

Sz  
9715 a

Neuartige Ausgangsmaterialien für die  
MOVPE von AlGaAs/GaAs

Andreas Brauers

**Neuartige Ausgangsmaterialien für die MOVPE von AlGaAs/GaAs**

Von der Fakultät für Elektrotechnik der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Physiker  
Andreas Brauers  
aus Rheinhausen, jetzt Duisburg



Referent: Prof. Dr. rer. nat. P. Balk  
Korreferenten: Prof. Dr. rer. nat. G. Arlt  
Prof. Dr. rer. nat. W. Richter

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1990

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Halbleitertechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen im Rahmen eines Forschungsprojektes des Bundesministerium für Forschung und Technologie.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. rer. nat. Pieter Balk für die zahlreichen Diskussionen und die Unterstützung im Verlauf der Durchführung dieser Arbeit.

Den Herren Prof. Dr. rer. nat. Gottfried Arlt und Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Richter danke ich für die Übernahme des Korreferates und das Interesse an der Thematik.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Entwicklung neuer Quellen bin ich den Herren Dr. rer. nat. Hartmut Hofmann und Dr. rer. nat. Michael Zimmer (PPM Pure Metals) sowie den Herren Dr. rer. nat. Martin Hostalek und Dr. rer. nat. Ludwig Pohl (E. Merck) zu Dank verpflichtet.

Den Mitarbeitern des Instituts für Halbleitertechnik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls danken. Hervorheben möchte ich hierbei Markus Behet, Walter Brysch, Volker Frese, Rainer Hövel, Rolf Kall, Jörn Leiber und Günther Regel, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben, und Oliver Kayser und Markus Weyers für die kreative Arbeitsatmosphäre.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	4
2. Experimentelles	7
3. Über die Anforderungen an die Quellenmaterialien im MOVPE-Prozeß	12
3.1 Technische Voraussetzungen	12
3.2 Sicherheitsaspekte	15
3.3 Aspekte der Wachstumschemie	18
4. Versuchsergebnisse	25
4.1 Wachstumskinetische Untersuchungen mit $\text{AsH}_3$ und ungesättigten metallorganischen Verbindungen	26
4.2 Wachstum von GaAs mit organischen As-Verbindungen	33
4.3 Nicht-pyrophore Gruppe III Quellen für die MOVPE von (Al)GaAs	41
5. Schlußfolgerungen und Interpretation	52
5.1 Erkenntnisse bezüglich der Eignung unterschiedlicher organischer As-Verbindungen	53
5.2 Koordinativ gesättigte Verbindungen als Gruppe III Quellen	60
5.3 Wachstumsmechanismen – wie sollten geeignete Reaktionspartner aussehen ?	66
5.4 Alternative Techniken zur Verbesserung der Prozeßsicherheit	70
6. Zusammenfassung und Ausblick	72
7. Literatur	74
8. Bildverzeichnis	81

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1968 gelang es Manasevit erstmals, den synthetischen Halbleiter GaAs aus der Reaktion einer metallorganischen Ga-Verbindung (Trimethylgallium,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ , TMG) und dem As-Hydrid Arsin ( $\text{AsH}_3$ ) auf einer heißen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche stöchiometrisch abzuscheiden /1/. Aufgrund der großen technologischen Zukunft, die man bereits zu dieser Zeit dem GaAs (sowie anderen sogenannten III-V Halbleitern) voraussagte /2/, folgten weitere Untersuchungen in diesem Depositionsverfahren, das MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) oder MOVPE (metal organic vapor phase epitaxy) genannt wird. Seitdem haben sich die III-V Verbindungen neben dem Silizium auf einem festen Nischenplatz in der Elektronik vor allem für schnelle Bauelemente in Nachrichtenübertragung und Superrechnern sowie in der Optoelektronik etabliert /3/. Dabei hat die Weiterentwicklung der MOVPE entscheidend Beitrag geleistet. Das Verfahren erlaubt mittlerweile das Wachstum von Heterostrukturen mit Übergangsschärfen im Maßstab weniger Atomlagen in verschiedenen Materialsystemen /4/. Hohe Schichtreinheit sowie gute Kontrolle von Kristallzusammensetzung, gezielter Verunreinigung (Dotierung) und Dicke der Filme über große Substratflächen sind für eine Reihe von III-V Verbindungen möglich /5/. In der Tat werden erste MOVPE-Apparaturen in der Produktion von III-V Halbleitern im Industriemaßstab eingesetzt /6/.

In dieser Phase werden allerdings an einen Herstellungsprozeß Anforderungen gestellt, die neben Aspekten der Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit auch die der Umwelt- und Sicherheitsverträglichkeit betreffen. Hier stellt die Verwendung von Chemikalien wie  $\text{AsH}_3$  oder TMG, von denen ein hohes Gefährdungspotential ausgeht, einen deutlichen Nachteil der MOVPE dar. Zur Erläuterung: TMG und die homologen Aluminium- oder Indiumverbindungen (TMA,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , TMI,  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ) sind pyrophore Substanzen, die unter bestimmten, bisher nicht definierten Bedingungen auch explosiv sein können /7, 8/;  $\text{AsH}_3$  ist wie  $\text{PH}_3$  ein Gas mit hohem Dampfdruck ( $\text{AsH}_3$ : 15 MPa,  $\text{PH}_3$ : 40 MPa, bei Raumtemperatur). Beide Substanzen sind zudem hochtoxisch (MAK-Werte: 50 ppb für  $\text{AsH}_3$ , 100 ppb für  $\text{PH}_3$  /9/; der MAK-Wert gibt die maximal zulässige mittlere Arbeitsplatzkonzentration an). Da beide Substanzen an Luft stabil sind, bedeutet ein etwaiges Entweichen der Gase an die Atmosphäre in der Regel die Kontamination großer Gebiete mit Konzentrationen,

die für den Menschen schädlich sind /10/. Ausgangssubstanzen, die ein verringertes Sicherheitsrisiko garantieren, werden daher die weitere Akzeptanz des MOVPE-Prozesses erleichtern.

Ansätze hierfür sind organische Gruppe V Verbindungen sowie koordinativ gesättigte Gruppe III Quellen. Während der sicherheitsrelevante Vorteil der organischen V-er Quellen in ihrem niedrigen Dampfdruck liegt (unterhalb einer Atmosphäre), sind die gesättigten Gruppe III Quellen aufgrund ihrer geringen Sensibilität gegenüber Elektronendonatorstoffen zunächst einmal nicht pyrophor und bieten einige weitere Vorteile gegenüber den Standardtrialkylen in Hinsicht auf das Verhalten während des Depositionsprozesses (siehe Kapitel 3).

In der Literatur sind einige Untersuchungen veröffentlicht, die sich vor allem mit der Anwendung der oben erwähnten organischen Gruppe V Quellen beschäftigen /11/; das Studium der Wachstumsmechanismen, das Aufschlüsse über das Anforderungsprofil an die molekulare Struktur von neuartigen Ausgangsstoffen oder Kombinationen von Ausgangsstoffen für die MOVPE erlauben soll, ist allerdings kaum Thema der bisherigen Veröffentlichungen.

In der vorliegenden Arbeit wird daher versucht, über Untersuchungen zur Wachstumskinetik eine erste Systematik der Qualifikationsmerkmale neuartiger Quellen aufzustellen. Dazu werden Ergebnisse, die mit unterschiedlichen As-Verbindungen in der Niederdruck-MOVPE ( $10^4$  Pa Totaldruck) beim Wachstum von GaAs erhalten wurden, vorgestellt. Aspekte des Wachstums bei reduziertem Totaldruck werden bei der Bewertung der experimentellen Ergebnisse eine Rolle spielen. Gerade für den Test neuartiger Verbindungen erscheint ihr Einsatz im Niederdruck jedoch besonders empfehlenswert. Zum einen ist die MOVPE bei reduziertem Totaldruck empfindlicher für Kohlenstoffeinbau aus den organischen Verbindungen in die Schichten /12/; zum anderen erlaubt der Niederdruck eine größere Flexibilität im Hinblick auf den Dampfdruck der Verbindungen und erleichtert somit ein Einstellen gleicher Parameter für fast alle Substanzen.

Aus diesen Gründen ist das Arbeiten im Niederdruckbereich auch für die Untersuchung der koordinativ gesättigten Gruppe III Quellen attraktiv. Hierbei soll neben dem GaAs das Augenmerk besonders der ternären Verbindung AlGaAs gelten. Die starke Neigung des Aluminiums sowohl zur Karbid- als auch zur Oxid- oder

Nitridbildung stellt besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsmaterialien und deren Tendenz, keine intrinsische (aus dem Quellenmolekül stammende) Verunreinigung zu verursachen.

Die Bewertung der Quellen erfolgt über die Erfassung ihrer Reaktivität im Rahmen von Untersuchungen zu Abhängigkeiten der Wachstumsgeschwindigkeit von den Versuchsparametern. Ergebnisse, die mit den Standardquellen unter gleichen Bedingungen erzielt werden, werden zum Vergleich herangezogen. Im Hinblick auf das AlGaAs wird die Eignung von Quellenkombinationen anhand der Überprüfung einer "passenden Reaktivität" festgelegt, die eine gute Kontrolle der Zusammensetzung des Materials auch über größere Substratflächen erlauben soll. Die bauelementrelevanten Eigenschaften der Schichtmorphologie und des elektrischen und Lumineszenzverhaltens der Filme sollen erfaßt und bewertet werden. Hierbei gilt der Schichtreinheit zunächst nur insofern das Augenmerk, als der Einbau intrinsischer, das heißt den Quellenmolekülen eigener Verunreinigungen, quantitativ erfaßt wird.

Aufbauend auf diese Ergebnisse werden strukturelle Anforderungen an Quellenmoleküle aufgestellt und Vorschläge für Kombinationen von Materialien mit hohem Erfolgspotential erstellt.

## 2. Experimentelles

Die Funktionsweise der MOVPE-Technik (Prinzipiskizze der Apparatur in Abb. 2.1) beruht darauf, präzise eingestellte Gasgemische an einer heißen Substratoberfläche zur Reaktion zu bringen. Die interessanten physikalischen Parameter sind dabei der Totaldruck im Reaktionsgefäß, die mittlere Gasströmungsgeschwindigkeit, die Partialdrücke der reaktiven Gase und die Substrattemperatur.

Zur Einstellung der erforderlichen Gasphasenzusammensetzung dienen Massenflußregler und Druckregelkreise. Da dieser Ansatz trotz seiner hohen Flexibilität und Präzision gewisse physikalische Eigenschaften der Ausgangsmaterialien bedingt, wird im nächsten Kapitel darauf näher eingegangen. Die Gasgemische werden in einen Quarzreaktor geleitet, der in diesem Fall horizontal und von rechteckigem Querschnitt ist. Er ist mit einem inneren Linerrohr ausgestattet, das den Gasstrom formt und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit (bei gegebenem Gesamtfluß und Totaldruck) definiert. Die Beheizung des Substrathalters erfolgt über Quarzhalogenlampen. Zur Einstellung des Totaldruckes dient ein System bestehend aus Drehschieberpumpe mit der entsprechenden Druckregelinheit (Messung per kapazitivem Druckaufnehmer, Regelung über schrittmotorgesteuerte Schmetterlingsventile). Die Abgase werden über ein Abgasreinigungssystem (thermische Nachzerlegung bei ca. 920 K vor der Pumpe bzw. Feststoffadsorber nach der Pumpe) in die Abluft geleitet. Die gesamte Apparatur befindet sich aus Sicherheitsgründen in einem Chemieabzug.

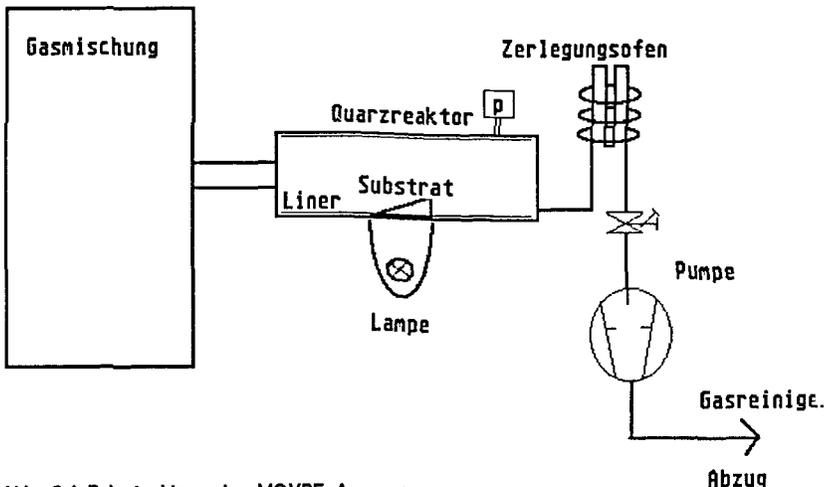


Abb. 2.1 Prinzipiskizze der MOVPE-Apparatur

Für die MOVPE-Technik hat sich selbst nach über 20 Jahren noch kein einheitliches Konzept für ein Reaktordesign oder einen optimalen Totaldruckbereich durchgesetzt. Die Ursachen hierfür liegen in der Vielfalt der Anwendungen und den daraus erwachsenden unterschiedlichen Anforderungen an die Apparatur. Für den Test von Quellen sollte daher ein technischer Ansatz verfolgt werden, der Flexibilität bezüglich der physikalischen Eigenschaften (wie Dampfdruck) der Ausgangsstoffe gewährleistet. Aussagefähige und allgemeingültige Resultate sollen auch mit teilweise geringen Mengen zur Verfügung stehenden Materials gewonnen werden können. Die letztgenannte Vorbedingung ist vor allem beim Test von neuen As-Quellen zu beachten, da die Gruppe V Verbindung meist im Überschuß angeboten werden muß, um akzeptable Schichteigenschaften zu gewährleisten. Aus diesem Grunde wurde für den Test der As-Verbindungen ein Reaktor eingesetzt, der neben Betrieb bei moderat reduziertem Totaldruck ( $10^4$  Pa erlaubt eine ausreichende Flexibilität) Deposition bei geringem Materialverbrauch zuläßt (geringe Substrathalterfläche).

Beim Test neuer Gruppe III Quellen für die MOVPE von AlGaAs ist insbesondere von Bedeutung, daß die Reaktivitäten der III-er Verbindungen zueinander passen. Dies wird vor allem über Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Reaktionen bestimmt. Diese Abhängigkeiten werden bei einer weit ausgedehnten heißen Zone besonders deutlich. Daher ist eine größere Substratfläche hier notwendig, um relevante Aussagen über die Eignung von Kombinationen der Al- und Ga-Quellen treffen zu können. Aus diesen Gründen wurden für die Wachstumsprozesse zwei MOVPE-Reaktoren eingesetzt, die abgesehen von der Substrathalterfläche funktional gleich sind. Beide Systeme sind detailliert in früheren Arbeiten beschrieben (Reaktor A in /13, 14, 15/, Reaktor B in /16, 17/), weshalb hier nur prinzipielle Bemerkungen erfolgen sollen.

Reaktor A besitzt neben Trägergaslinien für  $H_2$  oder  $N_2$  zwei Kreise für flüssige bzw. feste Edukte und eine  $AsH_3$ -Linie. Das Gasmischsystem für Reaktor B erlaubt die Benutzung von vier flüssigen Quellen, sowie  $AsH_3$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  und zwei weiteren gasförmigen Ausgangsstoffen (z. B. gasförmige Dotierstoffquellen). Der Querschnitt des inneren Quarzrohres (Linerrohr) beträgt  $27 * 60 \text{ mm}^2$ , die nutzbare Substratfläche in Reaktor A  $20 * 15 \text{ mm}^2$ . Reaktor B läßt im Unterschied dazu eine maximale Substratoberfläche von  $30 * 40 \text{ mm}^2$  zu.

An diesem Punkt muß erwähnt werden, daß vor allem die äußeren Parameter während des Wachstumsprozesses eine Rolle im Hinblick auf den wachstumsbegrenzenden Mechanismus (siehe Kap. 3.3) spielen. Insbesondere gilt dies für Reaktorgeometrie, Totaldruck und Strömungsgeschwindigkeit. Daher ist es bedeutsam, daß bei den Experimenten für diese Arbeit mit zwei Reaktoren unterschiedlicher Geometrie gearbeitet wurde. Bei der Diskussion der Geometrieeffekte muß insbesondere der Ausdehnung der heißen Zone, gemeint ist der Bereich, in dem Reaktionen der Edukte stattfinden können, Aufmerksamkeit gewidmet sein. Aufgrund der größeren Substralthaltermasse (oder Substratoberfläche) in Reaktor B verglichen mit Reaktor A, sind zum Erreichen gleicher Substrattemperatur weitaus größere Heizleistungen erforderlich. Bei in etwa gleichen Maximaltemperaturen (1150 K) werden zur Heizung des Substrates bei Reaktor B drei Linienheizer (je 1000 W), in Reaktor A ein Punktheizer (750 W) eingesetzt. Dies impliziert eine weitaus größere Ausdehnung der heißen Zone in den Gasraum von Reaktor B und somit die Möglichkeit, daß parasitäre Vorreaktionen (Kap. 3.3) sich hier deutlich stärker bemerkbar machen. Um diesem unerwünschten Effekt entgegenzuwirken, werden i. a. hohe Gasströmungsgeschwindigkeiten benutzt (hier 100 - 200 cm/s), die über eine kurze Verweildauer eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit der Moleküle in der heißen Zone bewirken. Der Gesamtdurchsatz an Gasen kann durch das Arbeiten bei niedrigem Totaldruck relativ niedrig gehalten werden (in unserem Fall z. B. 800 sccm/min). Dabei wird zusätzlich durch die geringere Gasdichte (Kollisionsrate) der Einfluß von Vorreaktionen unterdrückt. Neben dem oben angesprochenen Aspekt der Flexibilität der Niederdruck-MOVPE im Hinblick auf die Dampfdrücke der Ausgangsstoffe dient diese Technik daher auch zur Realisierung von Parametern, unter denen eine großflächige Beschichtung vereinfacht wird. Anhand der Experimente mit Standardquellen zum Wachstum von GaAs (Kap. 4.1) werden die Effekte von Reaktorgeometrie, sowie Totaldruck und Strömungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Reaktoren kurz erläutert.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die in den jeweiligen Diagrammen oder der Diskussion miteinander verglichenen Ergebnisse auch jeweils im selben Reaktor erhalten wurden, sofern nicht ausdrücklich anderes erwähnt wird. Eine globale Verknüpfung sämtlicher Daten ermöglicht die Diskussion der Experimente aus Kap. 4.1.

Als Materialien wurden für die Epitaxie verwendet:

Substrate: GaAs, semiisolierend, Orientierung (100) 2° fehlorientiert, Fa. Showa Denko;

Gase: Wasserstoff, H<sub>2</sub>, palladium-diffundiert,

Stickstoff, N<sub>2</sub>, aus Flüssigtank, Fa. Linde, Reinheit 6 N,

Arsin, AsH<sub>3</sub>, Phoenix Plus, Fa. UCAR, Reinheit 5.5 N;

organische As-Verbindungen:

Trimethylarsen, TMAs (As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), electronic grade, Fa. Morton International,

Triethylarsen, TEAs (As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), electronic grade, Fa. Morton International,

Diethylarsin, DEAsH (AsH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), electronic grade, Fa. Morton International,

Tertiärbutylarsin, tBAsh<sub>2</sub> (AsH<sub>2</sub><sup>t</sup>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)), electronic grade, Fa. American Cyanamic

sowie von der Fa. Preussag synthetisiert:

TMAs, TEAs, Tetraethyldiarsin, TEDAs (As<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) und Phenylarsin,

PhAsH<sub>2</sub> (AsH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>));

organische Gruppe III Verbindungen:

ungesättigte Alkyle:

Trimethylgallium, TMG (Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), electronic grade, Fa. Morton International,

Triethylgallium, TEG (Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), electronic grade, Fa. Morton International,

Triethylaluminium, TEA (Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), electronic grade, Fa. Epichem,

Triisobutylaluminium, T<sup>i</sup>BA (Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>), electronic grade, Fa. Morton International;

gesättigte Alkyle, die ausschließlich bei der Fa. Merck entwickelt und synthetisiert wurden (die Numerierung wird in Tab. 4.3.1 wiederverwendet):

1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan ((C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)Ga(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (1),

1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-ala-cyclohexan ((C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)Al(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (2),

1-Ethyl-5-methyl-1-galla-5-aza-cyclooctan (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Ga((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>) (3),

Diethyl(3-dimethyl-aminopropyl)gallium ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ga(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (4),

Trimethylgallium-diisopropyl-amin-addukt ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GaNH<sup>i</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>) (5),

Triethylgallium-diisopropyl-amin-addukt (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GaNH<sup>i</sup>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (6).

Der Epitaxieablauf besteht aus einer wohldefinierten Abfolge von Probeneinbau, Sicherheitsüberprüfung, Spülphase, Temperprozeß, der eigentlichen Epitaxie, Nachlaufphase und Probenausbau. Es wird auf eine detaillierte Beschreibung in /13, 16/ verwiesen. In den Versuchsreihen, bei denen Teilaspekte dieser Prozeßführung eine besondere Bedeutung haben, ist unter der Thematik Versuchsergebnisse eine genauere Diskussion zu finden.

Die gewachsenen Proben wurden mit den Standardmethoden der Schichtdickenbestimmung (optisch oder über Wägung), elektrischen Charakterisierung (Hall-Messung), Bestimmung ihrer Oberflächenqualität (Licht- oder Rasterelektronenmikroskop) und ihrer Lumineszenzeigenschaften (Photolumineszenzmessung) bewertet. Die Zusammensetzung der ternären Schichten wurde mittels Doppelkristall-Röntgendiffraktometrie bzw. anhand der energetischen Lage des Lumineszenzsignals bestimmt.

### 3. Über die Anforderungen an die Quellenmaterialien im MOVPE-Prozeß

In diesem Kapitel werden bereits einige grundsätzliche Anforderungen an geeignete Ausgangsstoffe für die MOVPE aufgestellt, um anschließend eine Bewertung der experimentellen Ergebnisse zu erleichtern. Erste Anforderungen rühren daher, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz mit der MOVPE-Technik kompatibel sein müssen (Abschnitt 3.1). Sicherheitstechnische Probleme und die Implikationen für in dieser Hinsicht attraktive Quellen sind in 3.2 diskutiert.

Die Materialeigenschaften der gewachsenen Filme werden durch die während des Wachstums auftretenden physikalischen und chemischen Prozesse, denen die Quellenmoleküle unterliegen, definiert. Eine allgemeine Diskussion der Zusammenhänge von Schichtqualität und Charakteristika der Quellen ist Kapitel 3.3 vorbehalten.

#### 3.1 Technische Voraussetzungen

Eine der hervorragenden Eigenschaften der MOVPE, nämlich die gute Kontrolle der Dicke und Zusammensetzung von Schichten, ist gekoppelt mit einer präzisen Einstellung der Gasphasenzusammensetzung, sowie des Totaldruckes und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit. Dies heißt, daß wohldefinierte Mengen der verwendeten Materialien in den Reaktor eingeleitet und ihm entzogen werden. Letzteres wird über eine gasartunabhängige Druckmessung und eine Präzisionsdruckregelung gewährleistet. Bei der Injektion der Ausgangsstoffe spielen jedoch deren physikalisch-chemischen Eigenschaften eine wichtige Rolle.

Im Hinblick auf den technischen Aufwand, der bei dem kontrollierten Transport der Substanzen in das Reaktionsgefäß betrieben werden muß, kann man zwei Gruppen von Materialien unterscheiden:

- bei Normalbedingungen gasförmige Stoffe
- Flüssigkeiten oder Festkörper.

Zu der ersten Gruppe zählen die Spül- oder Trägergase (meist  $N_2$  und  $H_2$ ) sowie die Gruppe V Hydride  $AsH_3$  und  $PH_3$ . Sie können nach geeigneter Druckregulierung (auf  $\sim 2$  atm) direkt über thermische Massenflußregler (MFC, mass flow controller) in den Reaktor geleitet werden (Abb. 3.1.1). Die Simplizität dieser Methode läßt die Verwendung von gasförmigen Ausgangsmaterialien technisch ideal erscheinen.



Abb. 3.1.1 Schematische Darstellung zur Injektion gasförmiger Ausgangsstoffe

Bei Substanzen mit niedrigen Dampfdrücken (unterhalb einer Atmosphäre) muß der Transport mittels eines Trägergases erfolgen. Zu diesem Zweck wird meist ein über MFC definierter Fluß  $Q_{H_2}$  von Wasserstoff durch die Substanz "A" geleitet, die sich in einem manostatisierten (Druck  $p_F$ ) und thermostatisierten Behälter (Temperatur:  $T_F$ , Dampfdruck von A:  $p_v(T)$ ) befindet (Abb. 3.1.2). Der Fluß  $Q_A$  der reaktiven Substanz A ermittelt sich nach der Gleichung:

$$Q_A = Q_{H_2} * \frac{p_v(T_F)}{p_F}, \quad p_v(T_F) \sim \exp\left(-\frac{a}{T_F} + b\right) \quad (3.1)$$

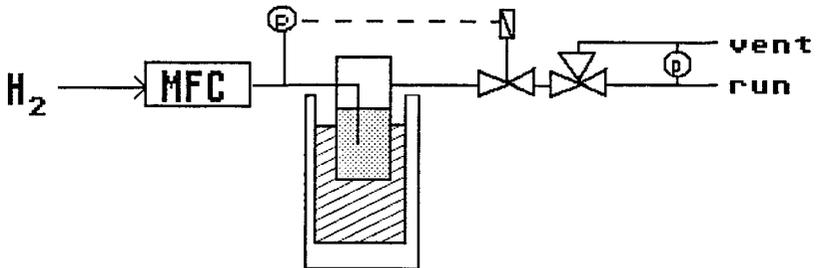


Abb. 3.1.2 Zum Transport flüssiger oder fester Edukte in den Reaktor

Selbst wenn hier neue Kontrollparameter, die Badtemperatur und der Flaschendruck, auftreten, ist die Präzision der Regelung ähnlich der bei der direkten Injektion über MFCs /18/. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß das aus dem Behälter abgeführte Gas tatsächlich eine gesättigte Mischung aus A und Trägergas darstellt. Dies bedingt trivialerweise, daß die Substanz A langzeitstabil ist, und daß sie

zusätzlich ein konstantes Evaporationsverhalten zeigt. Erstaunlich ist, daß dies aufgrund unserer Erfahrungen bei einigen Ausgangsmaterialien angezweifelt werden muß, die standardmäßig in der MOVPE eingesetzt werden. Problematisch ist in diesem Zusammenhang sicherlich die Verwendung eines Feststoffes (z. B. TMI, Trimethylindium,  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  als In-Quelle oder TMG unterhalb von 291 K Badtemperatur /7/). Aufgrund von Schwankungen der effektiven Oberfläche bei verschiedenen Abfüllungen und Variationen des Verdampfungsverhaltens im Laufe von Versuchsreihen ergeben sich teilweise drastische Veränderungen des Flusses der reaktiven Substanz bei gleichen äußeren Parametern /19/.

Zwei weitere Verbindungen mögen als Beispiele für nicht ausreichende Langzeitstabilität genannt werden. Triisobutylgallium ( $\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , T<sup>I</sup>BG) erscheint als flüssige Ga-Quelle zwar geeignet für den MOVPE-Prozeß, es gibt allerdings Hinweise darauf, daß die thermische Stabilität des Materials derart gering ist, daß es bereits bei Raumtemperatur mit merklichen Raten dissoziiert /20/. So bilden sich nach gewisser Zeit in den T<sup>I</sup>BG-Flaschen metallische Rückstände /21/.

Erst kürzlich wurden Ergebnisse zum Wachstum von InP mit der In-Quelle Ethyldimethylindium (EDMI,  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ ) vorgestellt /22/. EDM I sollte die Vorteile des TMI (relativ hoher Dampfdruck, TMI: 159 Pa bei 293 K /20/, EDM I: 190 Pa bei 293 K /23/) und des TEI (Flüssigkeit) auf sich vereinigen. Die Qualität der gewachsenen Schichten war durchaus befriedigend, es wurden allerdings gleichzeitig Zweifel an der chemischen Stabilität dieser Verbindung geäußert. Mittlerweile gibt es eine Reihe von Befunden, die darauf hinweisen, daß das EDM I über Alky austausch in TMI und TEI disproportioniert /24, 25, 26/. Dies heißt, daß mit dem Fluß von Trägergas durch den "EDMI-Bubbler" im wesentlichen TMI (das Material mit dem höheren Dampfdruck) heraustransportiert wird. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit des Wachstums vor allem bei III-V-Legierungen wie GaInAs (oder auch AlGaAs), bei dem es auf ein sehr präzises Mischungsverhältnis der III-er-Komponenten in der Gasphase ankommt, ist bei einer chemisch instabilen Verbindung nicht gewährleistet. Dieser Gesichtspunkt muß demnach bei der Auswahl neuer Quellen berücksichtigt werden.

Aus Gleichung (3.1) geht hervor, daß bei der Injektionsmethode nach Abb. 3.1.2 der Dampfdruck der benutzten Quelle ein entscheidender Parameter für die trans-

portierte Menge des reaktiven Materials ist. Im Zusammenhang mit apparativen und physikalischen Grenzen der Regeltechnik bedeutet dies, daß nur Verbindungen mit Dampfdrücken oberhalb eines bestimmten Wertes geeignete Flußmengen zulassen. Technische Grenzen sind in diesem Fall dadurch gesetzt, daß die Methode der thermischen Flußmessung zur Zeit nur oberhalb von etwa 2-3 sccm/min mit ausreichender Genauigkeit funktioniert. Für die obere Grenze der Trägergasflüsse durch den Bubbler ist die Frage entscheidend, bis zu welchem Wert das Trägergas noch mit dem Sättigungsdampfdruck des Quellenmaterials gesättigt wird. Die Erfahrung zeigt, daß für die Gruppe III Verbindungen Dampfdrücke im Bereich einiger hundert Pascal reproduzierbar zu brauchbaren Wachstumsraten führen. Anhand des in Gleichung 3.1 dargestellten Zusammenhangs wird sofort ersichtlich, daß der Materialtransport der Quelle zu niedrigem Flaschendruck hin ansteigt. Da  $p_F$  immer größer als der Totaldruck im Reaktor sein muß, erlaubt die Niederdrucktechnik die Verwendung von Stoffen mit ein bis zwei Größenordnungen niedrigeren Dampfdrücken als ein Normaldrucksystem.

Die Gruppe V Verbindungen müssen im allgemeinen während des Wachstums im Überschuß angeboten werden (u. a. wegen des höheren Gleichgewichtsdampfdrucks der Elemente der Gruppe V über dem Substrat). Für diese Quellen erscheinen Dampfdrücke im  $10^4$  Pa-Bereich sinnvoll.

Die technischen Aspekte der Injektion der Reaktanden definieren folgende Anforderungen:

- Verbindungen langzeitstabil (A1)
- Quellenmaterial flüssig oder gasförmig unter Normalbedingungen (A2)
- Dampfdruck flüssiger Verbindungen ausreichend hoch. (A3)

### 3.2 Sicherheitsaspekte

Der überwiegende Teil der bisher veröffentlichten Untersuchungen über neue Quellen für die MOVPE ist motiviert über das Bestreben, die Prozeßsicherheit zu verbessern. Dabei wird meist auf die latente Gefahr verwiesen, die von den Hydriden  $AsH_3$  und  $PH_3$  ausgeht. In der Tat stellen die in der Einleitung dieser Arbeit beschriebenen Eigenschaften (hochtoxisch, hoher Dampfdruck, an Luft stabil) eine der ungünstigsten

Kombinationen von Charakteristika dar, die sich der Sicherheitsingenieur ausdenken kann. Weniger dramatisch wird im allgemeinen das Gefahrenpotential, das von der Selbstentzündlichkeit der Standard-Trialkyle ausgeht, eingeschätzt. In der alltäglichen Handhabung sind nicht-pyrophore Ausgangsstoffe allerdings wesentlich attraktiver.

Im Sinne einer Verbesserung der Prozeßsicherheit der MOVPE sind in bezug auf die Eigenschaften der Quellenmaterialien die Ansätze klar: Die Gruppe III Quellen sollen nicht pyrophor sein, die Gruppe V Verbindungen sollen einen niedrigen Dampfdruck ( $< 10^5$  Pa) haben. Realisiert ist dies im Falle der koordinativ gesättigten metallorganischen Quellen und der meisten organischen Gruppe V Verbindungen. Die Giftigkeit der As- oder P-organischen Verbindungen ist nicht in allen Fällen untersucht; es deutet sich an, daß hier im Vergleich zu den Hydriden nur graduelle Verbesserungen möglich sein werden. In Tabelle 3.2.1 sind die sicherheitsrelevanten Eigenschaften der im Rahmen dieser Studie getesteten As-Verbindungen aufgelistet.

	AsH <sub>3</sub>	TMA <sub>s</sub>	TEA <sub>s</sub>	TEDA <sub>s</sub>	tBA <sub>s</sub> H <sub>2</sub>	PhAsH <sub>2</sub>
LD <sub>50</sub> (ppm)	5 - 40	20.000	1060	?	70	?
Ref.	/10/	/7/	/11/		/10/	
<hr/>						
p <sub>v</sub> (10 <sup>-3</sup> Pa)	10 <sup>2</sup>	12,8	~ 0,25	0,08	12,8	0,245
T (K)	218	273	273	291	263	291
Ref.	/11/	/14/	/14/	/23/	/11/	/48/

Tabelle 3.2.1 As-Verbindungen: Toxizität und Dampfdruck; der LD<sub>50</sub>-Wert gibt diejenige Konzentration an, die auf 50 % von Ratten oder Mäusen aus einer Testgruppe nach vier Stunden lethal wirkt.

Im folgenden sollen noch einige Aspekte angedeutet werden, die bei genauerer Analyse der Akzeptanz des MOVPE-Prozesses eine Rolle spielen werden. Aufgrund der Tatsache, daß die akut anstehenden Probleme der Sicherheit im Vordergrund stehen, finden diese zur Zeit noch nicht allzu große Beachtung. Von daher werden hier Fragen aufgeworfen, deren Beantwortung in Zukunft die Auswahl der Quellenmaterialien mitbestimmen sollte. Weiter ist zu berücksichtigen, daß neben dem

Epitaxieprozeß die Herstellung und auch Entsorgung der Materialien gewissen Ansprüchen genügen muß. Dies bedeutet, daß während der Synthese und Aufreinigung der Stoffe keine Ausgangs- oder Zwischenprodukte benutzt werden oder entstehen sollen, die vom Sicherheits- oder Umweltaspekt her problematisch sind.

Als konkretes Beispiel sei hier genannt, daß für einen industriellen Fertigungsprozeß von Chemikalien in der Bundesrepublik Deutschland nur dann ein erfolgreiches Genehmigungsverfahren zu erwarten ist, wenn während der Herstellung in keiner Phase ein Material entsteht, das als chemischer Kampfstoff aufgelistet ist /27/. Vor allem bei As- oder P-haltigen Verbindungen fallen damit eine Reihe von einfachen Synthesewegen aus /28/. In ähnlicher Form schränken Vorschriften über das Abfüllen und den Transport von Chemikalien die Palette der Kandidaten ein.

Ein Gesichtspunkt, der vor allem in der großtechnischen Produktion eine Rolle spielen wird, ist die Effizienz des Prozesses. Während bei der Synthese der Quellen meist Umsätze über 50 % angestrebt und erreicht werden /29/, ist der Epitaxieprozeß selbst in bezug auf die Ausnutzung der Ausgangsstoffe extrem ineffektiv. Dies ist sogar eine Vorbedingung für homogene Beschichtung; ein effizienter Verbrauch der Quellen würde zu einer ortsabhängigen Zusammensetzung der Gasphase in der Reaktionszone und damit zu inhomogener Deposition führen. Literaturdaten lassen erkennen, daß typisch nur einige Promille der injizierten Moleküle zum Schichtwachstum beitragen /30/. Dementsprechend gehen erhebliche Mengen der reaktiven Gase in das Abgassystem, was im besten Fall, d. h. bei guter Abgasreinigung, bedeutende Mengen Sonderabfälle (flüssiger oder fester Giftmüll) verursacht. Die Entsorgung dieser Abfälle ist bisher keineswegs standardisiert; brauchbare Recycling-Verfahren erscheinen hier notwendig. Sowohl die Effektivität der unterschiedlichen Scrubbing-Methoden als auch die Weiterbearbeitung der Abfälle sind mit der Natur der Ausgangsmaterialien verknüpft.

Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem auf die Tauglichkeit von Verbindungen für die Epitaxie eingegangen, ohne die weiterreichenden Aspekte des Gesamtprozesses zu berücksichtigen. Trotzdem seien die prinzipiellen Anforderungen in dieser Hinsicht im folgenden kurz aufgelistet:

- sicherheitsbedenkliche (As- und P-) Verbindungen sollten Dampfdrucke unterhalb  $10^5$  Pa haben (A4)  
(dies spezifiziert (A2))
- Quellenmaterialien sollten nicht pyrophor sein (A5)
- die Herstellung und Entsorgung der Stoffe sollte einfach und umweltverträglich und somit kostengünstig sein. (A6)

### 3.3 Aspekte der Wachstumschemie

Bisher sind die Voraussetzungen für brauchbare Quellen genannt worden, wie sie im Grunde für jeden Produktionsablauf, der unter Verwendung von Chemikalien vor sich geht, gültig sind. In diesem Kapitel sollen die Punkte erläutert werden, die aus den Anforderungen an einen Prozeß zur Herstellung von III-V Epitaxieschichten erwachsen. Dies heißt zunächst die gewünschten Schichteigenschaften zu definieren. Mit Hilfe einer einfachen Schematik des Wachstumsprozesses läßt sich diese Festlegung in ein gewünschtes Verhalten der Quellenmoleküle übersetzen. Somit wird in diesem Abschnitt ein Instrumentarium zur Beurteilung von neuen Ausgangsmaterialien für die MOVPE entwickelt.

Die Spezifikation von Schichteigenschaften für die Bauelementherstellung läßt sich hier nur in sehr allgemeiner Weise formulieren, da die akzeptablen Eigenschaften von der konkreten Anwendung abhängen. In allen Fällen werden jedoch qualitativ gleiche Anforderungen an die Eigenschaften von Epitaxieschichten gestellt, die stichwortartig heißen:

- großflächig homogene Abscheidung
- gute Reproduzierbarkeit
- geringe Hintergrunddotierung
- scharfe Heteroschichtübergänge.

Der letztgenannte Gesichtspunkt wird eher über die technische Ausführung der Wachstumsapparatur bestimmt (im Falle der Gasphasenepitaxie: schneller Gasaustausch mittels Vent-Run Schaltung /31/ und Niederdruckbetrieb /32/) als über die

Wahl der Quellenmaterialien. Dagegen hat die Natur der Quellenmoleküle auf die Eignung des Prozesses im Hinblick auf die ersten drei Aspekte entscheidenden Einfluß. Um dies näher zu erläutern, sind in Abb. 3.3.1 die wesentlichen Teilschritte des Wachstums skizziert.

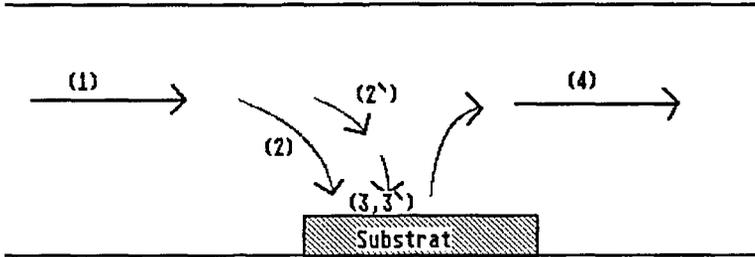


Abb. 3.3.1 Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der MOVPE

Zunächst werden die Ausgangsstoffe in die Reaktionszone transportiert (1). Dieser Begriff ist zunächst nur darüber definiert, daß vor Erreichen der Reaktionszone die Moleküle keinen chemischen Veränderungen unterliegen. Von da kann der Vorgang prinzipiell mehrgleisig ablaufen. Die einfachste Möglichkeit ist, daß die Ausgangsstoffe ohne jegliche Reaktion zur Wachstumsfront diffundieren (2) und an der Substratoberfläche unter Bildung des Halbleiters reagieren (3). Andererseits können bereits bei Mischung der unterschiedlichen Komponenten erste Wechselwirkungen stattfinden. Im allgemeinen sind solche Prozesse thermisch aktiviert, was allerdings nicht bedeutet, daß sie nicht schon bei Raumtemperatur mit signifikanten Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen (typisches Beispiel: Adduktbildung zweier Moleküle mit ausgeprägtem basischen und sauren Charakter, z. B.  $\text{TEI-AsH}_3$ ). Neben der Wechselwirkung unterschiedlicher Komponenten ist auch die einfache Pyrolyse oder partielle Dissoziation der Quellenmaterialien denkbar. Aufgrund einer endlichen Ausdehnung der heißen Zone in Gasphasenreaktoren sind solche Reaktionen zumindest in Substratnähe wahrscheinlich. Die Reaktionsprodukte werden im weiteren zur Substratoberfläche diffundieren (2') und dort weiterreagieren (3'). Produkte, die nicht zum Kristallwachstum beitragen, werden abtransportiert (4). Diese Vielzahl der Möglichkeiten intermediärer Reaktionsschritte kombiniert mit Diffusionseffekten

macht eine formale Analyse des MOVPE-Prozesses äußerst kompliziert. Unwahrscheinlich erscheint lediglich ein Reaktionsablauf, der auf der Bildung der Elemente in der Gasphase mit anschließender Kondensation auf der Kristalloberfläche beruht.

Die Geschwindigkeit der einzelnen Teilschritte (1) - (4) hängt zusätzlich von den Wachstumsparametern (z. B. der Wachstumstemperatur) ab. Der jeweils langsamste Prozeß bestimmt dabei die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses. Dies spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate wider, die hier skizziert werden soll (Abb. 3.3.2).

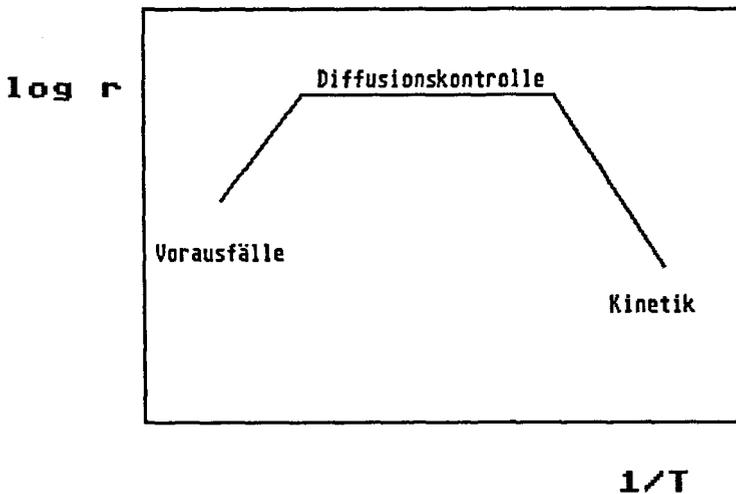


Abb. 3.3.2: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit in MOVPE-Prozessen von der Temperatur (schematisch)

Bei sehr niedrigen Substrattemperaturen sind sämtliche chemischen Reaktionen vergleichsweise langsam, man spricht von kinetisch kontrolliertem Wachstum. Im Arrheniusplot der Wachstumsrate über der Temperatur äußert sich dies in einem linearen Abfall der Rate zu niedrigen Temperaturen (Abb. 3.3.2). Eine Erhöhung der Temperatur kann bewirken, daß die Reaktion so schnell abläuft, daß nicht in entsprechender Menge Material durch Diffusion zur Wachstumsfront nachgeliefert wird. Hier wird die Wachstumsrate temperaturunabhängig (Diffusionsbegrenzung des Wachstums). Zu steigenden Temperaturen hin dehnt sich allerdings die heiße Zone



Reaktion eines Ausgangsmoleküls bis zur Freisetzung des gewünschten Elements ist definiert über die Reaktionsfreudigkeit, also auch die Bindungsstärken innerhalb des Moleküls. Die Reaktivität der Edukte muß derart sein, daß ohne das Auftreten von Vorausfällen die Reaktion an der Oberfläche vollständig abläuft. Dies bedeutet schließlich, daß es möglich sein soll, im Temperaturbereich, in dem das Wachstum diffusionskontrolliert ist, Schichten mit geringen Konzentrationen an intrinsischen Verunreinigungen abzuscheiden.

Neben den intrinsischen Verunreinigungen ist für die Praxis natürlich auch die Frage extrinsischer Kontamination der Quellen (z. B. Fremdgase) von Bedeutung. Im Grunde genommen berührt diese Frage nicht die prinzipielle Eignung eines Ausgangsstoffes, da die Elimination extrinsischer Verunreinigungen im wesentlichen von der Verfügbarkeit ausgeklügelter Reinigungsmethoden abhängt. Im Hinblick auf die Standardtrialkyle ist jedoch die Verunreinigung der Edukte mit Sauerstoffverbindungen ein Problem, das mit der chemischen Natur der koordinativ ungesättigten Verbindungen zu tun hat.

Ungesättigt heißt hier, daß in Verbindungen wie TMG, TMA oder TMI an den Valenzen des Zentralatoms nicht acht sondern nur sechs Elektronen beteiligt sind. Dies bedeutet eine Verletzung der Oktettregel. Somit sind diese Substanzen extrem reaktiv gegenüber Elektronendonatoren wie z. B. Sauerstoff oder Wasser (dies ist die Ursache für den pyrophoren Charakter der o. g. Materialien). Es bilden sich bei Kontakt mit Restverunreinigungen von Sauerstoff sofort sogenannte Alkoxygruppen (z. B.  $\text{O} - \text{CH}_3$ -Gruppen), die an das Metall gebunden sind. Gerade Reste von Sauerstoff oder Wasser sind allerdings bei Synthese, Reinigung, Abfüllung und der Epitaxie selbst nicht zu vermeiden. D. h.: die Alkoxygruppen sind quasi-intrinsische (will heißen: kaum vermeidbare) Verunreinigungen in den ungesättigten Trialkyle. Dementsprechend sind auch relativ hohe Konzentrationen dieser flüchtigen Komponenten in kommerziellen Quellen nachgewiesen worden /36, 37/. Beim Einsatz in der MOVPE werden mit dem Metall also Sauerstoffverbindungen an die Wachstumsfront geführt, was eine Verunreinigung des wachsenden Kristalls wahrscheinlich macht. Insbesondere beim Wachstum von Al-haltigen III-V Halbleitern bewirkt die starke Neigung des Al zur Oxidbildung, daß Spuren von Sauerstoff in der Wachstumsumgebung zu Verunreinigungen der Schicht führen. Sauerstoff wirkt in AlGaAs als

tiefe Störstelle und verursacht somit einen Rückgang der Lumineszenzintensität des Materials und reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeiten /38/. Dieses Problem wird in gewissem Maße dadurch reduziert, daß man die Neigung der Gruppe III Metalle zur Oxidbildung durch Erhöhung der (Wachstums-) Temperatur zurückdrängen kann /39/. Zum einen ist dies für das Wachstum von Heterostrukturen unattraktiv, da somit die optimale Wachstumstemperaturen für GaAs (ca. 900 K) und AlGaAs (> 1100 K) deutlich unterschiedlich sind /40/. Zum anderen bleiben auch bei hohen Wachstumstemperaturen die Lumineszenzeigenschaften von AlGaAs Schichten aus der MOVPE im Vergleich zu MBE (molecular beam epitaxy) Material unbefriedigend (z. B. größere Halbwertsbreiten in der Tieftemperaturphotolumineszenz (PL) /41, 42/).

Obwohl es sich bei den Alkoxyverunreinigungen der Standardtrialkyle um ein prinzipielles Problem handelt, wurden erst kürzlich zum ersten Mal die Gruppe III Verbindungen als Ursache für die Sauerstoffproblematik in der MOVPE von AlGaAs diskutiert /37/. Bei dieser Studie wurden zwei unterschiedliche Abfüllungen von TMA eingesetzt und im Hinblick auf die Schichtqualität verglichen. Beide TMA-Proben waren analysiert im Hinblick auf Alkoxykontamination (340 ppm, bzw. < 80 ppm). Es wurden keine Unterschiede in bezug auf die Eigenschaften von AlGaAs-Schichten gefunden, die mit den beiden unterschiedlichen Abfüllungen deponiert wurden. Der Ansatz erscheint allerdings nicht aussagekräftig, da in beiden Proben das Niveau an Sauerstoffverunreinigungen hoch ist. Hier ist eine grundsätzlich neue Vorgehensweise erheblich vielversprechender, nämlich der Einsatz von Quellen, die inhärent nicht sensitiv gegenüber Elektronendonatoren sind.

Ein wesentlicher Aspekt des Wachstums von III-V Halbleitern beruht auf der Tatsache, daß für die einzelnen Gitterkonstituenten unterschiedliche Quellen angeboten werden (müssen). Die Reaktivität der einzelnen Komponenten, ihre Wechselwirkung und physikalischen Eigenschaften, wie der Dampfdruck oder die Diffusivität, sollten derart aufeinander abgestimmt sein, daß die für die Einzelquellen geltenden Anforderungen auch für die Benutzung ihrer Kombination bei gleichen Wachstumsparametern erfüllt sind.

Die über Wachstumsexperimente prüfbar Qualifikationsmerkmale von Quellen lauten daher:

- geeignete Reaktivität im Hinblick auf Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeiten von den äußeren Parametern (A7)
- geringe Neigung, intrinsische Verunreinigungen in die Schichten abzugeben (A8)
- inertes Verhalten gegenüber Elektronendonatoren (A9)
- passende Reaktivität von Quellenkombinationen (A10)

Mit dem in diesem Kapitel definierten Katalog der Merkmale geeigneter Quellenmaterialien läßt sich nun eine systematische Bewertung unterschiedlicher Ansätze für neue Verbindungen vornehmen. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Experimente sind im folgenden beschrieben.

#### 4. Versuchsergebnisse

Es wurde bereits angesprochen, daß für die Durchführung der Experimente zwei MOVPE-Apparaturen unterschiedlicher Reaktorgeometrie zur Verfügung standen. Die Experimente zum Wachstum von GaAs mit organischen As-Verbindungen wurden in Reaktor A durchgeführt. Hierbei betrug der Totaldruck bei allen Experimenten, sofern nicht ausdrücklich anderes erwähnt ist,  $10^4$  Pa, die Gasströmungsgeschwindigkeit meist 10 cm/s. Die Wahl dieser Parameter trägt der Zielsetzung der Untersuchungen (Test von As-Quellen) Rechnung: Dem Vorteil der Flexibilität, die der Niederdruckbetrieb prinzipiell bezüglich der Dampfdrucke der eingesetzten Verbindungen bietet, steht gegenüber, daß aufgrund der abnehmenden Effizienz der Quellenausnutzung bei Niederdruck (geringerer Thermalisierungsgrad durch niedrigere Kollisionsraten in der Gasphase) typisch relativ hohe V/III-Verhältnisse in der Gasphase benötigt werden, um Schichten mit akzeptabler Morphologie und guten elektrischen Eigenschaften abzuscheiden. Der Totaldruck von  $10^4$  Pa stellt hierbei einen geeigneten Kompromiß dar. Die Notwendigkeit hoher V/III Verhältnisse bei niedrigen Totaldrücken betrifft selbstverständlich nicht den Transport der Gruppe III Verbindungen. Zudem weisen die koordinativ gesättigten Gruppe III Quellen teilweise sehr niedrige Dampfdrucke auf. Daher bietet sich für diese Experimente das Arbeiten bei weiter reduziertem Totaldruck (im Bereich 1000 - 2000 Pa) an. Sämtliche Voruntersuchungen und Experimente zum Wachstum von AlGaAs wurden daher in diesem Totaldruckbereich und der dafür ausgelegten Apparatur (Reaktor B) durchgeführt. Im Zusammenhang mit den hohen Strömungsgeschwindigkeiten, die bei den Experimenten gewählt wurden, tragen diese Parameter auch der größeren räumlichen Ausdehnung der heißen Zone Rechnung.

Zu Beginn dieses Kapitels wird auf Experimente mit Quellen des Standardtyps ( $\text{AsH}_3$  und ungesättigte Gruppe III Alkyle) eingegangen, um über die in beiden Reaktoren erzielten Ergebnisse mit diesen Ausgangsstoffen Vergleichbarkeit zu Literaturdaten herzustellen. Dies stellt für beide Reaktoren eine Art "Eichung" dar. Die Unterscheidung im Hinblick auf Reaktor A oder B erfolgt auch hier über den während der Experimente eingestellten Totaldruck (Reaktor A:  $10^4$  Pa, Reaktor B: 1000 - 2000 Pa). Um den Einfluß der unterschiedlichen Totaldrücke zu dokumentieren, sind mit den Standardquellen TMG und  $\text{AsH}_3$  in Reaktor B auch Vergleichsunter-

suchungen bei  $10^4$  Pa Totaldruck durchgeführt worden. Über diese Vorgehensweise können Einflüsse, die parameterspezifisch sind, von denen getrennt werden, die über die verschiedenen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien induziert werden. Dies gestattet ein Abstrahieren der Erkenntnisse von den jeweils gewählten experimentellen Voraussetzungen.

Im Anschluß werden die Ergebnisse, die unter Verwendung neuartiger Verbindungen gewonnen wurden, dargestellt. Dabei wird in Kap. 4.2 zunächst das Augenmerk auf die Arsinersatzstoffe, also die organischen Arsenverbindungen gerichtet sein. Hier sollen exemplarisch Resultate vorgeführt werden, die eine Bewertung der As-Quellen unterschiedlichen Typs nach den im dritten Kapitel vorgestellten Kriterien erlauben. Gleiches schließt sich in Kapitel 4.3 für die koordinativ gesättigten Gruppe III Verbindungen an, wobei hier zunächst über Experimente zur Wachstumskinetik bei der Deposition der binären Materialien eine Vorauswahl für Kombinationen von Quellen zum Wachstum von AlGaAs getroffen wird.

#### 4.1 Wachstumskinetische Untersuchungen mit $\text{AsH}_3$ und ungesättigten metallorganischen Verbindungen

Als Beispiele für wachstumskinetische Untersuchungen mit Standardtrialkylen seien hier Ergebnisse zum Wachstum von GaAs mit  $\text{AsH}_3$  und TMG oder TEG in beiden Reaktoren vorgestellt. Für das AlGaAs-Wachstum wurde das As-Hydrid in Kombination mit TEG und TEA sowie TEG und  $\text{T}^i\text{BA}$  studiert (Reaktor B). Das  $\text{T}^i\text{BA}$  unterscheidet sich von der Molekularstruktur her von den üblicherweise verwendeten Al-Quellen TMA und TEA durch die Alkylgruppen; es ist im Rahmen dieser Untersuchungen erstmals zum Wachstum von AlGaAs in der MOVPE eingesetzt worden.

Abb. 4.1.1 a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate bei  $10^4$  Pa Totaldruck, wie sie in Reaktor A unter Verwendung der Quellen TMG oder TEG in Kombination mit  $\text{AsH}_3$  gefunden wurde (/43/). Für beide Ga-Quellen erkennt man den in Abb. 3.3.2 skizzierten Verlauf mit exponentiellem Abfall der Rate zu den niedrigsten untersuchten Temperaturen, diffusionskontrolliertem Bereich ( $r \neq f(T)$ ) in einem mittleren Temperaturintervall und erneutem Rückgang der Wachstumsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen. Wichtig ist, daß die Temperaturbereiche,

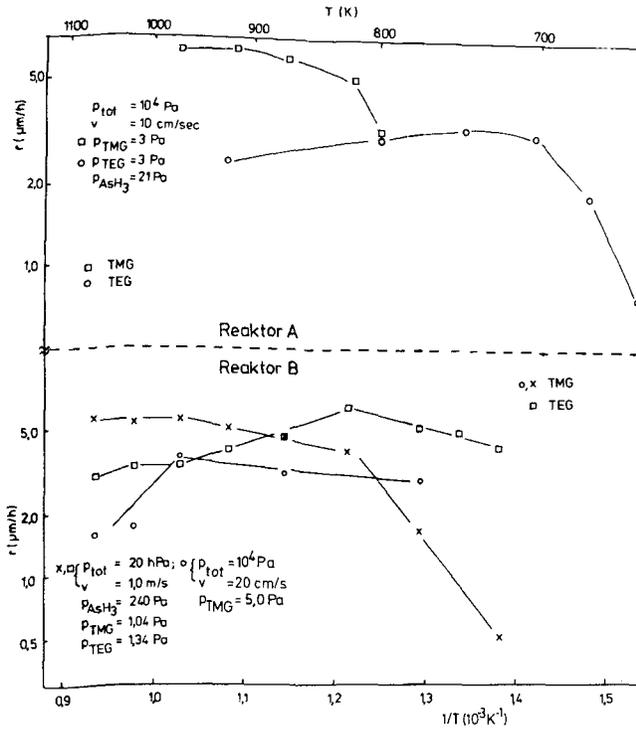


Abb. 4.1.1 Temperaturabhängigkeit der GaAs Wachstumsrate; Quellenmaterialien: TMG oder TEG und  $\text{AsH}_3$ ; (a) Reaktor A, Totaldruck  $10^4$  Pa, (b) Reaktor B, Totaldruck 2000 Pa,  $10^4$  Pa

in denen die verschiedenen wachstumskontrollierenden Schritte dominieren, für die verschiedenen Ga-Verbindungen unterschiedlich sind. Für TEG setzt der Abfall der Rate zu hohen Temperaturen bei ca. 750 K ein, für TMG wird selbst bis 1000 K kein Rückgang der Raten beobachtet. Ebenso ist der Einfluß kinetischer Begrenzungen bei TEG erst bei niedrigeren Temperaturen von Bedeutung (TMG:  $< 850$  K, TEG:  $< 720$  K). Zum Vergleich sind in Abb. 4.1.1.b entsprechende Resultate mit den gleichen Quellen in Reaktor B (Totaldruck 2000 Pa für TMG und TEG; Totaldruck  $10^4$  Pa für TMG) dargestellt. Die Unterschiede im Hinblick auf die Verwendung der unterschiedlichen Ga-Quellen sind hier noch deutlicher ausgeprägt. Während für das TMG bei beiden Totaldrucken ein Verhalten der Wachstumsgeschwindigkeit ähnlich zu dem in Abb 4.1.1.a gefunden wird, ist im Falle des TEG in dieser Auftragung

kein Temperaturbereich mit konstanter Wachstumsrate aufzulösen. Die Rate erreicht bei 820 K ein Maximum und fällt zu höheren Temperaturen wieder ab. Parallel beobachtet man stromaufwärts vom Substrathalter signifikante metallische Deposition. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß Reaktor B über einen deutlich größeren beheizten Bereich verfügt, was eine größere Ausdehnung der heißen Zone im Vergleich zu Reaktor A bewirkt. Aus diesem Grunde sind Reaktionen der Ausgangsstoffe stromaufwärts vom Substrathalter in Reaktor B eher zu erwarten. Offenbar kann dieser Effekt auch durch die Reduzierung des Totaldruckes um einen Faktor fünf und eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nicht vollständig kompensiert werden. Wie in der allgemeinen Beschreibung der Wachstumsmechanismen in Kap. 3.3 vorausgesagt, ist im Temperaturbereich der Vorfälle die Wachstumsgeschwindigkeit in Flußrichtung sehr inhomogen. So wird für das Wachstum von GaAs aus TEG und AsH<sub>3</sub> in Reaktor B bei typischen Wachstumstemperaturen für GaAs oder AlGaAs guter Qualität (900 bzw. 1000 K) eine Abnahme der Schichtdicke in Flußrichtung bis zu 50%/cm beobachtet.

Die Daten, die mit TMG in Reaktor B bei 10<sup>4</sup> Pa Totaldruck erhalten wurden, dienen zur Bewertung der Effekte, die aufgrund des Totaldruckes auftreten, sowie zum Vergleich der Reaktoren A und B. Die Vorgehensweise wurde dabei so gewählt, daß die Vergleichsexperimente bei gleichem Gasdurchsatz durchgeführt wurden. Für die Versuche in Reaktor B bedeutet dies gleiche Diffusionsgeschwindigkeit der III-er Moleküle zum Substrat. Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit D von den Parametern ist gegeben durch den Zusammenhang /34/:

$$D \sim (v/p_{\text{tot}})^{1/2} * p_{\text{III}}$$

(p<sub>tot</sub>: Totaldruck, v: mittlere Gasströmungsgeschwindigkeit, p<sub>III</sub>: Partialdruck der III-er Komponente). Es zeigt sich, daß in diesem Fall die Totaldruckerhöhung eine Verschiebung der Temperatur des Einsetzens kinetischer Kontrolle zu niedrigeren Werten hin bewirkt. In die gleiche Richtung geht erwartungsgemäß die Auswirkung einer Vergrößerung der beheizten Zone (Reaktor B vs. A). In beiden Fällen macht sich allerdings der Unterschied der Reaktivitäten der Ga-Verbindungen deutlicher bemerkbar und ist unabhängig von den gewählten Parametern zu beobachten. Insofern sind die Temperaturgrenzwerte für die wachstumsbestimmenden Mechanis-

men als Absolutdaten reaktor- und parameterspezifisch. Ein Vergleich verschiedener Quellen im Hinblick auf ihre Reaktivität bleibt jedoch allgemeingültig, solange man sie an den Daten zum Wachstum mit TMG oder TEG und  $\text{AsH}_3$  mißt.

In beiden Reaktoren können mit beiden Ga-Quellen Schichten mit befriedigenden elektrischen und Lumineszenzeigenschaften deponiert werden (Spitzenwerte der Elektronenbeweglichkeiten bei 77 K: Reaktor A, TMG:  $100.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; TEG:  $60.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; Reaktor B, TMG:  $110.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , TEG:  $64.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Die Variation der Daten ist hauptsächlich auf unterschiedliche Reinheit der jeweiligen Chargen der Ga-Verbindungen zurückzuführen. In allen Experimenten deutet sich an, daß die Wachstumstemperatur für optimale elektrische Eigenschaften bei TEG um ca. 50 K gegenüber TMG reduziert ist. PL-Spektren /44, 45/ zeigen die hohe optische Qualität der Schichten (geringe Halbwertsbreite der exzitonischen Übergänge). Zusätzlich kann den unterschiedlichen Intensitäten der Bandkanten-Kohlenstoffübergänge relativ zu denen der Exzitonen entnommen werden, daß bei der Verwendung der Ethylverbindung die Tendenz zu Kohlenstoffeinbau in die Schichten geringer ist.

Beim Wachstum von AlGaAs in der MOVPE ist gerade die Aufnahme von Kohlenstoff in die Schichten problematisch (C wird auf As-Leerstellen eingebaut und wirkt als flacher Akzeptor) /38/. Bei der Pyrolyse des TMA, das als Quelle für die MOVPE von Al-haltigen Verbindungen weit verbreitet ist, entsteht zu über 90 %  $\text{Al}_3\text{C}_4$  /46/. Dies ist auf die starke Al-C-Bindung in diesem Molekül zurückzuführen. Größere Liganden wie im Triethyl- oder Triisobutylaluminium sollten eine geringere Stabilität der Metall-Kohlenstoff-Bindung bewirken. In der Tat dissoziiert  $\text{T}^i\text{BA}$  unter Bildung metallischen Aluminiums mit geringen Kohlenstoffkonzentrationen (drei Größenordnungen geringer als bei TMA) /46/. Im Einklang damit wurde in vergleichenden Untersuchungen zur MOVPE von AlGaAs mit Methyl- bzw. Ethyl-Verbindungen der Gruppe III Metalle für die letzteren nachgewiesen, daß bei gleichen Wachstumsbedingungen die Kohlenstoffkonzentrationen in den Schichten geringer sind /39, 47/.

Interessant erscheint hier die Frage, inwieweit die Verwendung von  $\text{T}^i\text{BA}$  weitere Verbesserungen bewirkt. Deshalb werden hier vergleichende Untersuchungen mit TEA und  $\text{T}^i\text{BA}$  als Al-Quellen vorgestellt (Reaktor B, Totaldruck 1000 Pa). Die Ga- und As-Quelle waren in beiden Fällen TEG und  $\text{AsH}_3$ .

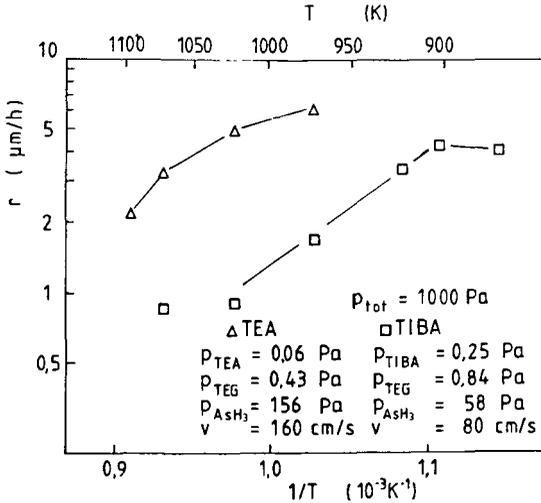


Abb. 4.1.2 Arrhenius-Auftragung der AlGaAs-Wachstumsrate für die Kombinationen TEG/TEA und TEG/TIBA; As-Quelle AsH<sub>3</sub>, Totaldruck 1000 Pa

Abb. 4.1.2 zeigt die AlGaAs-Wachstumsrate über der reziproken Temperatur für TEA und die Triisobutylaluminium-Quelle. In beiden Fällen erkennt man über den jeweils untersuchten Temperaturbereich ein Absinken der Rate mit steigender Temperatur. Nur unter 900 K deutet sich für TIBA ein Plateau an. Wie beim Wachstum von GaAs ist auch hier der Abfall der Raten von starken Vorreaktionen stromaufwärts vom Substrat begleitet; wieder findet man starke Inhomogenitäten der Schichtdicke (50 %/cm).

Die verschiedenen Materialkombinationen zeigen jedoch unterschiedliches Verhalten in bezug auf die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Wachstumstemperatur. Dies verdeutlicht Abb. 4.1.3, wo die in der obigen Versuchsreihe ermittelte Al-Konzentration der Schichten über der Temperatur aufgetragen ist. Während für die III-er-Kombination TEG/TEA die Festkörperzusammensetzung kaum mit der Wachstumstemperatur variiert, deutet sich für TEG/TIBA ein monotoner Abfall des Al-Gehalts mit der Temperatur an. In beiden Fällen ist der Al-Anteil über die Substratfläche im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant ( $\Delta x_{\text{Al}} \approx 3 \%$ ), die Streuung der Werte für TEG/TIBA deutet allerdings auf eine unbefriedigende Prozeßkontrolle hin.

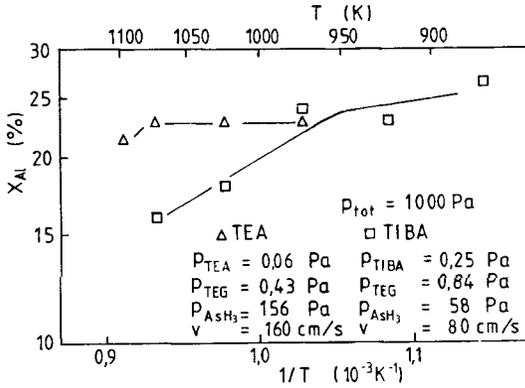


Abb. 4.1.3 Al-Konzentration über der reziproken Temperatur; Daten ermittelt an Schichten aus der Versuchsreihe zu Abb. 4.1.2

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß für diese Experimente unterschiedliche Gasströmungsgeschwindigkeiten (TEG/TEA: 160 cm/s; TEG/TIBA: 80 cm/s) gewählt wurden. Dabei werden möglicherweise die Unterschiede, die man beim Ersetzen des TEA durch TIBA beobachtet, noch verstärkt. An der prinzipiellen Problematik der Verwendung von III-er Quellen mit stark unterschiedlicher Reaktivität ändert dies jedoch nichts.

Zur Bewertung der elektrischen Eigenschaften des AlGaAs wurden Hall-Messungen herangezogen. Problematisch ist dabei, daß zur Verbesserung der Schichteigenschaften routinemäßig Heterostrukturen bestehend aus einem dünnen GaAs-Puffer (200 - 500 nm), der eigentlichen AlGaAs-Schicht (> 800 nm) und einer Passivierungs- und Kontaktschicht (GaAs, 10 - 20 nm) abgeschieden werden. Bei der Hall-Messung wird daher über eine inhomogene Struktur integriert. Die Werte der Ladungsträgerkonzentration und der gemessenen Beweglichkeit sind nicht als alleinige Eigenschaft der AlGaAs-Schicht zu verstehen. Aus C-V-Profil-Messungen der Ladungsträgerkonzentrationen an ausgewählten Schichten geht jedoch hervor, daß die Hall-Messung einen geeigneten Anhaltspunkt für die Elektronenkonzentration in den AlGaAs-Schichten gibt (Abweichung C-V- gegen Hall-Messung < 30 %). Ebenso ergaben Hall-Messungen an AlGaAs-Schichten, die ohne Puffer abgeschieden und bei denen

die GaAs-Passivierungsschicht zwischen den Ohmschen Kontakten abgeätzt wurde, identische Ladungsträgerkonzentrationen. Selbst die "Elektronenbeweglichkeiten" sind mit der Schichtqualität des AlGaAs korreliert, wie aus vergleichenden PL-Messungen abgelesen werden kann. Insofern wird im Verlaufe dieser Arbeit des öfteren auf Ergebnisse der Hall-Messungen an solchen Heterostrukturen als Mittel zur Charakterisierung zurückgegriffen.

Für die in den Versuchen mit TEA und T<sup>i</sup>BA abgeschiedenen Schichtstrukturen ergaben sich grundsätzlich unbefriedigende elektrische Eigenschaften. Die Meßergebnisse streuen stark. Die maximale Beweglichkeit betrug nur  $1.500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei 77 K und einer Ladungsträgerkonzentration von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Bei der Verwendung der Kombination TEA/TEG/AsH<sub>3</sub> zeigten die Hall-Messungen Ladungsträgerkonzentrationen um  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  an; zu steigenden Wachstumstemperaturen stieg die Ladungsträgerkonzentration dabei leicht an ( $1 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei 970 K,  $2 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei 1070 K; Meßtemperatur 300 K). Die maximale 77 K-Beweglichkeit lag bei  $3.500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Die Morphologie der Schichten ist für beide Kombinationen exzellent. Vor allem bei niedrigen Wachstumstemperaturen ergaben sich Filmoberflächen, die bis auf wenige Mikrodefekte (Größe 1 - 4  $\mu\text{m}$ ) bei der Inspektion im Sekundärelektronenmikroskop keine Fehler erkennen ließen. Auch die Kristallinität der Schichten zeigt bei der Beurteilung mittels Röntgendiffraktometrie keine Unterschiede zu der des Substrates (gleiche Halbwertsbreite der Beugungsreflexe). Auf unzureichende Schichtreinheit deuten neben den elektrischen Messungen allerdings auch PL-Messungen hin. Die Schichten aus TEG/T<sup>i</sup>BA/AsH<sub>3</sub> zeigten keinerlei PL-Antwort, bei den mit TEG/TEA und AsH<sub>3</sub> gewachsenen ergab sich ein deutlicher Abfall der PL-Intensität mit sinkender Wachstumstemperatur. Da dieses Ergebnis im Vergleich der Standardtrialkyle mit koordinativ gesättigten Quellen eine besondere Rolle spielt, wird es an entsprechender Stelle illustriert (Kap. 4.3).

Für die in dieser Studie untersuchten Al-Alkyle ist in keinem Fall eine vergleichend-quantitative Aussage über den Kohlenstoffeinbau möglich. Die elektrischen Daten werden, wie oben angedeutet, bestimmt von relativ hohen Donorkonzentrationen; in den Tieftemperatur-PL-Spektren ist kein dem Kohlenstoff zuzuordnendes Signal erkennbar. Zum einen deutet dies auf eine signifikante Verunreinigung der Al-Quellen mit Donatoren - GaAs aus denselben Ga- und As-Abfüllungen zeigte

gute Schichtreinheit –, zum anderen ist das Niveau an Kohlenstoffverunreinigungen der AlGaAs Filme offenbar unterhalb der Nachweisgrenze. Eine Quantifizierung der maximalen Kohlenstoffkonzentration in diesen Schichten ist mittels PL nicht möglich; hier wären aufwendige Eichungen notwendig. Der Vergleich mit Literaturdaten /39/ unterstützt allerdings die Vermutung, daß mit den instabileren III-er Quellen (TEG, TEA, T<sup>+</sup>BA) der Kohlenstoffeinbau drastisch gegenüber dem aus den Methylverbindungen (TMG, TMA)

reduziert ist.

#### 4.2 Wachstum von GaAs mit organischen As-Verbindungen

In Abb. 4.2.1 sind die getesteten Materialkombinationen skizziert. Mit Ausnahme des tBAsH<sub>2</sub> wurden sämtliche As-Quellen in Kombination sowohl mit TMG als auch mit TEG untersucht (tBAsH<sub>2</sub> nur mit TEG, da nur geringe Mengen der As-Verbindung zur Verfügung standen). Um aus der Fülle der erarbeiteten Daten die signifikanten Erkenntnisse herauszuarbeiten, sollen hier exemplarisch unterschiedliche Materialkombinationen miteinander verglichen werden. Dabei wird zunächst über die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten die Reaktivität der As-Quellen charakterisiert. Die Auswirkungen unterschiedlicher Reaktivitäten der As-Verbindungen auf die morphologischen Eigenschaften der Schichten kann anschließend ermittelt werden. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist der intrinsischer Verunreinigungen (Kohlenstoff) in den Schichten. Hierbei wird zunächst der Rolle der Ga-Verbindung Aufmerksamkeit gewidmet. Es schließt sich ein Vergleich der beiden Gruppen von As-Verbindungen an, wie sie in Abb. 4.2.1 unterschieden sind: peralkylierte As-Verbindungen, d. h. das Molekül enthält als Liganden ausschließlich organische Reste, und teilweise substituierte Hydride. Bei diesen sind, wie im AsH<sub>3</sub>, auch Wasserstoffatome ans Arsen gebunden. Die Auswirkungen der Molekül- auf die Schichteigenschaften werden demonstriert.

Da bei der Verwendung von Quellenmaterialien, für die ein standardisierter Herstellungs- und Reinigungsprozeß noch nicht etabliert ist, häufig die Anwesenheit von Fremdmolekülen (extrinsischen Verunreinigungen) die Schichteigenschaften beeinflusst, sind nicht von jeder als Quelle geeigneten Verbindung auf Anhieb hervorragende elektrische Eigenschaften der abgeschiedenen Halbleiterschichten zu

erwarten. Die extrinsische Reinheit sollte also kein primäres Beurteilungskriterium für die Eignung einer Quelle sein. Daher gilt die Aufmerksamkeit in den Betrachtungen der Verunreinigung der Epitaxieschichten dem Fremdatom Kohlenstoff, der als Bestandteil der organischen Quellen dem Prozeß inhärent ist.

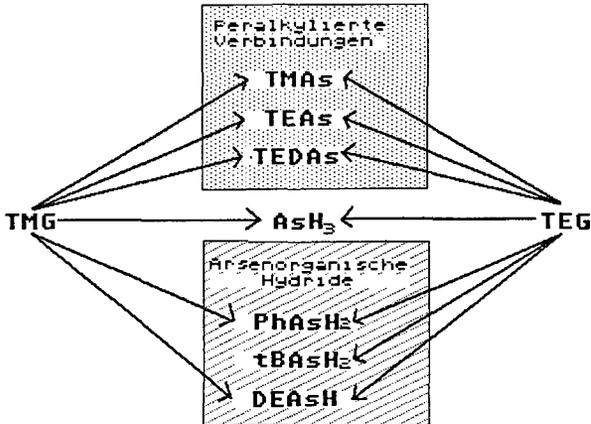


Abb. 4.2.1 Überblick über die getesteten Materialkombinationen zur Bewertung unterschiedlicher As-Quellen

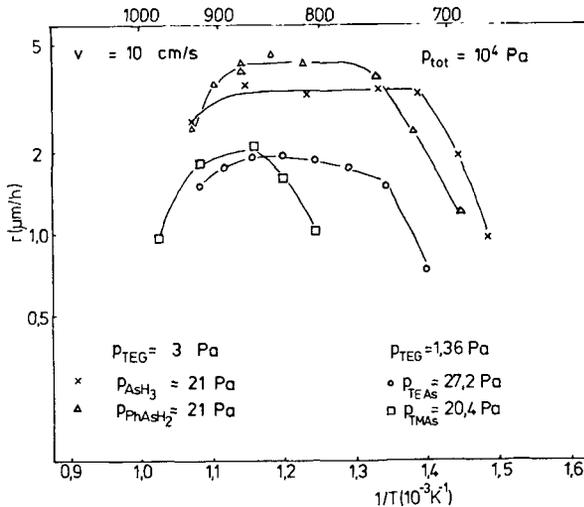


Abb. 4.2.2 GaAs-Wachstumsrate aufgetragen über der Temperatur mit der Ga-Verbindung TEG und den As-Quellen TMA, TEA, PhAsH<sub>2</sub> oder AsH<sub>3</sub>;  $P_{\text{tot}} = 10^4 \text{ Pa}$ , Reaktor A

Abb. 4.2.2 zeigt die Abhängigkeit der GaAs-Wachstumsrate von der Temperatur für verschiedene As-Quellen (TMAs, TEAs,  $\text{AsH}_3$  und  $\text{PhAsH}_2$ ); die Ga-Verbindung war in diesen Fällen TEG. Wie für die verschiedenen Ga-Quellen (Kap. 4.1) weisen auch für die verschiedenen As-Verbindungen die Wachstumsraten auf unterschiedliche Reaktivitäten hin. So ist die Ausdehnung des Bereiches kinetischer Kontrolle zu unterschiedlich hohen Temperaturen hin von Bedeutung. Die Reihenfolge der Temperaturen für den Einsatz der kinetischen Wachstumsbegrenzungen ist wie folgt: TMAs (870 K), TEAs (800 K) und  $\text{PhAsH}_2$ ,  $\text{AsH}_3$  (700–720 K). Ähnlich weit zu tiefen Temperaturen ausgedehnte Bereiche diffusionskontrollierten Wachstums wie für  $\text{PhAsH}_2$  oder  $\text{AsH}_3$  wurden auch bei Verwendung der arsenorganischen Hydride  $\text{tBAsH}_2$  und  $\text{DEAsH}$  und bei der peralkylierten Verbindung TEDAs gefunden /48/. Das TEDAs sollte aufgrund seiner Molekularstruktur thermisch deutlich instabiler sein als TMAs oder TEAs und zudem ein effektiverer As-Lieferant sein. Diese Eigenschaften werden bei der Bewertung der As-Quellen ein weiteres Kriterium bilden. Es soll daher betont werden, daß für die Charakterisierung eines Ausgangsmaterials im Hinblick auf seine Reaktivität (z. B. thermische Stabilität oder Effizienz der Quelle) in dieser Arbeit nur seine MOVPE-relevante Eigenschaft "Einfluß auf wachstumsbegrenzenden Mechanismus" herangezogen wird.

Ein wichtiger Befund ist, daß man parallel zum unterschiedlichen Verhalten – im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten – der Quellen TMAs und TEAs auf der einen und  $\text{PhAsH}_2$  sowie  $\text{AsH}_3$  auf der anderen Seite auch Unterschiede in der Perfektion der abgeschiedenen Schichten auf makroskopischer Ebene beobachtet. Die Benutzung der Trialkyle führt durchweg zu Schichten mit Oberflächen, die mit bloßem Auge als gestört zu erkennen sind (mattes Erscheinungsbild). Im Gegensatz dazu liefern  $\text{AsH}_3$  und  $\text{PhAsH}_2$  unter optimierten Epitaxiebedingungen spiegelnde GaAs-Filme. Zur Illustration sind SEM-Photographien von Schichtoberflächen aus TMAs (a) und  $\text{PhAsH}_2$  (b) jeweils in Kombination mit der Ga-Verbindung TEG gewachsen in Abb. 4.2.3 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist eine sehr raue Oberfläche in Bild (a).

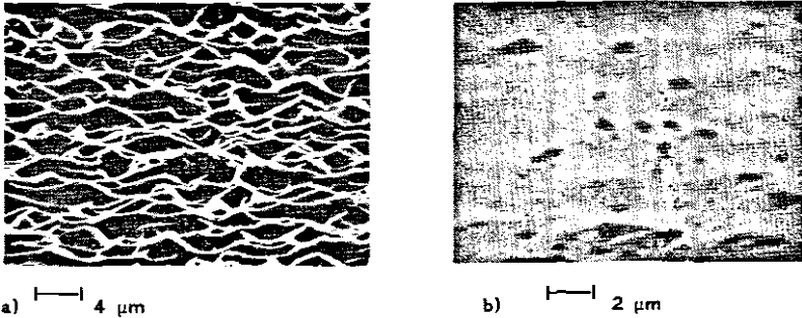


Abb.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Oberflächen von GaAs-Schichten hergestellt aus TMA<sub>s</sub> (a) oder PhAsH<sub>2</sub> (b) unter Verwendung der Ga-Quelle TEG

Auch mit PhAsH<sub>2</sub> abgeschiedene GaAs-Schichten weisen nicht die exzellente Morphologie auf, wie man sie mit AsH<sub>3</sub> erreichen kann. Es sind jedoch bei weitem nicht so ausgeprägte Wachstumsstörungen zu erkennen wie mit den Trialkylen. Eine eingehende Studie der Ursache für die unbefriedigende Morphologie der mit TMA<sub>s</sub> oder TEA<sub>s</sub> gewachsenen Filme beweist, daß bereits zu Beginn des Wachstums nicht-ideale Bedingungen vorliegen, sofern der übliche Hochtemperaturreinigungsschritt (Tempern) mit diesen As-Verbindungen durchgeführt wird. Das Tempern dient zum Entfernen der Oberflächenverunreinigungen (hauptsächlich Oxide) vom Substrat; zur Stabilisierung des Halbleiters geschieht dies in As-haltiger Atmosphäre. In der Tat können auch mit den Trialkylen GaAs-Schichten mit glatten Oberflächen erzeugt werden, wenn dieser Tempersschritt vorher unter AsH<sub>3</sub> stattfindet. Dahingegen sind thermisch instabilere Verbindungen offenbar geeignet, während des Tempervorganges optimale Startbedingungen für das Wachstum zu realisieren (glatte Morphologie wurde auch bei Wachstum inklusive Tempern mit tBAsh<sub>2</sub>, DEAsH und TEDAs erhalten). Bei einer effektiveren Thermalisierung des TMA<sub>s</sub> durch Erhöhung der Kollisionsrate in der Gasphase - in dieser Untersuchung realisiert über die Wahl eines höheren Totaldruckes von  $5 * 10^4$  Pa - können sowohl Tempern als auch Wachstum mit dieser As-Verbindung durchgeführt werden, ohne daß sich die für  $10^4$  Pa typischen rauhen Oberflächen ausbilden.

Jüngste Ergebnisse belegen, daß durch eine Vorzerlegung des TMAs zusammen mit  $H_2$  in einem Gleichstromplasma ebenso GaAs-Filme mit glatter Morphologie abgeschieden werden können /49/; bei diesen Experimenten war der Totaldruck mit 2000 Pa relativ niedrig und damit die Oberflächenrauigkeit von Schichten aus konventioneller Prozeßführung ohne Plasmaentladung noch deutlicher. Hier resultiert die Vorzerlegung während des Temperns und des Wachstums ( $p_{As\text{-Verbindung}}/p_{Ga\text{-Verbindung}} = 8$ ) nicht nur in befriedigender Schichtmorphologie, sondern zudem in einer Erhöhung der Wachstumsrate um einen Faktor zwei. Die elektrischen Daten der mit TMG als Ga-Quelle abgeschiedenen Filme deuten an, daß die Vorzerlegung nicht zu einer drastischen Reduktion des Kohlenstoffeinbaus führt. Es werden im Gegenteil hohe p-Hintergrunddotierungen bei für diese Dotierung relativ hohen Löcherbeweglichkeiten gemessen ( $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu_{300} = 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).

Neben dem Qualitätskriterium der Oberflächenbeschaffenheit spielt die Reinheit der Schichten im Hinblick auf die Eignung für Bauelementanwendungen eine entscheidende Rolle. Dabei wird die Brauchbarkeit einer Ausgangssubstanz über ihre Tendenz, intrinsische Verunreinigungen in die Schichten abzugeben, definiert. Somit ist der Kohlenstoffgehalt des abgeschiedenen Materials von vorrangiger Bedeutung.

Zur Analyse des Kohlenstoffeinbaus können in erster Instanz Hall-Messungen und Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen an den Schichten dienen, auch wenn eine quantitative Auswertung schwierig ist. Hilfreich ist dabei, daß Kohlenstoff bis zu hohen Konzentrationen bevorzugt auf As-Plätzen eingebaut wird und somit als Akzeptor wirkt. Weiterhin ist die energetische Lage des Bandkanten-Akzeptor-Überganges (e, C) für  $GaAs:C_{As}$  sehr gut untersucht, was eine Identifizierung von Kohlenstoff im 2 K PL-Spektrum erlaubt /50/.

Erste Hinweise für dominanten C-Einbau aus Quellenmolekülen in die Schichten liegen sicherlich bei einer ausgeprägten Neigung zur Erzeugung von p-leitenden Schichten vor, wenn zudem der (e, C)-Übergang das PL-Spektrum dominiert. Wie bereits oben erwähnt, erleichtert der niedrige Totaldruck den Kohlenstoffeinbau. Hinzu kommt, daß in den vergleichenden Versuchsreihen meist sehr niedrige V/III-Verhältnisse (typisch sieben) benutzt wurden, die ebenfalls die Kohlenstoffaufnahme fördern /51/. Für alle untersuchten As-Verbindungen, einschließlich des

Arsins, wird, wenn man sie in der Kombination mit der Ga-Quelle TMG einsetzt, p-leitendes GaAs abgeschieden. Die Photolumineszenz bestätigt die Vermutung, daß Kohlenstoff in den Schichten vorliegt. Unterschiede im Hinblick auf den Grad an Kohlenstoffverunreinigung deuten sich für die beiden Gruppen von As-Verbindungen (peralkylierte Verbindungen und Ausgangsstoffe mit As-H Bindungen) an. Im Fall der peralkylierten Verbindungen (TMAs, TEAs und TEDAs) sind die Löcherkonzentrationen jeweils über  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , für  $\text{PhAsH}_2$  und  $\text{AsH}_3$  ein bis zwei Größenordnungen niedriger.

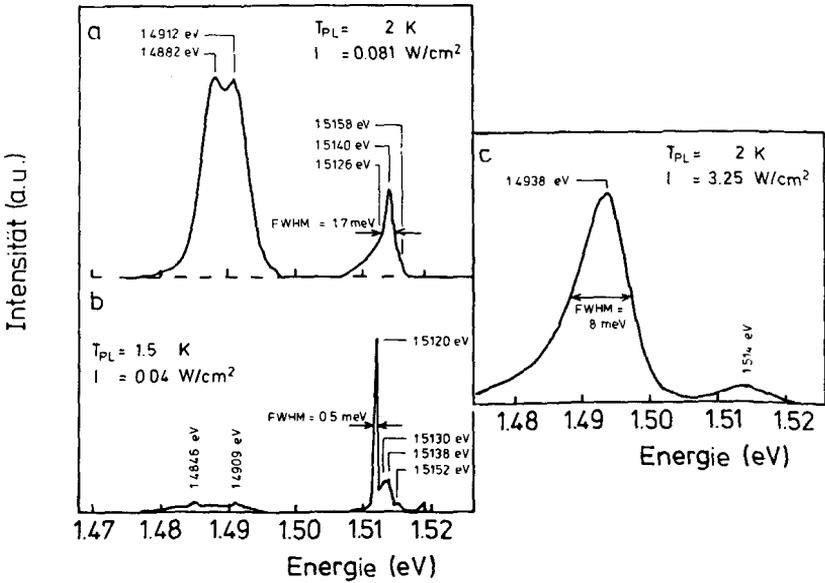


Abb. 4.2.4 Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von GaAs hergestellt aus TEG und (a)  $\text{tBAsH}_2$ , (b)  $\text{PhAsH}_2$  oder (c) TEDAs

Die Unterschiede werden weitaus deutlicher bei Verwendung des TEG als Ga-Quelle. Hier können mit den teilweise substituierten Arsinen wie mit  $\text{AsH}_3$  n-leitende Filme erzeugt werden. Die PL-Spektren (Abb. 4.2.4) zeigen für  $\text{AsH}_3$  wie für  $\text{tBAsH}_2$  (a) und  $\text{PhAsH}_2$  (b) keine auflösbare Antwort bei der energetischen Lage des (e, C)-Überganges (1,494 eV /51/). Im Falle des  $\text{tBAsH}_2$  ist allerdings in den Nachbarbereichen (1,4912 eV, 1,4882 eV) deutliche Lumineszenz durch extrinsische Verunreinigungen (Zn, Mg, Be) sichtbar, die eine mögliche (e, C)-Lumineszenz überdecken könnte. Zum Vergleich ist ein Spektrum gemessen an einer Schicht, die mit TEG und TEDAs abgeschieden wurde, gezeigt (Abb. 4.2.4 (c)). Hier ist die PL-Antwort dominiert von einem Peak bei 1,494 eV, wohingegen die Summe der exzitonenischen Übergänge nur intensitätsschwach und mit relativ großer Linienbreite auftritt.

Das Spektrum einer mit  $\text{PhAsH}_2$  hergestellten Schicht kann sicherlich als Beispiel einer Messung an Material mit hoher optischer Qualität dienen. Die exzitonenischen Übergänge sind mit guter Auflösung der verschiedenen Bindungsformen der Exzitonen zu sehen, und die Halbwertsbreite (FWHM) des ( $A^0$ , X)-Überganges ist mit 0,5 meV vergleichbar zu den Ergebnissen an hochqualitativen GaAs-Filmen, wie man sie bei optimierten Versuchsbedingungen mit  $\text{AsH}_3$  erhält.

	$\text{AsH}_3$	TMA <sub>s</sub>	TEA <sub>s</sub>	TEDA <sub>s</sub>	$\text{tBAsH}_2$	$\text{PhAsH}_2$
$n_{300}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3 \cdot 10^{14}$	p-Typ	$2 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{15}$
$\mu_{300}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	5.200		2.000	3.300	5.200	6.600
$n_{77}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3 \cdot 10^{14}$	p-Typ	/	/	$9 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{15}$
$\mu_{77}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	60.000		/	/	14.600	38.000

Tab. 4.2.1 Höchste beobachtete Elektronenbeweglichkeiten in GaAs; Ga-Quelle: TEG, Reaktor A

Nicht ganz so befriedigend sind die besten elektrischen Daten mit den organischen As-Verbindungen im Vergleich zu  $\text{AsH}_3$  (Tab. 4.2.1). Hier deutet das mit  $\text{PhAsH}_2$  und TEG erhaltene Ergebnis zwar auf eine geringe Kompensation der Schichten hin, der Grad an Verunreinigungen scheint jedoch selbst für dieses Bestergebnis noch ein bis zwei Größenordnungen höher zu liegen als Bestdaten mit der Standardarsenverbindung  $\text{AsH}_3$ .

Insgesamt sind die mit den organischen Verbindungen erhaltenen Elektronen- (oder Löcherbeweglichkeiten) relativ niedrig, was neben dem Kohlenstoffproblem auf extrinsische Verunreinigungen hindeutet. Eine Sonderstellung nimmt hier das DEAsH ein, das daher in obiger Beschreibung keine Rolle gespielt hat. Zum einen wurden in allen mit DEAsH gewachsenen Schichten hohe freie Ladungsträgerkonzentrationen und niedrige Beweglichkeiten gemessen. Zum anderen deuten Dampfdruckvariationen im Laufe der Zeit darauf hin, daß es sich bei DEAsH entweder um eine instabile Verbindung handelt, oder daß bei der benutzten Abfüllung von vorneherein eine Mischung von unterschiedlichen Komponenten vorlag. Ersteres würde DEAsH bereits aus der Palette der Kandidaten eliminieren. Somit sind auch die bisher über DEAsH veröffentlichten Daten, die im Hinblick auf die Reinheit der mit "DEAsH" und TMG gewachsenen GaAs sehr vielversprechend aussehen, mit Vorsicht zu betrachten. Tatsächlich wird in der erwähnten Studie /52/ auch eine Dampfdruckmessung an der benutzten Substanz vorgestellt, die um nahezu zwei Größenordnungen von heute akzeptierten Werten abweicht /53/. Interessanterweise stimmt der von Bhat et al. veröffentlichte Dampfdruckwert in guter Näherung mit dem hier für TEDAs gemessenen Wert überein. Zusammen mit der Tatsache, daß bei der nachträglichen Analyse des für diese Studie verwendeten "DEAsH" im wesentlichen TEDAs als Bestandteil des Materials gefunden wurde, erscheint es wahrscheinlich, daß auch bei den Experimenten aus /52/ TEDAs ein wesentlicher Bestandteil der Quellensubstanz war. Die Unsicherheit über die chemische Identität der benutzten As-Verbindung erlaubt in diesem Fall keine grundsätzliche Eignungsaussage.

Die oben beschriebenen experimentellen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- nur reaktive As-Verbindungen, wie das TEDAs und die hier untersuchten arsenorganischen Hydride, führen in der Niederdruck-MOVPE zu glatten Oberflächen

- TEG als Ga-Quelle induziert bei niedrigem Totaldruck und V/III-Verhältnis in Kombination mit allen untersuchten As-Verbindungen deutlich geringeren Kohlestoffeinbau als das thermisch stabilere TMG
- die Tendenz zur Kohlenstoffaufnahme in die Epitaxieschichten ist für arsenorganische Hydride geringer als für peralkylierte As-Verbindungen.

#### 4.3 Nicht-pyrophore Gruppe III Quellen für die MOVPE von (Al)GaAs

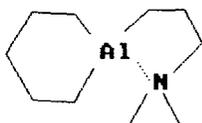
Die sicherheitsrelevante Eigenschaft "Nicht-selbstentzündlich" einer metallorganischen Gruppe III Verbindung wird über eine koordinative Sättigung des Moleküls erreicht. Ausgehend vom Beispiel eines ungesättigten Trialkyls kann dies einfach über die Hinzugabe eines Elektronendonators erfolgen. Geeignete Lewisbasen sind z. B. Gruppe V Verbindungen. Tatsächlich entstehen nicht-pyrophore Ga-Trialkyle z. B. durch Mischung der pyrophoren Substanz TMG mit einer geeigneten As-, P- oder Stickstoffverbindung im Molverhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur. Über das freie Elektronenpaar am V-er Element wird dabei eine koordinative Bindung an das Metall hergestellt. Die Oktettregel ist damit auch am Metall erfüllt, und das Molekül verhält sich nur noch schwach reaktiv gegenüber weiteren Elektronendonatoren. Entscheidend für die Ausprägtheit des "inerten" Charakters der Substanz ist die Stärke der Adduktbindung. Messungen des Dissoziationsverhaltens zeigen, daß Verbindungen des Stickstoff die stabilsten Adduktbindungen mit den Trialkylen eingehen /54/. Eine weitere attraktive Eigenschaft des Elementes Stickstoff in solchen Verbindungen ist seine niedrige Ordnungszahl; daher sind für Aminaddukte höhere Dampfdrucke und niedrigere Siedepunkte als für analoge As- oder P-Verbindungen zu erwarten /55/.

Neben der Mischung der Standardtrialkyle mit geeigneten Adduktpartnern (intermolekulare Sättigung) läßt sich auch über einfache Grignardreaktionen intramolekulare Basensättigung erreichen /56/.



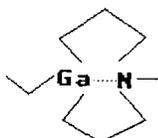
2 Pa, 293 K

1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan (1)



2 Pa, 293 K

1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-aza-cyclohexan (2)



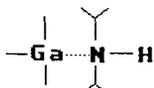
3 Pa, 293 K

1-Ethyl-5-methyl-1-galla-5-aza-cyclooctan (3)



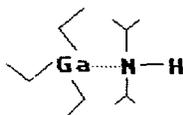
6 Pa, 293 K

Diethyl(3-dimethyl-aminopropyl)gallium (4)



17 Pa, 293 K

Trimethylgallium-diisopropyl-amin-addukt (5)



20 Pa, 293 K

Triethylgallium-diisopropyl-amin-addukt (6)

Abb. 4.3.1 Molekülstrukturen und Dampfdrücke der getesteten, koordinativ gesättigten Substanzen

Die Molekülstrukturen der in dieser Arbeit zur Epitaxie verwendeten Vertreter dieser beiden Gruppen von nicht-pyrophoren Verbindungen sind in Abb. 4.3.1 schematisch dargestellt. Als zusätzliche Information sind Dampfdrücke angegeben, soweit sie bekannt sind /56, 57/. Sämtliche Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig, die Dampfdrücke verglichen mit den Standardtrialkylen allerdings relativ niedrig. Hierzu ist zu bemerken, daß die Angaben zu Dampfdrücken sich an der relativ groben Bestimmung des Siedeverhaltens der Substanzen orientieren. Die

gezeigten Meßergebnisse sind daher nur als Richtwerte zu verstehen. Verglichen mit intermolekularen Addukten mit den Elektronendonatoren As oder P sind die Stickstoffverbindungen allerdings von hoher Flüchtigkeit /56/. Letztlich interessant für den Technologen ist jedoch nur die Frage, ob eine Verbindung über genügende Langzeitstabilität im Hinblick auf reproduzierbar erreichbare Wachstumsraten und Schichtzusammensetzungen verfügt. Hierüber werden die im folgenden dargestellten Epitaxieergebnisse Auskunft geben.

Zunächst sollen dabei Ergebnisse von Studien der Reaktivität dieser neuartigen Quellen für die MOVPE vorgestellt werden. Als weiteres Eignungsmerkmal wird der Einbau von intrinsischen Verunreinigungen untersucht; hierbei gilt neben dem Kohlenstoff das Augenmerk nun auch dem Element Stickstoff, das Bestandteil der Quellenmoleküle ist. Schließlich werden Ergebnisse zu Qualitätscharakterisierung mittels elektrischer und optischer Messungen vorgestellt. Ausgehend vom Wachstum der binären Halbleiter GaAs und AlAs wird ein Hauptteil dieses Kapitels sich mit der Epitaxie des Mischkristalls AlGaAs beschäftigen. In allen Fällen ist die verwendete As-Quelle  $\text{AsH}_3$ .

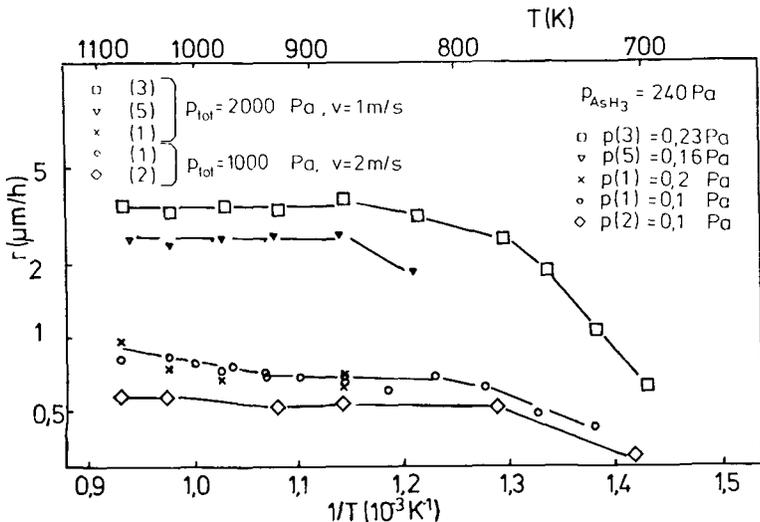


Abb. 4.3.2 Wachstumsraten der binären Materialien GaAs und AlAs aus  $\text{AsH}_3$  und verschiedenen koordinativ gesättigten Gruppe III Quellen

Abb. 4.3.2 zeigt die Variation der Wachstumsraten für GaAs und AlAs mit der Temperatur, wie sie für die jeweiligen in Abb. 4.3.1 vorgestellten Gruppe III Quellen ermittelt wurden. Nicht aufgenommen sind die Ergebnisse für das TEG-Addukt und Diethyl-(3-dimethyl-aminopropyl)-gallium. Für letztere Ga-Verbindung wurden Unreproduzierbarkeiten in der Wachstumsrate (bei gleichen Parametern variierte die Rate zwischen 2 und 4  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) festgestellt. Eine nachträgliche Analyse beim Hersteller ergab, daß diese Verbindung chemisch nicht stabil ist, sondern ein Alkyltausch zwischen Gruppe III Element und Stickstoff auftritt; somit ändert sich die Konsistenz inklusive des Dampfdruckes der Substanz mit der Zeit, was reproduzierbare Transportraten zum Substrat nicht erlaubt. Keine der anderen Substanzen zeigte in der Zeitspanne der Experimente, also über Monate hinweg, ähnliche Instabilitäten.

Es sei noch darauf verwiesen, daß das TEG-Addukt als einzige Verbindung dieser Reihe in Reaktor A, also bei  $10^4$  Pa Totaldruck, getestet wurde. Dies ist damit zu begründen, daß hier im wesentlichen der Vergleich zum TEG selbst von Interesse ist, wo entsprechende Vergleichsdaten auch in Reaktor A vorliegen. Für die intermolekular gesättigte Ethylverbindung wird hierbei eine bei noch tieferen Temperaturen einsetzende Dominanz der Vorfälle beobachtet. Dies deutet auf eine geringere thermische Stabilität des Adduktes im Vergleich zur ungesättigten Verbindung hin. Für alle anderen Gruppe III Quellen bleibt die Wachstumsrate für GaAs oder AlAs bis hin zu hohen Temperaturen (1070 K), wie sie für das Wachstum von hochqualitativem AlGaAs von Interesse sind, diffusionskontrolliert. Für die Ga/Al-Verbindungen 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla- bzw. -ala-cyclohexan ist sogar bei den höchsten untersuchten Wachstumstemperaturen ein leichter Anstieg der Raten mit der Temperatur zu bemerken (Abb. 4.3.2).

Da die beiden letztgenannten Quellen einen über weite Bereiche parallelen Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Temperatur erkennen lassen, ist zu erwarten, daß auch bei der Abscheidung des ternären Materials AlGaAs dieses gewünschte Verhalten beobachtet wird. Dies wird in Abb. 4.3.3 bestätigt. Dort ist die Temperaturabhängigkeit von Wachstumsrate und Zusammensetzung (Al-Konzentration) des ternären Halbleiters gezeigt. Bis auf das ungewöhnliche Verhalten, daß bei 1070 K noch ein leichter Anstieg von Wachstumsrate und

Ga-Anteil beobachtet wird, ist sowohl die Wachstumsgeschwindigkeit wie auch die Zusammensetzung des Festkörpers im untersuchten Bereich konstant. Die Ursache für die Anomalie in der GaAs-Wachstumsrate bei höheren Temperaturen ist bisher ungeklärt. Die Reaktivität von Al- und Ga-Quelle scheint jedoch über weite Temperaturbereiche sehr gut aufeinander abgestimmt. Aus diesem Grunde wurden weitergehende Untersuchungen über das Wachstum von AlGaAs mit dieser Kombination von Quellenmaterialien durchgeführt. In ähnlicher Weise sind auch die "gemischten" Quellenkombinationen TEG/1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-ala-cyclohexan und 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan/TEA auf passende Reaktivitäten hin getestet worden /16/. Hier deutet sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Stabilitäten der Ethyl- und der Doppelringverbindungen (siehe z. B. Temperaturabhängigkeiten der GaAs Wachstumsraten aus den beiden Ga-Verbindungen in Abb. 4.1.1 und 4.3.2) allerdings eine ähnlich schwierige Kontrolle der Zusammensetzung auf größeren Substratflächen an /16/ wie für TEG/T<sup>i</sup>BA (Abb. 4.1.3).

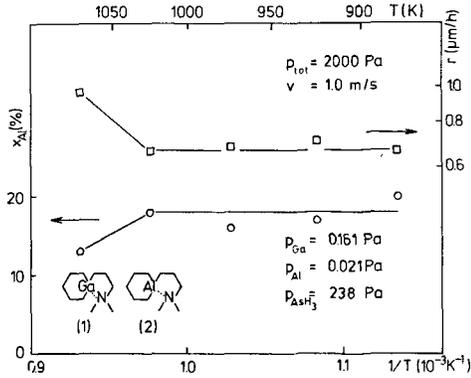


Abb. 4.3.3 Wachstumsrate und relativer Al-Einbau in Abhängigkeit von der Temperatur beim Wachstum von AlGaAs mit  $\text{AsH}_3$  und den Cyclohexanverbindungen

Einen Anhaltspunkt für die Qualität der AlGaAs-Schichten liefert die integrierte PL-Intensität. Sie gibt eine Aussage über die Summe der strahlenden Rekombinationen im angeregten Halbleiter. Wie eingangs erwähnt, bildet Sauerstoff in AlGaAs eine tiefe Störstelle, die Anlaß zur bevorzugten Relaxation der Anregung über nicht-strahlende Rekombinationen gibt. Dies führt zu einer Verminderung der Lichtausbeute. Für das Wachstum von AlGaAs heißt dies, daß tiefere Wachstumstemperaturen, welche die Oxidbildung erleichtern (siehe Kap. 3.3), im allgemeinen zu Material mit geringerer Lumineszenzintensität führen. Dies ist auch Befund dieser Arbeit für die Kombination der Quellenmaterialien TEG/TEA (Abb. 4.3.4). Bei Verringerung der Wachstumstemperatur von 1070 auf 970 K sinkt die Lumineszenzintensität um ca. einen Faktor fünfzig. Zum Vergleich sind in demselben Diagramm Datenpunkte für die Kombinationen 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan/TEA und 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan/1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-ala-cyclohexan aufgeführt. Der Einfachheit halber wurden für diese Untersuchungsreihe die PL-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Wichtig ist bei einem solchen Vergleich, daß die Dotierung wie der Al-Gehalt der vermessenen Schichten übereinstimmt; steigende Dotierung erhöht (mehr strahlende Rekombinationszentren), steigender Al-Gehalt erniedrigt (verstärkte Oxidation?) die Lumineszenzausbeute. In etwa gleichbleibende Dotierung ( $1 - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) wurde im Fall der Verwendung der gesättigten Quellenmoleküle durch Dotierung mit Si aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  erreicht.

Die Daten zeigen, daß mit den gemischt gesättigt/ungesättigt und den beiden gesättigten Quellen höhere Intensitäten gemessen werden als für die ethyl-basierte Chemie. Es sei an dieser Stelle betont, daß im ersten Fall nur die Ga-Quelle, also diejenige, die das Metall mit der geringeren Tendenz zur Oxidbildung verfügbar macht, ersetzt wurde. Selbst hier ist schon eine geringere Abhängigkeit der PL-Ausbeute von der Wachstumstemperatur zu erkennen. Der Einsatz beider Ringverbindungen bringt im Vergleich hierzu bei der niedrigen Temperatur von 1020 K eine weitere Steigerung der Intensität um etwa eine Größenordnung. Dies bedeutet im Vergleich der ungesättigten zu den gesättigten Ausgangsmaterialien eine Steigerung der Lichtausbeute um einen Faktor von ungefähr 80.

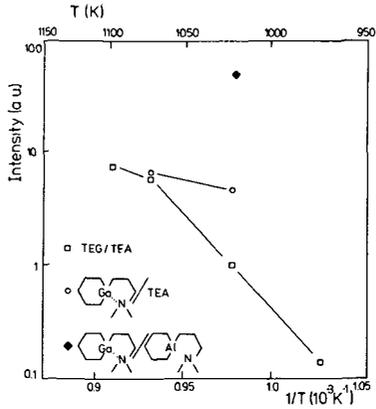


Abb. 4.3.4 Abhängigkeit der integrierten Intensität der Raumtemperaturlumineszenz von  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$  (Si-Dotierung  $1 - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) für die III-er Quellen TEG/TEA, 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan/TEA und beide Doppelringverbindungen

Eine wesentliche Verbesserung erbringt der Einsatz der koordinativ gesättigten Quellen auch im Hinblick auf die Ergebnisse der Hall-Messungen an GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen. Bereits das Ersetzen einer der ethylierten Gruppe III Quellen durch die entsprechende Doppelringverbindung liefert deutlich höhere Beweglichkeitsdaten und niedrigere Ladungsträgerkonzentrationen (siehe Tabelle 4.3.1).

GaAs	$n_{300} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu_{300} \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	$n_{77} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu_{77} \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$
TMG	/	/	$8 \cdot 10^{13}$	110.000
TEG	$6 \cdot 10^{14}$	5.800	$5 \cdot 10^{14}$	64.000
(1)	$2 \cdot 10^{15}$	7.100	$1 \cdot 10^{15}$	51.000
(3)	$1 \cdot 10^{15}$	7.200	$1 \cdot 10^{15}$	49.000
(4)	alle Schichten kompensiert			
(5)	hochohmig		$3 \cdot 10^{14}$	51.000
(6)	$6 \cdot 10^{15}$	3.600	$3 \cdot 10^{15}$	17.000

<b>AlGaAs</b>	$n_{77}$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu_{77}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$x_{Al}$
TEG + T <sup>i</sup> BA	$1 * 10^{18}$	1.500	19
TEG + TEA	$4 * 10^{16}$	3.500	23
(1) + TEA	$1 * 10^{16}$	8.000	5
TEG + (2)	$1 * 10^{18}$	6.900	19
(5) + (2)	$3 * 10^{15}$	16.000	13
(1) + (2)	$2 * 10^{15}$	15.000	28

Tab. 4.3.1 Höchste Beweglichkeitsdaten gemessen an GaAs (300 und 77 K) oder AlGaAs/GaAs-Schichtstrukturen (nur 77 K); Numerierung der jeweils verwendeten Gruppe III Quellen nach Kapitel 2.

Für die Kombination beider Cyclohexanverbindungen wird n-Leitung im unteren  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>-Bereich bei Beweglichkeiten um 15.000 cm<sup>2</sup>/Vs (77 K) gemessen. Als Anhaltspunkte für die Reinheit, die mit den koordinativ gesättigten Verbindungen beim Schichtwachstum von GaAs erreicht wird, sind entsprechende Daten ebenfalls in der Tabelle notiert. Hierbei ist zu beachten, daß die vermessenen GaAs-Filme aufgrund der niedrigen Wachstumsraten im allgemeinen dünn waren ( $\sim 2 - 4 \mu\text{m}$ ), was die Bedeutung von Oberflächen- oder Grenzflächenstreuung vor allem bei der 77 K-Messung hervorhebt. In den meisten Fällen waren die Schichten sogar hochohmig, was auf Ausräumeffekte und niedrige Nettoladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist. Die Beweglichkeiten der Elektronen in den mittels Hall-Messungen auswertbaren Schichten deuten auf geringe Hintergrunddotierung hin.

In die gleiche Richtung weisen PL-Messungen (A. Miklis, Siemens AG München, K. Werner, TU Delft) an GaAs. Beispiele hierfür sind in Abb. 4.3.4 gezeigt für Meßergebnisse an GaAs-Schichten aus dem TMG-Addukt (a) oder 1-3-Dimethylaminopropyl-1-galla-cyclohexan (b). In beiden Spektren zeigen sich unterschiedliche exzitonische Übergänge in guter Auflösung. Die Halbwertsbreiten der intensivsten exzitonischen Peaks liegen bei 0,5 meV. Die relative (zu den exzitonischen Übergängen) Intensität der (e, C)-Übergänge ist im Falle des TMG-Adduktes vergleichbar zu der an hochqualitativem GaAs aus TMG, bei Verwendung der Doppelringverbindung geringfügig schwächer.

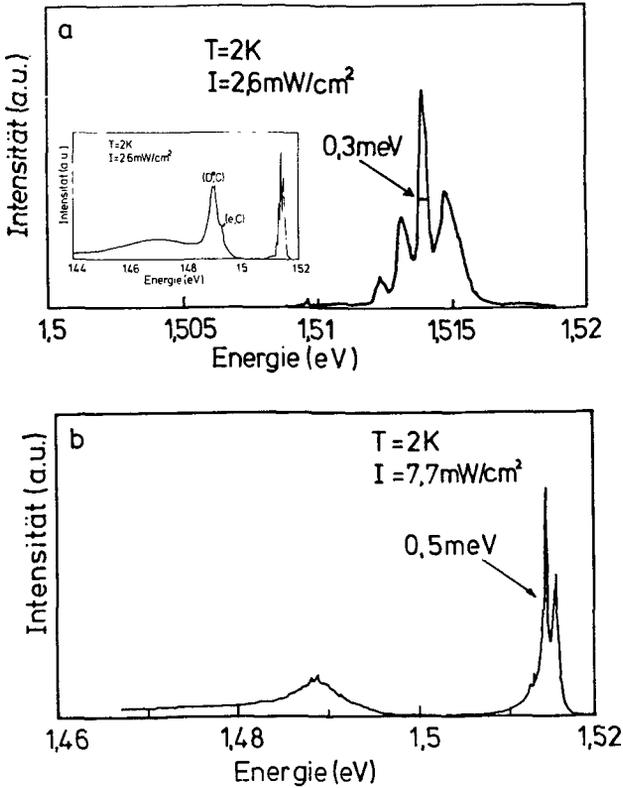


Abb. 4.3.5 Tieftemperatur-PL an GaAs-Schichten hergestellt unter Verwendung von AsH<sub>3</sub> in Kombination mit TMG-D<sup>1</sup>PrNH (a) bzw. 1-3-Dimethyl-amino-propyl-1-galla-cyclohexan (b)

Ein entscheidender Befund, der aus den PL-Spektren ersichtlich ist, betrifft den substitutionellen Stickstoffeinbau. Eine Bildung von GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>, die aufgrund der Verfügbarkeit von Stickstoff in den Quellmolekülen als möglich erachtet werden muß, würde sich in einer Erhöhung der Bandlücke des abgeschiedenen Kristalls relativ zu GaAs äußern; GaN hat einen Bandabstand von 3,4 eV, GaAs von 1,4 eV (bei Raumtemperatur /58/). Ein derartiger Effekt sollte in den Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren bereits bei N-Konzentrationen oberhalb von 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> zu beobachten sein; eine Verschiebung des Bandabstandes wird bei Verwendung der

gesättigten Ga-Verbindungen allerdings nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß ein substitutioneller Einbau von Stickstoff, wenn überhaupt, nur in geringen Konzentrationen erfolgt, in denen kein Einfluß auf die Materialeigenschaften merklich ist. Ähnliches gilt für das Wachstum von AlGaAs. Im ternären Material erfolgt die Feststellung jedoch nicht über die PL alleine, sondern als weiterer Parameter dient die Gitterkonstante. Stickstoff in einem quaternären Mischkristall (AlGaAsN) würde eine höhere Bandlücke verglichen zu AlGaAs mit gleichem Al-Anteil bewirken, so daß die PL einen höheren Al-Anteil vortäuscht. Zugleich würde Stickstoff jedoch eine kleinere Gitterkonstante hervorrufen; also würde die Röntgenmessung rechnerisch einen niedrigeren Al-Gehalt ergeben. Aus der Übereinstimmung des Al-Gehalts ermittelt aus den beiden unterschiedlichen Meßmethoden läßt sich schließen, daß der substitutionelle Stickstoffeinbau hier höchstens in Konzentrationen kleiner als  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erfolgt. Eine die Schichteigenschaften signifikant beeinflussende Kontamination der Filme mit diesem Bestandteil der Gruppe III Quellen ist daher sowohl für GaAs wie für AlGaAs auszuschließen.

Die Problematik der Hall-Messungen an Heterostrukturen ist bereits näher erläutert worden. Als Methode zur Beurteilung von AlGaAs-Schichten wird darum häufig die Tieftemperatur-PL verwendet. Spektren gemessen an nominell undotierten Schichten, die aus den beiden Cyclohexan-Verbindungen gewachsen wurden, werden in Abb. 4.3.6 gezeigt. Die Wachstumstemperaturen betragen 1020 K (a) und 970 K (b). Für das Spektrum der ersten Schicht wurde eine extrem geringe Anregungsintensität benutzt, um Paarübergänge besonders deutlich zu zeigen. Es ergibt sich dennoch ein Strahlungsmaximum, das eindeutig den exzitonischen Übergängen zugeordnet werden kann, da seine niedrige Halbwertsbreite von 4,2 meV um einen Faktor zwei unterhalb des theoretisch zulässigen Wertes für Paarübergänge liegt /59/. In der Tat ist 4,2 meV in etwa die theoretische Linienbreite (nach /59/) der exzitonischen Rekombinationen für intrinsisches  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ , welches eine ideale Legierung der III-er-Komponenten ausbildet. Die extrem intensitätsschwachen Paarübergänge sind vor allem in Kombination mit der geringen n-Typ Ladungsträgerkonzentration der Schichten ein deutliches Indiz dafür, daß der Kohlenstoffgehalt dieser Schicht sehr gering ist im Vergleich zu MOVPE-Material aus TMG/TMA /39/ und selbst zu MBE-Material /60/. Die geringe Linienbreite der exzitonischen Übergänge ist für MOVPE-Material dieser Zusammensetzung bisher beispiellos.

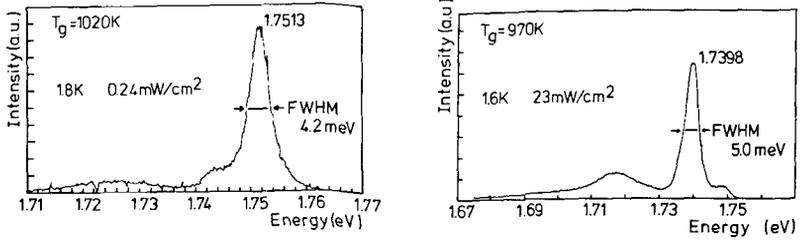


Abb. 4.3.6 Tieftemperatur-PL nominell undotierter  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ -Schichten aus den Doppelringverbindungen und  $\text{AsH}_3$  abgeschieden bei (a) 1020 K, (b) 970 K

Abb. (b) soll ergänzend nur beweisen, daß sowohl im Hinblick auf Linienbreiten, wie auf relative Intensität der Paarübergänge zu den exzitonischen eine Verringerung der Wachstumstemperatur um 50 K in diesem Bereich nur marginale Verschlechterung des Materials mit sich bringt. Dies ist ein deutlicher Gegensatz zu den Ergebnissen mit den üblichen Trialalkylen.

## 5. Schlußfolgerungen und Interpretation

In Anlehnung an die in Kap. 3 formulierten Anforderungen gestatten die oben präsentierten experimentellen Daten eine Bewertung der in dieser Arbeit verwendeten Quellenmaterialien bezüglich ihrer Eignung im MOVPE-Prozeß. Die Aufteilung in Gruppe V und Gruppe III Quellen bleibt dabei in den ersten beiden Abschnitten dieser Diskussion erhalten. Es schließt sich eine allgemeine Abhandlung der Wachstumsmechanismen an, die den Einbau intrinsischer Verunreinigungen beinhaltet und dabei Anforderungen an die Struktur geeigneter Verbindungen im Hinblick auf die Kombination der III-er und V-er Quellen definiert. In Kap. 5.4 werden schließlich Techniken vorgestellt, die eine Verbesserung der Prozeßsicherheit über in-situ Synthese der Hydride gewährleisten. Auch hierbei können die in dieser Untersuchung vorgestellten organischen Arsenverbindungen als Ausgangsstoffe zum Einsatz kommen.

Vorab seien noch einige Bemerkungen zum Einfluß von Totaldruck und Reaktorgeometrie gemacht. Dabei wird sich die Diskussion an der Aufgabe des Quellentests orientieren. Bei dieser Zielsetzung eröffnet in jedem Fall das Niederdruckverfahren eine größere Freiheit bezüglich des Dampfdruckes der einsetzbaren Verbindungen. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit bei 2000 Pa Totaldruck Stoffe verwendet werden, die Dampfdrucke im Bereich weniger Pascal aufweisen (Abb. 4.3.1), ohne daß die erzielten Wachstumsraten unter akzeptable Werte fallen. Weiterhin ist das Wachstum bei reduziertem Totaldruck eine Methode, bei der der Einbau von Kohlenstoff aus den Quellenmolekülen leichter erfolgt, so daß unerwünschtes Verhalten von Ausgangsverbindungen in dieser Hinsicht einfacher nachzuweisen ist. Die allgemeingültigen Vorteile des Niederdruckes (schnellerer Gasaustausch bei gleichem Gasfluß gegenüber Atmosphärendruck => scharfe Schichtübergänge, keine Wirbelbildung => homogenere Beschichtung bei gleichem Gasdurchsatz) haben zudem eine zunehmende Akzeptanz des technisch etwas aufwendigeren Niederdruckes in den Labors bewirkt. Die Antwort auf die Frage nach der Eignung neuer Ausgangsstoffe sollte somit ihre Brauchbarkeit bei reduziertem Totaldruck beinhalten.

Es wird durch die Daten in Abschnitt 4.1 belegt, daß in den vorgestellten Experimenten Auswirkungen von Totaldruckvariationen auf die Wachstumskinetik aufgelöst werden können. So verschieben sich druckabhängig die Übergangstemperaturen von

kinetischer zu Diffusionskontrolle, wie von Diffusionskontrolle zur Dominanz von Vorausfällen. In gleicher Weise können Effekte der Reaktorgeometrie über den Vergleich beider in dieser Studie verwendeten Wachstumsapparaturen beobachtet werden (Abb. 4.1.1). Dies bedeutet, daß solche Einflüsse beim Vergleich von Quelleneigenschaften über Literaturdaten aus unterschiedlichen Reaktoren berücksichtigt werden müssen! Andererseits zeigen die Ergebnisse, daß bei einem sorgfältigen Vergleich, der Experimente mit den Standardquellen einschließt, global gültige Aussagen über relative Reaktivitäten und deren Bedeutung für den Wachstumsmechanismus unabhängig von den speziellen Parametern gemacht werden können. Als Beispiel sei die Korrelation der Schichteigenschaften mit der relativen Reaktivität der zum Wachstum verwendeten As-Verbindungen genannt (Kap. 4.2). Mit der bewußten Beschränkung auf quellenspezifische Befunde und vergleichende Aussagen können in der nun folgenden Diskussion die Trennung Reaktor A  $\leftrightarrow$  Reaktor B und die Erwähnung des speziell gewählten Totaldruckes zwanglos fortfallen.

### 5.1 Erkenntnisse bezüglich der Eignung unterschiedlicher As-Verbindungen

Zunächst sei in diesem Abschnitt auf die sicherheitsrelevanten Eigenschaften der hier verwendeten Gruppe V Quellen eingegangen (siehe Tabelle 3.2.1), da sie festlegen, ob es überhaupt von Interesse ist, eine Verbindung als Ersatz für das Arsin, welches für das Wachstum hochreiner III-V Schichten gut geeignet ist, ins Auge zu fassen. Der Einfluß der Reaktivität der As-Verbindungen auf die Schichteigenschaften und daraus resultierende Anforderungen an die physikalischen und chemischen Charakteristika der Moleküle, insbesondere die thermische Stabilität und die Ligandenstruktur werden erläutert.

Toxizitätsuntersuchungen liegen noch nicht für sämtliche Substanzen vor, die  $LD_{50}$ -Werte aus Tabelle 3.2.1 deuten allerdings bereits an, daß insbesondere von den teilweise substituierten Arsinen keine signifikanten Verbesserungen gegenüber dem Hydrid selbst in dieser Hinsicht zu erwarten sind. Ein entscheidender Gesichtspunkt der Prozeßsicherheit wird jedoch über den Dampfdruck der Verbindungen bestimmt. Im Falle eines Gaslecks definiert dieser im wesentlichen die Ausbreitungsgeschwindigkeit des entweichenden Materials. Die Vorteile von Verbindungen mit niedrigen Dampfdrücken sind anhand von vergleichenden Modellrechnungen auf der Basis der

Dampfdrücke von  $\text{AsH}_3$  und  $\text{tBAsH}_2$  eindrucksvoll belegt worden. Diese Daten aus der Simulation eines unkontrollierten Entweichens dieser Arsenverbindungen belegen, daß im Falle des Hydrids weite Bereiche (z. B. fünfzehn Meter im Umkreis des Lecks fünfzehn Sekunden nach dessen Auftreten) mit dem zeh- bis hundertfachen  $\text{LD}_{50}$ -Wert kontaminiert sind. Dahingegen bleibt in diesem Bereich die Konzentration von  $\text{tBAsH}_2$  immer unterhalb von ca. 10 % des  $\text{LD}_{50}$ -wertes /10/. In der Tat wurde eine organische Arsenverbindung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde, nämlich das Ethylarsin ( $\text{EAsH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}_2$ ), aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit bei der Auswahl zur Anwendung als chemischer Kampfstoff während des zweiten Weltkrieges disqualifiziert /61/. Zwei weitere Aspekte sind für das  $\text{PhAsH}_2$  zu nennen: Bei Kontakt mit Luft reagiert diese Substanz langsam zu einem leicht handhabbaren Festkörper, der Phenylarsonsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$ ) /62/. Eine Arbeitsplatzüberwachung mittels Gasdetektoren, die Restkonzentrationen von  $\text{PhAsH}_2$  bis in den Sub-ppm-Bereich nachweisen lassen, wurde bereits entwickelt /63/.

Weitere umwelttechnische Gesichtspunkte betreffen die Herstellung der Ausgangsmaterialien und die Entsorgung der bei Depositionsprozessen anfallenden Abgase. Wie in Kap. 3.2 erwähnt, sind diese Aspekte bisher nicht Thema detaillierter Studien. Für die meisten organischen Arsenverbindungen sind Synthesewege gangbar, die nicht über Substanzen führen, die als chemische Kampfstoffe aufgelistet sind. Für die Verbindung  $\text{tBAsH}_2$  scheint es Schwierigkeiten bei der Entwicklung einer adäquaten Herstellungsmethode zu geben /64/. Tatsächlich wurde vom Produzenten dieses Materials (American Cyanamid) auf einer Konferenz nicht dementiert, daß die Synthese dieser arsenorganischen Verbindung über den Vorstoff  $\text{AsH}_3$  abläuft /65/. Ansonsten ist wenig über die zur Zeit konkret benutzten Methoden zur Herstellung der As-Quellen bekannt. Gleiches gilt im Prinzip auch für die Zusammensetzung der Abgase, die beim MOVPE-Prozeß mit den neuartigen Ausgangsstoffen anfallen. Für einige arsenorganische Verbindungen wurde festgestellt, daß ihre thermische Zersetzung im MOVPE-Reaktor unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von  $\text{AsH}_3$  führt, so daß in dieser Hinsicht keine wesentlichen Veränderungen der Abgasproblematik zu erwarten sind. Für die in Kap. 3.2 genannten Anforderungen an die Quellenmaterialien ist demnach festzuhalten, daß von allen Verbindungen eine

Bewertung im Hinblick auf Herstellungs- und Entsorgungsproblematik (A6) noch aussteht; die signifikante Verbesserung der MOVPE-Prozeßsicherheit beruht auf der Erfüllung von (A4) (= Dampfdruck unterhalb einer Atmosphäre), die für alle hier untersuchten Quellen gültig ist. Dieser Punkt ist in der alltäglichen Handhabung der Stoffe von entscheidender Bedeutung und rechtfertigt die aufwendigen Wachstumsuntersuchungen mit diesen Substanzen.

Eine weitere Voraussetzung für Wachstumsexperimente bei sinnvollen Parametern ist über die technikorientierten Anforderungen ((A1) bis (A3)) aus Kap. 3.1 indiziert: die physikalischen und chemischen Eigenschaften sollten eine reproduzierbare Injektion der Materialien in das Reaktionsgebiet in ausreichenden Mengen zulassen. Während die Dampfdrücke aller Substanzen hoch genug sind, um einen Transport ausreichender Mengen der As-Verbindung zum Substrat für die hier verwendeten Parameter zu erlauben ( $p_{\text{tot}} = 10^4$  Pa,  $v = 10$  cm/s,  $p_{\text{As}} = 21$  Pa), ist die Reproduzierbarkeit im Fall des DEAsH aufgrund der gefundenen Dampfdruckveränderungen bei dieser Substanz sehr fraglich.

Hier spiegelt sich ein grundsätzliches Problem bei der Bewertung neuer Chemikalien für die Epitaxie wider, nämlich das der unzureichenden Analyse der Substanzen, sowohl im Hinblick auf die Langzeitstabilität als auch in Hinsicht auf mögliche Verunreinigungen. Eine Bewertung der Quellen erscheint schwierig, solange nicht ein Mindestmaß an Reinheit der Substanzen gesichert ist. Letzteres ist für die in dieser Studie untersuchten Substanzen mit Ausnahme des DEAsH insofern gewährleistet, als chemische Analysen meist vorliegen, oder die Substanzen über eine große Zahl von Wachstumsexperimenten reproduzierbare Ergebnisse liefern. Trotzdem ist der Einfluß extrinsischer Verunreinigungen für praktisch alle As-Verbindungen über die elektrische und optische Bewertung der Schichten auflösbar (siehe Tab. 4.2.1); die prinzipielle Eignung von Chemikalien zum Einsatz beim Wachstum hochreiner Schichten in der MOVPE ist aber weitestgehend über intrinsische Verunreinigungen bestimmt. Daher wird eine Diskussion sich in diesem Sinne auf die Kontamination mit Kohlenstoff zu konzentrieren haben. Neben den intrinsischen Verunreinigungen spielt auch eine brauchbare Reaktivität der Ausgangsmaterialien eine wichtige Rolle.

Die in Kapitel 4.2 dargestellten Ergebnisse von Untersuchungen zur Wachstumskinetik mit unterschiedlichen As-Verbindungen zeigen, daß die Temperaturbereiche,

in denen die Prozesse "Vorausfälle, Diffusion, chemische Reaktionen" jeweils die Wachstumsgeschwindigkeit festlegen, sowohl von der Wahl der III-er als auch der V-er Quelle abhängen. Vereinfachend läßt sich sagen, daß eine Verbindung, die im Prozeß "sehr reaktiv" ist, bewirkt, daß die Übergänge von Vorausfällen zur Diffusionskontrolle und Diffusions- zu kinetischer Kontrolle bei tieferen Temperaturen auftreten als für eine weniger reaktive Quelle. Dies läuft in vielen Fällen parallel mit der thermischen Stabilität der Ausgangsstoffe (Beispiel TMG vs. TEG /43/). Aus den hier präsentierten Vergleichsdaten ließe sich demnach auf eine Reihenfolge der thermischen Stabilität wie folgt schließen: TMAs-> TEAs-> AsH<sub>3</sub>, TEDAs, arsenorganische Hydride. Hierzu scheinen Literaturaussagen im Widerspruch zu stehen, in welchen anhand massenspektrometischer Untersuchungen das AsH<sub>3</sub> als die thermisch stabilste Verbindung dieser Reihe interpretiert wird /66/. Diese Daten sind aber aufgrund der folgenden Überlegungen anzuzweifeln: Dadurch, daß vom Punkt der Probenentnahme bis zur Messung im Massenspektrometer die abgezogenen Spezies weiteren Reaktionen unterliegen können, entsteht eine gewisse Unsicherheit bezüglich des Informationsgehalts der Messungen. Aus vergleichenden CARS (Coherent anti Stokes Raman spectroscopy) Messungen in-situ und ex-situ konnte ermittelt werden, daß in der Tat Arsensubhydride bei der Probenentnahme vollständig zu Arsin zurückreagieren können /67/. Dies führt zu einem Verschwinden des Arsinsignals in der Reaktionszone, während ex-situ AsH<sub>3</sub> nachgewiesen wird. Die ex-situ Messungen täuschen somit eine höhere Pyrolysetemperatur T<sub>p</sub> vor. Diese Größe wird im allgemeinen über den Rückgang des AsH<sub>3</sub> Signals vom Raumtemperaturwert auf 50 % desselben bei T<sub>p</sub> definiert.

Die vorliegenden wachstumskinetischen Untersuchungen lassen keine eindeutige Festlegung der thermischen Stabilität oder der Pyrolysetemperatur eines Materials zu. Jedoch zeigt die Korrelation der Schichteigenschaften mit der Reaktivität der Quellen, die hier mittels Übergangstemperaturen zwischen den Bereichen unterschiedlicher Wachstumskontrolle definiert wird, daß genau diese Reaktivität Anhaltspunkte über die Quelleneignung geben kann. So findet man beim GaAs-Wachstum mit As-Quellen, die eine ausgesprochen hohe Übergangstemperatur von der kinetischen zur Diffusionskontrolle aufweisen (TMAs, TEAs), Schichten mit stark gestörter Morphologie. Die Studien zum Einfluß des Tempervorganges (Kap. 4.2) beweisen,

daß Ursachen für die offensichtlichen Wachstumsstörungen bei Verwendung dieser Quelle in einer unbefriedigenden Präparation der Substratoberfläche bei der Hochtemperaturreinigung liegen. Dies läßt sich direkt mit der thermischen Stabilität dieser Trialkyle korrelieren. Offenbar bewirkt eine nicht vollständige Fragmentierung dieser Gruppe V Verbindungen während des Temperns eine teilweise Belegung der Oberfläche mit den Ausgangsmolekülen oder - wahrscheinlicher - deren Pyrolyseprodukten, die in der Folge das Wachstum behindern. Somit ist auch zu erklären, daß Tempern mit TMAs bei höherem Totaldruck (höhere Zerlegungseffizienz) oder mit  $\text{AsH}_3$  die Oberflächenprobleme beseitigt. Während des Wachstums selbst kommt es aufgrund der sich ständig erneuernden Oberfläche nicht zu einer Akkumulation von störenden Fragmenten aus der TMAs-Zerlegung.

Der Effekt des Totaldruckes auf die Zerlegungseffizienz wird besonders deutlich beim Vergleich von MOVPE-Ergebnissen mit denen aus der metallorganischen MBE (MOMBE). Bei Verwendung von TMAs wird in dieser UHV-Wachstumstechnik ohne thermische Vorzerlegung der V-er Komponente kein As freigesetzt /68/. Das bedeutet, daß die heiße (typisch 850 K) GaAs-Oberfläche nicht zur Reaktion von TMAs zu As führt. Das gleiche gilt auch für Arsin, wo eine thermische Vorbehandlung notwendig ist, allerdings nicht für die organischen Hydride  $\text{PhAsH}_2$  und  $\text{tBAsH}_2$ , die ohne Vorzerlegung zum Wachstum von GaAs in der MOMBE benutzt werden können /69/. Für die aromatische Verbindung wird sogar bereits bei Raumtemperatur auf einer GaAs-Oberfläche eine langsame Zersetzung beobachtet, bei der  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{H}_2$  als Zerlegungsprodukte entstehen /70/. Aus diesen Experimenten, bei denen Gasphasenreaktionen ausgeschlossen sind, geht hervor, inwieweit gerade diese in der MOVPE von Bedeutung sind: Zum einen erlauben Reaktionspfade unter Einbeziehung von Gasphasenwechselwirkung den Einsatz von Quellenmolekülen, die am GaAs-Substrat selbst das Gruppe V Element nicht verfügbar machen (z. B.  $\text{AsH}_3$ ); auf der anderen Seite sind unterschiedliche Pyrolysetemperaturen nicht immer in unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Wachstumsrate wiederzufinden (z. B.:  $\text{AsH}_3$  vs.  $\text{PhAsH}_2$ ). Dies ist, wie frühere Untersuchungen im Totaldruckbereich 500 Pa bis  $10^5$  Pa gezeigt haben, so zu verstehen, daß besonders bei niedrigen Totaldrücken der Zerlegung der Gruppe V Komponente eine zunehmende Bedeutung bei der Definition der wachstumsbegrenzenden Schritte zukommt /35/.

In diesem Sinne ist es auch erklärbar, daß bei höheren Totaldrücken (Atmosphärendruck) keine Schwierigkeiten beim Wachstum spiegelnder Schichten mit TMAs oder TEAs auftreten /71/.

Wie in Kap. 4.2 beschrieben, sind auch die Morphologien der GaAs-Schichten, die bei  $10^4$  Pa Totaldruck unter Verwendung der reaktiveren As-Verbindungen (TEDAs,  $t\text{BAsH}_2$ ,  $\text{PhAsH}_2$ ,  $\text{AsH}_3$ ) abgeschieden wurden, makroskopisch spiegelnd. Dieser Befund führt zu der Forderung nach Quellen mit geeigneter Effizienz und geeigneten Abgangsgruppen. Vor allem die ans Arsen gebundenen Kohlenwasserstoffradikale sollten zu stabilen und flüchtigen Verbindungen weiterreagieren. Als Beispiele für erwünschte Reaktionsprodukte mögen hier Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) erwähnt werden. Diese Kohlenwasserstoffe beeinflussen selbst in größeren Konzentrationen im Reaktionsgebiet das Wachstum nicht derart, daß sich dies in den Schichteigenschaften widerspiegelte /72, 73/. In dieser Hinsicht erscheinen sowohl die Methyl- wie die Phenylgruppe als günstige Liganden. Die unbefriedigenden Ergebnisse, die mit TMAs erzielt wurden, sind daher auf die Stabilität der As-Kohlenstoffbindung und auf die im Vergleich zu den teilweise substituierten Hydride unterschiedliche Wechselwirkung der Verbindung mit den Gruppe III Trialkylen (siehe Kap. 5.3) zurückzuführen.

Insbesondere wird dieser Sachverhalt auch durch die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten belegt. Hier zeigt sich, daß neben der Anforderung einer relativ effizienten As-Quelle (geringe thermische Stabilität) zusätzliche Eigenschaften der Molekülstruktur wünschenswert erscheinen. So weisen sämtliche Schichten, die aus peralkylierten As-Verbindungen (TMAs, TEAs, TEDAs) und TEG gewachsen wurden, intensive PL-Antwort bei Energien auf, die Kohlenstoffverunreinigungen in den Schichten zuzuordnen sind. Im Gegensatz dazu gestatten die Arsine ( $\text{AsH}_3$ ,  $t\text{BAsH}_2$  und  $\text{PhAsH}_2$ ) mit TEG das Wachstum von Filmen mit vergleichbar niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen. Der wesentliche Unterschied im Hinblick auf die Wachstumschemie liegt in der Verfügbarkeit von As-H Bindungen in den Arsinen, die zur Absättigung von Kohlenwasserstoffradikalen aus den Quellmolekülen (z. B. TEG) dienen können. Unter den Bedingungen, die für diese Arbeit ausgewählt wurden (reduzierter Totaldruck, niedrige V/III-Verhältnisse), wurden mit TMG nur p-leitende Schichten mit Kohlenstoff als dominantem Akzeptor gefunden.

Auch hier deutet sich jedoch an, daß mit den partiell substituierten Arsinen bzw.  $\text{AsH}_3$  der Kohlenstoffgehalt in den Schichten geringer ist als mit den Peralkylen. Ähnliche Beobachtungen werden auch von anderen Gruppen berichtet. Bei Atmosphärendruck und mit höheren V/III-Verhältnissen lassen sich aus TMG und  $\text{tBAsH}_2$  mittlerweile Schichten mit sehr befriedigenden Elektronenbeweglichkeiten ( $\mu_{77} = 80.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , bei  $n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) abscheiden /74/, während es unter ähnlichen Bedingungen mit TMAs /75/ oder TEAs /76/ immer Hinweise auf signifikante Konzentrationen an Kohlenstoffverunreinigungen in den Schichten gibt.

Eine erste Bewertung der Einflüsse von Stabilität und weiteren Eliminationsreaktionen (Bildung flüchtiger, prozeßinertter Komponenten) auf den Kohlenstoffeinbau ist aus den Studien zur Plasmavorzerlegung von TMAs möglich /49/. Während ein Aufbrechen der Arsen-Kohlenstoffbindung in der Entladung soweit gelingt, daß einem "ungestörten Schichtaufbau" nichts mehr im Wege steht (spiegelnde Oberflächen, hohe Löcherbeweglichkeiten), sind die Zerlegungsprodukte offenbar keine geeigneten Reaktionspartner für die Elimination von Kohlenstoff (aus TMG oder nicht zerlegtem TMAs), wie durch die hohen Löcherkonzentrationen in den Schichten belegt wird.

In einer weiteren Studie, die Einsichten in die Mechanismen des Kohlenstoffeinbaus erlaubt, wurden definierte Mischungen aus TEAs und  $\text{AsH}_3$  zum Wachstum von GaAs mit der Ga-Quelle TMG eingesetzt /77/. Im Vergleich zur Benutzung von TEAs alleine wurde reduzierter Kohlenstoffgehalt der Schichten ermittelt, im Vergleich zur Benutzung von  $\text{AsH}_3$  deutet sich an, daß schon bei relativ niedrigen V/III-Verhältnissen Schichten hoher Reinheit erzeugt werden können. Aus diesen Ergebnissen läßt sich interpretieren, daß die entsprechende Mischung z. B. über Ligandenaustausch zu relativ effizienten As-Verbindungen führen kann (z. B.  $\text{R}_x\text{AsH}_{3-x}$ ), die zudem über As-H Bindungen eine Absättigung von Kohlenwasserstoffradikalen erlauben. Da vom Sicherheitsstandpunkt her die Benutzung von  $\text{AsH}_3$  jedoch völlig vermieden werden sollte, ist dieser Ansatz technisch uninteressant.

Die genannten Resultate demonstrieren die Notwendigkeit von Liganden, die eine leichte Absättigung der Abgangsgruppen sowohl der Ga- als auch As-Quellenmoleküle erlauben. Für die bisher untersuchten As-Verbindungen läßt sich dies zusammenfassen in der Notwendigkeit des Vorhandenseins von As-H-Bindungen. In Kapitel 5.3

werden alternative Vorschläge für Liganden vorgestellt, die neben einer starken Tendenz zur Bindung von Kohlenwasserstoffradikalen, wie es das H-Atom hat, einige weitere Vorteile im Hinblick auf die Prozeßsicherheit bringen sollen.

## 5.2 Koordinativ gesättigte Verbindungen als Gruppe III Quellen

Die in Kapitel 4.1 vorgestellten Experimente zum Wachstum von (Al)GaAs mit verschiedenen ungesättigten Trialkylen der Gruppe III Metalle belegen, daß ein Austausch der Trimethylverbindungen gegen thermisch instabilere Trialkyle kein vielversprechender Ansatz ist, so daß neue Konzepte notwendig sind. Ein solches wird repräsentiert durch die koordinativ gesättigten Verbindungen, die für die in 4.3 vorgestellten experimentellen Ergebnisse verwendet wurden. Auch für die Gruppe III Komponenten wird die prinzipielle Bewertung der Eignung zur großflächigen Epitaxie anhand der Daten aus den wachstumskinetischen Untersuchungen unternommen. Die Gültigkeit der Ideen, aus denen das Konzept der gesättigten Verbindungen entwickelt wurde, wird im Anschluß verdeutlicht.

Für diese Ausgangsmaterialien ist im Hinblick auf die technischen Anforderungen festzuhalten, daß ihre Dampfdrücke bei der Niederdruckepitaxie zu ausreichend hohen Wachstumsraten für die meisten modernen Anwendungen (z. B. HEMTs, high electron mobility transistors), die auf einer Folge sehr dünner Schichten basieren, führen; dabei würden akzeptable Wachstumszeiten entstehen. Ein weiterer Punkt ist auch für die III-er Quellen die Prozeßsicherheit; die geringe Reaktivität der koordinativ gesättigten Substanzen äußert sich direkt in ihrem nicht-pyrophoren Charakter.

Entscheidend für die Tauglichkeit von Quellenmaterialien bei der Epitaxie von AlGaAs/GaAs ist die Frage, ob das erwünschte diffusionskontrollierte Verhalten der Wachstumsraten sich erstens auf den Mischkristall wie auf die binären Materialien bezieht, und ob dies zweitens für den Temperaturbereich gültig ist, der zum Wachstum von hochqualitativen Epitaxieschichten im gesamten Zusammensetzungsbereich überstrichen wird (typisch 850 bis 1100 K). In diesem Zusammenhang treten Probleme mit den Quellen TEG, TEA und T<sup>I</sup>BA auf. Sowohl beim Wachstum von GaAs (mittels TEG) als auch beim ternären Halbleiter (mittels TEG/TEA oder TEG/T<sup>I</sup>BA) sind die Wachstumsraten im interessanten Temperaturbereich durch

Vorausfälle bestimmt. Die parallel beobachteten unakzeptablen Inhomogenitäten der Schichtdicke lassen den Einsatz dieser Komponenten zur großflächig homogenen Beschichtung im Flußreaktor schwierig erscheinen. Hier kann zwar eine Optimierung des Reaktordesigns, durch welches man sich über gewonnene Symmetrien von Effekten aufgrund einer Gasphasenverarmung unabhängig macht, Abhilfe schaffen; zu denken sei hier an rotierende Substrathalter /78, 79/. Dennoch bleibt die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten ein Problem im Hinblick auf die Prozeßkontrolle. Gleiches gilt für die Temperaturabhängigkeit der Al-Konzentration beim Wachstum von AlGaAs aus der Kombination TEG/T<sup>i</sup>BA. Hier wird die Wichtigkeit von passenden Reaktivitäten der Gruppe III Quellen demonstriert. Erfüllt erscheint diese Bedingung für die Homologe TEG/TEA, jedoch nicht für Komponenten mit deutlich unterschiedlicher thermischer Stabilität wie TEG/T<sup>i</sup>BA. Die schlechte Kontrolle der Abscheidung von AlGaAs aus dieser Kombination der Gruppe III Quellen äußert sich in einer deutlichen Streuung der Daten zur Temperaturabhängigkeit der Al-Konzentration (siehe Abb. 4.1.3).

Offenbar muß man sich die Vorteile geringer Bindungsstärke Metall-Kohlenstoff in diesen, im Vergleich zum TMG "großen" Molekülen, die prinzipiell die Vermeidung von Kohlenstoffeinbau in die Schichten bewirkt, erkaufen über eine problematische Prozeßkontrolle. Ein weiterer Nachteil der Al-Quellen TEA und T<sup>i</sup>BA wird aus den elektrischen Daten der AlGaAs/GaAs-Strukturen klar. Eventuell niedrige Kohlenstoffkonzentrationen in den Schichten werden bei der zur Zeit verfügbaren Reinheit dieser Ausgangsstoffe von hohen Donatorkonzentrationen in den Schichten überdeckt. Hierbei kommen wahrscheinlich Si-Verbindungen in den Al-Quellen als Ursache der unzulänglichen Schichtreinheit in Frage /26/. Zwar ist die extrinsische Kontamination eines Stoffes nicht als Kriterium anzuführen, das eine grundsätzliche Disqualifikation dieser Verbindungen erlaubt, allerdings werden nach Informationen der Chemiker nur sehr aufwendige Reinigungsverfahren die Situation in dieser Hinsicht verbessern /26/. Die Verfügbarkeit hochreiner, thermisch instabiler Al-Quellen könnte von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Weiterentwicklung der MOMBE von Al-haltigen Schichten sein. Bei der MOMBE von AlGaAs ist aufgrund des niedrigen Druckes in der Wachstumskammer aber auch wegen der typisch sehr niedrigen Wachstumstemperaturen die Kohlenstoffproblematik weitaus

ausgeprägter, typische C-Konzentrationen in MOMBE-AlGaAs aus TEG und TEA liegen im Bereich  $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  /80/. Hier konnten deutliche Verbesserungen ( $C < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) durch die Verwendung von TBA erzielt werden /81/.

Für die Anwendung in der MOVPE erscheinen die Ethyle oder instabilere Verbindungen jedenfalls unattraktiv. Die Situation ist anders bei einer Reihe der koordinativ gesättigten Verbindungen. Eine dem TMG vergleichbare Reaktivität weisen sowohl 1-Ethyl-5-methyl-1-galla-5-aza-cyclooctan als auch die Ga- und Al-Doppelringverbindung auf; gleiches gilt für das TMG-Addukt. Da die Reaktivität dieser neuen Verbindungen für eine großflächige Abscheidung geeignet ist, wurden am Beispiel der Doppelringverbindungen auch detaillierte Studien zur Optimierung der Wachstumsparameter für die AlGaAs-Deposition durchgeführt. Aufgrund der beschränkten Kapazität (Kap. 2) der Reaktoren im Hinblick auf die Wafergröße können hier keine Kommentare im Hinblick auf großflächige Homogenität, wie sie für industrielle Produktion von Interesse wäre, abgegeben werden. Es sei allerdings festgestellt, daß auf Substratflächen bis zu  $5 \text{ cm}^2$  keine Schwankungen der Al-Konzentration beim ternären Material oder der Schichtdicke festgestellt wurden, wie sie bei der Benutzung der Ethyl- oder Isobutylverbindungen beobachtet wurden. Dies ist nach der Diskussion in Kap. 3.3 eine Folge der Tatsache, daß das Wachstum von GaAs und AlAs, wie das des Mischkristalls aus den Ringverbindungen im interessanten Temperaturbereich kontrolliert wird von der Diffusion der Gruppe III Reaktanden zur Substratoberfläche. Für die Kombination von 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-gallacyclohexan mit der analogen Al-Verbindung bedeutet dies neben der passenden thermischen Stabilität auch, daß keine Wechselwirkung der III-er Moleküle die Diffusion oder Reaktion der unterschiedlichen Ausgangsstoffe unterschiedlich beeinflusst.

Eine brauchbare Reaktivität ist nicht eine immanente Eigenschaft der koordinativ gesättigten Quellen, wie durch Gegenbeispiele belegt wird. Unreproduzierbarkeiten hinsichtlich der Wachstumsrate wurden für das (3-Dimethyl)-aminopropyl-diethylgallium gefunden; der nachträglich festgestellte Ligandentransfer vom Stickstoff zum Ga belegt, daß diese Verbindung chemisch nicht stabil ist. Ähnliches könnte Ursache für den experimentellen Befund sein, daß sich nach einigen Monaten Lagerung die guten Resultate im Hinblick auf Morphologie und elektrische Eigenschaften der

GaAs-Schichten, die mit der Ga-Quelle 1-Ethyl-5-methyl-1-galla-5-aza-cycloktan abgeschieden wurde, nicht reproduzieren ließen. Eine systematische Studie geeigneter Ligandenkombinationen an Metall und dem Donator Stickstoff erscheint hier angebracht.

Ebenso unbefriedigend sind die Resultate mit der Ga-Quelle  $\text{TEG-NH}^{\ddagger}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . Die Hoffnung, daß das Addukt thermisch stabiler sei als TEG selbst, wird durch die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate enttäuscht. Es machen sich bei noch tieferen Temperaturen als bei der ungesättigten Verbindung Vorausfälle bemerkbar. Der Ansatz einer Adduktstabilisierung wird dadurch nicht widerlegt, allerdings gibt es Hinweise darauf, daß durch den Liganden Wasserstoff am Donator die Aufspaltung der Metall-Kohlenstoffbindung im Gruppe III Adduktpartner erleichtert wird; die Vorstellung dabei ist, daß der Wasserstoff über die Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes das Radikal vom Metall trennt /26/. Für Adduktpartner, die keine Wasserstoffliganden enthalten (z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}\cdots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), werden in der Tat höhere thermische Stabilitäten des Adduktes im Vergleich zum ungesättigten Trialkyl berichtet /82/.

Im Zusammenhang mit dem Wachstum von AlGaAs aus den Al-Quellen TEA oder TBA wurde erstmals in dieser Arbeit auf extrinsische Verunreinigungen in den Gruppe III Quellen eingegangen. Neben den elektrisch aktiven donator- oder akzeptorartigen Kontaminationen spielt bei den Standardtrialkylen, wie eingangs beschrieben, der Sauerstoff eine wichtige Rolle. In den experimentellen Ergebnissen zum Wachstum von AlGaAs aus ungesättigten Trialkylen äußert sich dies in den unbefriedigenden PL-Eigenschaften des ternären Materials zu niedrigen Wachstumstemperaturen hin (Abb 4.3.5). Hier wird der Einbau von Sauerstoff in die AlGaAs-Schichten zum qualitätsbegrenzenden Kriterium. Als Ursache für die Sauerstoffkontamination der Wachstumsumgebung wurden früher des öfteren  $\text{O}_2$ - oder Wasserreste im  $\text{AsH}_3$  diskutiert /83/. Eine nachträgliche Trocknung des Hydrids mittels einer Legierungsquelle, wie sie auch in dieser Arbeit benutzt wurde, konnte tatsächlich die PL-Eigenschaften von AlGaAs verbessern /84/. Den Gruppe III Verbindungen wurde in dieser Hinsicht bisher wenig Aufmerksamkeit zuteil. Dabei bewirkt die chemische Struktur der Standardtrialkyle eine hohe Sensibilität gegenüber Sauerstoff, die Alkoxy-Verunreinigungen des Ausgangsmaterials praktisch

unvermeidbar macht. Diese haben zum einen Dampfdrücke vergleichbar mit dem Trialkyl selbst, werden also leicht zum Substrat befördert; zum anderen macht die direkte Bindung von Sauerstoff an das Metall einen Einbau in die Schicht wahrscheinlich. Hier setzt das Konzept der koordinativ gesättigten Verbindungen direkt an. Diese Komponenten sind von ihrer Molekularstruktur her inhärent weniger affin gegenüber Sauerstoff; daher erfolgt beim Kontakt mit Sauerstoff nicht sofort die Bildung von Alkoxiden. Die Verunreinigung dieser Substanzen mit Sauerstoff liegen tatsächlich unterhalb der Nachweisgrenze (bei den Experimenten wurden massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, detektierbare Alkoxy-Konzentrationen liegen im Promillbereich). Dies gilt nicht für kommerziell erhältliche ungesättigte Trialkyle, bei denen Alkoxyverunreinigungen bis in den Prozentbereich nachgewiesen werden. Zur Bewertung dieses Ergebnisses muß berücksichtigt werden, daß die charakterisierten gesättigten Verbindungen ohne jegliche Nachreinigung analysiert wurden, während das Standardmaterial vom Hersteller meist sehr aufwendig gereinigt wurde. Solche kostspieligen Methoden erscheinen für die weniger reaktiven Verbindungen nicht notwendig. Darauf weisen neben den PL-Daten der AlGaAs-Filme auch die Hall-Messungen an den GaAs-Schichten hin. Diese untermauern, daß auch die Konzentrationen von Donatoren und Akzeptoren im Halbleitermaterial niedrig sind. Das Niveau an Gesamtverunreinigungen in GaAs-Schichten, die mit der Ga-Quellen 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan oder dem TMG-Addukt abgeschieden worden sind, sollte den Beweglichkeiten zufolge im niedrigen  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ -Bereich liegen. Extrinsische Verunreinigungen beeinflussen die Schichtreinheit in diesen Fällen nicht in einem Maße, daß eine Einschränkung in bezug auf die Bauelementfähigkeit des Materials zu erwarten ist.

Die Tatsache, daß sich die höhere Reinheit der koordinativ gesättigten Verbindungen auch auf die Schichtqualität von Al-haltigen Schichten auswirkt, ist durch die vergleichenden PL-Messungen aus Abb. 4.3.5 eindrucksvoll belegt. Relativ zu den mit TEG/TEA abgeschiedenen Filmen, weisen die aus den Doppelringverbindungen hergestellten vor allem bei niedrigen Wachstumstemperaturen deutlich höhere PL-Intensitäten auf. So überraschend wie bedeutsam ist auch das Ergebnis, daß bereits ein Ersetzen der Ga-Quelle TEG durch 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan unter Beibehaltung der Al-Verbindung TEA eine deutliche Verbesserung

bewirkt. Dieser Befund belegt, daß nicht nur die Al-Quelle (durch ihre hohe Reaktivität) zur Sauerstoffverunreinigung der Schichten beitragen kann, sondern auch die Ga-Verbindungen. Eine Konsequenz ist, daß im Idealfall sämtliche Ausgangsstoffe im Hinblick auf Sauerstoffreste sehr rein sein müssen. Im Einklang damit werden die Schichten mit der höchsten PL-Intensität unter Verwendung beider Cyclohexanverbindungen gewachsen. Das Konzept der Basensättigung der Moleküle verspricht hier eine grundsätzliche Erhöhung der Qualität von in der MOVPE gewachsenen Al-haltigen Filmen. Vor allem sollte in Zukunft durch die Wahl sauerstofffreier Quellen in optimierten Apparaturen (Inertgasspülung beim Laden des Substrates, effizienteres Pumpsystem) das Wachstum von AlGaAs guter Qualität bei niedrigeren Temperaturen möglich sein, was die Deposition von Heterostrukturen aus GaAs/AlGaAs vereinfachen sollte, solange glatte Grenzflächen erzeugt werden können.

Für die Cyclohexanverbindungen gilt weiterhin, daß nicht nur die Konzentrationen von extrinsischen Verunreinigungen in den Schichten vergleichsweise unproblematisch sind, sondern auch die Bestandteile Kohlenstoff und Stickstoff des Quellenmoleküls nicht zu wesentlichen Veränderungen der Materialeigenschaften führen. Im Gegenteil geben PL-, Hall- und Röntgenmessungen keine Hinweise auf Inkorporation des Akzeptors Kohlenstoff oder auf substitutionellen Stickstoffeinbau. Während für sämtliche über Amine gesättigte Quellen keine Nitridbildung beobachtet wird, was an der im Vergleich zu den kovalent Bindungen schwachen Adduktwechselwirkung liegt, belegt der geringe Kohlenstoffeinbau aus den Cyclohexanverbindungen, daß diese Molekülgruppen als ideale Liganden im MOVPE-Prozeß fungieren. Unglücklicherweise haben diese Verbindungen mit ihrem hohen Molekulargewicht einen relativ niedrigen Dampfdruck, so daß ihr Einsatz in MOVPE-Apparaturen, die bei Atmosphärendruck arbeiten, fraglich erscheint. Die bei den eigenen Experimenten (im Niederdruck) gemessenen Wachstumsraten sind jedoch wie oben erläutert für viele Anwendungen ausreichend hoch. Insofern erscheint bereits der Einsatz der Cyclohexanverbindungen als gute Möglichkeit die Konkurrenzfähigkeit der MOVPE zur MBE zu verbessern; es bietet sich allerdings an, ähnliche Verbindungen, die aufgrund von Strukturveränderungen (Wahl anderer Liganden am Metall) einen höheren Dampfdruck aufweisen, zu studieren.

### 5.3 Wachstumsmechanismen - wie sollten geeignete Reaktionspartner aussehen ?

Der bisherige Teil der Diskussion besteht im wesentlichen in einer Bewertung der unterschiedlichen Ideen hinsichtlich der Verwendung von verbesserten Quellen für die MOVPE. Im folgenden werden erste Erkenntnisse bezüglich der Wachstumsmechanismen mit unterschiedlichen Ausgangskomponenten beschrieben. Dabei werden wesentliche Aspekte der Wechselwirkung der für die verschiedenen Gitterkonstituenten eingesetzten Quellen angesprochen; insbesondere die Mechanistik des Kohlenstoff- oder Stickstoffeinbaus wird hierbei eine Rolle spielen. Darauf basierend werden Vorschläge für eine Auswahl von Quellenkombinationen erarbeitet.

Die Schlußfolgerungen basieren dabei auf den Hauptbefunden hinsichtlich der Wachstumsmechanismen, die sich in folgenden experimentellen Ergebnissen widerspiegeln:

- As-Quellen, die As-H Bindungen verfügbar machen, verursachen im Vergleich zu peralkylierten Verbindungen weniger Kohlenstoffeinbau
- für alle As-Verbindungen gilt, daß der Kohlenstoffgehalt in Schichten, die mit der Ga-Quelle TMG gewachsen wurden, höher ist als mit TEG
- hohe thermische Stabilität der III-er Quellen ist nicht gleichbedeutend mit hohen Kohlenstoffkonzentrationen im abgeschiedenen Material
- Stickstoff im Quellenmolekül führt nicht zu substitutionellem Einbau dieses V-er Elements.

Der erste Befund wird mittlerweile durch eine Reihe von Literaturdaten bestätigt /11, 71/. Mögliche Ursachen für den Kohlenstoffeinbau, den man mit den peralkylierten Verbindungen findet, wurden durch Untersuchungen der Zerlegungspfade unterschiedlicher As-Alkyle studiert. So fanden Speckman und Wendt anhand massenspektrometischer Untersuchung der Zerlegung von  $(\text{CH}_3)_x\text{AsH}_{3-x}$  ( $x = 1$  bis  $3$ ) heraus, daß mit fallendem  $x$  bei der Pyrolyse mehr und mehr  $\text{AsH}_3$  entsteht (man denke hier allerdings zurück an die andiskutierte Problematik der ex-situ Charakterisierung (siehe S. 55) gerade im Hinblick auf das  $\text{AsH}_3$ ) und die Präsenz von Monomethylarsen zurückgeht /85/. Die Argumentation läuft dahingehend, daß das  $\text{As}(\text{CH}_3)$  (und nicht eine Ga-Kohlenstoffverbindung) im Endeffekt den Kohlenstoffein-

bau in die Schichten verursacht. Dies scheint unterstützt durch Wachstumsuntersuchungen mit TMAs und TMG, bei denen der Kohlenstoff im Trimethylarsen über Isotopenanreicherung ( $(C^{13}H_3)_3As$ ) markiert wurde, und in einer Schichtstruktur mittels SIMS (Sekundärionen Massenspektrometrie) gerade in der Einzelschicht eine Anreicherung von  $C^{13}$  gefunden wurde, die unter Benutzung dieses TMAs hergestellt wurde /86/. Bedenken gegenüber der Richtigkeit der obigen Annahmen kommen bei der Interpretation der experimentellen Daten aus dieser Arbeit zum Vergleich der Ga-Quellen TMG und TEG. Hier wird demonstriert, daß der Einfluß der Stabilität der Ga-Kohlenstoffbindung auf die Tendenz zu Kohlenstoffeinbau deutlich ist. Dies wird eingehend untermauert durch das Beispiel von Untersuchungen mit elementarem As als As-Quelle und den beiden oben erwähnten Ga-Quellen. Obwohl hier das As-Edukt keinen Beitrag zur Kontamination der Schichten mit Kohlenstoff liefern kann, findet man mit TMG als Ga-Quelle höhere Kohlenstoffkonzentrationen in den Schichten als mit derselben Ga-Quelle und  $AsH_3$  /87/. Dagegen ist mit elementarem Arsen und TEG der Kohlenstoffeinbau um mehrere Größenordnungen geringer /88/. Die lapidare Behauptung, daß das MOVPE-Wachstum von III-V Halbleitern aus einer Wechselwirkung von III-er und V-er Komponenten stattfindet, bekommt bei der Bewertung neuer Quellenmaterialien eine besondere Signifikanz: Der Einsatz (z. B.) einer alternativen Gruppe V Quelle kann sich auf den Zerlegungs- und Reaktionsmechanismus der III-er Verbindung auswirken. Dies heißt, daß bei Wachstumsuntersuchungen immer das Ergebnis des Wechselspiels beider Verbindungen bewertet wird.

Die Ergebnisse der Studien mit markiertem Kohlenstoff sind vermutlich eher dahingehend zu interpretieren, daß eine Wechselwirkung zwischen dem TMAs und dem TMG hauptsächlich in Alkyltausch besteht. Die Frage, ob ein solcher Alkyltausch als thermisch aktivierter Prozeß bei den typischen MOVPE-Temperaturen wahrscheinlich ist, wird durch Untersuchungen positiv beantwortet, in denen solche Reaktionen bereits unterhalb von 220 K beobachtet werden /89/. Die Wechselwirkungen des TMG mit Arsinen scheint dagegen im wesentlichen über eine Elimination der Methylradikale unter Bildung von Methan abzulaufen. Dieses Verhalten sollte nach einem Modell von Kuech und Veuhoff, welches den Kohlenstoffeinbau bei der MOVPE von GaAs aus TMG und  $AsH_3$  beschreibt, im Zustand der Adsorption auf dem GaAs-Substrat zwischen Zerlegungsfragmenten der Edukte auftreten

$(MMG_{ad} + AsH_{x, ad} \longrightarrow Ga + As + CH_4 \hat{+} + \text{Reste})$ . Wahrscheinlicher erscheint nach den Ergebnissen dieser Arbeit, daß im allgemeinen Fall  $GaR_3 + AsR_3$  reagiert zu  $GaAs$  (R kann hier für unterschiedliche Liganden stehen) auch Gasphasenreaktionen von Bedeutung sind. So wird Methanbildung bei Mischung von TMG mit Diphenylarsin bereits bei 303 K quantitativ nachgewiesen /90/. Hierbei bildet sich das Dimer  $[(CH_3)_2GaAs(C_6H_5)_2]_2$ . Solche Reaktionen werden für eine Reihe von Arsinen und Phosphinen mit TMG gefunden und finden teilweise bereits unterhalb von Raumtemperatur statt /91/.

Im Rahmen eines Epitaxieprozesses und unter dem Aspekt der Kohlenstoffelimination sind solche Reaktionen sicherlich wünschenswert. Allerdings sind sie ebenso Ursache für ein Problem, das typisch mit der Verwendung organischer Arsine oder Phosphine in der MOVPE korreliert ist. Die entstehenden Reaktionsprodukte, wie das o. g. Dimer, sind im allgemeinen schwerflüchtige Verbindungen, was heißt, daß sie möglicherweise an den Reaktorwänden kondensieren und nicht zur Reaktion zur Verfügung stehen. Zudem bewirkt eine unkontrollierbare Reaktion außerhalb der Wachstumszone Probleme im Hinblick auf eine kontrollierte, was hier heißt reproduzierbar ablaufende Diffusion der wachstumsbestimmenden Komponenten. Dies erklärt die unterschiedlichen Wachstumsraten, die im Rahmen dieser Arbeit im Bereich der Diffusionskontrolle des Wachstums für unterschiedliche As-Verbindungen gefunden werden, selbst wenn eigentlich das Wachstum dort von der Diffusion der Ga-Komponente bestimmt wird.

Es gibt einige wenige Literaturdaten, die auf solche Wechselwirkungen der arsenorganischen Verbindungen mit den Standardtrialkylen in der MOVPE hindeuten /92, 93, 94/. Diesem Befund wird im allgemeinen jedoch weniger Bedeutung beigemessen als etwa der Reinheit der Schichten. Da unkontrollierbare Vorreaktionen Schwierigkeiten bei der homogenen, reproduzierbaren und großflächigen Deposition verursachen, widerspricht ein solches Verhalten gerade der Zielsetzung der Untersuchung alternativer Quellen, nämlich die MOVPE-Technik für die großtechnische Nutzung attraktiv zu machen. Von daher erscheinen die teilweise substituierten Hydride problematisch, auch wenn sie das Wachstum hochreiner Schichten in Kombination mit TMG erlauben /74/.

In der MOMBE, also bei Vermeidung von Gasphasenreaktionen, spielen solche Schwierigkeiten keine Rolle. Der Befund, daß das Anbieten von unzerlegten arsenorganischen Hydriden (hier  $\text{PhAsH}_2$ ) zusammen mit TMG keine geringeren Konzentrationen von Kohlenstoff in den Schichten bewirkt als das Wachstum mit derselben Ga-Quelle und elementarem Arsen aus der  $\text{AsH}_3$ -Zerlegung /68/, läßt erneut die Gültigkeit des Modells von Kuech und Veuhoff fraglich erscheinen.

An dieser Stelle kann ein weiteres Argument für den Einsatz der koordinativ gesättigten Gruppe III Verbindungen in der MOVPE aufgeführt werden, das einen hohen Stellenwert hat. Die Reaktivität dieser Substanzen auch gegenüber den stark basischen V-er Verbindungen ist erheblich schwächer. Aminverbindungen haben im Vergleich zu den homologen As-, P-, Sb-Verbindungen den jeweils stärksten Donatorcharakter gegenüber z. B. TMG /55/. Eine Wechselwirkung dieser III-er Verbindungen mit den Gruppe V Quellen erscheint damit bis zum Aufbrechen des Gruppe III "Adduktes" unwahrscheinlich und ist somit auf die heiße Zone beschränkt, wenn das Addukt thermisch ausreichend stabil ist, was für einige III-er Quellen anhand der vorgestellten wachstumskinetischen Untersuchungen belegt ist. Die in der Reaktionszone folgenden Wechselwirkungen sollten im Hinblick auf die Produktion stabiler Kohlenwasserstoffe über Arsine in idealer Form ablaufen. Die außerordentlich befriedigenden Schichteigenschaften, die an GaAs/AlGaAs-Schichten aus diesen neuen Quellen in Kombination mit  $\text{AsH}_3$  gefunden werden, lassen diese Materialien auch für die Epitaxie mit organischen Gruppe V Verbindungen attraktiv erscheinen.

Als mögliche Alternativen zu den Arsinen seien im folgenden noch As-Verbindungen erwähnt, die ähnlich effiziente Eliminationsmechanismen im Hinblick auf die an das Gruppe III Molekül gebundenen Liganden versprechen. Zu denken ist dabei an Verbindungen des Typus  $\text{As}(\text{NR}_2)_x\text{H}_{3-x}$  (R = organischer Rest). Die Reaktion des Stickstoffliganden mit den organischen Gruppe III Ausgangsstoffen sollte dabei zu recht stabilen Stickstoffverbindungen führen, wie z. B. Trimethylamin. Ob in diesem Falle As-gebundener Wasserstoff überhaupt noch nötig sein wird, ist eine Frage, die im Experiment beantwortet werden muß. Eine relativ hohe Reaktivität dieser Komponenten ist durch Zerlegungsuntersuchungen bereits nachgewiesen worden /95/. Die Dampfdrücke solcher Verbindungen liegen im Bereich einiger Hektopascal /96/. Über die Toxizität solcher As-Amin-Verbindungen, die zumindest dem  $\text{AsH}_3$

nicht mehr so ähnlich sind wie die teilweise substituierten Hydride, ist zur Zeit nichts bekannt. Der Stickstoff aus Aminverbindungen macht, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, keine Probleme beim Wachstum von GaAs oder AlGaAs.

#### 5.4 Alternative Techniken zur Verbesserung der Prozeßsicherheit

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Prozeßsicherheit folgt aus der Überlegung, daß bis zum heutigen Tag mit  $\text{AsH}_3$ , was die Schichtreinheit betrifft, die weitaus besten Epitaxieergebnisse erzielt werden. Hierbei scheint insbesondere die Wechselwirkung von Arsensubhydriden ( $\text{AsH}$ ,  $\text{AsH}_2$ ) mit der Ga-Quelle eine Rolle zu spielen. Ein eleganter Weg, die Risiken, die von Transport, Lagerung und Einsatz des Hydrids ausgehen, zu reduzieren, besteht darin, diese Verbindung erst in situ und unter Verwendung wenig kritischer Vorstoffe zu erzeugen. Die dabei anfallenden Mengen des Hydrids sollten entsprechend niedrig gehalten werden können. Hierfür bieten sich verschiedene Ansätze an; als Beispiele seien genannt: über elektrochemische Produktion aus elementarem Arsen /97/; über die Reaktion von As (gasförmig) mit einer  $\text{H}_2$ -Entladung /98/; im Plasma aus einer organischen As-Verbindung und  $\text{H}_2$ . Der letztgenannte Weg bietet dabei eine Reihe von Vorteilen. Organische As-Quellen sind mittlerweile in hoher Reinheit erhältlich, Probleme mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Verunreinigungen sind, anders als bei der Elektrolyse aus wässriger Lösung, nicht vorprogrammiert; ein kontrollierter Transport ist im Gegensatz zur As-Verdampfung möglich. Die eigenen Experimente /49/ zeigen allerdings, daß auch bei dieser Technik nicht jede Substanz erfolgversprechend ist. Die Entstehung der oben erwähnten Subhydride im Plasma sollte gewährleistet sein, um eine effiziente Elimination der Kohlenwasserstoffradikale zu erlauben. Von der Zerlegung des  $\text{AsH}_3$  im Gleichstromplasma ist bekannt, daß sie zu einem verstärkten Auftreten von Subhydriden führt /99/; parallel wird in GaAs-Wachstumsexperimenten ein deutlicher Rückgang der p-Hintergrunddotierung (Quellen:  $\text{AsH}_3$  und TMG) festgestellt /100/. Dieser Effekt kann mit reduziertem Kohlenstoffeinbau aus TMG erklärt werden. Dahingegen zeigen die Schichten, die aus TMAAs mit Plasmaunterstützung abgeschieden werden, sehr hohe Löcherkonzentrationen. Offenbar findet die Produktion von As-Subhydriden aus dem Peralkyl nicht in ausreichender Menge statt, um die erwünschte Elimination der Methylreste zu bewirken. Untersuchungen mit teilweise substituierten Arsinen und einer Gasentladung bieten sich daher an. Hier ist die Erzeugung von  $\text{AsH}_x$  wahrscheinlicher.

Die Überlegungen dieser Diskussion lassen sich leicht auf andere Materialsysteme übertragen. Am Beispiel des Einsatzes koordinativ gesättigter In-Verbindungen oder organischer P-Quellen zum Wachstum von InP-basierten Materialien sind erste experimentelle Nachweise für ein Funktionieren dieser Konzepte bereits geführt worden /101, 102, 11/.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Ergebnisse haben folgende Einsichten bezüglich der Eignung von Quellen für die MOVPE von AlGaAs/GaAs aufgezeigt:

- Wachstumskinetische Studien zur Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten mit unterschiedlichen Quellen sind geeignet, eine relative Reaktivität der Verbindungen zu definieren; diese kann als Bewertungskriterium für die Quellen dienen, insofern als sie Auskunft gibt über eine geeignete thermische oder chemische Stabilität der Verbindungen. Die aus den Experimenten abgeleiteten Anforderungen an die Molekülstruktur lassen sich demnach formulieren: Nur As-Verbindungen mit hoher Reaktivität und damit hoher Effizienz führen zum Wachstum von GaAs-Schichten mit spiegelnden Oberflächen. Im Zusammenhang mit der in dieser Studie benutzten Niederdruck-MOVPE schließt dies die Verwendung der stabilen Trialkyle TMAs und TEAs aus. Für die Gruppe III Quellen führt eine sehr hohe Reaktivität, wie für TEG, TEA und T<sup>I</sup>BA gefunden, zu einer Beeinflussung des Wachstums durch parasitäre Vorreaktionen und damit zu inhomogenen Wachstumsraten. Im Gegensatz dazu weisen ausgewählte Vertreter aus der Gruppe der koordinativ gesättigten Verbindungen (z. B. 1-3-Dimethylaminopropyl-1-galla-cyclohexan) eine dem TMG vergleichbare und damit zur gleichmäßigen Beschichtung geeignete Reaktivität auf.
- Die elektrische und optische Charakterisierung der Schichten im Hinblick auf intrinsische Verunreinigungen läßt aus der Gruppe der organischen Arsenverbindungen diejenigen als brauchbar erscheinen, die über geeignete Wechselwirkungen mit den III-er Quellen eine Elimination des Kohlenstoffs bewirken. Von den untersuchten Verbindungen haben sich dabei die Quellen als günstig erwiesen, die As-Wasserstoffbindungen verfügbar machen. Bei den gesättigten Gruppe III Quellen führen die Cyclohexanverbindungen zu GaAs- und AlGaAs-Schichten mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Die Absättigung der Ausgangsstoffe über Amine hat beim Wachstum in keinem Fall nachweislich zu Stickstoffeinbau geführt.

- Das Konzept der inter- oder intramolekularen Basensättigung bewährt sich insofern, als die Verwendung dieser Stoffe ohne aufwendige Reinigung zu Schichten mit geringen Konzentrationen an Fremdatomen führt. Vor allem macht sich die geringe Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Sauerstoff beim Wachstum von AlGaAs bemerkbar. Bei relativ niedrigen Wachstumstemperaturen konnte ternäres Material von sehr hoher Qualität aus den beiden Cyclohexanverbindungen abgeschieden werden.

Anders als im Fall der Gruppe III Ausgangsstoffe konnte durch den Einsatz der alternativen As-Quellen bisher keine Verbesserung der Schichteigenschaften, verglichen zur Verwendung von  $\text{AsH}_3$ , erzielt werden. Daher sollten Ansätze zur Erzeugung des Hydrids oder von Arsensubhydriden im Reaktor weiterverfolgt werden. Dafür bietet sich die Benutzung einer Gasentladung an. Die Produktion von  $\text{AsH}_x$  kann hier über die Vorzerlegung von arsenorganischen Hydriden erfolgen.

Aus den in dieser Arbeit manifestierten Erkenntnissen läßt sich eine Vorgehensweise für weitere Untersuchungen festlegen: Für ein optimales Umsetzen der Konzepte zur Verbesserung des MOVPE-Prozesses ist eine Kombination der Ansätze der organischen Gruppe V Quellen und der koordinativ gesättigten Gruppe III Quellen zu favorisieren. Man darf dabei erwarten, daß eventuelle Adduktreaktion zwischen den unterschiedlichen Ausgangsmaterialien über die Sättigung der Gruppe III Verbindungen vermieden wird. Die sicherheitsrelevanten Vorteile beider Gruppen von Verbindungen (niedriger Dampfdruck der V-er, nicht pyrophorer Charakter der III-er Quellen) addieren sich zu einer deutlich erhöhten Prozeßsicherheit. Für eine tiefgehende Analyse des Wachstumsprozesses sind Studien zu Reaktionsmechanismen mit derartigen Quellenkombinationen entscheidend, da hiermit direkte Aussagen über Wechselwirkungen unterschiedlicher Quellen und eine zügige Optimierung der Reaktionsführung ermöglicht werden. Zusätzliche in situ Studien, wie CARS, die den üblichen ex situ Messungen vorzuziehen sind, werden dabei fundamentale Einsichten liefern.

## 7. Literatur

- /1/ H. M. Manasevit,  
"Single-Crystal Gallium Arsenide on Insulating Substrates"  
Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 156.
- /2/ H. Strack,  
Vorwort in "Gallium Arsenide", Proc. of the Second International Symposium, Inst.  
Phys. and Phys. Conf. Ser. 7 (1968) iii.
- /3/ H. Beneking,  
"III-V bipolar devices"  
in "Solid State Devices" (1985), Hrsg. P. Balk and O. G. Folberth, Amsterdam,  
1986, S. ff.
- /4/ D. Grützmacher, K. Wolter, M. Zachau, H. Jürgensen, H. Kurz and P. Balk,  
"GaInAs/InP multi-quantum well structures for lasers by LP-MOVPE"  
Inst. Phys. Conf. Ser. 91 (1987) 613.
- /5/ S. K. Ghandhi and I. B. Bhat  
"Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Features, Problems, New Approaches"  
MRS Bulletin, November 1988, 37.
- /6/ J. Komeno,  
"Recent Progress in MOVPE for HEMT LSIs"  
eingeladener Vortrag bei der ICCBE, Houston, 1989, wird veröffentlicht in J.  
Crystal Growth.
- /7/ "Alfa organometallics for vapor phase epitaxy" Literature and Product Review,  
1986, Hrsg. durch Alfa Products, Morton Thiokol Inc., Danvers, USA.
- /8/ A. Mircea, CNET, private Mitteilung, 1989.
- /9/ Kühn-Birett, Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe 32 Erg.-Lfg 11/86-1318-1
- /10/ G. A. Miller,  
"Arsine and Phosphine Replacements for Semiconductor Processing"  
Solid State Technology, August (1989) 59.
- /11/ G. B. Stringfellow,  
"Non-Hydride Group V Sources for OMVPE"  
J. Electron. Mater. 17 (1988) 327.
- /12/ A. Brauers, M. Weyers and P. Balk,  
"MOVPE and MOMBE - the role of starting materials"  
Chemtronics 4 (1989) 8.
- /13/ G. Arens,  
"Über die Wachstumskinetik bei der metallorganischen Epitaxie von Gallium-Arsenid"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1985 (unveröffentlicht).
- /14/ O. Kayser,  
"Untersuchungen zur Effektivität verschiedener Ausgangskomponenten beim  
Wachstum von GaAs im LP-MOCVD-System"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1987 (unveröffentlicht).
- /15/ H. Heinecke, E. Veuhoff, N. Pütz, M. Heyen and P. Balk,  
"Kinetics of GaAs growth by low pressure MOCVD"  
J. Electron. Mater. 13 (1984) 815.
- /16/ V. Frese,  
"Untersuchungen zum Wachstum von AlGaAs mit verschiedenen Quellen im  
LPMOCVD System"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1989 (unveröffentlicht).

- /17/ V. Frese, G. K. Regel, H. Hardtdegen, A. Brauers, P. Balk, M. Hostalek, M. Lokai, L. Pohl, A. Miklis and K. Werner,  
"MOCVD of AlGaAs/GaAs with novel group III compounds"  
J. Electron. Mater. 19 (1990) 305.
- /18/ M. Weyers,  
"MOMBE and MOVPE - a comparison of growth techniques"  
Progress in Crystal Growth and Characterization 19 (1989) 83.
- /19/ B. R. Butler and J. P. Stagg  
"Variations in trimethylindium partial pressure measured by an ultrasonic cell on an MOVPE reactor"  
J. Crystal Growth 94 (1989) 481.
- /20/ O. Kayser, H. Heinecke, A. Brauers, H. Lüth and P. Balk,  
"Vapour pressures of MOCVD precursors"  
Chemtronics 3 (1988) 90.
- /21/ O. Kayser, private Mitteilung, 1987.
- /22/ J. Knauf, D. Schmitz, G. Strauch, H. Jürgensen and M. Heyen,  
"Comparison of ethyldimethylindium (EDMI) and trimethylindium (TMI) for GaInAs and InP growth by LP-MOVPE"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 34.
- /23/ R. Hövel, private Mitteilung, 1989.
- /24/ D. C. Bradley, H. Chudzynska and D. M. Frigo,  
"Lability of dimethylethyl compounds of indium and aluminium"  
Chemtronics 3 (1988) 159.
- /25/ A. C. Jones, Epichem, private Mitteilung, 1989.
- /26/ M. Hostalek, E. Merck, private Mitteilung, 1989.
- /27/ Verordnung über gefährliche Stoffe vom 26. August 1986 3. Auflage, Köln 1988, Anhang 1, S. 87 ff.
- /28/ H. Hofmann, Chemetall GmbH, private Mitteilung, 1988.
- /29/ H. Schuhmann, U. Hartmann, A. Dietrich und J. Pickardt,  
"Intramolekular stabilisierte Organogalliumverbindungen"  
Angew. Chem. 100 (1988) 1119.
- /30/ G. B. Stringfellow,  
"A critical appraisal of growth mechanism in MOVPE"  
J. Crystal Growth 68 (1984) 111.
- /31/ R. S. Sillmon, N. Bottka, J. E. Butler and D. K. Gaskill,  
"An ultra-fast gas delivery system for producing abrupt compositional switching in OMVPE"  
J. Crystal Growth 77 (1986) 73
- /32/ H. Haspeklo, U. König, M. Heyen and H. Jürgensen,  
"Mass spectrometric investigation of gas switching in an InGaAsP MOVPE system"  
J. Crystal Growth 77 (1986) 79.
- /33/ M. Tirtowidjojo and R. Pollard,  
"Equilibrium gas phase species for MOCVD of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 200.
- /34/ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird,  
"Molecular Theory of Gases and Liquids"  
Wiley, New York, 1967.

- /35/ A. Brauers,  
"Plasma-Stimulation des Wachstums von GaAs beim LP-MOCVD Verfahren"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1986 (unveröffentlicht).
- /36/ M. Hostalek, E. Merck, private Mitteilung, 1988.
- /37/ M. Hata, N. Fukuhara, Y. Zempo, M. Isemura T. Yako und T. Maeda,  
"Residual impurities in epitaxial layers grown by MOVPE"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 543.
- /38/ G. B. Stringfellow and H. T. Hall Jr.,  
"Organometallic VPE growth of  $Al_xGa_{1-x}As$ "  
J. Electron. Mater. 8 (1979) 201.
- /39/ T. F. Kuech, E. Veuhoff, T. S. Kuan, V. Deline and R. Potemski,  
"The influence of growth chemistry on the MOVPE growth of GaAs  
and  $Al_xGa_{1-x}As$  layers and heterostructures"  
J. Crystal Growth 77 (1986) 257.
- /40/ P. Basmaji, A. Leycuras, J. Leymarie, P. Gibart, D. Gauthier, J. C. Portal and  
B. Gil,  
"MOCVD of  $Al_xGa_{1-x}As$  above 850°C"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 83.
- /41/ J. P. Andre, M. Boulou and A. Micrea-Roussel,  
"Luminescence of  $Al_xGa_{1-x}As$  grown by MOVPE"  
J. Crystal Growth 55 (1981) 192.
- /42/ M. Illegems,  
"Properties of III-V layers"  
in "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy", Hrsg. E. H. C. Parker,  
Plenum Press, New York, 1985, S. 110 ff.
- /43/ C. Plass, H. Heinecke, O. Kayser, H. Lüth and P. Balk,  
"A comparative study of  $Ga(CH_3)_3$ ,  $Ga(C_2H_5)_3$  and  $Ga(C_4H_9)_3$  in the low  
pressure MOCVD of GaAs"  
J. Crystal Growth 88 (1988) 455.
- /44/ C. Plass,  
"Vergleichende Untersuchungen zum Wachstum von GaAs im LP-MOCVD-  
System mit verschiedenen Gallium-Verbindungen"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1986 (unveröffentlicht).
- /45/ G. K. Regel,  
"Koordinativ gesättigte Quellenmaterialien für die MOCVD von  $(Al)GaAs$ "  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1990 (unveröffentlicht).
- /46/ K. Ziegler, K. Nagel und W. Pfohl,  
"Pyrolyse von Aluminiumtrialkylen"  
Metallorganische Verbindungen XXXVIII (1960) 210.
- /47/ M. R. Leys,  
"On the use of alkyl aluminium compounds for the growth of  $Al_xGa_{1-x}As$   
epitaxial layers by MOVPE; a literature review"  
Chemtronics 3 (1988) 179.
- /48/ R. Kall,  
"LPMOCVD von GaAs mit neuartigen Arsenverbindungen"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen 1989 (unveröffentlicht).
- /49/ M. Behet, W. Brysch, A. Brauers and P. Balk,  
"Plasma MOVPE of GaAs using organic As-precursors"  
wird veröffentlicht.

- /50/ S. Ambros, M. Kamp, K. Wolter, M. Weyers, H. Heinecke, H. Kurz and P. Balk,  
"Quantitative analysis of carbon concentration in MOMBE p-GaAs by low  
temperature photoluminescence"  
J. Appl. Phys. 64 (1988) 5098.
- /51/ G. Arens, H. Heinecke, N. Pütz, H. Lüth and P. Balk,  
"On the role of hydrogen in the MOCVD of GaAs"  
J. Crystal Growth 76 (1986) 305.
- /52/ R. Bhat, M. A. Koza and B. J. Skromme,  
"Growth of high quality GaAs using trimethylgallium and diethylarsine"  
Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1194.
- /53/ A. Melas, Morton International,  
R. Hövel, private Mitteilungen, 1989.
- /54/ G. E. Coates,  
"Trimethylgallium. Part I. The Relative Stabilities of its Coordination Compounds  
with the Methyl Derivatives of Group VB and VI<sub>B</sub>, and the Thermal Decomposition  
of Some Trimethylgallium Amine Complexes"  
Z. Anorg. Chem. (1951) 2003.
- /55/ M. Hostalek, L. Pohl, A. Brauers, P. Balk, V. Frese, H. Hardtdegen, R.  
Hövel, G. K. Regel, A. Molassioti, M. Moser, F. Scholz, H. Schuhmann, K. U.  
Hartmann and W. Wassermann,  
"New group III precursors for the MOVPE of GaAs and InP based material"  
in Proc. MRS Spring Meeting, San Diego, 1989.
- /56/ M. Hostalek, L. Pohl, A. Brauers, P. Balk, V. Frese, H. Hardtdegen, R. Hövel,  
G. K. Regel, A. Molassioti, M. Moser, F. Scholz and A. Stapor,  
"Novel organometallic starting materials for group III-V semiconductor  
metal-organic chemical vapour deposition"  
Thin Solid Films 174 (1989) 1.
- /57/ Die Messungen wurden bei der Fa. Merck an einer nicht optimierten  
Apparatur durchgeführt.
- /58/ S. M. Sze,  
"Physics of Semiconductor Devices"  
John Wiley & Sons, New York, 1981, S. 848 f.
- /59/ E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi K. Ploog and H. J. Queisser,  
"Alloy broadening in photoluminescence spectra of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As"  
Phys. Rev. B 30 (1984) 813.
- /60/ M. Illegems,  
"Properties of III-V Jayers"  
in "The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy", Hrsg. E. H. C. Parker,  
Plenum Press, New York, 1985, S. 114.
- /61/ Datenblatt der Fa. Morton International über Ethylarsin, Danvers, USA, 1990.
- /62/ H. Hofmann, Preussag AG Metall, private Mitteilung, 1987.
- /63/ J. Zacheja, A. Schütze, A. Brauers and D. Kohl  
"Detection of phenylarsine in air"  
wird veröffentlicht in J. Crystal Growth.
- /64/ M. Zimmer, Preussag Pure Metals, private Mitteilung, 1989.
- /65/ Diskussion beim 4th Biennial Workshop on OMVPE, Monterey, USA, 1989.
- /66/ R. M. Lum, J. K. Klingert and D. W. Kisker,  
"Effects of methylarsine homologs (CH<sub>3</sub>)AsH<sub>3-n</sub> on the metalorganic  
vapor-phase epitaxy of GaAs"  
J. Appl. Phys. 66 (1989) 652.

- /67/ R. Lückcrath,  
"Einsatz der kohärenten Ramanstreuung (CARS) zur Untersuchung der Reaktionskinetik im MOVPE-Prozeß"  
Dissertation, RWTH Aachen, 1990.
- /68/ M. Weyers,  
"MOMBE im System Ga-In-As-P - ein Beitrag zum Verständnis der Wachstumsmechanismen"  
Dissertation, RWTH Aachen, 1990.
- /69/ J. Musolf, M. Weyers, P. Balk, M. Zimmer and H. Hofmann,  
"Substituted Arsines as As Sources in MOMBE"  
wird veröffentlicht in J. Crystal Growth.
- /70/ A. Schütze, J. Zacheja, M. Weyers and D. Kohl,  
"Surface chemistry of a new III-V MOCVD reactant: PhAsH<sub>2</sub> on GaAs (100)"  
wird veröffentlicht in J. Crystal Growth.
- /71/ R. M. Lum, J. K. Klingert and M. G. Lamont,  
"Comparison of alternate As-sources to arsine in the MOCVD growth of GaAs"  
J. Crystal Growth 89 (1988) 137.
- /72/ G. Arens, H. Lüth, M. Heyen and P. Balk,  
"The role of CH<sub>4</sub> in metal organic chemical vapour deposition of GaAs"  
Thin Solid Films 136 (1986) 281.
- /73/ A. Brauers, O. Kayser, R. Kall, H. Heinecke, P. Balk and H. Hofmann,  
"The use of organic As precursors in the low pressure MOCVD of GaAs"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 7.
- /74/ G. Haacke, S. P. Watkins and H. Burkhard,  
"Metalorganic chemical vapor deposition of high-purity GaAs using tertiary-butylarsine"  
Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2029.
- /75/ T. F. Kuech, M. A. Tischler, P.-J. Wang, G. Scilla, R. Potemski and F. Cardone,  
"Controlled carbon doping of GaAs by metalorganic vapor phase epitaxy"  
Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1317.
- /76/ S. Fujita, M. Imaizumi, S. Araki Y. Takeda and A. Sasaki,  
"Crystal growth of GaAs and AlGaAs by OMVPE using triethylarsenic as arsenic source"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 1.
- /77/ D. M. Speckman and J. P. Wendt,  
"Triethylarsine and arsine as co-reagents: the novel manipulation of in-situ GaAs OMCVD growth chemistry to improve growth efficiency and safety"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 29.
- /78/ P. M. Frijlink,  
"A new versatile, large size MOVPE reactor"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 207.
- /79/ E. Woelk and H. Beneking,  
"A novel MOVPE reactor with a rotating substrate"  
J. Crystal Growth 93 (1988) 216.
- /80/ H. Ando, A. Sandhu, H. Ishikawa and T. Fujii,  
"GaAs/AlGaAs quantum-well structures grown by Gas-source MBE using TEG, TEA and AsH<sub>3</sub>"  
wird veröffentlicht in J. Crystal Growth
- /81/ Y. Huong,  
"CBE growth of AlGaAs/GaAs Heterostructures and Their Device Applications"  
wird veröffentlicht in J. Crystal Growth

- /82/ A. C. Jones, J. S. Roberts, P. J. Wright, P. E. Oliver and B. Cockayne,  
"Growth of  $Al_xGa_{1-x}As$  by MOVPE Using Alternative Alkylaluminum Precursors"  
Präsentation beim Fourth Biennial Workshop on OMVPE, Monterey, USA, 1989.
- /83/ J. R. Shealy and J. M. Woodall,  
"A new technique for gettingter oxygen and moisture from gases used in  
semiconductor processing"  
Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 88.
- /84/ J. R. Shealy, V. G. Kreismanis, D. K. Wagner and J. M. Woodall,  
"Improved photoluminescence of organometallic vapor phase epitaxial AlGaAs  
using a new gettingter technique on the arsine source"  
Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 83.
- /85/ D. M. Speckman and J. P. Wendt,  
"Mechanism Studies of Organoarsine Precursors - The Influence of  
Decomposition Chemistry on GaAs Film Purity"  
Präsentation beim Fourth Biennial Workshop on OMVPE, Monterey, USA, 1989.
- /86/ R. M. Lum, J. K. Klingert, D. W. Kisker, D. M. Tennant, M. D. Morris,  
D. L. Malm, J. Kovalchick and L. A. Heimbrook,  
"Investigation of Carbon Incorporation in GaAs Using  $^{13}C$ -Enriched  
Trimethylarsenic and  $^{13}CH_4$ "  
J. Electron. Mater. 17 (1988) 101.
- /87/ R. Bhat,  
"OMCVD growth of GaAs and AlGaAs using a solid As source"  
J. Electron. Mater. 14 (1985) 433.
- /88/ Y. Tzeng, W. Jeske, C. C. Tong and S. Langford,  
"Low Pressure OMVPE Growth of GaAs Using a Solid Elemental Arsenic  
Source and TEG"  
J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 452.
- /89/ Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Ga Organogallium Compounds, Part 1,  
Berlin, 1987, S. 41.
- /90/ G. E. Coates and J. Graham,  
"Trimethylgallium. Part III. Reaction with Diphenylphosphine and -arsine"  
Z. Anorg. Chem. (1963) 233.
- /91/ O. T. Beachley and G. E. Coates,  
"Trimethylgallium. Part V. The Reactions of Trimethylaluminium, -gallium, and  
-indium with Some Primary and Secondary Phosphines and Arsines"  
Z. Anorg. Chem. (1965) 3241.
- /92/ T. R. Omstead, P. M. van Sickle, P. W. Lee and K. F. Jensen,  
"Gas phase and surface reactions in the MOCVD of GaAs from triethylgallium,  
trimethylgallium and tertiarybutylarsine"  
J. Crystal growth 93 (1988) 20.
- /93/ R. D. Hoare, O. F. Z. Khan, M. J. Parrot, J. O. Williams, D. M. Frigo, D. C.  
Bradley, H. Chudzynska, P. Jacobs and A. C. Jones,  
"Synthesis, Purification and analysis of phenylarsine and its use with  
trimethylgallium in the growth of Gallium Arsenide by atmospheric pressure  
metal-organic vapour phase epitaxy"  
Präsentation beim Third European Workshop on Metal Organic Vapour Phase  
Epitaxy, Montpellier, 1989.
- /94/ S. R. Kurtz, J. M. Olson and A. Kibbler,  
"MOCVD of  $Ga_{0.52}In_{0.48}P$  Using Tertiarybutylphosphine"  
J. Electron. Mater. 18 (1989) 15
- /95/ H. J. Vetter und H. Nöth,  
"Einige Reaktionen des Trisdimethylaminoarsin"  
Z. anorg. allg. Chem. 330 (1964) 233.

- /96/ K. Mödritzer,  
"Dimethylaminoarsine"  
Chem. Ber. 92 (1959) 2637.
- /97/ V. R. Mc Crary, AT & T Bell Laboratories, private Mitteilung, 1989.
- /98/ T. R. Omstead, D. G. Coronell and K. F. Jensen,  
"In-situ Microwave Plasma Generation of AsH<sub>3</sub> From As and Organometallic  
Arsenic Sources"  
Präsentation beim Fourth Biennial Workshop on OMVPE, Monterey, USA, 1989.
- /99/ M. Arens,  
"Spektroskopische Analyse der Lichtemission bei der Plasmastimulierten  
Gasphasenepitaxie"  
Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1989 (unveröffentlicht).
- /100/ H. Heinecke, A. Brauers, H. Lüth and P. Balk  
"Plasma stimulated MOCVD of GaAs"  
J. Crystal Growth 77 (1986) 241.
- /101/ A. Molassioti, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, M. Hostalek and L. Pohl,  
"Growth of indium phosphide by metalorganic vapor phase epitaxy using dimethyl  
(3-dimethylaminopropyl) indium as new indium source"  
Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 857.
- /102/ F. Scholz, M. Moser, A. Molassioti, K. Streubel, M. Hostalek, L. Pohl.  
"Novel Liquid In-Precursors for MOVPE"  
International Symposium on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, 1989.  
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 106: Chapter 2  
Ed. T. Ikoma and H. Watanabe, Bristol, S. 49.

## 8. Bildverzeichnis

Abb. 2.1	Prinzipskizze der MOVPE-Apparatur	7
Abb. 3.1.1	Schematische Darstellung zur Injektion gasförmiger Ausgangsstoffe	13
Abb. 3.1.2	Zum Transport flüssiger oder fester Edukte in den Reaktor	13
Abb. 3.3.1	Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der MOVPE	19
Abb. 3.3.2	Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit in MOVPE-Prozessen von der Temperatur (schematisch)	20
Abb. 4.1.1	Temperaturabhängigkeit der GaAs Wachstumsrate; Quellenmaterialien: TMG oder TEG und $\text{AsH}_3$ ; (a) Reaktor A, Totaldruck $10^4$ Pa, (b) Reaktor B, Totaldruck 2000 Pa, $10^4$ Pa	27
Abb. 4.1.2	Arrhenius-Auftragung der AlGaAs-Wachstumsrate für die Kombinationen TEG/TEA und TEG/TBA; As-Quelle $\text{AsH}_3$ , Totaldruck 1000 Pa	30
Abb. 4.1.3	Al-Konzentration über der reziproken Temperatur; Daten ermittelt an Schichten aus der Versuchsreihe zu Abb 4.1.2	31
Abb. 4.2.1	Überblick über die getesteten Materialkombinationen zur Bewertung unterschiedlicher As-Quellen	34
Abb. 4.2.2	GaAs-Wachstumsrate aufgetragen über der Temperatur mit der Ga-Verbindung TEG und den As-Quellen TMA <sub>s</sub> , TEA <sub>s</sub> , PhAsH <sub>2</sub> oder $\text{AsH}_3$ ; $p_{\text{tot}} = 10^4$ Pa, Reaktor A	34
Abb. 4.2.3	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Oberflächen von GaAs-Schichten hergestellt aus TMA <sub>s</sub> (a) oder PhAsH <sub>2</sub> (b) unter Verwendung der Ga-Quelle TEG	36
Abb. 4.2.4	Tiefemperatur-Photolumineszenzspektren von GaAs hergestellt aus TEG und (a) tBA <sub>s</sub> H <sub>2</sub> , (b) PhAsH <sub>2</sub> oder (c) TEDAs	38
Abb. 4.3.1	Molekülstrukturen und Dampfdrücke der getesteten, koordinativ gesättigten Substanzen	41/42
Abb. 4.3.2	Wachstumsraten der binären Materialien GaAs und AlAs aus $\text{AsH}_3$ und verschiedenen koordinativ gesättigten Gruppe III Quellen	43

- Abb. 4.3.3 Wachstumsrate und relativer Al-Einbau in Abhängigkeit von der Temperatur beim Wachstum von AlGaAs mit AsH<sub>3</sub> und den Cyclohexanverbindungen 45
- Abb. 4.3.4 Abhängigkeit der integrierten Intensität der Raumtemperaturlumineszenz von Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As (Si-Dotierung  $1 - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) für die III-er Quellen TEG/TEA, 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan/TEA und beide Doppelringverbindungen 47
- Abb. 4.3.5 Tieftemperatur-PL an GaAs-Schichten hergestellt unter Verwendung von AsH<sub>3</sub> in Kombination mit TMG-D<sup>i</sup>PrNH (a) bzw. 1-3-Dimethyl-aminopropyl-1-galla-cyclohexan (b) 49
- Abb. 4.3.6 Tieftemperatur-PL nominell undotierter Al<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>As-Schichten aus den Doppelringverbindungen und AsH<sub>3</sub> abgeschieden bei (a) 1020 K, (b) 970 K 51

Diese Seite enthält personenbezogene Daten und wurde daher nicht digitalisiert.

SZ9715=2



SZ9715=2

**KARTOGRAPHIE UND DRUCK**  
**VIKTORIASTRASSE 18 · 5100 AACHEN**



**PETER LIST**  
**TELEFON 512896**

