

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) gekrakkt 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. TiSi₂, TiSi und Ti₅Si₃ konnten über die Gasphase einzeln als polykristalline Schichten hergestellt werden; nur bei TiSi₂ 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	TiSi ₂ + Br ₂ } TR 1000 \rightarrow 800 °C Ti + Si + Br ₂
	EK, $\approx 4 \text{ mm}^3$ Oktaeder, dendritische Krist. und pk-Schichten $\approx 0,01\text{--}3 \text{ mm}$	TiCl ₄ + SiCl ₄ + H ₂ an 1000–1400 °C erhitzten Graphitstäben. EK bei > 90 Vol% 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 $\leq 3 \text{ mm}^2$; lös. in HF	TiCuSi + Br ₂ , TR; 1000 \rightarrow 750 °C
	pk-Schichten; 0,01–1 mm	TiCl ₄ + SiCl ₄ + H ₂ Gasphasenabscheidung an $\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzten Graphitstäben.
Ti ₅ Si ₃	pk-Schichten; 0,01–1 mm	TiCl ₄ + SiCl ₄ + H ₂ Gasphasenabscheidung an $\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzten Graphitstäben.
TiCuSi E-Phase	EK, säulenförmig, $\varnothing \leq 1 \text{ mm}$, Länge $\leq 10 \text{ mm}$. Nur lös. in HF + HNO ₃ . Zers. ab 1000 °C in Ti ₅ Si ₃ + Cu-Silicide. $\sigma = 1 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, paramagnet. $x = 2 \cdot 10^{-6}$	TiSi ₂ + CuO } Schmelzen Ti + Si + Cu }
Ti _{0,5} Zr _{0,5} CuSi E-Phase	EK, Form und Verhalten gegen Säuren wie TiCuSi	(TiSi ₂ + ZrSi ₂ + Cu)-Schmelzen
Ti ₃ SiC ₂	pk-Lamellen oder schieferartige Rinden, graphitartiger Stoff, nur lös. in HF + HNO ₃ . Wird in O ₂ (1 atm bei 300 °C) langsam oxidiert zu Anatas und amorpher Kieselsäure	TiCl ₄ + SiCl ₄ + CCl ₄ + H ₂ an auf 1000–1400 °C erhitzten Graphit- oder Titanstäben

sich mit GaCH₃Cl₂ hochperfekte einkristalline GaAs-Schichten herstellen lassen, wenn die verdampfte Verbindung im Gemisch mit H₂ und Arsen vor der Beschichtung auf $\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 cm/sec (700 °C) und einer Gas-Zusammensetzung von $\approx 50 \text{ Vol-}\%$ H₂, $\approx 15\text{--}30 \text{ Vol-}\%$ Arsen und 20–35 Vol-% GaCH₃Cl₂ liegt die Aufwachgeschwindigkeit auf (111) bei 0,3–1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Mit Ga(CH₃)₂Cl konnten bisher nur polykristalline Schichten erzielt werden. Bei 350–700 °C und niedriger Konzentration an GaCH₃Cl₂ 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 Anorganisch Chemie der Universität München,
Forschungslaboratorium für Festkörperchemie
8 München 8, Anzinger Straße 1

[1] An den Versuchen waren die Herren Beringer, 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 TiSi₂, sondern erstmals eine ternäre (TiCuSi)^[3] und quaternäre E-Phase (Ti_{0,5}Zr_{0,5}, CuSi)^[4].

4. Das graphitartige Komplexcarbid Ti₃SiC₂ 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. hebd. 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 Fragmentierungssubstanzen von Homo- und Copolymerisaten verwendet. Beispiele für die Ergebnisse^[1]: