

Epitaxie von Galliumarsenid mit galliumorganischen Verbindungen [1]

Von J. Nickl[*]

Es wurde erstmals versucht, halogenhaltige galliumorganische Verbindungen als Ga-Quelle bei der Epitaxie von GaAs/GaAs einzusetzen. Es war zu befürchten, daß die organischen Liganden bei der Aufwachstemperatur zu Kohlenstoff (Ruß) gekrackt werden und das einkristalline Wachstum hemmen. Demgegenüber konnte festgestellt werden, daß

freie Zusammenschmelzen von Titan und Silicium mit nachträglichem Zonenschmelzen erprobt. Die Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

1. TiSi_2 , TiSi und Ti_5Si_3 konnten über die Gasphase einzeln als polykristalline Schichten hergestellt werden; nur bei TiSi_2 gelang es, Einkristalle mit stöchiometrischer Zusammensetzung zu züchten.
2. TiSi wurde erstmals in einkristalliner Form durch eine Transportreaktion hergestellt.

| Verbindung | Form und Eigenschaften EK = Einkristalle; pk = polykristallin | Wie hergestellt? TR = Transportreaktion; S = Schmelze |
|--|--|---|
| TiSi_2 | EK, $\approx 10 \text{ mm}^3$ Oktaeder oder nadelförmig, krist., löslich in HF | $\text{TiSi}_2 + \text{Br}_2$ } TR 1000 \rightarrow 800 °C $\text{Ti} + \text{Si} + \text{Br}_2$ |
| | EK, $\approx 4 \text{ mm}^3$ Oktaeder, dendritische Krist. und pk-Schichten $\approx 0,01\text{--}3 \text{ mm}$ | $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ an 1000–1400 °C erhitzten Graphitstäben. EK bei $> 90 \text{ Vol}\% \text{ H}_2$ |
| | pk-Stäbe, stets zweiphasig mit $\leq 0,5 \%$ der 2. Phase; Stäbe, $\varnothing 5\text{--}8 \text{ mm}$ | Ti + Si im „Tropfenschmelzverfahren“ vereinigen und anschließend im Hochvakuum Zonenschmelzen. |
| TiSi | EK, Plättchen mit $\leq 3 \text{ mm}^2$; lösl. in HF | $\text{TiCuSi} + \text{Br}_2$, TR; 1000 \rightarrow 750 °C |
| | pk-Schichten; $0,01\text{--}1 \text{ mm}$ | $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ Gasphasenabscheidung an ≥ 1000 °C erhitzten Graphitstäben. |
| Ti_5Si_3 | pk-Schichten; $0,01\text{--}1 \text{ mm}$ | $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ Gasphasenabscheidung an ≥ 1000 °C erhitzten Graphitstäben. |
| TiCuSi E-Phase | EK, säulenförmig, $\varnothing \leq 1 \text{ mm}$, Länge $\leq 10 \text{ mm}$. Nur lösl. in HF + HNO_3 . Zers. ab 1000 °C in $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Cu}$ -Silicide. $\sigma = 1 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, paramagnet. $\chi = 2 \cdot 10^{-6}$ | $\text{TiSi}_2 + \text{CuO}$ } Schmelzen $\text{Ti} + \text{Si} + \text{Cu}$ |
| $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{CuSi}$ E-Phase | EK, Form und Verhalten gegen Säuren wie TiCuSi | ($\text{TiSi}_2 + \text{ZrSi}_2 + \text{Cu}$)-Schmelzen |
| Ti_3SiC_2 | pk-Lamellen oder schieferartige Rinden, graphitartiger Stoff, nur lösl. in HF + HNO_3 . Wird in O_2 (1 atm bei 300 °C) langsam oxidiert zu Anatas und amorpher Kieselsäure | $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$ an auf 1000–1400 °C erhitzten Graphit- oder Titanstäben |

sich mit GaCH_3Cl_2 hochperfekte einkristalline GaAs-Schichten herstellen lassen, wenn die verdampfte Verbindung im Gemisch mit H_2 und Arsen vor der Beschichtung auf ≈ 1000 °C erhitzt wird.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 cm/sec (700 °C) und einer Gas-Zusammensetzung von $\approx 50 \text{ Vol}\% \text{ H}_2$, $\approx 15\text{--}30 \text{ Vol}\% \text{ Arsen}$ und $20\text{--}35 \text{ Vol}\% \text{ GaCH}_3\text{Cl}_2$ liegt die Aufwachsgeschwindigkeit auf (111) bei $0,3\text{--}1 \mu\text{m/min}$.

Mit $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ konnten bisher nur polykristalline Schichten erzielt werden. Bei 350–700 °C und niedriger Konzentration an GaCH_3Cl_2 entstehen mit fallender Temperatur bevorzugt GaAs-Whisker. Zwischen 550 und 650 °C wachsen die Whisker zum Teil zweistufig. In der ersten Stufe entsteht ein $\leq 1 \mu\text{m}$ starker (111)-orientierter Whisker, der in der 2. Stufe auf 3–50 μm radial verdickt wird, wobei ein sechsstrahliger Querschnitt entsteht. An einstufig gewachsenen hochperfekten GaAs-Whiskern wurden die elektrischen Eigenschaften, insbesondere der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur, untersucht.

[*] Dr. J. Nickl
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Forschungslaboratorium für Festkörperchemie
8 München 8, Anzinger Straße 1

[1] An den Versuchen waren die Herren Bertinger, Schweitzer und Duck beteiligt.

Darstellung und Eigenschaften von Titansiliciden

Von J. Nickl[*]

Es wurde versucht, Einkristalle von Titansiliciden durch Transportreaktionen [1], Gasphasenabscheidung und in kupferreichen Schmelzen zu züchten. Ferner wurde das tiegel-

3. Das Lebeau-Verfahren [2] lieferte nicht wie in der Literatur beschrieben TiSi_2 , sondern erstmals eine ternäre (TiCuSi) [3] und quaternäre E-Phase ($\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{CuSi}$) [4].

4. Das graphitartige Komplexcarbid Ti_3SiC_2 wurde erstmals über die Gasphase hergestellt [6].

5. Für das Erschmelzen der Titansilicide aus Ti + Si wurde ein tiegelfreies „Tropfenschmelzverfahren“ entwickelt [5], bei dem die Ausgangsprodukte in Form von Körnern an einem hängenden Schmelztropfen mit Hochfrequenz geschmolzen werden.

[*] Dr. J. Nickl
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Forschungslaboratorium für Festkörperchemie
8 München 8, Anzinger Straße 1

[1] J. Nickl, M. Duck u. J. Pieritz, Angew. Chem. 78, 822 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 839 (1966).

[2] P. Lebeau u. J. Figueras, C.R. hebdom. Séances Acad. sci. 136, 1329 (1903).

[3] J. Nickl u. H. Sprenger, Naturwissenschaften 54, 18 (1967).

[4] J. Nickl u. H. Sprenger, Naturwissenschaften 54, 490 (1967).

[5] J. Nickl, unveröffentlicht.

[6] Die Struktur wurde vor kurzem von W. Jeitschko u. H. Nowotny bestimmt (Mh. Chem. 98, 329 (1967)).

Untersuchung von Hochpolymeren mittels Pyrolyse

Von D. Noffz[*]

Eine Pyrolyseapparatur nach Simon, die mit einem Gaschromatographen und einem Massenspektrographen kombiniert war, wurde zur Untersuchung der Fragmentierungsprodukte von Homo- und Copolymerisaten verwendet. Beispiele für die Ergebnisse [1]: