herstellen zu können, ist das Arbeiten im diffusionskontrollierten Temperaturbereich wichtig. Die Wachstumsrate ternärer Halbleitermaterialien läßt sich aus den Wachstumsraten der entsprechenden binären Verbindungen ermitteln. Geht man nämlich von der Voraussetzung aus, daß es zwischen den Al- und Ga-Verbindungen nicht zu Wechselwirkungen kommt, die die Wachstumsrate verändern, so läßt sich die Wachstumsrate des $Al_xGa_{1-x}As$ als Summe der Einzelraten des GaAs und des AlAs ansetzen:

$$r_{Al_xGa_{1-x}As} = r_{GaAs} + r_{AlAs} \tag{4.1}$$

Dabei ist der Aluminiumanteil x durch das Verhältnis der Wachstumsrate des AlAs zur Gesamtwachstumsrate $r_{GaAs} + r_{AlAs}$ gegeben:

$$x = \frac{r_{AlAs}}{r_{GaAs} + r_{AlAs}} \tag{4.2}$$

Bei bekannten Wachstumsraten der binären Materialien ist es somit möglich, $Al_xGa_{1-x}As$ einer beliebigen Zusammensetzung herzustellen. Selbstverständlich müssen die vorausberechneten Kompositionen durch geeignete Charakterisierungsmethoden (PL- und Röntgenmessung) kontrolliert werden.
Das Temperaturverhalten der Wachstumsraten des GaAs mittels TEGa und AsH_3 ist bereits aus dem letzten Kapitel bekannt (vgl. Abb. 3.2). Es fehlt lediglich noch die entsprechende Abhängigkeit im Falle des AlAs unter Verwendung des Quellenpaares DMEAAl und AsH_3. Hierzu wurden Proben im Temperaturbereich von 400 °C bis 700 °C hergestellt, deren

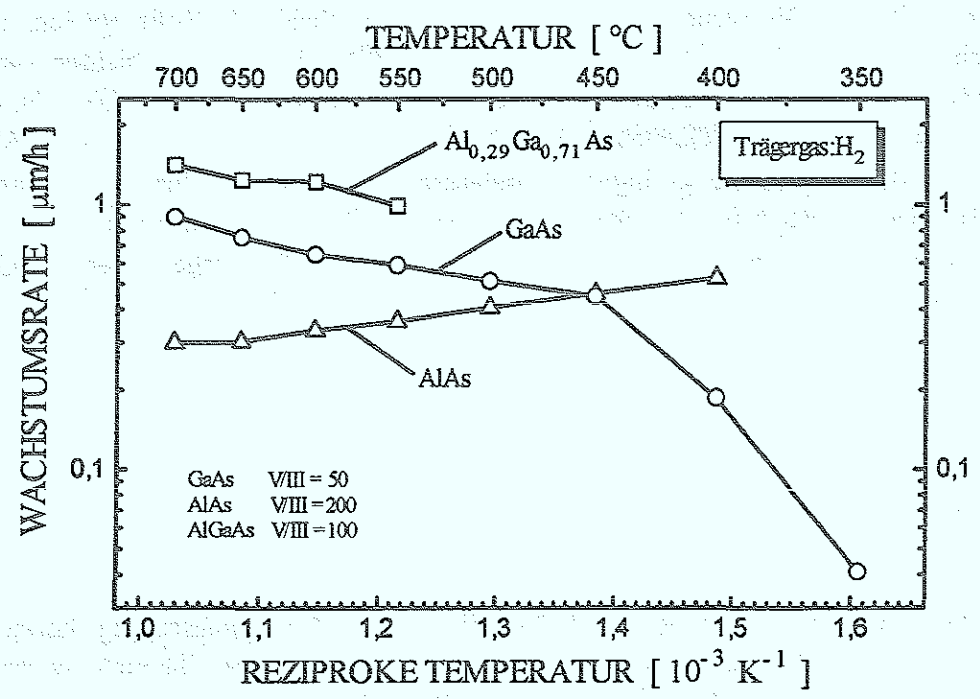


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten von GaAs, AlAs und $Al_{0,29}Ga_{0,71}As$ mit H_2 als Trägergas

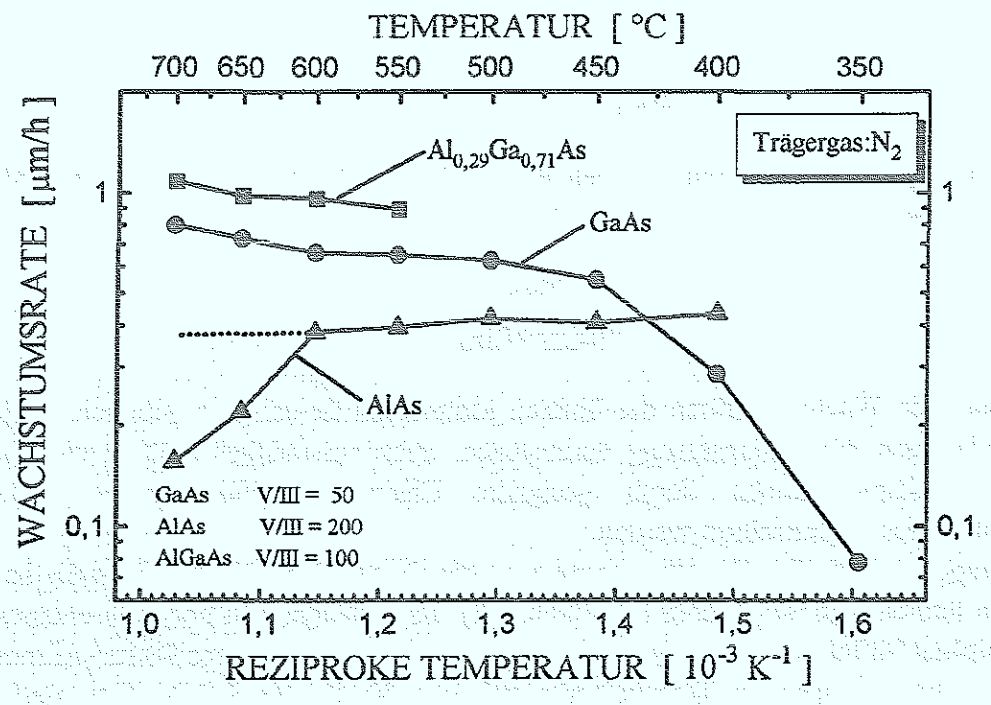


Abb. 4.5: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten von GaAs, AlAs und $Al_{0,29}Ga_{0,71}As$ mit N_2 als Trägergas

Dicke ca. 500 nm betrug und mittels Wägung, Dektak und Röntgenmessung bestimmt wurden. Um Oxidationen der AlAs-Schicht an der Luft zu vermeiden, folgte ihr eine 10 nm dicke GaAs-Deckschicht. Das V/III-Verhältnis betrug bei allen Strukturen 200 in Anlehnung an das in [Hol93] optimierte V/III-Verhältnis zum Wachstum von AlGaAs. Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zeigen die entsprechenden Temperaturabhängigkeiten für die Trägergase Wasserstoff und Stickstoff.

Betrachtet man den Verlauf der AlAs-Wachstumskurven im tieferen Temperaturbereich, so fällt auf, daß selbst bis 400 °C kein kinetisch kontrolliertes Wachstum, verbunden mit einem exponentiellen Abfall in der Wachstumsrate, sondern im Gegenteil sogar ein leichter Anstieg zu niedrigeren Temperaturen hin gemessen wird. Dies spiegelt die geringe thermische Stabilität der DMEAAl-Verbindung bei Temperaturen über 60 °C wider. Ein besonders kritischer Punkt ist der starke Einbruch in der Wachstumsrate des AlAs im Falle von N_2 als Trägergas bei den Temperaturen 650 °C und 700 °C. Dies stellt zunächst in Frage, ob mit DMEAAl überhaupt ein homogenes Wachstum von AlGaAs in diesem Temperaturbereich unter Stickstoff möglich ist. Zur Überprüfung wurden zwischen 550 °C und 700 °C ca. 1 µm dicke $Al_{0,29}Ga_{0,71}As$-Schichten auf eine 100 nm AlAs-Schicht deponiert und mit 10 nm GaAs abgeschlossen, um die $Al_{0,29}Ga_{0,71}$-Schicht vor Oxidation an der Luft zu schützen. Aus den Abb. 4.4 und 4.5 geht jedoch hervor, daß die Wachstumsraten in diesem Bereich nahezu unabhängig von der Temperatur sind. Erfreulicherweise wird kein Einbruch bei 650 °C und 700 °C mit Stickstoff als Trägergas gemessen[12], so daß ein homogenes Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ mit beiden Trägergasen im Temperaturbereich von 550 °C bis 700 °C möglich ist. Eine Berechnung der Wachstumsraten des AlGaAs nach Gl. (4.1) ist möglich, wenn man sich die in Abb. 4.5 abfallende AlAs-Kurve geradlinig verlängert vorstellt (gestrichelte Linie).
Zur Bestimmung der geeignetsten Wachstumstemperatur wurden an Proben mit einem Aluminiumanteil von 22%-25% Photolumineszenzmessungen bei 4 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 4.6 und 4.7 dargestellt.

[12]Der Einbruch in der Wachstumsrate des AlAs bei den Temperaturen von 650°C und 700°C ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der Partialdruck des DMEAAl zu hoch gewählt wurde. Er war im Vergleich zu den Partialdrücken der entsprechenden H_2-Versuche um den Faktor 3 größer. Aufgrund sehr hoher DMEAAl-Konzentrationen könnte es dann zu Vorausfällen auf dem Suszeptor vor dem Substrat kommen, die sich in einem Abfall in den Wachstumsraten bemerkbar machen. Da beim Wachstum von $Al_{0,29}Ga_{0,71}As$ ein deutlich niedrigerer DMEAAl-Partialdruck verwendet wurde, hat man hier keine wachstumsratenveränderende Vorausfälle gemessen.

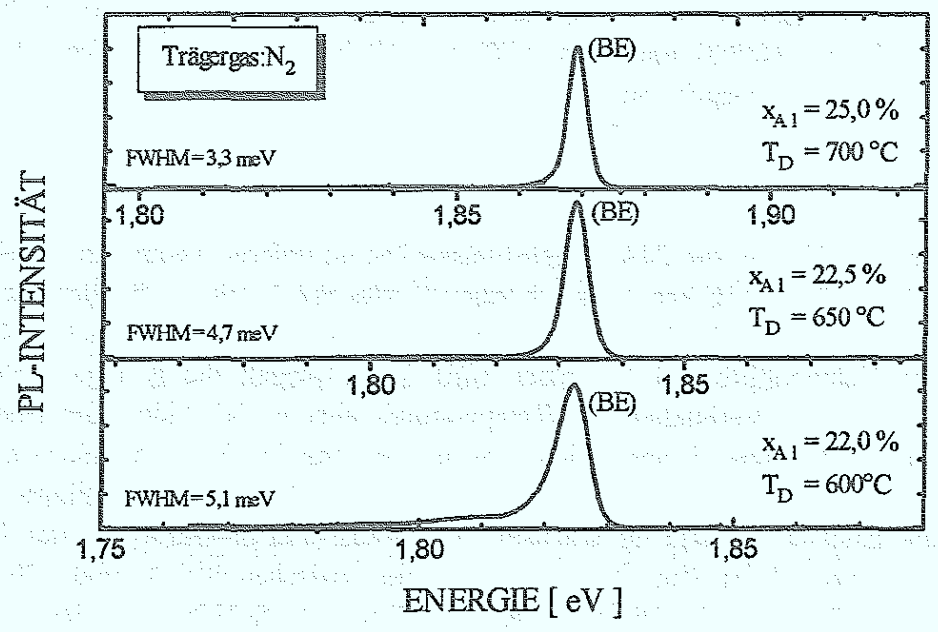


Abb. 4.6: PL-Spektren von AlGaAs, deponiert bei verschiedenen Temperaturen mit N_2 als Trägergas

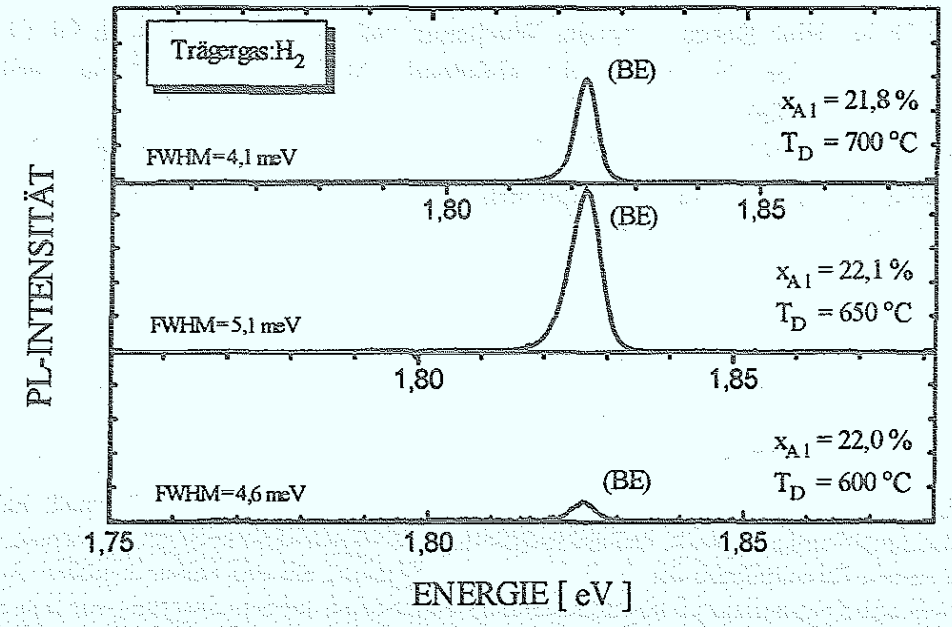


Abb. 4.7: PL-Spektren von AlGaAs, deponiert bei verschiedenen Temperaturen mit H_2 als Trägergas

In allen PL-Spektren erkennt man nur die (BE)-Übergänge, während fast keine (D,A_C)-Rekombination stattfindet, was für extrem niedrige Kohlenstoffkonzentrationen spricht. Die Vorüberlegungen des letzten Abschnitts werden also vollständig bestätigt.
Besonders deutlich zeigt sich der Vorteil der Verwendung von Stickstoff als Trägergas bei der Herstellung von $Al_xGa_{1-x}As$ bei einer Wachstumstemperatur von 600 °C. Das ergibt ein Vergleich der PL-Intensitäten[13] der entsprechenden Proben. Unter N_2 läßt sich bei T_D=600 °C noch eine gute Schichtqualität erzeugen, während dies mit H_2 nicht mehr möglich ist. Die Halbwertsbreite, die ein Maß für die Kristallqualität darstellt, erreicht sowohl mit N_2 als auch mit H_2 als Trägergas ihr Minimum bei 700 °C. Obwohl die N_2-Probe einen höheren Aluminiumanteil (x_{Al}=0,25) aufweist, liegt sie mit 3,3 meV gegenüber der H_2-Probe (4,1 meV, x_{Al}=0,22) deutlich besser. Es ist zu beachten, daß sich die Halbwertsbreite mit zunehmendem Aluminiumanteil aufgrund von Potentialfluktuationen, die durch kompositionelle Unordnung in der Halbleiterlegierung entstehen, vergrößert. Theoretische Abschätzungen, die sowohl klassisch als auch quantenmechanisch durchgeführt wurden, liefern für die Halbwertsbreite Δ_{BE} des (BE)-Übergangs in Abhängigkeit vom Aluminiumanteil x:

$$\Delta_{BE}(\text{meV}) = 1 + 1,63 \cdot \sqrt{x} + 10,4 \cdot x \quad \text{(klassisch)} \tag{4.3}$$

$$\Delta_{BE}(\text{meV}) = 2 \cdot \sqrt{x} + 1,76 \cdot x \quad \text{(quantenmechanisch).} \tag{4.4}$$

Dabei erhält man Gl. (4.3) bei klassischer Betrachtungsweise [Sch84], während die analoge quantenmechanische Beschreibung Gl. (4.4) auf Singh et al. [Sin86] zurückgeht.
Bei einem Vergleich der theoretischen Kurven mit den Halbwertsbreiten der unter Stickstoff und Wasserstoff hergestellten Proben muß besonders die ausgezeichnete Qualität der unter N_2 und 700 °C gewachsenen $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$-Schicht hervorgehoben werden. Ihre Halbwertsbreite liegt mit 3,3 meV zwischen dem klassisch und dem quantenmechanisch berechneten Wert. Selbst mit sehr gutem MBE-Material [Rey86] erreicht man keine wesentlich besseren Daten (Abb. 4.8).

[13] Alle Proben sind unter gleichen Bedingungen gemessen worden, so daß die PL-Intensitäten direkt miteinander verglichen werden können.

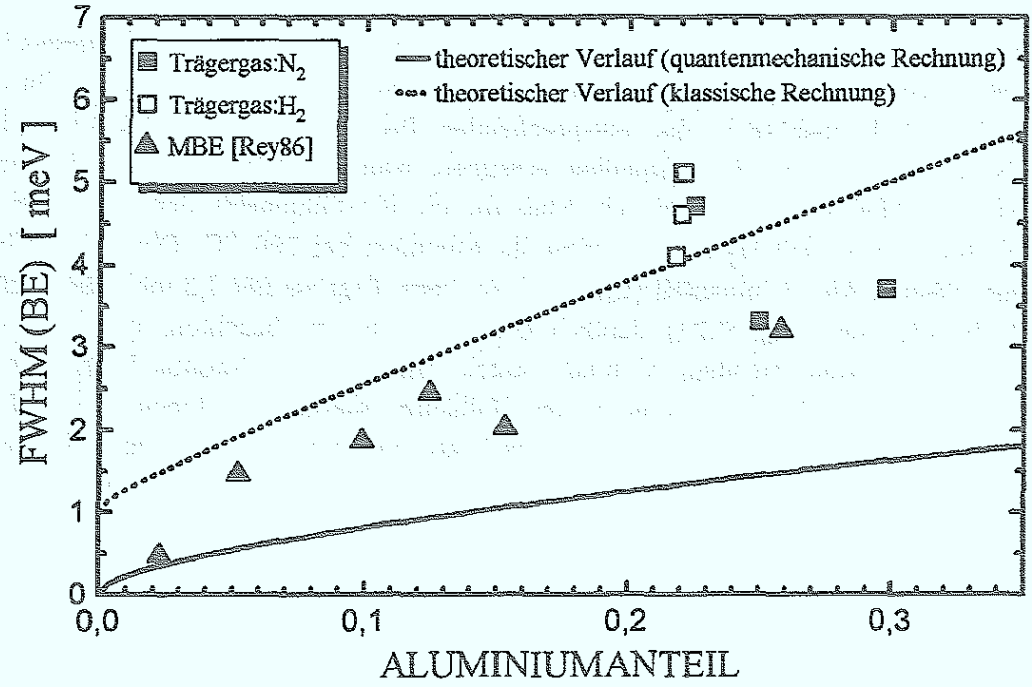


Abb. 4.8: Halbwertsbreiten des (BE)-Übergangs von $Al_xGa_{1-x}As$ in Abhängigkeit vom Aluminiumanteil

4.3 Einfluß des V/III-Verhältnisses

Nachdem im letzten Abschnitt mit 700 °C die beste Wachstumstemperatur für beide Trägergase ermittelt wurde, soll nun das V/III-Verhältnis optimiert werden. In den folgenden Versuchen ist bei konstantem Gruppe-III-Partialdruck lediglich der Arsinpartialdruck verändert worden. Die Beurteilung der Schichtqualität wird wiederum mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen vorgenommen. Durch die bei allen Messungen konstant gehaltene Anregungsleistung der Proben (P_{Probe}=200 $\mu W/cm^2$) können die Intensitäten der (BE)-Übergänge direkt miteinander verglichen werden.

Abb. 4.9 und 4.10 zeigen jeweils getrennt für beide Trägergase die Halbwertsbreiten und Intensitäten der (BE)-Übergänge in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis, das zwischen 50 und 200 variiert wurde.

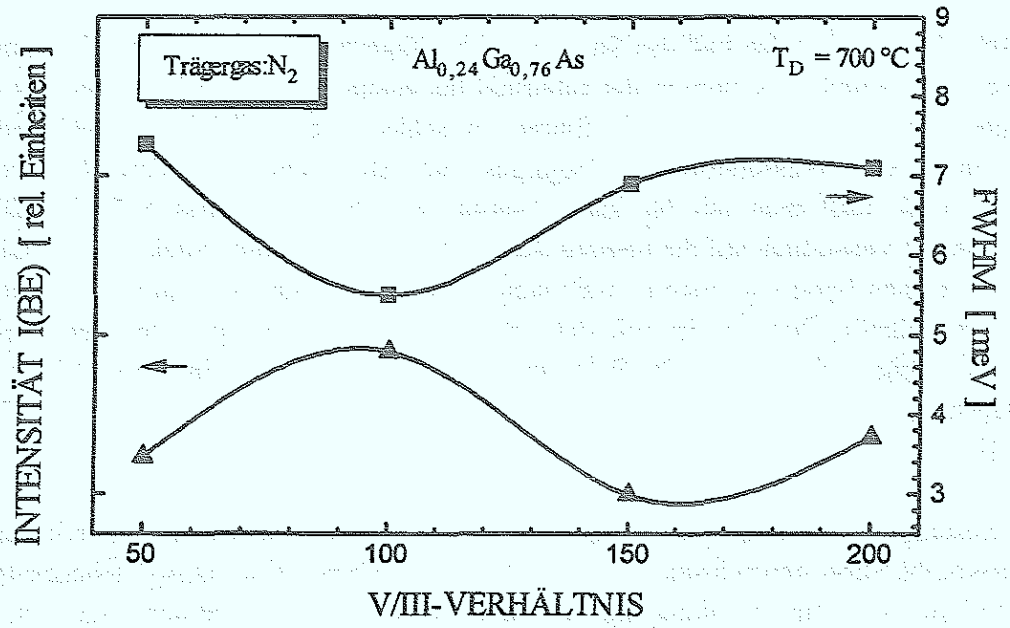


Abb. 4.9: Abhängigkeit der integrierten (BE)-Intensität und der FWHM vom V/III-Verhältnis beim $Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ mit N_2 als Trägergas

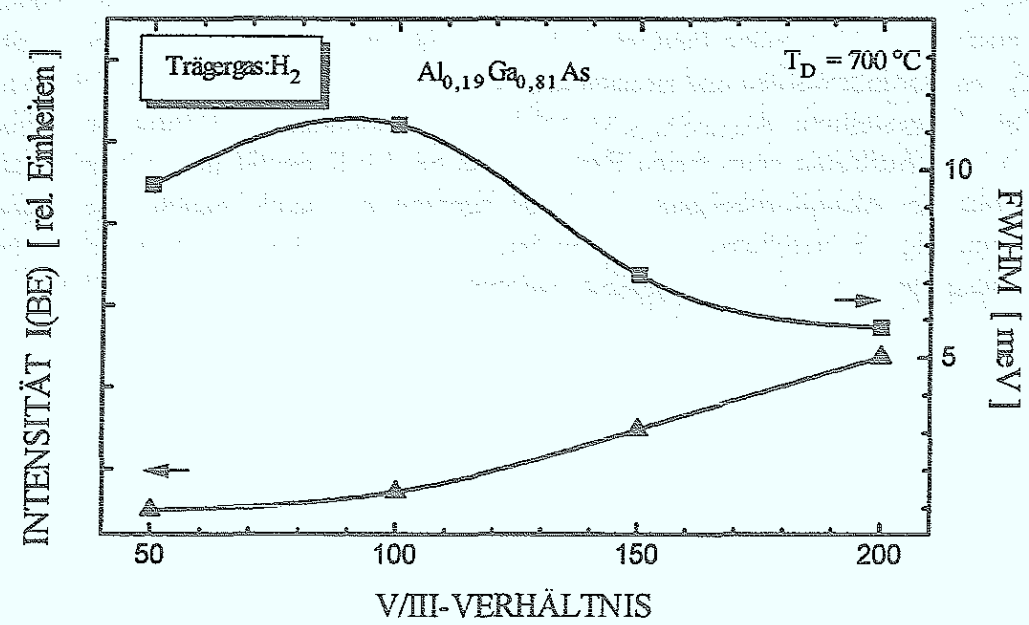


Abb. 4.10: Abhängigkeit der integrierten (BE)-Intensität und der FWHM vom V/III-Verhältnis beim $Al_{0,19}Ga_{0,81}As$ mit H_2 als Trägergas

Aus Abb. 4.9 geht für den Fall des Stickstoffs als Trägergas ein deutliches Minimum in der Halbwertsbreite und Maximum in der Intensität bei einem V/III-Verhältnis von 100 hervor. Geringere und höhere Verhältnisse führen zu schlechterer Kristallgüte, während unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas mindestens ein V/III-Verhältnis von 200 benötigt wird. Daß man mit N_2 als Trägergas mit der Hälfte des V/III-Verhältnisses auskommt, ist vermutlich auf die bessere Zerlegung des AsH_3 unter Stickstoff zurückzuführen, hier reichen bereits geringere Arsinmengen zur Herstellung sehr guter Schichten aus. Um die exzellente Qualität der mit der neuen Alanverbindung gewachsenen Proben zu illustrieren, zeigt Abb. 4.11 die PL-Spektren der optimierten Proben im Vergleich zu der mit der herkömmlichen Quellenkombination TMGa/TMAl/AsH_3 bestmöglichen $Al_xGa_{1-x}As$-Probe [Hol93].

Der wesentliche Unterschied zwischen dem mit der neuen und herkömmlichen Quellenkombination gewachsenen $Al_xGa_{1-x}As$ ist das Fehlen des (D,A_C)-Übergangs unter Verwendung der Alanverbindung, was extrem niedrige Kohlenstoffverunreinigungen anzeigt (vgl. Abb. 4.11 a, b mit c). Bestätigt wird dies von Wilkie et al. [Wil92], der 60%-iges, nominell undotiertes $Al_{0,60}Ga_{0,40}As$ mit DMEAAl/TEGa/AsH_3/H_2 herstellte und bei einer Hallcharakterisierung klare n-Leitung fand (n=8·10^{15} cm^{-3}). Auch SIMS-Messungen detektierten weder Kohlenstoff noch Sauerstoff.
Vergleicht man die Spektren Abb. 4.11 a und 4.11 b miteinander, so erkennt man im Falle von N_2 als Trägergas (4.11 a) neben der schmaleren Halbwertsbreite des (BE)-Übergangs einen zusätzlich auftretenden Peak (FE). Dieser kann im folgenden dem freien Exziton im AlGaAs zugeordnet werden und ist nach unserem Kenntnisstand bisher noch nicht in mit der MOVPE hergestelltem $Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ solch hoher Aluminiumkonzentration beobachtet worden. Das Auftreten eines freien Exzitonpeaks bei 1,6 K deutet im Zusammenhang mit dem Fehlen des Akzeptorübergangs auf eine insgesamt, also auch bezüglich der Donatoren extrem niedrige Störstellenkonzentration hin, da sich die Exzitonen im Falle höherer Konzentrationen an Störstellen binden würden, um einen niederenergetischen Zustand einzunehmen. Dies hätte das Verschwinden des (FE)-Peaks zur Folge.

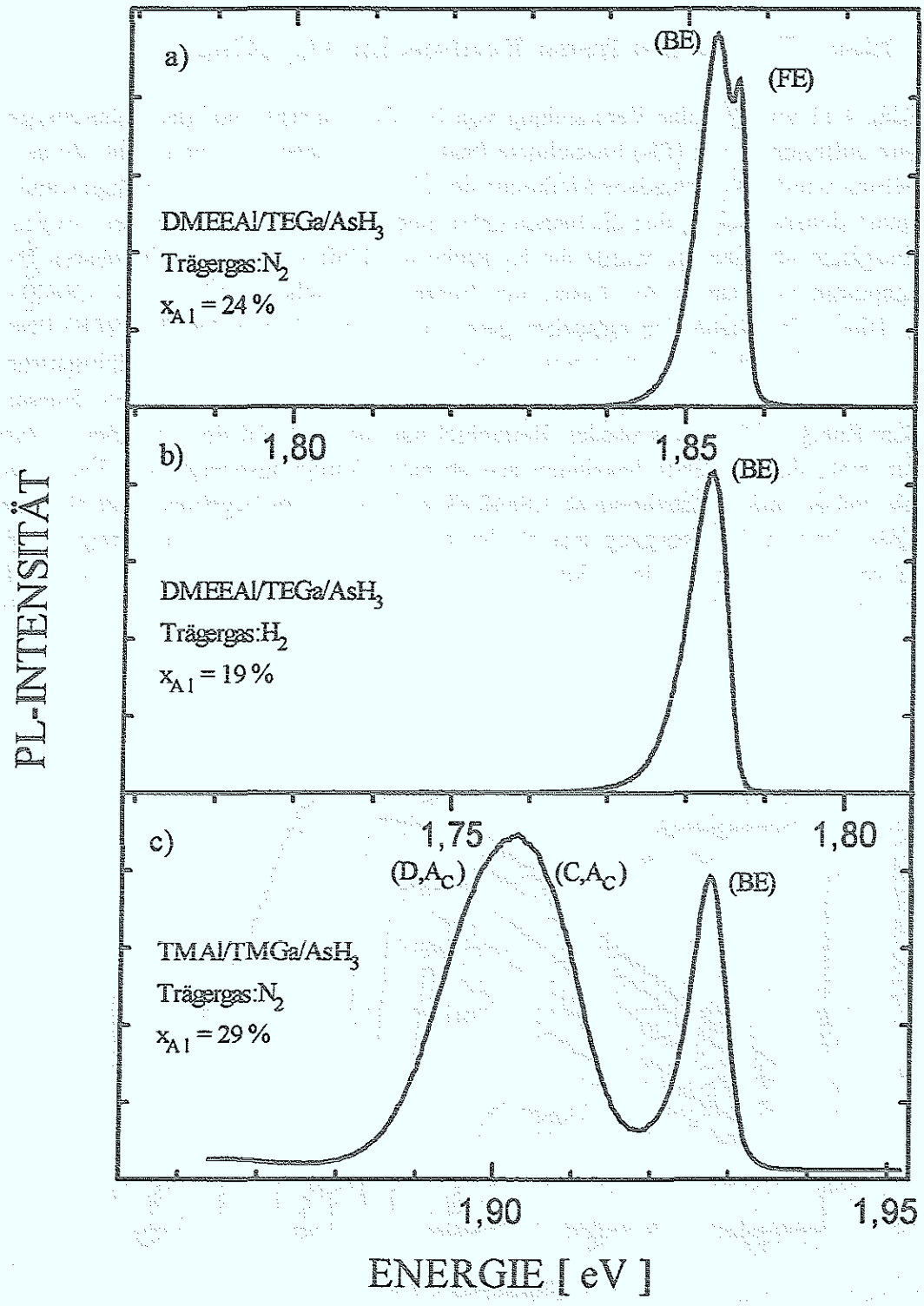


Abb. 4.11: Photolumineszenzspektren der optimierten $Al_xGa_{1-x}As$ Proben

4.4 Besondere Photolumineszenzeigenschaften

4.4.1 Identifikation des freien Exzitons im $Al_{0,24}Ga_{0,76}As$

Der in Abb. 4.11 im Falle der Verwendung von N_2 als Trägergas auf der höherenergetischen Seite auftretende, mit (FE) bezeichnete Peak wird nun genauer untersucht. Zu seiner Identifizierung wurden verschiedene Methoden der Photolumineszenzmessung angewandt. Um zunächst sicherzustellen, daß die beiden (BE)- und (FE)-Peaks keine weiteren exzitonischen Übergänge überdecken, wurde die N_2-Probe mit Hilfe eines durchstimmbaren Dye-Lasers, gepumpt von einem Ar^+-Laser, mit Energien zwischen 1,8501 und 1,8600 eV angeregt. Dieser Energiebereich entspricht gerade der Gesamtbreite der (BE)/(FE)-Peaks. Abb. 4.12 zeigt die mit festen Anregungsenergien gemessene Spektren in halblogarithmischer Darstellung. Die eingetragenen Pfeile geben die bei der entsprechenden Messung verwendete Energie des Lasers wieder. Betrachtet man den Verlauf der einzelnen Kurven, so erkennt man, daß das erste Maximum erst ab einer Anregungsenergie des Lasers von 1,8530 eV und das zweite Maximum ab 1,8548 eV auftritt. Dieses Ergebnis ist verständlich, da der (BE)- bzw. (FE)-Übergang erst ab der entsprechenden Energie angeregt werden kann. Dazwischen jedoch existieren keine weiteren Peaks, was gleichbedeutend damit ist, daß durch die beiden (BE)- und (FE)-Peaks keine anderen exzitonischen Übergänge verdeckt werden.

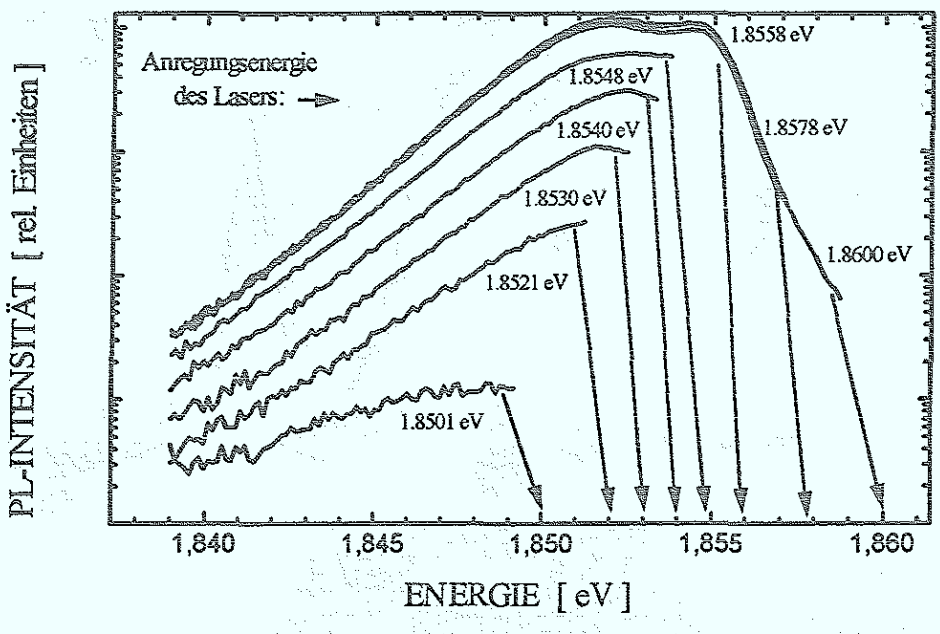


Abb. 4.12: Anregungsspektrum der unter N_2 hergestellten, optimierten Probe

Ein Steigern der Laserenergie auf Werte bis 1,900 eV in 5 meV-Schritten beeinflußt die Intensitätsverhältnisse im Spektrum nicht. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß der mit (FE) bezeichnete Peak kein angeregter Zustand des (BE)-Übergangs ist, sondern tatsächlich auf das freie Exziton im $Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ zurückzuführen ist.
Um die Aussage sicherzustellen, wurde die Temperatur von 1,6 K bis auf 20,5 K in Schritten von 2,5 K sukzessiv erhöht. Ähnliche Untersuchungen machte bereits Olsthoorn [Ols91] an AlGaAs-Schichten, die mit der gleichen Quellenkombination unter Verwendung von H_2 als Trägergas hergestellt wurden. Er erhielt allerdings bei einer Temperaturerhöhung eine Schulter auf der hochenergetisch liegenden Seite des exzitonischen Spektrums, die er dem freien Exziton zuordnete, da es aufgrund seiner größeren Aktivierungsenergie erst bei höheren Temperaturen auftritt.

Abb. 4.13 zeigt die Spektren der unter Stickstoff erzeugten Probe. Deutlich erkennt man, wie sich die Intensität des (FE)-Peaks auf Kosten des (BE)-Übergangs bei einer Temperaturzunahme vergrößert, bis letzterer schließlich bei 20,5 K vollständig verschwunden ist. Dann besitzen alle Exzitonen genügend Energie, um den störstellengebundenen Zustand zu überwinden. Das Ergebnis ist die Existenz nur noch freier Exzitonen. Ein Blick auf die höherenergetischen Seite zeigt im Gegensatz zu Olsthoorn keinen neu auftretenden Peak [Ols91], was eindeutig belegt, daß der mit (FE) bezeichnete, schon bei 1,6 K gefundene Übergang tatsächlich auf die Existenz des freien Exzitons im $Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ zurückgeht.
Die Energiedifferenz des (BE)- und des (FE)-Übergangs liefert die Bindungsenergie des Exzitons an die Donatorstörstelle. Es ergibt sich ein Wert von 3,3 meV, der gut mit dem Literaturwert von 3,5 meV [Sch82] übereinstimmt.

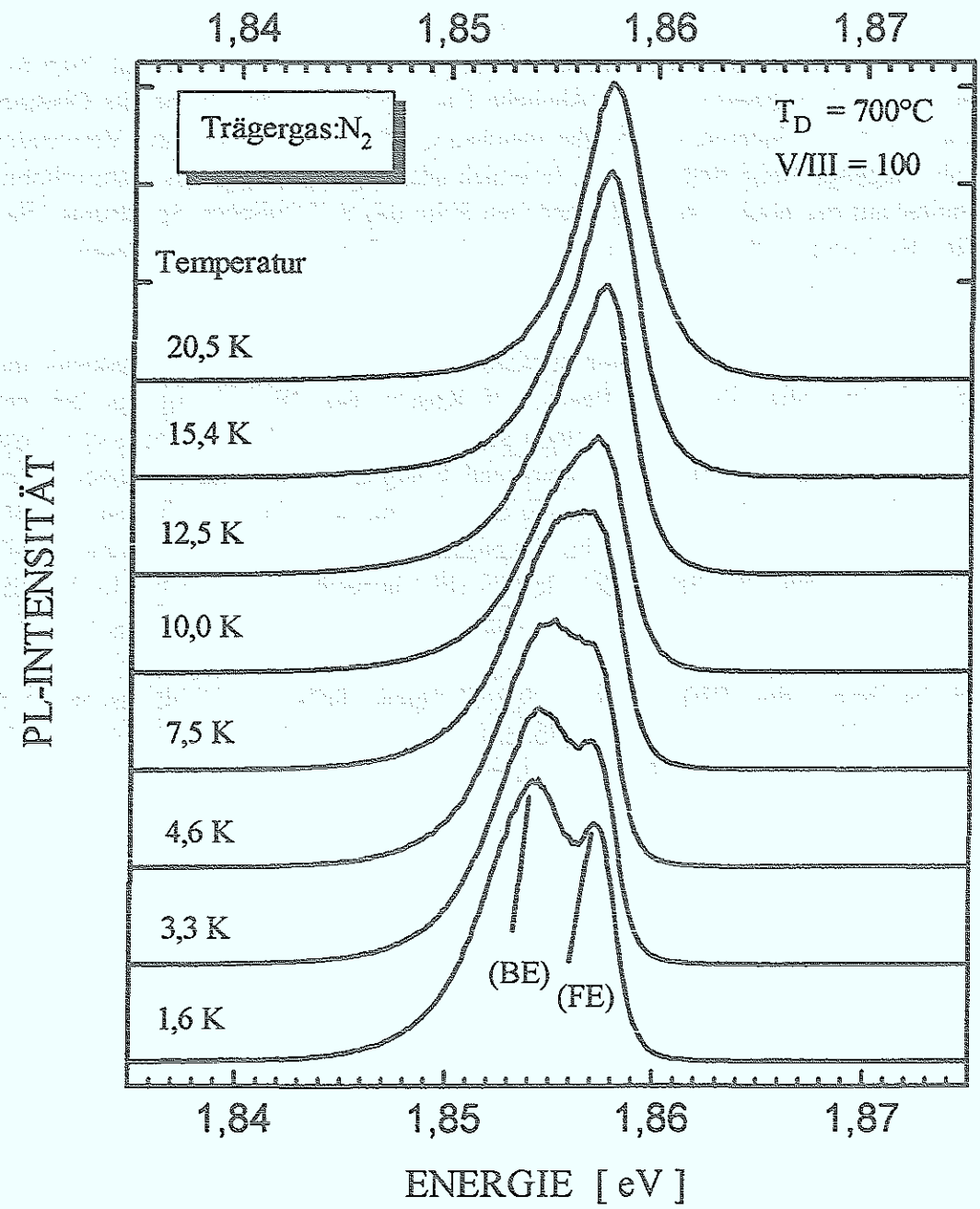


Abb. 4.13: Temperaturabhängige PL-Messung zur Identifizierung des (FE)-Übergangs

4.4.2 Phonon-Replica des (BE)-Übergangs

In qualitativ hochwertigen $Al_xGa_{1-x}As$-Proben findet man unterhalb des (BE)-Peaks das zugehörige Phononreplica [Pav92]. Es wurde daher im relevanten Energiebereich ein hochaufgelöstes Photolumineszenzspektrum aufgenommen, das in Abb. 4.14 in halblogarithmischer Darstellung wiedergegeben ist.

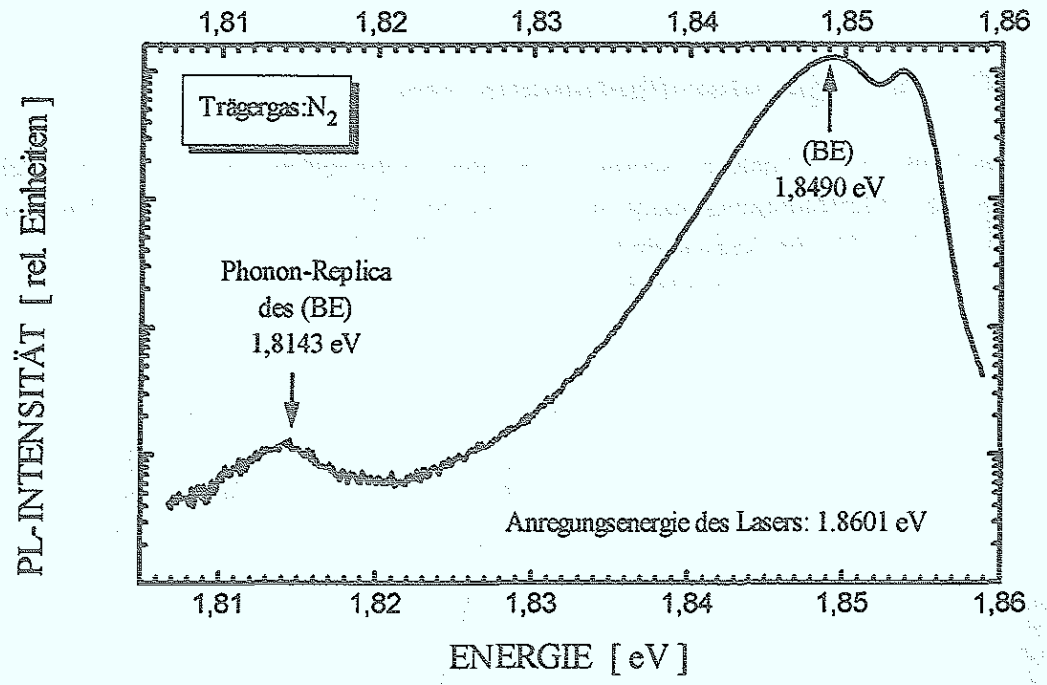


Abb. 4.14: Messung des Phonon-Replicas im $Al_{0,24}Ga_{0,76}As$

Tatsächlich erkennt man ein klares Maximum bei einer Energie von 1,8143 eV. Diese wurde eindeutig als das LO-Phonon-Replica des 34,7 meV höherliegenden (BE)-Übergangs identifiziert. Wird nämlich die Anregungsenergie des Lasers, die im Falle der Abb. 4.14 1,8601 eV betrug, auf einen unterhalb von 1,8490 eV, aber oberhalb von 1,8143 eV liegenden Wert erniedrigt, so verschwindet der Peak bei 1,8143 eV. Zum Vergleich sei an dieser Stelle angemerkt, daß der (D,A_C)-Übergang bei einer Energie von ca. 25 meV unterhalb des (BE)-Übergangs zu erwarten wäre (vgl. Abb. 4.11). Dort ist jedoch kein Peak zu erkennen.

4.4.3 Homogenitätsuntersuchung

Zur Überprüfung der kompositionellen Homogenität der unter den optimierten Wachstumsparametern erzeugten N_2-Probe wurden drei Photolumineszenspektren an verschiedenen Stellen des Wafers aufgenommen. Für die drei Meßpositionen im Abstand von 2 mm ergeben sich aus den Energielagen des (BE)-Übergangs nach Gl. (2.17) Aluminiumanteile von 23,94%, 24,00% und 24,02%. Dies macht im Mittel eine Schwankung des Al-Anteils von 0,02% pro Millimeter aus, was ein ausgezeichnetes Ergebnis ist.

4.4.4 Raumtemperatur-Photolumineszenz

Zum Abschluß der Analyse wurden an der optimierten N_2- und H_2-Schicht Raumtemperatur-Photolumineszenzmessungen gemacht. Die Raumtemperatur-Eigenschaften sind besonders für die Verwendung als optische Bauelemente von großer Bedeutung. Abb. 4.15 zeigt die unter gleichen Bedingungen gemessenen PL-Spektren.

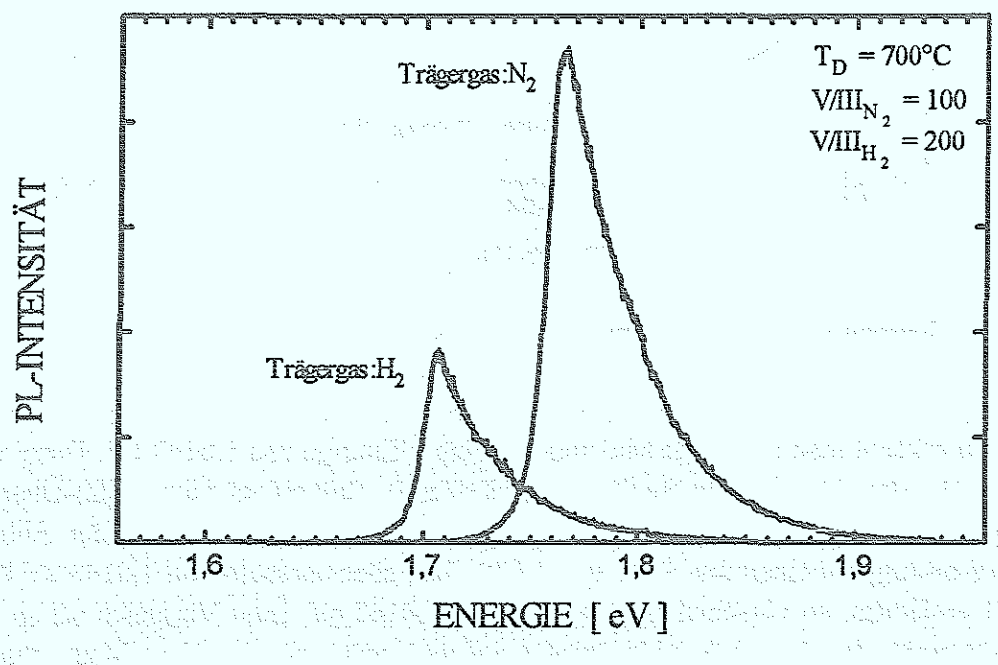


Abb. 4.15: Raumtemperatur-PL-Spektren für die optimierten, unter N_2 und H_2 hergestellten Proben

Für Temperaturen größer als 100 K geht der (BE)-Übergang aufgrund der thermischen Dissoziation der Exzitonen in eine Band-zu-Band-Rekombination über [Pav92]. Dabei ist die Intensitätsverteilung der spontanen Lumineszenz proportional zu $\exp[-(E-E_{gap})/kT_e]$,

wobei T_e die Temperatur der Elektronen darstellt [Böe90]. Dabei stimmt bei Temperaturen oberhalb von 10 K die Elektronentemperatur mit der Gittertemperatur überein [Dea82]. Aus dem hochenergetischen Teil der Spektren ergeben sich im Falle beider Trägergase mit ca. 360 K etwa die gleichen Temperaturen. Dieses Ergebnis erscheint durchaus realistisch, da sich die Proben aufgrund der Laseranregung etwas erwärmt haben könnten. Die Übereinstimmung der errechneten Temperaturen ist unmittelbar verständlich, da beide Messungen mit gleicher Anregungsleitung durchgeführt wurden. Deutlich erkennt man, daß das Maximum der N_2-Probe um einen Faktor 2,6 höher liegt als das der H_2-Schicht. Diese höhere Intensität weist auf eine geringere Sauerstoffkonzentration in der N_2-Probe hin. Bei der Diskussion dürfen allerdings auch die möglicherweise unterschiedlichen Diffusionslängen der Elektronen und Löcher in den beiden Proben und die ungleichen Aluminiumkonzentrationen nicht außer Acht gelassen werden.

4.5 Zusammenfassender Vergleich

In der nachfolgenden Tabelle sollen die wichtigsten Ergebnisse der optimierten Schichten dieses Kapitels nochmals zusammengefaßt werden:

Verwendete Quellen	DMEAAl/TEGa	DMEAAl/TEGa	TMAl/TMGa
Trägergas	N_2	H_2	N_2
Wachstumstemperatur [°C]	700	700	700
V/III-Verhältnis	100	200	≥160
Aluminiumgehalt [%]	25,7	21,8	24
Hallkonzentration[14] (300K) [cm^{-3}]	$3{,}6\cdot10^{15}$	$1{,}2\cdot10^{16}$	$1{,}3\cdot10^{16}$
Beweglichkeit (300K) [cm^2/Vs]	2838	2943	2256
Beweglichkeit (77K) [cm^2/Vs]	7925	7532	4466
FWHM (BE) [meV]	3,3 (x_{Al}=24%)	4,1 (x_{Al}=19%)	5,2 (x_{Al}=29%)
(D,A_C)-Übergang	nicht vorhanden	nicht vorhanden	deutlich vorhanden
freies Exziton	gut zu erkennen	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Raumtemperatur-Photolumineszenz	weniger nichtstrahlende Zentren	mehr nichtstrahlende Zentren	nicht gemessen worden
Oberfläche	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Tab. 4.1: Tabellarischer Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der optimierten AlGaAs-Proben

[14]Es ist zu beachten, daß das im Kap. 3 angesprochene Reinigungsproblem bei den mit DMEAAl hergestellten Schichten zum damaligen Zeitpunkt noch nicht gelöst war, so daß die gemessenen Hallkonzentrationen zu hoch und die zugehörigen Beweglichkeiten zu niedrig ausfallen werden. Ein Vergleich mit der mit TMAl erzeugten, optimierten Schicht zeigt aber trotzdem, daß mit der neuen Alanquelle deutlich bessere Werte erreichbar sind.

Aus der Tab. 4.1 geht eindeutig hervor, daß das qualitativ hochwertigste $Al_xGa_{1-x}As$ mit der neuen Alanquelle in Verbindung mit Triethlygallium und Stickstoff als Trägergas hergestellt werden kann. Dabei zeichnet sich die Schicht durch eine extrem niedrige Kohlenstoffkonzentration, aber auch durch eine geringe Sauerstoffkontamination aus, was die theoretischen Vorüberlegungen zu Beginn des Kapitels voll bestätigt. Das Material ist somit zur Herstellung von Bauelementen hervorragend geeignet. Zusätzlich ergibt sich mit N_2 als Trägergas im Vergleich zu H_2 noch der Vorteil, daß ein nur halb so großes V/III-Verhältnis benötigt wird, wobei der positive Nebeneffekt eines geringeren Arsinverbrauchs resultiert.

5 *p*-Dotierung in GaAs

Der Einsatz üblicher metallorganischer Quellen wie z.B. TMGa und TMAl führt naturgemäß zu einem erhöhten Kohlenstoffeinbau in MOVPE-Schichten, was man gewöhnlich verhindern möchte. Dieser Effekt läßt sich jedoch auch gezielt ausnutzen, da Kohlenstoff in GaAs als flache Akzeptorstörstelle beobachtet wird (z.B. [Kue84]), womit er als möglicher *p*-Dotierstoff in Frage kommt.
Neben ihm sind bereits viele andere *p*-Dotierstoffe im GaAs untersucht worden. In der Regel benutzt man Zink, Magnesium, Beryllium oder Cadmium [Hob90], [Nor90], [Tew90], [Sil89], [Man72]. Diese Stoffe können allerdings den in der Bauelementtechnologie geforderten Ansprüche scharfer Dotierprofile und großer aktiver Löcherkonzentration (z.B. hoch *p*-dotierte Basis im HeteroBipolarTransistor, HBT) nur bedingt gerecht werden. Gründe hierfür sind die hohen Dampfdrücke der oben genannten Elemente, die sich negativ in Form von Memory-Effekten im Reaktor bemerkbar machen, die großen Diffusionskonstanten, die zu einem Ausschmieren der Dotierprofile während des Wachstums und bei der späteren Anwendung des Bauelements (Aufheizen des Bauelements bei nachfolgender Prozessierung und unter Betriebsbedingungen) führen [Ren91], und die nur mäßige Löslichkeit dieser Stoffe in GaAs, die die maximal erreichbare Dotierhöhe auf Werte unterhalb von 10^{20} cm^{-3} beschränkt. Wachstumsuntersuchungen in der MOMBE zeigen hingegen, daß bei der Dotierung mit Kohlenstoff in GaAs elektrisch aktive Löcherkonzentrationen bis 10^{21} cm^{-3} erzielt werden können [Wey86]. Dies läßt die berechtigte Hoffnung zu, daß ähnliche Ergebnisse mit der MOVPE erreichbar sind. Memory-Effekte wird es aufgrund des niedrigen Dampfdrucks nicht geben, schließlich benutzt man Graphitsuszeptoren für die Deposition. Aufgrund seiner sehr niedrigen Diffusionskonstante [Kob87] bietet der Kohlenstoff außerdem erhebliche Vorteile bezüglich der Schärfe von Dotierprofilen gegenüber den oben genannten Elementen, was durch SIMS-Messungen bestätigt wird [Neu90], und bezüglich der sich daraus ergebenden Langzeitstabilität von Bauelementen. Ren [Ren91] z.B. zeigt dies anhand zweier HBT-Strukturen, die sich nur durch den Dotierstoff (Beryllium bzw. Kohlenstoff) in der Basis unterscheiden. Während der Beryllium-dotierte Transistor bereits nach zwei Stunden erhebliche Degradationen erlitt, zeigte der mit Kohlenstoff dotierte Transistor keinerlei meßbare Veränderungen.

Das MOVPE-Verfahren bietet verschiedene Möglichkeiten für den gezielten Kohlenstoffeinbau unter Verwendung von TMGa[15] als Galliumquelle:

- den Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) in Verbindung mit AsH_3. Da die Produktion von CCl_4 allerdings aufgrund seiner Umweltschädlichkeit (Zersetzung von Ozon) ab 1995 eingestellt wird, macht es wenig Sinn, mit diesem Stoff zu arbeiten.

- ein reduziertes V/III-Verhältnis im TMGa/AsH_3-Wachstumsprozeß. Hierdurch wird der im TMGa enthaltene Kohlenstoff nicht mehr vollständig durch die bei der Arsinzerlegung entstehenden Wasserstoffradikale in Form von Kohlenwasserstoffen (Carbene) abgebaut, was zu einem erhöhten Kohlenstoffeinbau in der Schicht führt. Aus früheren Experimenten (z.B. [Hol93]) ist jedoch bekannt, daß mit dieser Methode zum einen keine hohen Dotierungen erreicht werden können und zum anderen die Morphologie der Schichten nicht akzeptabel ist.

- die Ersetzung von AsH_3 durch die metallorganische Verbindung Trimethylarsen (TMAs). Bei ihrem Zerfall entsteht kein atomarer Wasserstoff, der die Kohlenwasserstoffreste am Gallium entfernt. TMAs ist im Gegenteil noch ein zusätzlicher Kohlenstofflieferant, so daß unter geeigneten Wachstumsbedingungen ein extrem hoher Kohlenstoffeinbau im GaAs zu erwarten ist.

5.1 Einbaumechanismen des Kohlenstoffs

Die verschiedenen Einbaumechanismen des Kohlenstoffs in GaAs sind schon immer - sei es, um seinen Einbau zu vermeiden oder ihn gezielt als *p*-Dotierstoff einzusetzen - Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Arbeiten (z.B. [Mou91], [Jen91]) gewesen. An dieser Stelle soll ein Modell beschrieben werden, das seinen Einbau im System TMAs/TMGa qualitativ erklären kann [Mas92]. Hierbei bleibt der Einfluß des Trägergases zunächst unberücksichtigt, da es nicht aktiv an den verschiedenen Reaktionen teilnimmt. Es ist aber natürlich möglich, daß das Gleichgewicht bei Reaktionen, in denen molekularer Wasserstoff vorkommt, abhängig vom Trägergas verschoben werden kann.
Zunächst muß festgestellt werden, daß der Mechanismus des Kohlenstoffeinbaus im wesentlichen auf Oberflächenreaktionen basiert [Mou91]. Gasphasenreaktionen spielen diesbezüglich nur eine untergeordnete Rolle. Sie sind aber insofern wichtig, als nur be-

[15]Man benutzt an dieser Stelle TMGa als Gruppe-III-Verbindung und nicht etwa TEGa, da im folgenden gerade ein hoher Kohlenstoffeinbau erzielt werden soll und somit eine möglichst starke Ga-C-Bindung benötigt wird.

stimmte Zerlegungsprodukte (Monomethylgallium ,-arsen) von der Wachstumsoberfläche adsorbiert werden können [Mas92]. Diese Spezies müssen in der Gasphase zunächst erzeugt werden.

Wichtige Gasphasenreaktionen:

Auf der Seite des TMGa stellt der sukzessive Verlust der Methylgruppen die wesentliche Zerlegung in der Gasphase dar:

$$Ga(CH_3)_3 \rightarrow Ga(CH_3)_2 + CH_3\cdot \qquad \text{(G1)}$$

$$Ga(CH_3)_2 \rightarrow GaCH_3 + CH_3\cdot \qquad \text{(G2)}$$

Erst die $GaCH_3$-Spezies, also das Monomethygallium (MMGa) kann schließlich von der Substratoberfläche adsorbiert werden (GS1). Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich das TMGa unter Abgabe zweier Methylgruppen (GS2) oder das Dimethylgallium (DMGa) unter Verlust einer Methylgruppe (GS3) direkt als MMGa an der Oberfläche anlagert[16]:

$$Ga(CH_3) + s_{Ga} \rightarrow GaCH_3^* \qquad \text{(GS1)}$$

$$Ga(CH_3)_3 + s_{Ga} \rightarrow GaCH_3^* + 2CH_3\cdot \qquad \text{(GS2)}$$

$$Ga(CH_3)_2 + s_{Ga} \rightarrow GaCH_3^* + CH_3\cdot \qquad \text{(GS3)}$$

Völlig analog verläuft die Zerlegung des TMAs:

$$As(CH_3)_3 \rightarrow As(CH_3)_2 + CH_3\cdot \qquad \text{(G5)}$$

$$As(CH_3)_2 \rightarrow AsCH_3 + CH_3\cdot \qquad \text{(G6)}$$

Auch in diesem Fall kann nur das MMAs an der Oberfläche adsorbiert werden. Dies geschieht über die Reaktionen (GS4) und (GS5):

$$As(CH_3) + s_{As} \rightarrow AsCH_3^* \qquad \text{(GS4)}$$

[16]Hierbei bedeutet *, daß das entsprechende Molekül an der Substratoberfläche adsorbiert wurde, während mit s_{Ga} ein freier Galliumplatz und mit s_{As} ein freier Arsenplatz bezeichnet wird.

$$As(CH_3)_2 + s_{As} \rightarrow AsCH_3^* + CH_3\cdot \qquad (GS5)$$

Eine mit (GS2) vergleichbare Reaktion wird von Masi [Mas92] nicht beobachtet. Alle Reaktionen sind nochmals in der folgenden Abbildung dargestellt:

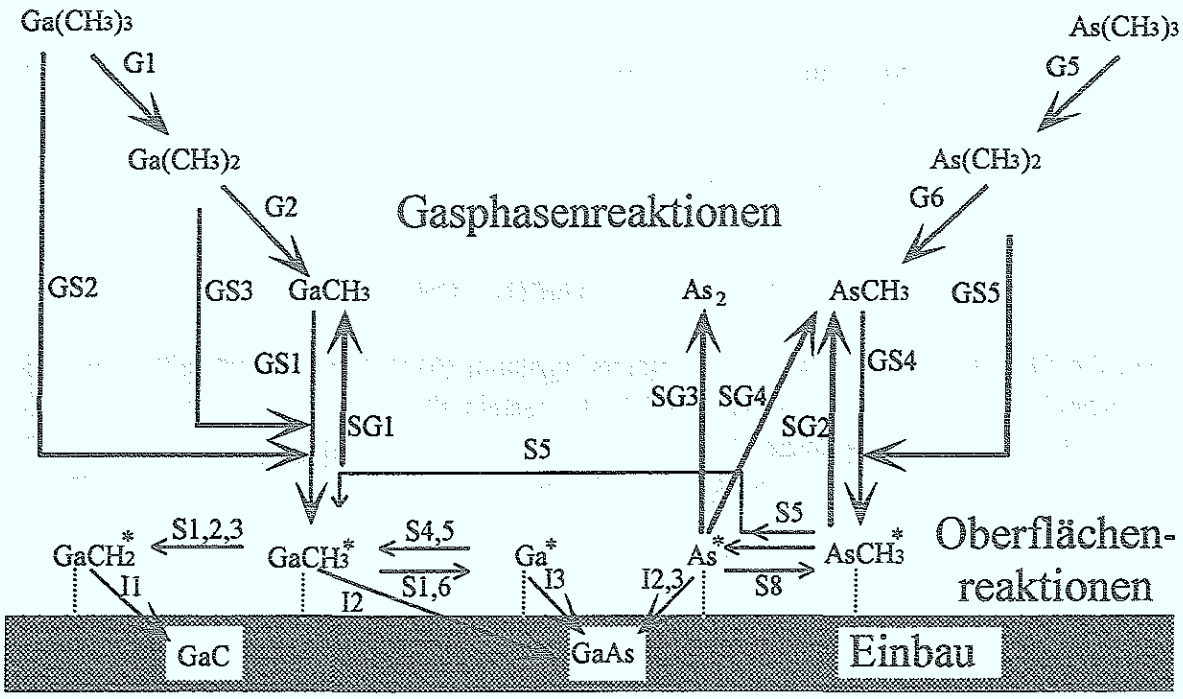


Abb. 5.1: Reaktionsmodell des Wachstums von GaAs(C) mittels TMGa und TMAs

Entscheidende Oberflächenreaktionen:

Wie Abb. 5.1 zu entnehmen, kann das an der Oberfläche adsorbierte MMGa bzw. MMAs auf verschiedene Weisen in den Kristall eingebaut werden. Verfolgt man zunächst den Weg des Gruppe-V-Elementes, so bleiben dem $AsCH_3^*$-Molekül nur die Möglichkeiten eines Zurückkehrens in die Gasphase (SG2)

$$AsCH_3^* \rightarrow AsCH_3 + s_{As} \qquad (SG2)$$

oder der Oberflächenreaktion (S5):

$$AsCH_3 + Ga^* \rightarrow GaCH_3^* + As^* \qquad (S5)$$

Das isolierte As-Atom verläßt nun entweder das Substrat über die Reaktionen (SG3) oder (SG4)

$$As^* \rightarrow \frac{1}{2} As_2 + s_{As} \qquad (SG3)$$

$$As^* + CH_3^* \rightarrow AsCH_3 + s \ , \qquad (SG4)$$

oder es wird mittels (I2) oder (I3)

$$GaCH_3^* + As^* \rightarrow GaAs + CH_3 + s_{Ga} + s_{As} \qquad (I2)$$

$$Ga^* + As^* \rightarrow GaAs + s_{Ga} + s_{As} \qquad (I3)$$

als GaAs in den Kristall eingebaut.
Entscheidend für den Kohlenstoffeinbau sind die Folgereaktionen des $GaCH_3^*$. Dieses entsteht, wie bereits dargestellt, nicht ausschließlich durch die Zerlegung des TMGa aus der Gasphase heraus, sondern auch durch die nichtreversible (!) Oberflächenreaktion (S5). Somit wirkt auch das TMAs indirekt als Kohlenstoffquelle.
Über die Gleichung (S6)

$$GaCH_3^* \rightarrow Ga^* + CH_3\cdot \qquad (S6)$$

wird unter Abspaltung der letzten Methylgruppe ein separiertes, oberflächengebundenes Galliumatom erzeugt, das zusammen mit einem adsorbierten Arsenatom als reines GaAs in die Schicht eingebaut werden kann (I3). Verliert jedoch das $GaCH_3^*$ über die Reaktionen (S1), (S2) oder (S3) ein Wasserstoffatom

$$2\ GaCH_3^* \rightarrow GaCH_2^* + Ga^* + CH_4 \qquad (S1)$$

$$GaCH_3^* + CH_3 \rightarrow GaCH_2^* + CH_4 \qquad (S2)$$

$$GaCH_3^* + CH_3^* \rightarrow GaCH_2^* + CH_4 + s \ , \qquad (S3)$$

so wird das entstehende $GaCH_2^*$ unter Abgabe von H_2 als GaC in den Kristall eingebaut (I1)

$$GaCH_2^* + s_{As} \rightarrow GaC + H_2 + 2s_{Ga} \ . \qquad (I1)$$

Der Kohlenstoff findet sich dann auf einem Gruppe-V-Platz wieder und wirkt als *p*-Dotierstoff. Man beachte, daß (I1) auf der Adduktseite molekularen Wasserstoff hervorbringt. Das Trägergas H_2 wird also das Gleichgewicht nach links, also zuungunsten des Kohlenstoffeinbaus, verschieben, während N_2 keinen Einfluß auf die Reaktion nimmt.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle die noch fehlenden, dem Wachstumsprozeß entgegenwirkenden Reaktionsgleichungen beschrieben:
eine Rückdiffusion des $GaCH_3^*$ in die Gasphase kann über den Weg (SG1) stattfinden

$$GaCH_3^* \rightarrow GaCH_3 + s_{Ga} \quad . \qquad \text{(SG1)}$$

Das Gleichgewicht liegt jedoch stark auf Seiten des adsorbierten MMGa (GS1).
Ferner können die separierten Ga^*-Atome durch Aufnahme einer Methylgruppe zum oberflächengebundenen $GaCH_3^*$-Molekül reagieren (S4). Dasselbe kann auch mit einem As^*-Atom über (S8) geschehen:

$$Ga^* + CH_3\cdot \rightarrow GaCH_3 \qquad \text{(S4)}$$

$$As^* + CH_3\cdot \rightarrow AsCH_3 \quad . \qquad \text{(S8)}$$

Bezüglich des Einbaus von Kohlenstoff in GaAs mittels der Quellenkombination TMGa/ TMAs kann man also abschließend als wichtigstes Ergebnis festhalten: der Kohlenstoff gelangt über das an der Oberfläche adsorbierte MMGa als GaC in den GaAs-Kristall. Das oben beschriebene Modell gilt allerdings nur für Temperaturen unterhalb von etwa 600 °C bis 650 °C. Im Falle höherer Temperaturen vermutet man einen anderen, über das Gruppe-V-Element (TMAs) verlaufenden Einbaumechanismus [Shi90].

Berücksichtigt man die Thermodynamik in allen oben stehenden Gleichungen, so erlauben Computersimulationen sogar Vorhersagen über eine Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration von der Temperatur und vom V/III-Verhältnis (vgl. hierzu Abb. 5.2 und Abb. 5.3).

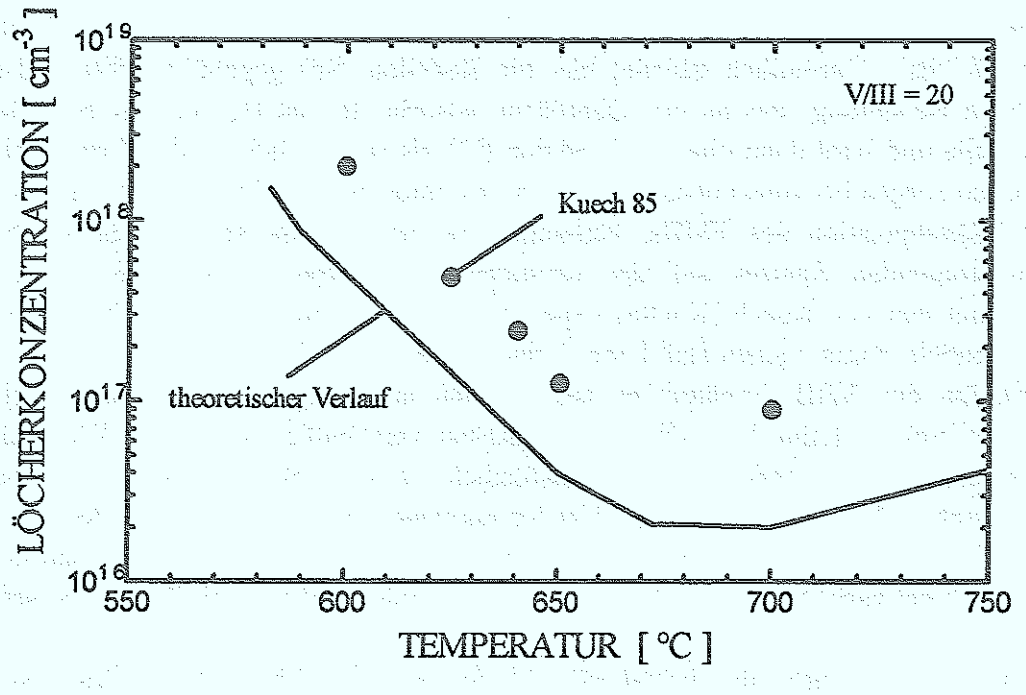


Abb. 5.2: Theoretischer Verlauf der Löcherkonzentration in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur beim Wachstum von kohlenstoffdotiertem GaAs (nach [Mas92])

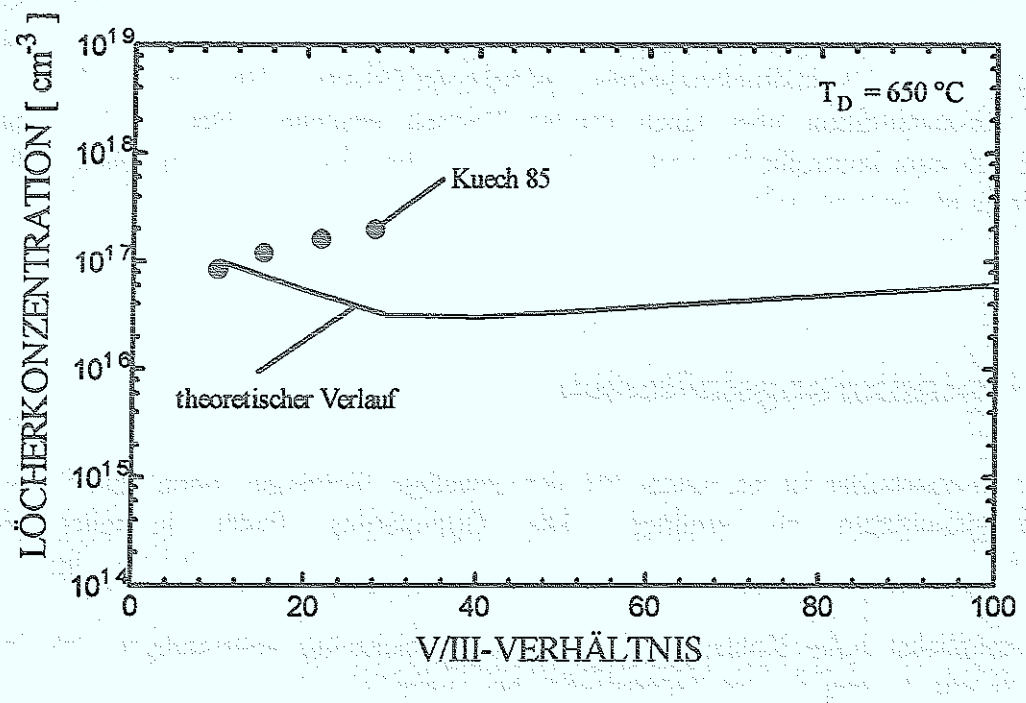


Abb. 5.3: Theoretischer Verlauf der Löcherkonzentration in Abhängigkeit vomV/III-Verhältnis beim Wachstum von kohlenstoffdotiertem GaAs (nach [Mas92])

Betrachtet man zunächst Abb. 5.2, so ergibt sich ein mit steigender Temperatur reduzierter Kohlenstoffeinbau. Vermutlich gewinnt hier die Reaktion (S6) gegenüber (S2) und (S3) erheblich an Bedeutung: das an der Oberfläche adsorbierte $GaCH_3^*$ verliert seine letzte Methylgruppe und wird dann über die Reaktion (I3) als reines GaAs in den Kristall eingebaut. Ebenso sorgen bei zunehmender Temperatur homogene Gasphasenreaktionen für eine stärkere Dekomposition des TMGa, verbunden mit einer geringeren Konzentration der kohlenstofftragenden Spezies auf der reagierenden Substratoberfläche [Moo90]. Ein Vergleich mit den von Kuech [Kue88] experimentell bestimmten, in den Abbildungen 5.2 und 5.3 ebenfalls eingetragenen Hall-Daten belegt die erwartete Tendenz.
Die Variation des V/III-Verhältnisses zeigt keinen ausschlaggebenden Einfluß auf die Löcherkonzentration (Abb. 5.3). Dies ist unmittelbar verständlich, denn zum Wechsel des V/III-Verhältnisses verändert man gewöhnlich aus Gründen einer konstanten Wachstumsrate den Partialdruck der Ver-Komponente, also den des TMAs. Da der Kohlenstoffeinbau aber nach obigem Reaktionsmodell über das TMGa verläuft und dessen Partialdruck nicht variiert wird, sollte keine durchgreifende Abhängigkeit feststellbar sein.

Natürlich ist es möglich, das bestehende Modell auf das TMAs/AsH_3/TMGa-System auszuweiten [Mas92]. Hierdurch erschließen sich völlig neue Reaktionswege, sowohl für die Gasphase als auch für die Oberfläche. Der wesentliche Unterschied zum TMAs/TMGa-System liegt im Auftreten von Wasserstoffradikalen aus dem Arsin. Diese Radikale sind in der Lage, die bei der Pyrolyse des TMGa und TMAs abgespaltenen Methylgruppen (CH_3) als Methan (CH_4) abzubauen und somit für den Kohlenstoffeinbau unwirksam zu machen. Abhängig vom Partialdruckverhältnis $p(AsH_3)/p(TMAs)$ läßt sich dann die Kohlenstoffkonzentration über einen großen Bereich einstellen. Der Effekt wird in Abschnitt 5.6 zum kontrollierten Dotieren ausgenutzt. Es wird sich herausstellen, daß bereits kleinste Mengen an AsH_3 ausreichen, um die Anzahl der elektrisch aktiven Löcher um Größenordnungen zu reduzieren.

5.2 Optimierungskriterien

Ziel dieses Abschnitts ist es, einen für das jeweilige Trägergas optimalen Satz von Wachstumsparametern zu ermitteln. Die Optimierung findet bezüglich einer Bauelementverwendbarkeit (HBT-Struktur) statt. Hohe Anforderungen sind gestellt:

- eine möglichst hohe Kohlenstoffdotierung bei gleichzeitig vollständiger elektrischer Aktivierung des eingebauten Kohlenstoffs ohne zusätzliche Temperschritte,
- eine gute Oberflächenmorphologie der Schicht,

- keine Homogenitätsschwankungen in der Schichtdicke und in der Dotierung,
- eine typische Wachstumsrate (≈ 1 µm/h) bei einem zugleich geringen Materialverbrauch, um die Produktionskosten so niedrig wie möglich zu halten,
- einen Parametersatz, der zu den bisher entwickelten Prozeßparametern des AlGaAs/GaAs-Systems (insbesondere der Temperatur) kompatibel ist,
- eine Möglichkeit, vorgegebene Dotierkonzentrationen einstellen zu können.

Zum Erfüllen aller aufgezählten Bedingungen kann man ein Wachstum im kinetisch kontrollierten Temperaturbereich nicht von vornherein ausschließen.

5.3 Variation der Temperatur

5.3.1 Einfluß auf die Wachstumsrate

Um den Einfluß der Temperatur auf die Wachstumsrate erkennen zu können, ist es wichtig, den Partialdruck des Gruppe-III-Elements (TMGa) und das V/III-Verhältnis konstant zu halten. Der TMGa-Partialdruck wurde für das jeweilige Trägergas so eingestellt, daß man im Standardprozeß TMGa/AsH_3/N_2,H_2 eine Wachstumsrate von 1,8 µm/h erhielt. Die kohlenstoffdotierte Schicht wurde direkt auf das GaAs-Substat deponiert.
Abb. 5.4 zeigt das Temperaturverhalten der Wachstumsrate im TMGa/TMAs- und TMGa/AsH_3-System für beide Trägergase als Arrhenius-Plot. Die Trennung zwischen kinetisch und diffusionskontrolliertem Wachstumsbereich ist wie in Abb. 3.2 offensichtlich. Man bemerkt, daß der kinetische Bereich im TMGa/AsH_3-System um ungefähr 100 °C gegenüber dem des TMGa/TMAs-Systems nach unten verschoben ist. Dies ist auf die höhere thermische Stabilität beim TMGa/TMAs-Zerlegungsprozeß zurückzuführen [Bra88], was sich auch in einer größeren Aktivierungsenergie bemerkbar macht. Sie beträgt 2,5 eV (57,1 kcal/mol), während sich im Falle der Verwendung von TMGa/AsH_3 nur 1,1 eV (25,9 kcal/mol) ergibt. Daß sie unter Verwendung von Arsin kleiner ist, kann man auch so verdeutlichen: für tiefe Temperaturen werden beim Wachstum mit AsH_3 die an der Oberfläche am Gallium angelagerten Methylgruppen via $CH_3^{*}\cdot + H\cdot \rightarrow CH_4$ teilweise entfernt, so daß sich das zurückbleibende Ga^{*} vergleichsweise leicht in den Kristall eingebauen kann [Moo90].

Auffallend ist insbesondere, daß die Aktivierungsenergien unabhängig vom Trägergas sind, zu erkennen am jeweils parallelen Verlauf der abfallenden Geraden. Dieses Ergebnis ist nicht weiter verwunderlich, da das Trägergas keine aktive Rolle bei den chemischen Reaktionen übernimmt [Are86]. Die etwas größere Wachstumsrate bei Verwendung der TMAs-Quelle gegenüber AsH_3 im hohen Temperaturbereich ist schon von Brauers et al. [Bra88] beobachtet worden. Sie ist auf eine langsamere Diffusion im TMGa/AsH_3-System zurückzuführen. Bei der Zerlegung treten nämlich komplexere Adduktformationen auf, während im TMGa/TMAs-Prozeß keine stabilen Addukte oberhalb von ca. 100 °C vorzufinden sind [Tro85].

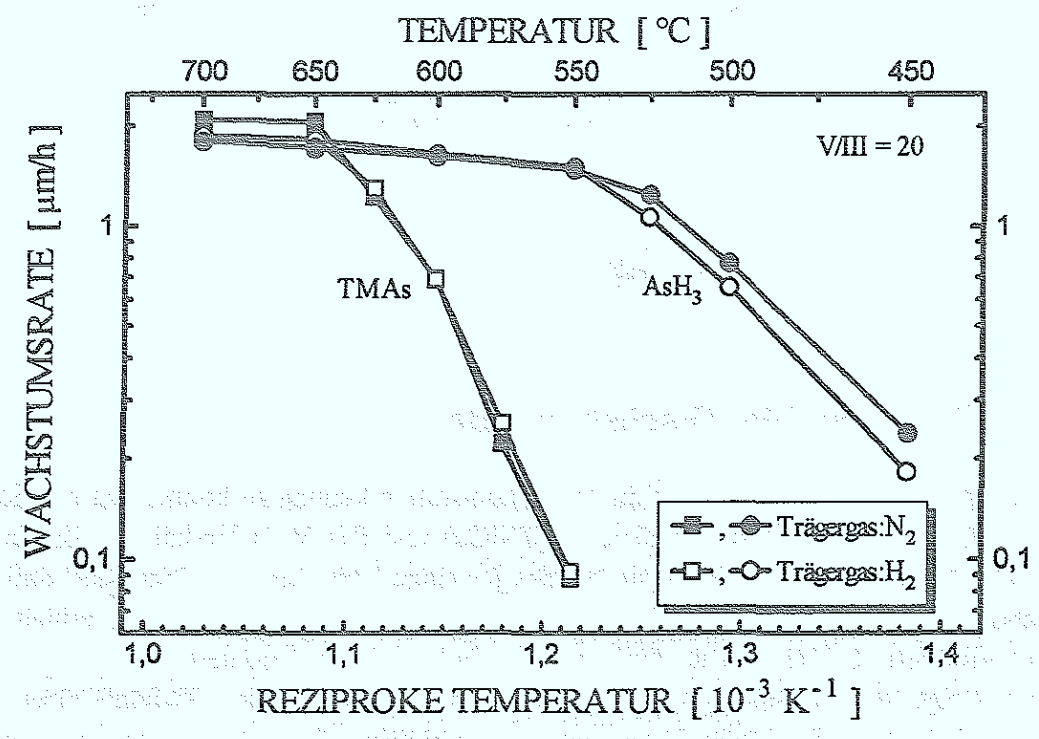


Abb. 5.4: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten von GaAs für das TMGa/TMAs- und TMGa/AsH_3-System mit N_2 und H_2 als Trägergas [Har93]

Das führt zu einem ungefähr 10% kleineren Diffusionskoeffizient beim TMGa/AsH_3, verbunden mit einer dementsprechend reduzierten Wachstumsrate [Bra88].
Die Morphologie der mit TMAs gewachsenen Schichten ist mit Stickstoff als Trägergas in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 625 °C sehr gut (Defektdichte kleiner als 120 cm^{-2}), dagegen zeigen die unter Wasserstoff hergestellten Proben nur bei 600 °C vergleichbar geringe Defektdichten, während die 550 °C, 575 °C und 625 °C-Proben bereits hohe Defektdichten aufweisen. Ab 650 °C erhält man für beide Trägergase nur noch matte Oberflächen. Aus Gründen der Übersicht fassen die folgenden Tabellen die Oberflächenbeschaffenheiten aller hergestellten Proben zusammen:

Trägergas: N_2

V/III \ Temp.	550 °C	575 °C	600 °C	625 °C	650 °C	700 °C
5			matt		matt	matt
10			spiegelnd		spiegelnd	matt
20	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	matt	matt
40	sehr gut	sehr gut	sehr gut	matt	matt	matt
60		sehr gut	spiegelnd		matt	matt
80		spiegelnd	spiegelnd			

Tab. 5.1: Morphologie der unter N_2 hergestellten GaAs(C)-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Hierbei versteht sich "spiegelnd" so, daß die entsprechende Schicht bei Betrachtung mit dem bloßen Auge keine merklichen Defekte zeigt, unter dem Mikroskop jedoch sehr hohe Defektdichten zum Vorschein bringt.

Trägergas: H_2

V/III \ Temp.	550 °C	575 °C	600 °C	625 °C	650 °C	700 °C
5						
10			matt		matt	
20	spiegelnd	spiegelnd	sehr gut	spiegelnd	spiegelnd	matt
40	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	matt	matt
60		sehr gut	sehr gut			
80		spiegelnd	sehr gut			

Tab. 5.2: Morphologie der unter H_2 hergestellten GaAs(C)-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur

Es fällt auf, daß zum Erreichen sehr guter Oberflächen unter Wasserstoff stets ein größeres V/III-Verhältnis benötigt wird als unter Stickstoff. Die Verwendung der Kombination N_2/TMAs kann also das Substrat schon bei niedrigerem TMAs-Angebot stabilisieren und ein Abdampfen des Arsens aus dem wachsenden Kristall verhindern, was zu einer besseren Morphologie führt.

5.3.2 Einfluß auf den Kohlenstoffeinbau

Aus früheren Untersuchungen ([Han92], [Wag92], [Woo92]) ist bekannt, daß das MOVPE-Wachstum von kohlenstoffdotiertem GaAs mit einem prinzipiellen Problem verbunden ist. Es handelt sich hierbei um den ungewollten Einbau von Wasserstoff, der die unangenehme Eigenschaft hat, einen Teil der Akzeptoren in Form von C-H-Bindungen elektrisch zu passivieren, so daß er für den Ladungstransport nicht mehr zur Verfügung steht und in einer Hall-Messung nicht erfaßt werden kann. Auch ergeben die durch die Röntgen-Analyse bestimmten Kohlenstoffkonzentrationen zu niedrige Werte gegenüber den mit SIMS detektierten Konzentrationen, da C-H-Formationen das durch den Kohlenstoff kontrahierte Gitter wieder aufweiten ([Han92], [Lyo90]). Das bisher übliche Verfahren zur elektrischen Aktivierung der Störstellen besteht darin, die Schicht nach der Herstellung bei einer Temperatur über 550 °C in einer inerten Atmosphäre (z.B. Stickstoff) zu tempern [Wat92]. Da bei diesen Temperaturen die Oberfläche des Kristalls aufgrund eines Abdampfens des Arsens stark leidet, ist es nötig, die Probe entweder mit AsH_3 zu stabilisieren, was allerdings das gewünschte Austreiben, wie im folgenden dargestellt, nicht leisten kann oder mit einem SiO_2- oder Si_3N_4-Cap abzudecken, das nach der Ausheizprozedur wieder entfernt werden muß. Diese Technik ist sehr zeitaufwendig und für die Kristallqualität sicherlich nicht von Vorteil. Es ist deshalb technologisch interessant, eine Methode zu entwickeln, mit der die Akzeptoren schon direkt nach dem Wachstum aktiv sind. Hierfür muß aber zunächst der Ursprung des eingebauten Wasserstoffs bekannt sein.
Um ihn zu ergründen, wurden die Proben vor und nach dem Temperschritt jeweils mit Hilfe des Hall-Effekts und der Röntgenanalye charakterisiert. Für beide Trägergase zeigten sich deutliche Konzentrationszunahmen, was nur dann erklärbar ist, wenn der eingebaute Wasserstoff aus dem bei der Stabilisierung verwendeten Arsin und nicht aus dem Trägergas kommt. Als Alternative könnte man nun während der gesamten Epitaxie vollständig auf Arsin verzichten und die Oberfläche vor und nach dem Wachstum mit Trimethylarsen, das keinen atomaren Wasserstoff erzeugt, stabilisieren. Aus Studien von Brauers et al. [Bra88] geht jedoch hervor, daß in diesem Fall die Morphologie der Oberfläche sehr schlecht wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zur Aufheizstabilisierung, also vor dem Wachstum, AsH_3 zu verwenden und in dem dann folgenden Wachstums- und Abkühlvorgang nur TMAs zu benutzen. Tatsächlich gelingt es so, den zunächst durch das AsH_3 eingebauten Wasserstoff während und nach der Epitaxie wieder auszutreiben, ohne die Probe nachträg-

lich tempern zu müssen. Hall- und Röntgen-Messungen bestätigen das Ergebnis. Alle nun folgenden Konzentrationsangaben beziehen sich auf ausgeheizte bzw. nach dem letzten Verfahren hergestellten Schichten.
Um die optimale Temperatur bezüglich der Kohlenstoffdotierung herauszufinden, wurden an den aus Abb. 5.4 bekannten Proben Hall-, Röntgen- und SIMS-Untersuchungen durchgeführt. Das Ergebnis zeigen die beiden nächsten Abbildungen. Prinzipiell stimmt der Verlauf mit dem vom Modell Vorhergesagten überein, wenn dort auch die Größenordnung der angegebenen Konzentration nicht korrekt ist. Man beobachtet eine Abnahme der Konzentration mit steigender Temperatur. Besonders ins Auge fällt der abrupte Einbruch im Kohlenstoffeinbau zwischen T=625 °C und T=650 °C sowohl für N_2 als auch für H_2. Genau in diesem Bereich verschlechtert sich, wie bereits gezeigt, die Morphologie der Proben drastisch. Offensichtlich läßt sich feststellen, daß die Dotierung nur dann hoch ist, wenn auch die Oberflächen von guter Beschaffenheit sind, ein für die technologische Anwendung erfreulicher Umstand.
Vergleicht man die Hall-, Röntgen- und SIMS-Daten jeweils miteinander für eine feste Temperatur, so gleichen sie sich am meisten bei 600 °C und 625 °C. Dabei kann eine vollständige Aktivierung nur in einer Wasserstoffumgebung bei 600 °C erreicht werden, während unter Stickstoff die Tendenz zur Kompensation größer ist[17]. Das wird auch durch die bei gleicher Löcherkonzentration niedrigeren Beweglichkeiten in den unter Stickstoff gewachsenen Proben bestätigt.
Da die Kohlenstoffdotierung für die Herstellung einer $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs-HBT-Struktur eingesetzt wird, sollte die Wachstumstemperatur so nahe wie möglich bei der für das AlGaAs/GaAs-System bevorzugten Depositionstemperatur von 700 °C liegen (vgl. Kap. 4 und [Hol]).
Vergleicht man in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 die Hallergebnisse der unter N_2 bei 625 °C und H_2 bei 600 °C[18] hergestellten Schichten ($1{,}3\cdot10^{20}$ cm^{-3} und $6{,}6\cdot10^{19}$ cm^{-3}), so stellt man fest, daß die Löcherkonzentration im Falle des Wasserstoffs um einen Faktor zwei geringer ist. Um ungefähr dieselbe Konzentration unter Verwendung von H_2 zu erhalten, muß man die Temperatur auf 575 °C senken, wie aus Abb. 5.6 ersichtlich wird. Diesen Schritt macht man aus zwei Gründen ungern: erstens rückt man von der für das AlGaAs/GaAs-System optimalen Temperatur T_D=700 °C weiter ab und zweitens vermindert sich die Wachstumsrate von 0,65 µm/h auf 0,2 µm/h (vgl. Abb. 5.4)! Für die gleiche Schichtdicke braucht man jetzt dreimal so viel Material und die dreifache Zeit.

[17]Man beachte, daß das V/III-Verhältnis bisher noch nicht optimiert wurde. Natürlich ist bei einem anderen V/III-Verhältnis als 20 auch mit N_2 als Trägergas eine vollständige Aktivierung möglich.
[18]Die bei T=625°C hergestellte Probe scheidet aufgrund ihrer unzureichenden Morphologie aus.

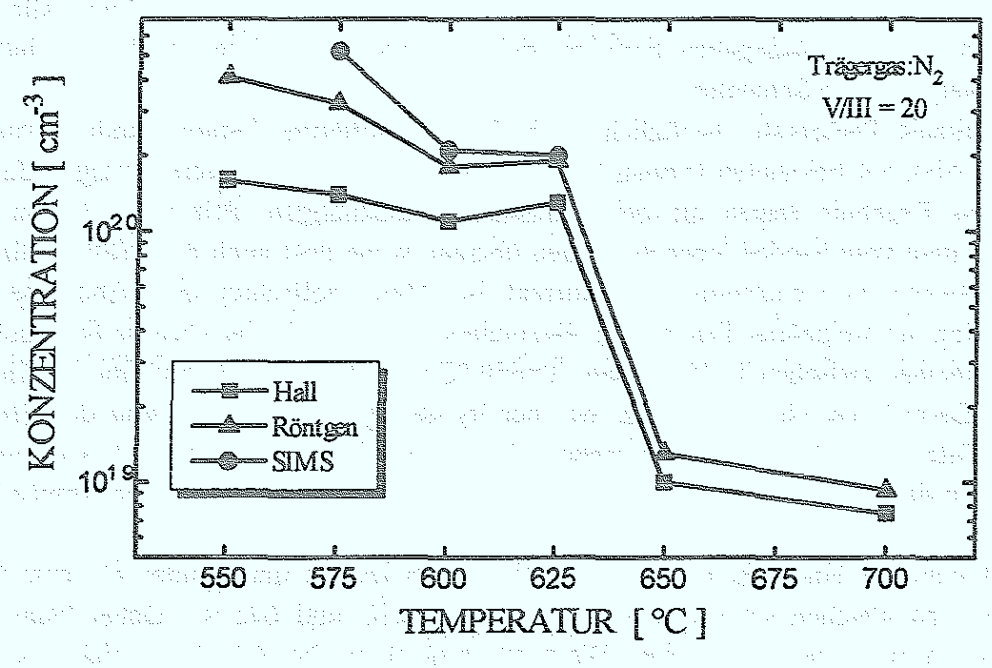


Abb. 5.5: Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoff- bzw. Löcherkonzentration in den mit N_2 als Trägergas abgeschiedenen Proben

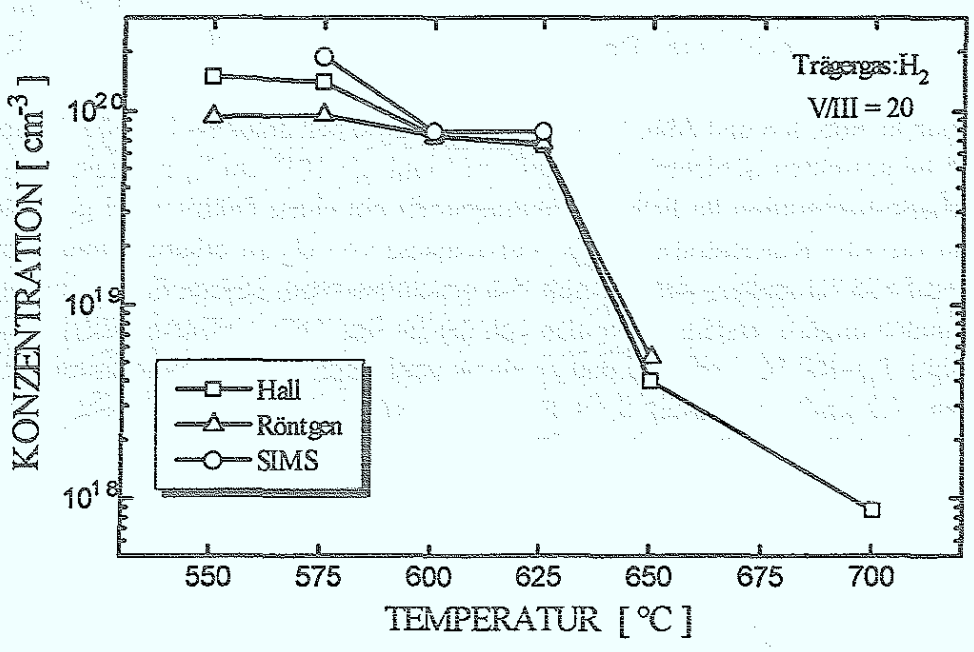


Abb. 5.6: Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoff- bzw. Löcherkonzentration in den mit H_2 als Trägergas abgeschiedenen Proben

Als Zwischenergebnis läßt sich an dieser Stelle festhalten: die zunächst beste Depositionstemperatur für technologische Anwendungen ist im Falle von Stickstoff als Trägergas 625 °C, dagegen erzielt man mit dem Trägergas Wasserstoff erst bei 575 °C eine entspechend hohe Löcherkonzentration. Bei diesen Temperaturen sind allerdings noch nicht alle Ladungsträger aktiviert, so daß hier eine Optimierung des V/III-Verhältnisses erforderlich ist.

5.4 Variation des V/III-Verhältnisses

Neben der Temperatur ist das V/III-Verhältnis der wichtigste freie Parameter. Welchen Einfluß er auf die Wachstumsrate und den Kohlenstoffeinbau hat und welche Schlußfolgerungen daraus gezogen werden können, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

5.4.1 Einfluß auf die Wachstumsrate

Leider bereitet schon der erste Optimierungsversuch für Stickstoff bei einem V/III-Verhältnis von 40 Schwierigkeiten bezüglich der Morphologie. Um einwandfreie Oberflächen zu erhalten, muß die Temperatur im Falle von Stickstoff als Trägergas auf 600 °C reduziert werden (vgl. Tab. 5.1). Sie wird nun für die V/III-Verhältnis-Optimierung verwendet.
Abb. 5.7 zeigt für T=575 °C und T=600 °C das Wachstumsverhalten in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis des TMAs zum TMGa. Um einen Trend darzustellen, wurden auch die unvollständigen Kurven für T=650 °C eingetragen.
Man sieht deutlich, daß die Wachstumsrate für alle Kurven zunächst mit zunehmenden V/III-Verhältnis auf ein Maximum ansteigt, um dann mehr oder weniger stark abzusinken. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der beim TMGa/AsH_3-System gemachten Beobachtung und ist auf die größere Stabilität des TMGa/TMAs-Systems zurückzuführen. Bis zu einem, für die jeweilige Wachstumstemperatur charakteristischen und durch die gestrichelte Linie angedeuteten V/III-Verhältnis ist die As-tragende Spezies nicht im Überschuß an der Substratoberfläche vorhanden. Ihre Menge bestimmt daher in diesem Bereich die Wachstumsrate. Für niedrige Temperaturen muß aufgrund der schlechteren Zerlegung vergleichsweise mehr Trimethylarsen angeboten werden, um einen As-Überschuß zu erreichen, als dies bei höheren Temperaturen der Fall ist. Ein übergroßes As-Angebot führt allerdings zu einer Blockierung der Kristalloberfläche durch zu starke Adsorption von As-CH_3^*-Molekülen. Die Verbindungen der Gruppe-III-Elemente haben dann nur noch eingeschränkte Möglichkeiten, sich an der Oberfläche anzulagern, was sich in einem Abfall der Wachstumsrate bemerkbar macht [Bra88].

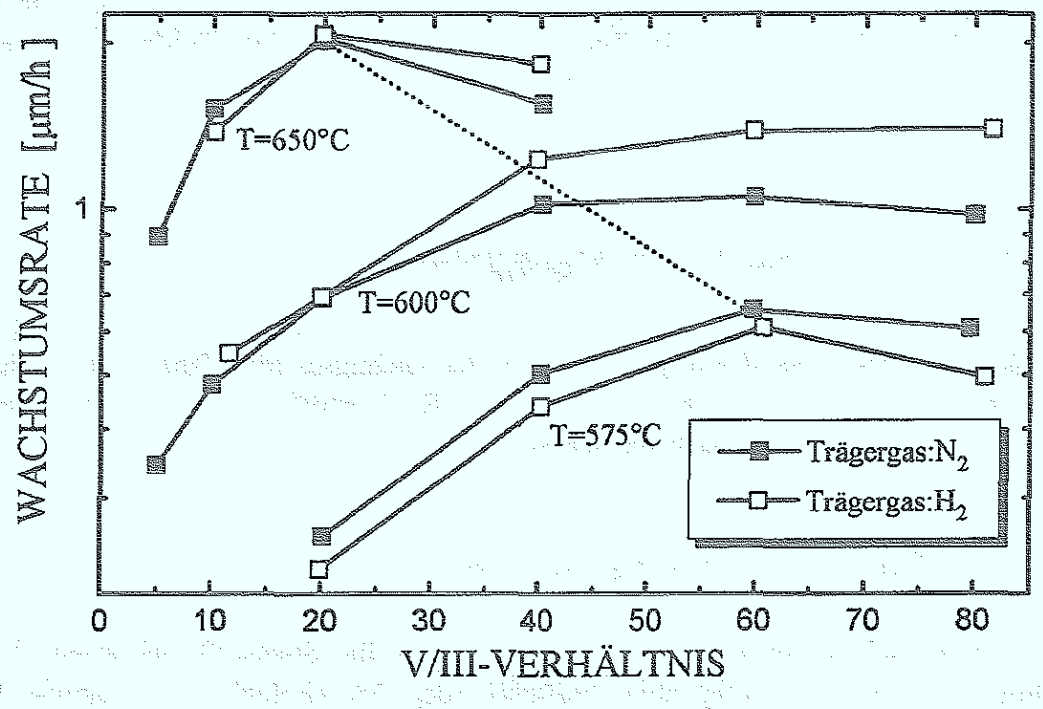


Abb. 5.7: Abhängigkeit der Wachstumsrate vom V/III-Verhältnis im TMGa/TMAs-System

5.4.2 Einfluß auf den Kohlenstoffeinbau

Das zentrale Kriterium bezüglich des optimalen V/III-Verhältnisses ist natürlich, eine möglichst hohe Konzentration und vollständige elektrische Aktivierung des eingebauten Kohlenstoffs zu erreichen. Abb. 5.8 und Abb. 5.9 stellen die mit den verschiedenen Analysemethoden bestimmten Konzentrationen für die optimierten Temperaturen T=575 °C und T=600 °C in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis dar.
Vergleicht man die Kurven mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf (Abb. 5.3), so kann man die vorhergesagte Unabhängigkeit des Kohlenstoffeinbaus vom V/III-Verhältnis im Falle beider Trägergase bestätigen, für die bei 600 °C unter Stickstoff hergestellten Proben fällt die Kohlenstoffkonzentration mit zunehmendem V/III-Partialdruckverhältnis sogar leicht ab. Dieses Verhalten ist auf das bereits im letzten Abschnitt angesprochene Blockierungsverhalten bei einem Überangebot des Trimethlyarsens zurückzuführen, was sich nicht nur wachstumshemmend, sondern auch in Bezug auf den Kohlenstoffeinbau bemerkbar macht. Es ist damit also gezeigt, daß der Kohlenstoff wirklich aus der TMGa-Quelle stammt.

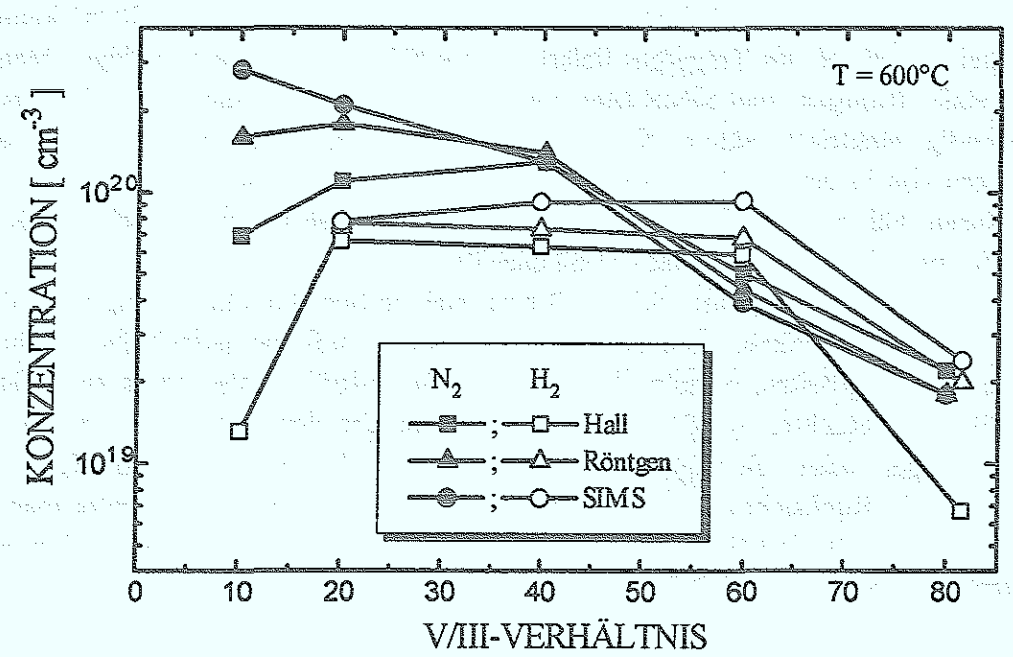


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Kohlenstoff- bzw. Löcherkonzentration vom V/III-Verhältnis bei Wachstumstemperaturen von 600 °C

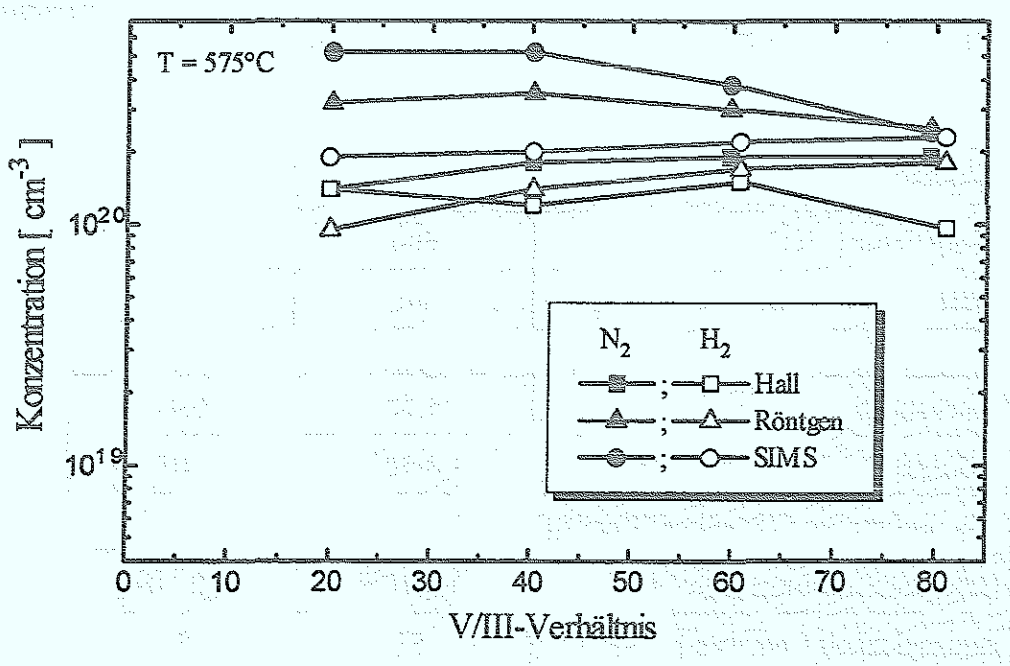


Abb. 5.9: Abhängigkeit der Kohlenstoff- bzw. Löcherkonzentrationen vom V/III-Verhältnis bei Wachstumstemperaturen von 575 °C

Die Optimierung des V/III-Verhältnisses bereitet für die Temperatur von 600 °C keinerlei Schwierigkeiten. Mit N_2 als Trägergas liefert das Verhältnis von 40 eine völlige Deckung der durch Hall-, Röntgen- und SIMS-Messungen bestimmten Konzentrationen. Man erhält die vollständig elektrisch aktive Konzentration von $p=n(C)=1{,}3\cdot10^{20}$ cm^{-3} mit einer Beweglichkeit von 57 cm^2/Vs. Für H_2 stellt ein Verhältnis von 20 einen optimalen Wert dar. Auch in diesem Fall stimmen alle gemessenen Konzentrationen überein, ergeben aber nur $6{,}6\cdot10^{19}$ cm^{-3} und eine Beweglichkeit von 64 cm^2/Vs.
Für T=575 °C gibt es für die unter Stickstoff hergestellten Schichten kein geeignetes V/III-Verhältnis, bei dem alle Akzeptoren aktiv sind. Tendentiell muß man jedoch eher bei hohen V/III-Verhältnissen arbeiten, während im Fall von Wasserstoff ein Verhältnis zwischen 40 und 60 für gut erachtet werden kann. Die entsprechenden Hallkonzentration sind $1{,}2\cdot10^{20}$ cm^{-3} bei einer Beweglichkeit von μ=50 cm^2/Vs bzw. $1{,}5\cdot10^{20}$ cm^{-3} und μ=53 cm^2/Vs. Mit Rücksicht auf einen geringeren Materialverbrauch entscheidet man sich für V/III=40. Ein V/III-Verhältnis von 20 ist für Wasserstoff trotz der hohen resultierenden Ladungsträgerkonzentration ungeeignet, da die Morphologie dieser Probe Schwierigkeiten bereitet (vgl. Tab. 5.2).

5.5 Optimierte Wachstumsparameter

Die aus den letzten Untersuchungen hervorgegangen optimierten Wachstumsparameter samt der zugehörigen Meßergebnisse sollen an dieser Stelle kurz tabellarisch festgehalten werden:

Trägergas	N_2	H_2
Temperatur [°C]	600	575
V/III	40	40

Wachstumsrate [µm/h]	1,02	0,44
C-Konzentration (SIMS) [cm^{-3}]	$1{,}3\cdot10^{20}$	$2\cdot10^{20}$
C-Konzentration (Röntgen) [cm^{-3}]	$1{,}4\cdot10^{20}$	$1{,}4\cdot10^{20}$
Hall-Konzentration [cm^{-3}]	$1{,}3\cdot10^{20}$	$1{,}2\cdot10^{20}$
Beweglichkeit [cm^2/Vs]	57	50
Oberfläche	sehr gut	sehr gut

Tab. 5.3: Vergleich der optimierten GaAs(C)-Proben für die Trägergase N_2 und H_2

Es ergeben sich folgende Vorteile des Trägergases N_2 gegenüber H_2:

- höhere Wachstumstemperatur, damit kompatibler zu den bisherigen Wachstumsparametern des AlGaAs/GaAs-Systems,
- mehr als doppelt so hohe Wachstumsrate, damit Kostenersparnis und Zeitgewinn bei der Epitaxie,
- bessere elektrische Daten.

Zur besseren Einordnung der Beweglichkeiten dient die nächste Abbildung. In ihr ist von allen hergestellten Schichten (einschließlich der noch folgenden, mit einem Gemisch aus TMGa/TMAs/AsH_3 erzeugten Schichten) die Beweglichkeit gegen die Löcherkonzentration aufgetragen:

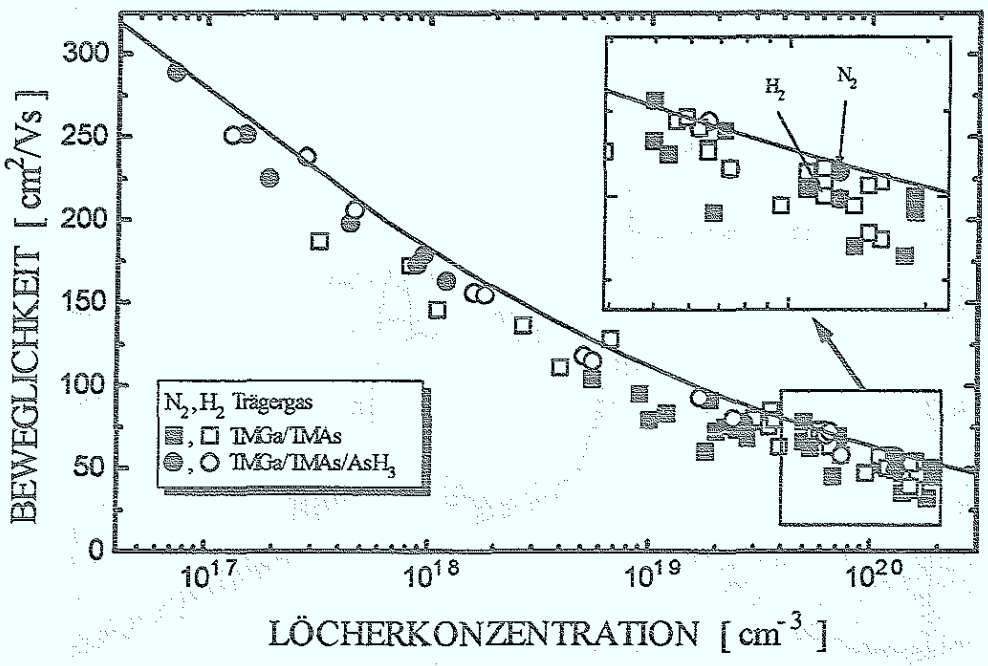


Abb. 5.10: Beweglichkeiten der Löcher in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in GaAs(C)-Schichten

Durch die beiden mit N_2 und H_2 versehenen Pfeile wurden die optimierten Strukturen gekennzeichnet. Die durchgezogene Linie stellt die maximalen Beweglichkeiten bei gegebener Ladungsträgerkonzentration dar. Sie läßt sich in Anlehnung an eine von Hilsum [Hil74] semiempirisch gefundene Formel schreiben als

$$\mu(p) = -17.6 + \frac{891}{1+\left(\frac{p}{4,6\cdot 10^{15}}\right)^{0.23}} \quad (5.1)$$

Die hier erzielten Resultate sind zweifelsfrei mit sehr guten MOMBE-Proben[19] ([Kon89], [Yam89]) vergleichbar und nach unserem Kenntnisstand für MOVPE-Material bisher einzigartig.

Die sehr guten Ergebnisse spiegeln sich auch in der Kristallinität und Homogenität wider. Abb. 5.11 zeigt das Röntgen-Diffraktogramm (GaAs-(004)-Reflex) einer unter Stickstoff hergestellten, kohlenstoffdotierten GaAs-Schicht. Die beiden Hauptmaxima stammen zum einen vom GaAs-Substrat, zum anderen von der dotierten Schicht. Über ihren Abstand läßt sich der Kohlenstoffanteil berechnen, während ihre Halbwertsbreiten (FWHM) als Maß für die Kristallinität verwendet werden kann. Dagegen läßt sich über den Winkelabstand der Nebenmaxima die Dicke der abgeschiedenen Schicht bestimmen (vgl. Abschnitt 2.7).

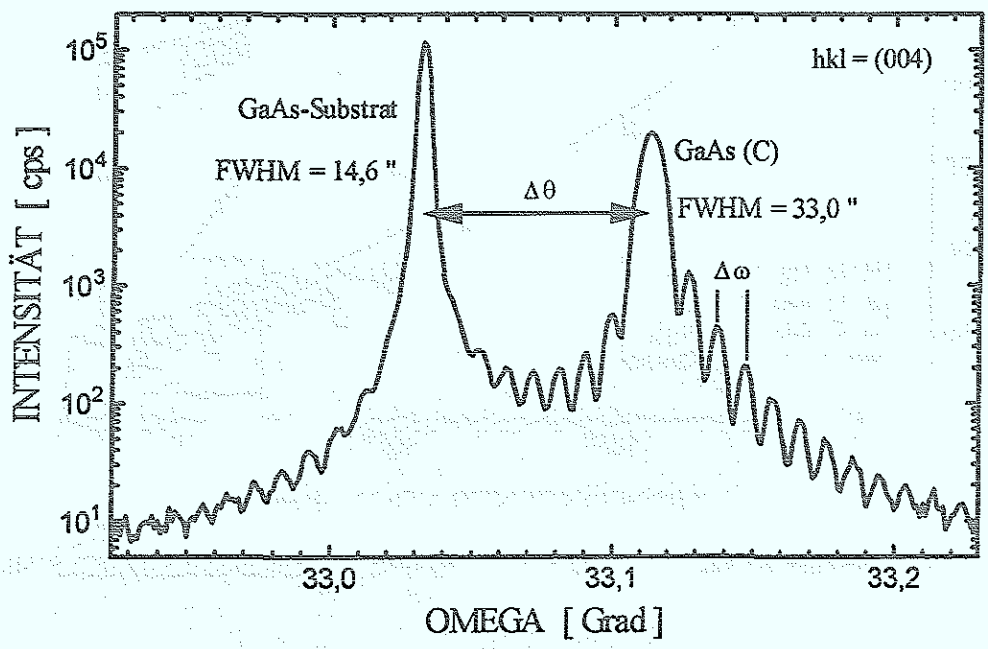


Abb. 5.11: Röntgendiffraktogramm der unter N_2 hergestellten, optimierten GaAs(C)-Schicht zur Überprüfung der Kristallqualität

[19] z.B.: Beweglichkeit μ=46 cm^2/Vs bei einer Ladungsträgerkonzentration von $p=2,0\cdot 10^{20}$ cm^{-3}

Führt man die entsprechenden Berechnungen zur Schichtdickenbestimmung durch, so erhält man für den obigen Fall über die Schichtdickenoszillationen d_{Osz}=555 nm und aus der Halbwertsbreite d_{FWHM}=577 nm. Diese stimmen untereinander gut überein. Die etwa 10%-ige Abweichung zu der durch Wägung ermittelten Schichtdicke läßt sich unter anderem damit begründen, daß beim Wiegen eine mittlere Schichtdicke bestimmt wird, während man mit Hilfe des Röntgenverfahrens die lokale Dicke erhält.

Zur Überprüfung der Homogenität bezüglich der elektrischen Daten wurden an zwei 2"-Wafern an mehreren repräsentativen Stellen Hall- und Röntgen-Messungen durchgeführt. Die beiden Schichten wurden unter den für Stickstoff und Wasserstoff optimierten Wachstumsbedingungen hergestellt.

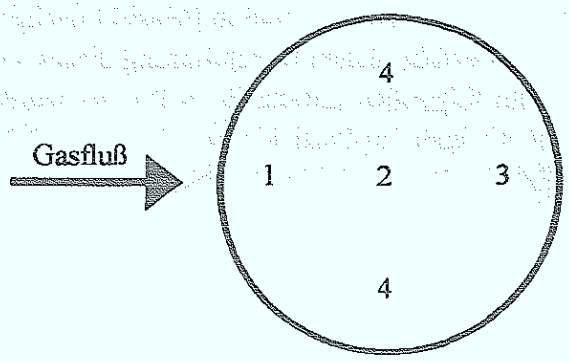


Abb. 5.12: Meßpositionen der Homogenitätsmessungen

Trägergas		Position 1	Position 2	Position 3	Position 4
N_2	Hall-Konzentration [cm^{-3}] Beweglichkeit [cm^2/Vs]	$1{,}74\cdot10^{20}$ 55	$1{,}72\cdot10^{20}$ 53	$1{,}73\cdot10^{20}$ 52	$1{,}69\cdot10^{20}$ 53
H_2	Hall-Konzentration [cm^{-3}] Beweglichkeit [cm^2/Vs]	$1{,}11\cdot10^{20}$ 59	$1{,}08\cdot10^{20}$ 55	$1{,}04\cdot10^{20}$ 58	$1{,}01\cdot10^{20}$ 58

Tab. 5.4: Elektrische Homogenitätsuntersuchung der optimierten GaAs(C)-Proben

Aus den obigen Daten ergibt sich für Stickstoff ein spezifischer Widerstand von 680 µΩcm mit einer Standardabweichung von ±2,4%, während mit Wasserstoff als Trägergas ein viel höherer spezifischer Widerstand von 988 µΩcm mit einer Abweichung von immerhin ±8,3% erzielt wird. Damit erhält man unter N_2 neben der deutlich höheren Leitfähigkeit auch eine viel bessere Homogenität der elektrischen Daten, die eine wichtige Rolle für das Bauelement spielt. Entsprechend zeigen Röntgenmessungen, die an denselben Positionen durchgeführt wurden, daß die N_2-Probe über den gesamten Wafer viel homogener in der Schichtdicke ist (Standardabweichung ±1%) als die H_2-Probe, deren Standardabweichung ±9,5% beträgt.

5.6 Kontrollierte Kohlenstoffdotierung

In der Bauelementtechnologie ist es wichtig, Dotierungen gezielt einstellen zu können. Speziell bei der Kohlenstoffdotierung kann man dies dadurch erreichen, daß dem TMAs eine kleine Menge AsH_3 beigefügt wird. Die grundsätzliche Wirkungsweise einer solchen Beimischung bezüglich des Kohlenstoffeinbaus wurde bereits im theoretischen Teil erläutert, kann jedoch im Detail in [Mas92] nachgelesen werden. Schon Kuech [Kue88] berichtet von der erfolgreichen Durchführung dieses Verfahrens.
Die im folgenden untersuchten Proben wurden bei einem konstanten Trimethylarsen- und Trimethylgallium-Partialdruck, deren Verhältnis 20 war, hergestellt. Variiert worden ist lediglich der Partialdruck des Arsins. Abb. 5.13 ist zu entnehmen, daß schon kleinste Mengen an AsH_3 einen gravierenden Einfluß auf den gesamten Wachstumsprozeß haben.

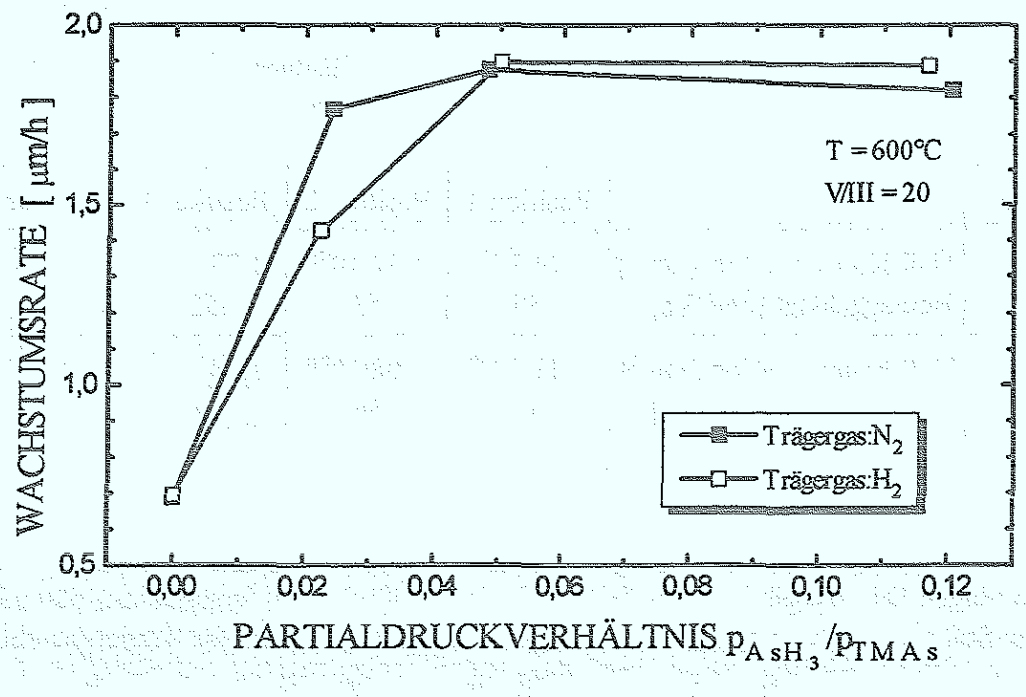


Abb. 5.13: Wachstumsrate von GaAs(C) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Arsin/-Trimethylarsen

Dies bringt ein anlagentechnisches Problem mit sich: um solch geringe $p(AsH_3)/p(TMAs)$-Verhältnisse überhaupt einstellen zu können, muß der Massenflußregler des Arsins in einem Bereich betrieben werden, in dem er nicht mehr linear arbeitet. Ein Fehler des AsH_3-Partialdrucks von zehn Prozent ist daher nicht auszuschließen. Wie aus Abb. 5.13 zu

ersehen, ist der AsH_3-Partialdruck von Versuch zu Versuch mehr als verdoppelt worden, wodurch die soeben angesprochene Schwierigkeit nicht allzu stark ins Gewicht fällt.
Zunächst macht man die interessante Feststellung, daß die Wachstumsrate mit Stickstoff als Trägergas schon bei einem Verhältnis von 0,024 annähernd den für den TMGa/AsH_3-Standardprozeß üblichen Wert von 1,85 µm/h (vgl. Abb. 5.4) erreicht, während man mit Wasserstoff für dasselbe Resultat ein etwa doppelt so hohes Arsin-Trimethylarsen-Verhältnis benötigt. Der abrupte Anstieg ist darauf zurückzuführen, daß man bei einer kleinen Zugabe von AsH_3 einen Wechsel vom kinetisch zum diffusionskontrollierten Wachstum vollzieht. Er basiert höchstwahrscheinlich darauf, daß das Arsin für eine bessere Zerlegung des TMGa in der Gasphase sorgt, woraufhin der Transport der entsprechenden Spezies zur Substratoberfläche der wachstumsbegrenzende Schritt wird.
Die elektrischen Daten dieser Proben verdeutlichen ebenfalls die extreme Wirkung der Zugabe von AsH_3 auf die Löcherkonzention (vgl. Abb. 5.14).

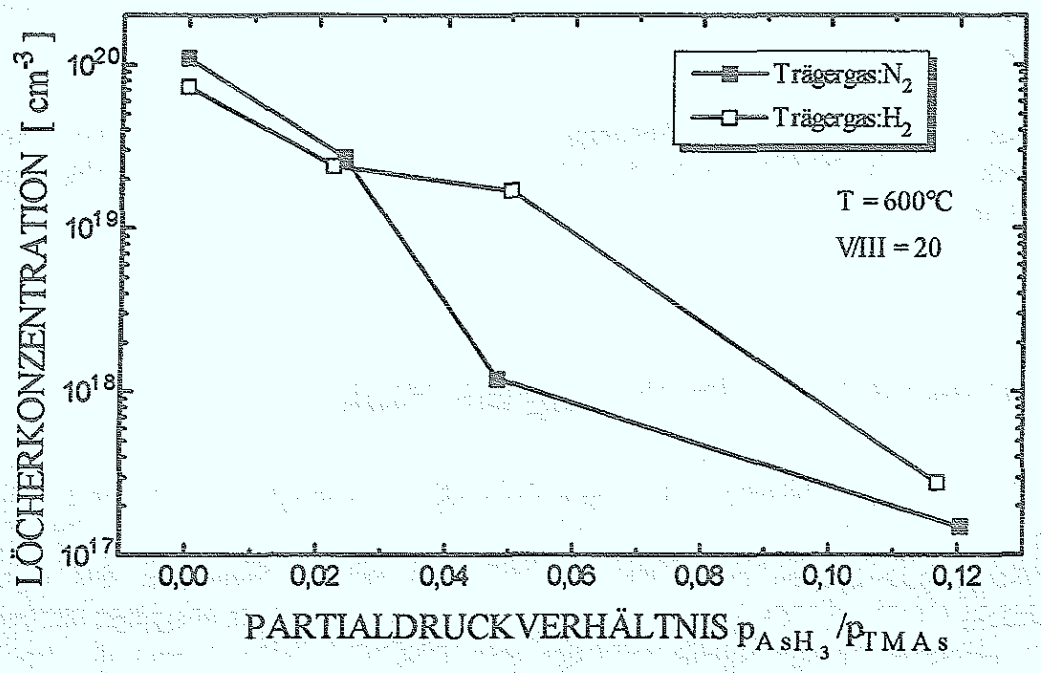


Abb. 5.14: Löcherkonzentration in GaAs(C) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Arsin/ Trimethylarsen

Bei einem Verhältnis von nur 0,12 reduziert sich die Konzentration um etwa drei Größenordnungen. Der Effekt ist mit N_2 als Trägergas noch drastischer als mit H_2. Als Grund für dieses Phänomen ist eine in einer Stickstoffumgebung begünstigte Pyrolyse des AsH_3 anzuführen. Sie sorgt für eine höhere Reduktion der Kohlenstoffreste durch die in

stärkerem Maße erzeugten Wasserstoffradikale. Schon im TMGa/AsH_3/N_2-System konnte man diesen reduzierten Kohlenstoffeinbau im Vergleich zum TMGa/AsH_3/H_2-System beobachten [Hol93].
Die Beweglichkeiten der mit TMAs/AsH_3 erzeugten Schichten können der Abb. 5.10 entnommen werden. Es ist auffällig, daß sie fast alle den der entsprechenden Dotierung zugeordneten, maximal gemessenen Wert erreichen. Dieses Ergebnis kommt allerdings nicht unerwartet, da die Proben unter den für das jeweilige Trägergas optimierten Bedingungen hergestellt wurden und somit eine hervorragende Kristallqualität zeigen. Dagegen weisen die nur mit TMAs hergestellten Schichten niedrigerer Dotierungen keine gute Kristallinität auf, was durch Röntgenmessungen belegt wurde und teilweise sofort an matten Oberflächen zu erkennen war.
Abschließend ist festzuhalten, daß ein gezieltes Dotieren im TMGa/TMAs/AsH_3/N_2,H_2-System zwar möglich ist, eine genauere Kontrolle der Dotierung aber wünschenswert wäre. Hierfür sind allerdings zwei Voraussetzungen zu erfüllen:

- Das Massenflußreglersystem muß für die niedrigen Arsin-Partialdrücke ausgelegt werden.

- Genauere Kenntnisse über die Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration vom Arsin-Trimethylarsen-Verhältnis werden benötigt. Vermutlich ist dieser Zusammenhang nicht trivial, da durch die Zugabe von AsH_3 völlig neue Reaktionsmechanismen ablaufen können.

5.7 Vergleich zur Dotierung mit Zink

Die bei der gezielten Kohlenstoffdotierung auftretenden Schwierigkeiten ergeben sich beim Dotieren von GaAs mittels der MO-Verbindung Dimethylzink (DMZn) im TMGa/AsH_3/N_2,H_2-System nicht. Hier ist eine sehr präzise Steuerung des DMZn-Partialdrucks möglich, da das Massenflußsystem als Verdünnungskreis ausgelegt ist. Ferner liegt ein einfacher Zusammenhang zwischen dem DMZn-Partialdruck und der Löcherkonzentration vor. In diesem Teil soll es allerdings nur um eine kurze Gegenüberstellung der elektrischen Daten von zinkdotiertem GaAs mit den von der Kohlenstoffdotierung bekannten Ergebnisse gehen. Als Vergleichskriterien werden lediglich die Möglichkeit einer exakten Einstellung vorgegebener Dotierungen, die maximal erreichbare Dotierhöhe sowie die Leitfähigkeiten der Schichten herangezogen.
Als Element der zweiten Nebengruppe baut sich Zink in Galliumarsenid als Akzeptor, also auf einem Ga-Platz ein. Wegen des geringen Partialdrucks des Dimethylzinks als Dotierstoff spielt es, verglichen mit den Partialdrücken des Trimethylgalliums und des Arsins, keine

entscheidende Rolle bei den Zerlegungsprozessen der Hauptreaktanden, die in [Jen91] ausführlich beschrieben sind. Seine Einbaueffizienz ist sehr gering und nimmt bei steigender Wachstumstemperatur ab [Bas77], während sie sich mit zunehmendem V/III-Verhältnis erhöht [Gle84].
Die nachfolgenden, doppeltlogarithmisch aufgetragenen Kurven (Abb. 5.15) zeigen die jeweiligen Löcherkonzentrationen in Abhängigkeit vom Partialdruck des DMZn für die beiden Trägergase N_2 und H_2. Die Proben wurden bei entsprechenden optimierten Wachstumsbedingungen hergestellt. Diese sind für Stickstoff T=650 °C, V/III=50, v_{Gas}=0,9 m/s, dagegen wurden unter Wasserstoff die Standardparameter T=650 °C, V/III=124 und v_{Gas}=2,08 m/s verwendet.

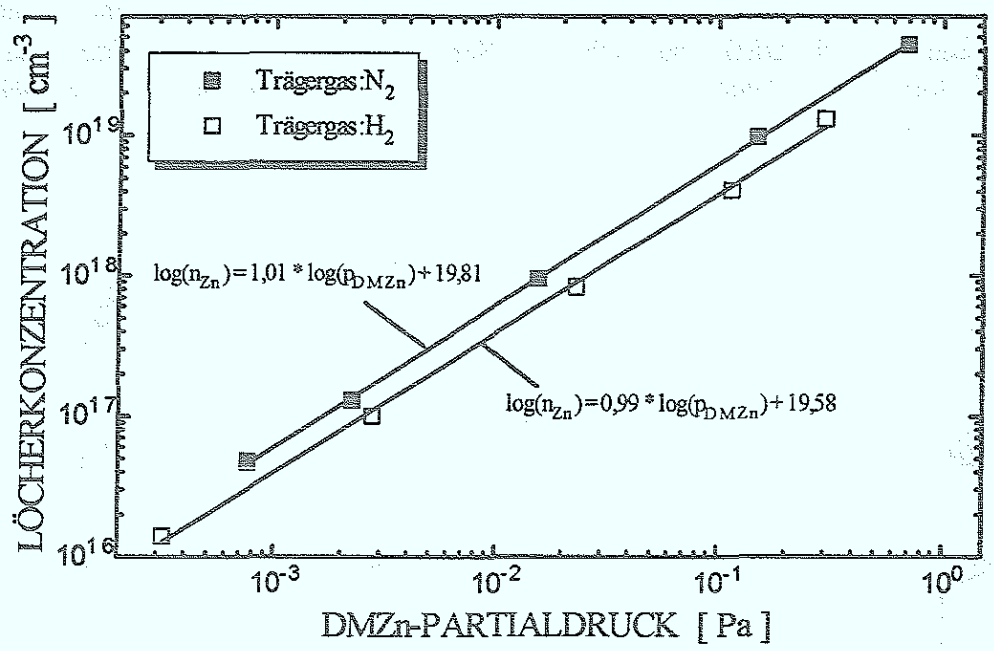


Abb. 5.15: Abhängigkeit der Löcherkonzentration vom Dimethylzink-Partialdruck

Man erkennt, daß die Löcherkonzentration über mehr als drei Größenordnungen variiert werden kann. Sie hängt nahezu linear vom DMZn-Partialdruck ab, zu erkennen an den Steigungen der Ausgleichsgeraden, die in beiden Fällen nahezu eins sind. Da alle Meßpunkte sehr gut auf den zugehörigen Geraden liegen, ist mit Zink das exakte Einstellen einer vorgegebenen Dotierhöhe im Gegensatz zur Dotierung mit Kohlenstoff möglich.
Aufgrund des höherliegenden Verlaufs der N_2-Kurve läßt sich vermuten, daß die Einbaueffizienz unter Stickstoff größer ist. Diese Vermutung bestätigt sich, sobald man den DMZn-Partialdruck auf den TMGa-Partialdruck bei gleicher Ladungsträgerkonzentration

und Wachstumsrate normiert hat. Es ergibt sich im Falle von Wasserstoff als Trägergas ein DMZn/TMGa-Partialdruckverhältnis von 0,12, für Stickstoff erhält man dagegen nur 0,023. Unter N_2 benötigt man somit nur etwa ein Fünftel des DMZn-Partialdrucks, um dieselbe Ladungsträgerkonzentration zu erhalten. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die Zerlegung des DMZn mit N_2 als Trägergas besser abläuft als mit H_2. Die gleiche Feststellung konnte bereits beim Einbau von Silizium in GaAs (*n*-Dotierstoff) mittels der Quelle SiH_4 gemacht werden [Hol93]. Als Begründung kann in beiden Fällen der höhere mittlere Impuls der Stickstoffmoleküle im Vergleich zu den Wasserstoffmolekülen in der Gasphase angeführt werden, welcher zu einer höheren Reaktionsrate in einer bimolekularen Reaktion mit den Trägergasmolekülen führt.
Eine Gegenüberstellung der mit Zink bzw. Kohlenstoff maximal erreichbaren Dotierhöhen zeigt den klaren Vorteil des Kohlenstoffs. Mit ihm lassen sich ungefähr fünf- bis zehnmal so hohe Löcherkonzentrationen wie mit Zink erreichen. Die Beweglichkeiten und damit die Leitfähigkeiten der mit DMZn gewachsenen Schichten liegen deutlich unter den mit Kohlenstoff dotierten Schichten, wie Abb. 5.16 zeigt. Dies ist für bauelementtechnische Anwendungen ungünstig, weshalb man in jedem Fall auf die Dotierung mit Kohlenstoff zurückgreifen sollte.

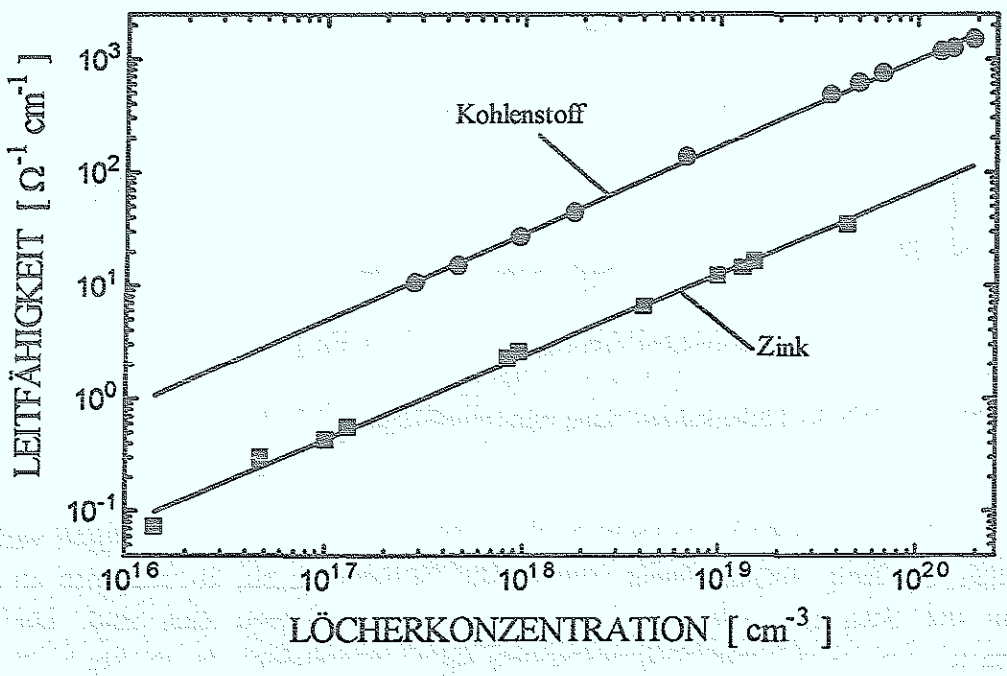


Abb. 5.16: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Löcherkonzentration beim GaAs(Zn)

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Optimierung des Wachstumsprozesses von undotiertem GaAs und $Al_xGa_{1-x}As$ sowie von *p*-dotiertem GaAs mittels der Niedrigdruckgasphasenepitaxie (LP-MOVPE) im Hinblick auf HBT- und HEMT-Anwendungen. Zur Herstellung hochreinen Materials wurden nicht die üblicherweise in der MOVPE verwendeten Gruppe-III-Verbindungen als Ausgangsstoffe benutzt, sondern alternative metallorganische Quellen. Variiert wurden das Trägergas sowie die Prozeßparameter Wachstumstemperatur und das V/III-Verhältnis. Die Qualität der abgeschiedenen Schichten wurde mittels elektrischer und optischer Charakterisierungsmethoden beurteilt, um eine vergleichende Untersuchung der für diese Zwecke geeignetesten Quellenkombination durchzuführen.

So ergab sich das bezüglich seiner optischen Eigenschaften beste GaAs mit N_2 als Trägergas und der Quellen TEGa und AsH_3 bei einer Depositionstemperatur von 550 °C. Bei fast gleich guter Kristallqualität wurde gegenüber der GaAs-Abscheidung mit TMGa und AsH_3 ein eindeutig geringerer Kohlenstoffeinbau nachgewiesen, was die theoretischen Überlegungen voll bestätigte. Welches der beiden Ausgangsmaterialien allerdings für den technologischen Einsatz eher verwendet werden sollte, läßt sich a priori nur schwer abschätzen. Die Entscheidung darüber muß letztlich anhand des Bauelementes selbst getroffen werden.

Die Kombination aus DMEAAl und TEGa eignete sich für das Wachstum von $Al_xGa_{1-x}As$ ganz ausgezeichnet. So konnte der Kohlenstoff- und Sauerstoffeinbau erwartungsgemäß um ein Vielfaches gegenüber dem standardmäßig mit TMAl und TMGa abgeschiedenen Material reduziert werden. Bei der favorisierten Wachstumstemperatur von 700 °C gelang mit einem V/III-Verhältnis von 100 und Stickstoff als Trägergas die Abscheidung hervorragender $Al_xGa_{1-x}As$ Schichten, deren Qualität mit der MBE vergleichbar war. Dabei zeigte sich die insgesamt extrem niedrige Störstellenkonzentration im Photolumineszenzspektrum unter anderem darin, daß erstmals für 24%-iges MOVPE-AlGaAs die Rekombination freier Exzitonen gefunden wurde.

Mit N_2 als Trägergas und unter Verwendung der Quellen TMGa und TMAs ist es bei einer Temperatur von 600 °C und einem V/III-Verhältnis von 40 gelungen, kohlenstoffdotiertes, hoch *p*-leitendes, vollständig elektrisch aktives GaAs mit exzellenter Kristallqualität und Schichtdickenhomogenität herzustellen. Die hohe Leitfähigkeit dieses Materials ist bisher nur bei wesentlich tieferen Wachstumstemperaturen, die technologisch für den Einsatz in HBT-Strukturen nicht kompatibel sind, erzielt worden. Ein Vergleich der elektrischen Daten mit zinkdotiertem GaAs zeigte die deutliche Überlegenheit des Kohlenstoffs als *p*-Dotierer.

In allen drei optimierten Materialsystemen ergaben sich klare Vorteile im Zusammenhang mit der Benutzung von Stickstoff als Trägergas. Neben den geringeren Prozeßkosten und der höheren Prozeßsicherheit bei der Epitaxie mit dem Inertgas Stickstoff sind die Schichtqualitäten durchweg besser. Dies gilt sowohl für die elektrischen als auch optischen Daten. Damit bestätigten sich erneut die Ergebnisse von [Hol93] über die Verwendbarkeit von N_2 als Trägergas für die LP-MOVPE.

Ausblick

Die wichtigste zukünftige Aufgabe besteht nun in der weiteren Optimierung des $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$-Systems in Hinblick auf Heterostrukturen. Eine entscheidende Rolle wird hierbei die Grenzflächenschärfe des Heteroübergangs spielen, deren Optimierung sich am leichtesten anhand einer modulationsdotierten zweidimensionalen Elektronengasstruktur durchführen läßt. Aufgrund der Fülle von Literaturdaten ist so auch ein guter Vergleich der Schichtqualität mit MBE-Material, was für seine hervorragende Güte bekannt ist, möglich. Danach steht der Herstellung eines HBT's oder eines HEMT's mittels MOVPE nichts mehr im Wege.

Literaturverzeichnis

Are86 Arens G., Heinecke H., Pütz N., Lüth H., Balk P.
J. Cryst. Growth **76** (1986) 305

Bal86 Balk P., Plass C., Heinecke H., Pütz N., Lüth H.
J. Vac. Sci. Technol. A**4** (1986) 711

Bas77 Bass S.J., Oliver P.E.
Inst. Phys. Conf. Ser. **33b** (1977) 1

Beb72 Bebb H.B., Williams E.W.
"Semiconductors and Semimetals"
Academic Press Vol. 8, 1972

Ben80 Benninghoven A., Rüdenauer F.G., Werner H.W.
"Secondary Ion Mass Spectrometry"
John Wiley & Sons, New York, 1.Auflage, 1980

Bir60 Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.
"Transport Phenomena"
Wiley International Edition, 1960

Böe90 Böer K.W.
"Survey of Semiconductor Physics"
van Nostrand Reinhold, New York, 1990

Bos88 Bosio C., Staehli J.L., Guzzi M., Burri G., Logan R.A.
Phys. Rev. B **38** (1988) 3263

Bra88 Brauers A., Kayser O., Kall R., Heinecke H., Balk P., Hofmann H.
J. Cryst. Growth **93** (1988) 7

Bre91 Breuer U.
Dissertation, RWTH Aachen, 1991

Buc93 Buchan N.I., Yu M.L.
Surface Sci. **280** (1993) 383

Dea82 Dean P.J.
"Progress of Crystal Growth Characterization"
Vol. 5, 1. Auflage, 1982

Els88 Elschenbroich C., Salzer A.
"Organometallchemie"
Teubner, Stuttgart, 1988

Fre90 Frese V., Regel G.K., Hardtdegen H., Brauers A., Balk P., Hostalek M., Lokai M., Pohl L., Werner K.
J. Electron. Mater. 19 (1990) 305

Gle84 Glew R.W.
J. Cryst. Growth **68** (1984) 44

Gra90 Grady A.S., Markwell R.D., Russell D.K., Jones A.C.
J. Cryst. Growth **106** (1990) 239

Gra91 Grady A.S., Markwell R.D., Russell D.K., Jones A.C.
J. Cryst. Growth **110** (1991) 739

Han92 Han W.Y., Lu Y., Lee H.S., Cole M.W. Schauer S.N., Moerkirk R.P, Jones K.A., Yang L.W.
Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 87

Har92 Hardtdegen H., Hollfelder M., Meyer R., Carius R., Münder H., Frohnhoff S., Szynka D., Lüth H.
J. Cryst. Growth **124** (1992) 420

Har93 Hardtdegen H., Hollfelder M., Ungermanns C., Wirtz K., Guggi D., Lüth H.
to be published Inst. Phys. Conf. Ser., Int. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds

Hil74 Hilsum C.
Electron. Lett. **10** (1974) 259

Hit80 Hitchman M.L.
J. Cryst. Growth **48** (1980) 394

Hit93 Hitchman M.L., Jensen K.F.
"Chemical vapor deposition"
Academic Press, London (1993)

Hob90 Hobson W.S., Pearton S.J., Jordan A.S.
Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1251

Hob91 Hobson W.S., Harris T.D., Abernathy C.R., Pearton S.J.
Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 77

Hol — Hollfelder M., Hardtdegen H., Meyer R., Carius R., Lüth H.
to be published in J. Electron. Mater.

Hol93 — Hollfelder M.
Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993

Hor87 — Horigichi S., Kimura K., Takagishi S., Kamon K., Mashita M., Mihara M., Ishii M.
Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) 2002

Iba90 — Ibach H., Lüth H.
"Festkörperphysik"
Springer-Verlag, 3. Auflage, 1990

Ile85 — Ilegems M.
"Properties of III-V Layers"
in "The Technology and Physics of MBE"
Parker E.H.C. ed.
Plenum Press, New York, 1985

Jäg90 — Jäger D.
in 21. Ferienkurs: "Festkörperforschung für die Informationstechnik"
KFA Jülich, 1990

Jen91 — Jensen K.F., Fotiadis D.I., Mountziaris T.J.
J. Cryst. Growth **107** (1991) 1

Klo93 — Klocke T.
Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993

Kob87 — Kobayashi N., Makimoto T., Horikoshi Y.
Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 1435

Kon89 — Konagai M., Yamada T., Akatsuka T., Saito K., Tokumitsu E., Takahashi K.
J. Cryst. Growth **98** (1989) 167

Kot85 — Koteles E.S., Lee J., Salerno J.P. Vassell M.O.
Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 867

Krä83 — Kräutle H., Roehle H., Escobosa A., Beneking H.
J. Electron. Mat. **12** (1983) 215

Kue84 — Kuech T.F., Veuhoff E.
J. Cryst. Growth **68** (1984) 148

Kue85 — Kuech T.F., Potemski R.
Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 821

Kue87 Kuech T.F., Wolford D.J., Veuhoff E., Deline V., Mooney P.M., Potemski R., Bradley J.
J. Appl. Phys. **62** (1987) 632

Kue88 Kuech T.F., Tischler M.A., Wang P.-J., Scilla G., Potemski R., Cardone F.
Appl. Phys. Lett **53** (1988) 1317

Lee87 Lee P.W., Omstead T.R., McKenna D.R., Jensen K.F.
J. Cryst. Growth **85** (1987) 165

Lyo90 Lyon T.J.de, Woodall J.M., Goorsky M.S., Kirchner P.D.
Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1040

Man68 Manasevit H.M., Simpson W.I.
J. Electrochem Soc. **12** (1968) 156

Man72 Manasevit H.M., Thorson C.
J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 99

Mas86 Mashita M., Horiguchi S., Shimazu M., Kamon K., Mihara M., Ishii M.
J. Cryst. Growth 77 (1986) 194

Mas90 Mashita M.
Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 813

Mas92 Masi M., Simka H., Jensen K.F., Kuech T.F., Potemski R.
J. Cryst. Growth **124** (1992) 483

Meg88 Meguro T., Suzuki T., Ozaki K., Okano Y., Hirata A., Yamamoto Y., Iwai S., Aoyagi Y., Nambe S.
J. Cryst. Growth **93** (1988) 190

Mei89 Meindl J.D.
"Computersysteme"
Spektrum der Wissenschaft (1989)

Mey93 Meyer R.
Private Mitteilungen

Mey94 Meyer R.
Dissertation, RWTH Aachen, 1994

Moo90 Moon H.J., Stoebe T.G., Chadwick B.K.
J. Electr. Mat. **19** (1990) 1351

Mou91 Mountziaris T.J., Jensen K.F.
J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 2426

Neu90 Neumann G., Lauterbach T., Maier M., Bachem K.H.
GaAs and Related Compounds, Inst. Phys. Conf. Ser. **112** (1990) 167

Nor90 Nordell N., Ojala P., Berlo van W.H., Landgren G., Linnarson M.K.
J. Appl. Phys. (1990) 778

Ols91 Olsthoorn S.M., Driessen F.A.J.M., Giling L.J.
Appl. Phys. Lett **58** (1991) 1274

Ols92 Olsthoorn S.M., Driessen F.A.J.M., Giling L.J., Frigo D.M., Smit C.J.
Appl. Phys. Lett **60** (1992) 82

Ols93 Olsthoorn S.M., Driessen F.A.J.M., Frigo D.M., Giling L.J.
to be published in Proc. 20th. Int. Symp. on GaAs and Rel. Compounds

Pap79 Paputa M.C., Price S.J.W.
Can. J. Chem. **57** (1979) 3178

Pav92 Pavesi L.
in "Properties of Aluminum Gallium Arsenide"
Adachi S. ed.
EMIS Datareview, INSPEC 1992

Pla88 Plass C., Heinecke H., Kayser O., Lüth H., Balk P.
J. Cryst. Growth **88** (1988) 455

Raz89 Razeghi M., Omnes F., Nagle J., Defour M., Acher O., Bove P.
Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1677

Rei88 Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.
"The Properties of Gases and Liquids"
Chemical Engineering Series, 4.Auflage
McGraw-Hill International Editions (1988)

Ren91 Ren F., Fullowan T.R., Lothian J., Wisk P.W., Abernathy C.R., Kopf R.F., Emerson A.B., Downey S.W., Pearton S.J.
Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 3613

Rey86 Reynolds D.C., Bajaj K.K., Litton C.W., Yu P.W., Klem J., Peng C.K., Morkoc H., Singh J.
App. Phys. Lett. **48** (1986) 727

Ric86 Richter W.
Festkörperprobleme **26** (1986) 335

Rob88 Robertson A., Chiu T.H., Tsang W.T., Cunningham J.E.
J. Appl. Phys. **64** (1988) 877

Sch82 Schlichting H.
"Grenzschichttheorie"
G.Braun, Karlsruhe, 8.Auflage (1982)

Sch84 Schubert E.F., Godel E.O., Horikoshi Y., Ploog K.,Queisser H.J.
Phys. Rev. B **30** (1984) 813

Sha86 Shastry S.K., Zemon S., Norris P.
GaAs and Related Compounds 1986, Inst. Phys. Conf. Ser. **83** (1986) 81

Sha87 Shastry S.K., Zemon S., Kenneson D.G., Lambert G.
Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 150

Sha88 Shastry S.K., Zemon S., Kenneson D.G., Lambert G.
Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 150

Shi90 Shimazu M., Kimura H., Kamon K., Shirakawa T., Tada K.
GaAs and Related Compounds, Inst. Phys. Conf. Ser. **112** (1990) 173

Sil89 Sillmon R.S., Hues M.S., Gaskill D.K., Bottka N., Thompsom P.E.
J. Electron. Mat. **18** (1989) 501

Sim93 Simmonds M.G., Gladfelter W.J., Li H., McMurry P.H.
J. Vac. Sci. Technol. A **11** (1993) 3026

Sin86 Singh J., Bajaj K.K.
Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 1077

Str89 Stringfellow G.B.,
"Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice"
Academic Press 1989

Tew90 Tews H., Neumann R., Humer-Hager T., Teichler R.
J. Appl. Phys.**68** (1990) 1318

Tro85 Tromson Carli A., Gibart P., Druilhe R., Monteil Y., Bruix J., El Jani B.
Rev. Physique Appl. **20** (1985) 569

Tsu87 Tsuda M., Oikawa S., Morishita M., Mashita M.
Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L564

Wag92 Wagner J., Maier M., Lauterbach T., Bachem K.H., Ashwin M.,
Newman R.C., Woodhouse K., Nicklin R., Bradley R.R
Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2546

Wat92 Watanabe K., Yamazaki H.
J. Appl. Phys. **72** (1992) 4975

Wey86 Weyers M., Pütz N., Heinecke H., Heyen M., Lüth H., Balk P.
J. Electron. Mat. **15** (1986) 501

Wil90a Willardson R.K., Beer A.C.
"Semiconductors and Semimetals"
Academic Press Vol. 30, 1990

Wil90b Williams J.O., Hoare R.D., Khan O., Parrott M.J.
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **330** (1990) 183

Wil92 Wilkie J.H., Eyden G.J.M. v, Frigo D.M., Smit C.J., Reuvers P.J., Olsthoorn S.M., Diessen F.A.J.M.
GaAs and Related Compounds, Inst. Phys. Conf. Ser. **129** (1992) 115

Woo92 Woodhouse K., Newman R.C., Nicklin R., Bradley R.R., Sangster M.J.L.
J. Cryst. Growth **120** (1992) 323

Yam89 Yamada T., Tokumitsu E., Saito K., Akatsuka T., Miyauchi M., Konagai M., Takahashi K
J. Cryst. Growth **95** (1989) 145

Yos85 Yoshida M., Watanabe H.
J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 677

Danksagungen

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während meiner Diplomarbeit jederzeit unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich zu erstellen, sowie Herrn Prof. Dr. B. Lengeler für die freundliche Vermittlung dieser Arbeit,

Frau Dr. H. Hardtdegen, Herrn Dipl. Phys. M. Hollfelder und Herrn Dr. R. Meyer für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit,

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

Herrn Dr. R. Carius und Herrn Dipl. Phys. M. Hollfelder für die Photolumineszenzuntersuchungen, Herrn F. Eggenweiler für die technische Unterstützung an der Photolumineszenzanlage, Herrn Dipl. Phys. A. Hartmann für die FT-PL-Messungen, sowie Herrn Dipl. Phys. R. Schwedler für die PL-Messungen am IHT-II der RWTH Aachen,

Frau Dr. M. von der Ahe, Herrn Dr. D. Guggi und Herrn Dr. R. Meyer für die Röntgenuntersuchungen,

Herrn Dr. J. Herion, Herrn Dipl. Ing. A. Mück und Frau H. Siekmann für die SIMS-Analysen der Proben,

Herrn Dipl. Phys. A. Leuther, der mir sein Programm zur selbstkonsistenten Bandverlaufsberechnung zur Verfügung stellte,

sowie bei allen am Institut, die mir stets bei Fragen und Problemen geholfen haben.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2963
September 1994
ISSN 0944-2952