

# Hochreine, durch Transportreaktion gewonnene Galliumarsenid-Einkristallschichten

H.-J. DERSIN und E. SIRTIL

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforsch. **21 a**, 332–335 [1966]; eingegangen am 18. November 1965)

Durch die Umsetzung von Gallium mit Arsenrichlorid wird bei niedriger Temperatur pulverförmiges Galliumarsenid hergestellt. Dieses läßt sich auf einfache Weise zu einem feinkristallinen Material verdichten, das als Quelle für den in der gleichen Apparatur vorgenommenen Transport auf Einkristallscheibchen dient. Auf diese Weise konnten epitaktisch aufgewachsene GaAs-Schichten mit einer Trägerbeweglichkeit bis zu  $5300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Trägerdichte von  $|N_D - N_A| = 3 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$  erhalten werden.

Bei der Herstellung von einkristallinen epitaktischen Galliumarsenid-Schichten wird heute im wesentlichen zwischen zwei Verfahren unterschieden. Im ersten Verfahren (Synthese-Methode) wird Galliumarsenid aus den beiden Elementen oder deren Verbindungen auf einem Substrat synthetisiert<sup>1–4</sup>. Beim zweiten Verfahren (Transport-Methode) läßt sich das vorgefertigte Material durch chemische Transportreaktionen im Temperaturgefälle auf ein Substrat aufbringen<sup>5–11a</sup>.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sind nach einer Variante des letzteren Verfahrens durchgeführt worden, die durch eine besonders geringe Entfernung zwischen „Quelle“ und Substrat gekennzeichnet ist<sup>7, 8</sup>. Eine ebene Begrenzung der Aufwuchsschicht wird hier jedoch nur erzielt, wenn das Ausgangsmaterial entweder als Einkristallscheibe oder als relativ feinkörniges Material ebener Begrenzung vorliegt. Korngrenzen und größere Kristallbaufehler in der Quelle werden nämlich aufgrund der dort veränderten Abtragungsgeschwindigkeit bei dem geringen Abstand zum Substrat in der aufwachsenden Schicht abgebildet. Dieser Effekt verliert sich erst, wenn Korndurchmesser und Transportweg vergleichbar werden.

Dies legt die Verwendung von Galliumarsenid in Pulverform nahe, welches sich nach EFFER und ANTELL<sup>12</sup> durch chemische Umsetzung bei relativ niedrigen Temperaturen sehr rein herstellen läßt. Es zeigte sich jedoch, daß die direkte Anwendung eines solchen Quellematerials zur Erzeugung von ein-

kristallinen Schichten wegen der Zerstäubung beim Aufheizen nicht möglich ist.

Das Ziel dieser Arbeit war es, zunächst aus Galliumarsenid-Pulver kompaktes feinkristallines Quellematerial zu gewinnen und dieses anschließend dann auf einkristallinem Substrat orientiert abzuscheiden. Dadurch sollte es möglich sein, das bisher verwendete, aus einem Schmelzprozeß gewonnene Quellematerial durch ein wesentlich reineres und einheitlicheres Pulver zu ersetzen.

Damit läßt sich unser Verfahren im wesentlichen in drei Schritte unterteilen:

1. Chemische Umsetzung von Arsenrichlorid mit elementarem Gallium zu pulverförmigem Galliumarsenid,
2. Chemischer Transport des gebildeten Galliumarsenids auf eine Kohleunterlage unter Bildung einer kompakten polykristallinen Schicht (Quellematerial),
3. Epitaktische Abscheidung, d. h. chemischer Transport des Galliumarsenids von der polykristallinen Schicht (Quellematerial) auf die einkristalline Substratscheibe.

## 1. Herstellung von Galliumarsenidpulver

Es wurde eine einfache, offene Apparatur aus Quarzglas entwickelt (Abb. 1), in der die Umsetzung von  $\text{AsCl}_3$  mit Ga in Schutzgasatmosphäre ausgeführt werden kann.

<sup>1</sup> H. R. LEONHARDT, J. Electrochem. Soc. **112**, 237 [1965].

<sup>2</sup> S. W. ING JR. u. H. T. MINDEN, J. Electrochem. Soc. **109**, 995 [1962].

<sup>3</sup> J. A. AMICK, RCA Rev. **24**, 555 [1963].

<sup>4</sup> N. GOLDSMITH u. W. OSHINSKY, RCA Rev. **24**, 546 [1963].

<sup>5</sup> H. SCHÄFER, Monographie: Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

<sup>6</sup> R. L. NEWMAN u. N. GOLDSMITH, J. Electrochem. Soc. **108**, 213 [1961].

<sup>7</sup> E. SIRTIL, Z. Naturforsch. **18 a**, 883 [1963]; J. Phys. Chem. Solids **24**, 1285 [1963].

<sup>8</sup> F. H. NICOLL, J. Electrochem. Soc. **110**, 1165 [1963].

<sup>9</sup> P. A. HOSS u. L. A. MURRAY, Electrochem. Soc. Meeting, (Oct. 1964), Abstract 161.

<sup>10</sup> P. H. ROBINSON, RCA Rev. **24**, 574 [1963].

<sup>11</sup> H. FLICKER u. B. GOLDSTEIN, J. Appl. Phys. **35**, 2959 [1964].

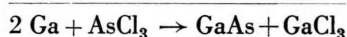
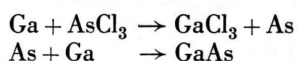
<sup>11a</sup> G. E. GOTTLIEB, J. Electrochem. Soc. **112**, 192 [1965].

<sup>12</sup> D. EFFER u. G. R. ANTELL, J. Electrochem. Soc. **107**, 252 [1960].



Als Ausgangsmaterial wurde Gallium (99,99999%) der Firma Otavi, Minen- und Eisenbahngesellschaft, verwendet. Arsentrichlorid (99,999%) wird von der Firma Wacker-Chemie geliefert.

Gallium reagiert mit Arsentrichlorid primär zu Galliumtrichlorid und Arsen. Diese Reaktion setzt schon bei Zimmertemperatur an der Oberfläche des Gallium ein, erkennbar an dessen Schwarzfärbung. Ist überschüssiges Gallium zugegen, so beginnt bereits bei der Siedetemperatur des Arsentrichlorids (130 °C) die Bildung von GaAs. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Nach dem Verbrauch des Arsentrichlorids steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß allmählich auf die Siedetemperatur des Galliumtrichlorids (201 °C) an. Mehrstündiges Erhitzen auf etwa 400 °C läßt die Umsetzung weiter fortschreiten.

Die Bildung von Galliumarsenid bei derart niedrigen Temperaturen ist nur möglich, weil das durch Reduktion von Arsentrichlorid entstandene Arsen

äußerst reaktionsfähig ist. So kann sich letzteres unter Umständen bereits an der Luft entzünden (pyrophores Arsen). Wichtig ist, daß die Umsetzung unter einem inerten Schutzgas ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) durchgeführt wird. Ursache einer unvollständigen Umsetzung ist vor allem das Auftreten von festen Krusten aus Galliumarsenid und Arsen, die noch nicht umgesetztes Gallium bedecken und somit einer weiteren Umsetzung entziehen.

Die Ausbeute dieses Verfahrens ist relativ gering, wenn man bedenkt, daß in jedem Fall Gallium zur Hälfte zu Galliumtrichlorid umgesetzt wird. Etwa 30–40% des eingesetzten Galliums dürfte so effektiv in Galliumarsenid übergeführt werden können. Die Reinheit des erhaltenen Produktes hängt natürlich auch von der Reinheit der Ausgangsprodukte ab.

Eine gewisse zusätzliche Reinigung wird bei diesem Verfahren dadurch erzielt, daß ein Teil der Verunreinigungen durch die Getterwirkung von nicht umgesetztem Gallium zurückgehalten wird, während ein anderer Teil beim Abdestillieren des Galliumtrichlorids mitgeführt wird.

Die elektrischen Eigenschaften des Materials, die eine sichere Aussage über den Verunreinigungsgrad

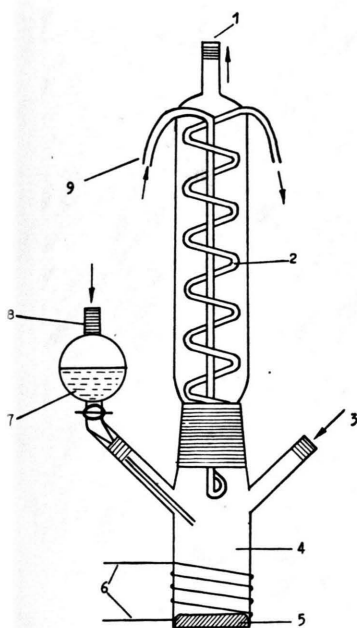


Abb. 1. Apparatur zur Gewinnung von Galliumarsenid. 1 Schutzgas Ausgang, 2 Schlangenkühler aus Quarz, 3 Schutzgas Eingang, 4 Reaktionsgefäß aus Quarz, 5 Gallium, 6 Heizung, 7 Arsentrichlorid, 8 Schutzgas Nebenschluß, 9 Kühlwasser.

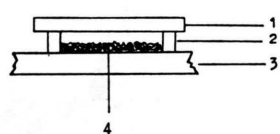


Abb. 2. a) Herstellung des Quellematerials. 1 Kohleabdeckscheibe, 2 Kohle-ring, 3 Kohle-Heizbrücke, 4 GaAs-Pulver.

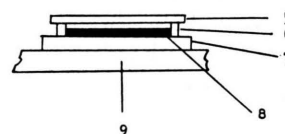


Abb. 2. b) Herstellung der Epitaxialschicht. 5 GaAs-Substrat, 1 Abstandhalter, 7 Kohlescheibe (siehe 1), 8 auf Kohle aufgewachsenes GaAs-Quellematerial, 9 Kohle-Heizbrücke.

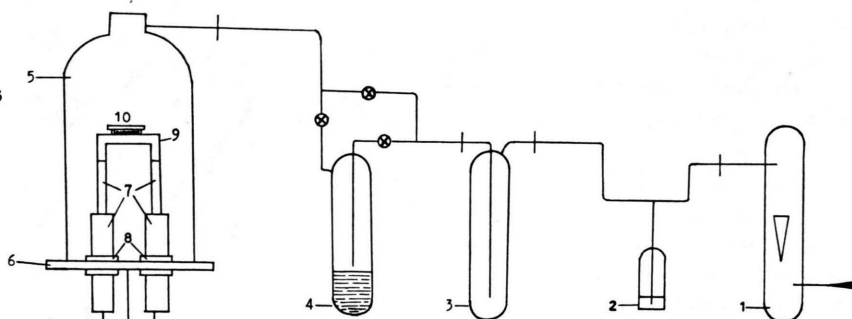


Abb. 3. Gesamtanlage für Transportreaktionen. 1 Rotameter, 2 Überdruckventil, 3 Kühlfalle, 4 Verdampfer ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 5 Quarzglocke, 6 Silbersockel (wassergekühlt), 7 Stromzuführungen (Mo), 8 Isolierung (Teflon), 9 Kohle-Heizbrücke, 10 „Sandwich“-Anordnung.

zulassen, können nur nach dessen Überführung in den einkristallinen Zustand gemessen werden (bei diesem Verfahrensschritt der epitaktischen Aufwachsung ist natürlich mit einer Verunreinigung durch Fremdstoffe zu rechnen, die hauptsächlich von apparativen Gegebenheiten abhängt).

## 2. Die Herstellung des Quellematerials aus GaAs-Pulver

Das bei der chemischen Reaktion gebildete GaAs-Pulver enthält überschüssige Mengen an elementarem Arsen. Davon kann es leicht durch Ausheizen auf einer Kohlebrücke in der zur epitaktischen Aufwachsung verwendeten Apparatur (Abb. 3) befreit werden. Das GaAs-Pulver wird dann durch eine der üblichen chemischen Transportsysteme (in unserem Fall:  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ) bei ca. 900 – 1000 °C relativ rasch auf eine Scheibe aus Spektralkohle übertragen (Abb. 2 a). Dabei entsteht eine gleichmäßige, feinkristalline GaAs-Schicht, die als Quellematerial für die „Sandwich-Methode“<sup>7</sup> geeignet ist. Hierbei wird lediglich die umgedrehte Kohlescheibe mit der aufgewachsenen Schicht weiterverwendet. Der Kohlering und GaAs-Pulverreste müssen entfernt werden. Bei dickeren Aufwachsungen ( $> 100 \mu\text{m}$ ) lassen sich die Schichten auch ablösen und ohne Kohlescheibe weiter verwenden.

## 3. Die Herstellung der epitaktischen Schichten

Ist das Quellematerial nach dem zweiten Verfahrensschritt gewonnen worden, dann wird es mittels der „Sandwich-Methode“ auf eine einkristalline Substratscheibe bei einer Temperatur von etwa 850 °C übertragen (Abb. 2 b). Der gesamte apparative Aufbau ist aus Abb. 3 ersichtlich. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat kann dabei zwischen 50 und 300  $\mu\text{m}$  liegen. Als Abstandshalter werden kleine Stücke oder auch geschlossene Ringe von einkristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rubin oder Saphir) verwendet. Eine typische Abscheidung auf (100) ist in Abb. 4 gezeigt. Abb. 5 zeigt die Oberflächenbeschaffenheit in starker Vergrößerung.

Galliumarsenid wird hier ebenfalls im  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Strom transportiert, wobei als flüchtige Verbindungen Galliumsuboxid und elementares Arsen auftreten<sup>7, 13, 14</sup>.

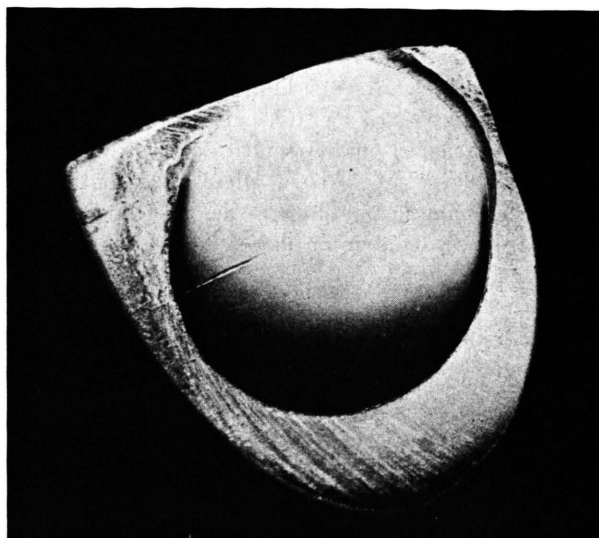


Abb. 4. 45  $\mu\text{m}$ -GaAs-Schicht auf (100)-GaAs-Substrat, Reaktionstemperatur 870°, Abscheidungszeit 30 min. Vergr. 6  $\times$ .

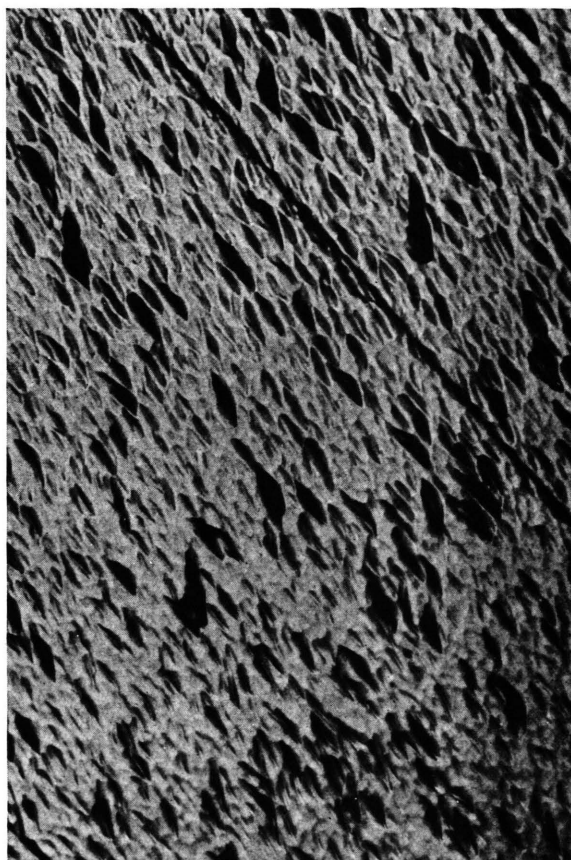


Abb. 5. Oberfläche einer 80  $\mu\text{m}$  dicken (100)-Schicht, Vergr. 500  $\times$

<sup>13</sup> C. N. COCHRAN u. L. M. FOSTER, J. Electrochem. Soc. **109**, 149 [1962].

<sup>14</sup> M. MICHELITSCH, W. KAPPALLO u. G. HELBARDT, J. Electrochem. Soc. **111**, 1248 [1964].

Eine Reihe von Elementen wird wegen der geringen Flüchtigkeit ihrer Oxide im  $H_2O/H_2$ -System nicht mittransportiert, so daß durch mehrmaliges Umtransportieren ein erhebliches Absinken der Störstellenkonzentration festzustellen ist. So wird z. B. bei stark p-dotiertem Ausgangsmaterial ( $\sim 10^{19}$  Zn-At./cm<sup>3</sup>) nach mehrmaligem Transport eine n-leitende Aufwachsschicht erhalten. Diesem Reinigungseffekt ist natürlich durch den Verunreinigungspegel der Apparatur eine Grenze gesetzt.

#### 4. Elektrische Eigenschaften der Schichten

Elektrische Messungen lassen sich dann einfach durchführen, wenn an der Schichtgrenze ein p-n-Übergang vorhanden ist. Es wurden daher meist Schichten vom n-Leitungstyp auf p-leitenden Substraten hergestellt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß durch den sogenannten „back-etch“-Effekt erneut Verunreinigungen aus dem p-dotierten Substrat eingeschleppt werden können. Bei den derzeit besten Schichten konnte eine Ladungsträgerkonzentration  $|N_D - N_A| \geq 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  mit Beweglichkeiten bis zu  $5300 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  gemessen werden.

Außerdem wurden n-Schichten auf möglichst gering dotiertem n-Substrat abgeschieden. Bei dieser Schichtfolge kann nach Herstellung eines p-n-Über-

gangs durch Zn-Eindiffusion aus Kapazitätsmessungen ebenfalls die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Nach dieser Methode wurden Werte von  $|N_D - N_A| \geq 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt.

#### 5. Diskussion

Es konnte gezeigt werden, daß bei Herstellung des Quellematerials mit chemischen Methoden auf relativ einfache Weise hochreine epitaktische Galliumarsenidschichten zu erzielen sind. Ihre elektrischen Eigenschaften sind mit den bisher bei Anwendung von Transportverfahren bekannt gewordenen Literaturwerten<sup>1, 14</sup> vergleichbar. Es erscheint darüber hinaus möglich, durch Verfeinerung der Technik und Verwendung noch reinerer Ausgangsmaterialien noch bessere Schichten zu gewinnen. Als besonderer Vorteil des Verfahrens dürfte außerdem die hohe Wachstumsgeschwindigkeit zu nennen sein, wie sie speziell die „Sandwich-Methode“ bietet ( $> 1 \mu\text{m}/\text{min}$ ). Über Einzelheiten der Struktur und Perfektion der auf diese Weise hergestellten epitaktischen Schichten soll gesondert berichtet werden.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn LOCHNER für seine Umsicht bei der präparativen Entwicklung dieses Verfahrens und Frau RAETZEL für die teilweise recht aufwendige elektrische Untersuchung der epitaktischen Schichten danken.