

Herstellung und Charakterisierung von metamorphen Pufferschichten für Ga(AsP)-Tandem-Solarzellen auf Si



DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Jens Ohlmann
aus Bad Nauheim

Marburg, 2012

Vom Fachbereich Physik der Phillips-Universität Marburg (Hochschulkenziffer: 1180) als
Dissertation am 12.11.2012 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. K. Volz

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heimbrod

Tag der mündlichen Prüfung 21.1.2013.

*Es ist nicht das Wissen, sondern das Lernen,
nicht das Besitzen, sondern das Erwerben,
nicht das Dasein, sondern das Hinkommen,
was den größten Genuss gewährt.*

Carl Friedrich Gauß

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Halbleiter	5
2.1.1	Kristallstruktur	5
2.1.2	Bandstruktur	9
2.1.3	Dotierung von Halbleitern	12
2.2	Kristalldefekte	13
2.2.1	Struktur der Versetzungen	14
2.2.2	Dynamik von Versetzungen	17
2.2.3	Entstehung von Versetzungen	18
2.2.4	Antiphasen	23
2.3	Physik der Solarzelle	25
2.3.1	Grundlagen der Photovoltaik	25
2.3.2	Mono-junctions	29
2.3.3	Multi-junctions	31
3	Experimentelle Methoden	35
3.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie	35
3.1.1	Aufbau und Funktion einer MOPVE-Anlage	36
3.1.2	Kristallwachstum	38
3.1.3	Experimentelle Details der MOVPE	42
3.2	Röntgen-Beugung	46
3.2.1	Aufbau des Röntgen-Diffraktometer	46
3.2.2	Rocking-Curve Messungen	48
3.2.3	Reciprocal Space Maps	50
3.2.4	X-ray Reflectometry	53
3.3	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	56
3.3.1	TEM-Probenpräparation	57

3.3.2	TEM-Aufbau	58
3.3.3	Dunkelfeld-Abbildung	59
3.3.4	Schwachstrahl-Dunkelfeld-Abbildung	62
3.4	Hall-Messungen	64
3.5	Photolumineszenz-Messungen	64
3.6	Rasterkraft-Mikroskopie	65
4	GaP Nukleation	69
4.1	Optimierte GaP-Nukleation	70
4.2	Optimiertes GaP-Wachstum auf fehlorientiertem Substrat	76
5	Wachstum und Dotierung von Ga(AsP)	83
5.1	Wachstum von Ga(AsP)	83
5.2	Dotierung von Ga(AsP)	87
6	Relaxation	91
6.1	Relaxation von Einfachschichten aus Ga(AsP)	91
6.1.1	Grundlegende Relaxation von Einfachschichten	92
6.1.2	Einfluss von Polarität und Fehlorientierung auf die Relaxation	96
6.2	Relaxation von Mehrfachschichten aus Ga(AsP)	102
6.3	Verkipfung der Kristallebenen durch Relaxation	113
6.4	Einfluss der Relaxation auf die Oberfläche	128
7	Analyse der Solarzellen	133
7.1	Defektdichtenbestimmung von metamorphen Puffern	133
7.2	Ergebnisse der Solarzellen-Analyse	140
8	Zusammenfassung und Ausblick	153
9	Summary	159
	Literaturverzeichnis	161
	Abbildungsverzeichnis	171
	Tabellenverzeichnis	175
	Abkürzungsverzeichnis	177
A	Defektdichtenbestimmung mittels XRD Halbwertsbreiten-Analyse	179
B	Lebenslauf	183

KAPITEL 1

Einleitung

Viele Errungenschaften unseres heutigen Lebensstandards beruhen auf der nahezu grenzenlosen Verfügbarkeit von günstiger Energie. Da auch die ökonomische Entwicklung der Schwellenländer, allen voran in China, schneller voranschreitet, wird der weltweite Energiebedarf weiter steigen.

Bisher wird die Primärenergie durch das Verbrennen fossiler Brennstoffen und der Nutzung der atomaren Kernspaltung erzeugt. Beide Methoden sind aber mit vielen Nachteilen behaftet. Während die endlichen Vorräte der fossilen Energieträger dem Ende zugehen, bewirkt der bei ihrer Verbrennung entstehende Kohlendioxidausstoß einen Klimawandel mit schwer vorhersehbaren Folgen. Zudem kann die ungleichmäßige Verteilung dieser Rohstoffe auf der Erde zu politischen und sogar bewaffneten Konflikten führen. Zuletzt ist die Förderung der fossilen Rohstoffe oft mit starken Umweltbelastungen behaftet wie die Beispiele der Erdölgewinnung aus Ölsand in Kanada, der Unfall der Ölbohrplattform Deepwater Horizon im April 2010 und die Förderung von Erdgas mit der Fracking-Methode [1] belegen. Auch die für die Kernenergie wichtigen Uranvorkommen sind endlich [2]. Daneben bleibt die Nutzung der Kernenergie ein Risiko für die Umwelt, wie das Reaktorunglück von Fukushima 2011 zeigt, und politisch umstritten, da sie möglicherweise der Verbreitung von Kernwaffen Vorschub leistet. Bis heute ist die sichere Langzeitlagerung der radioaktiven Abfälle ungeklärt.

Zur Lösung dieser Probleme muss der Energieverbrauch gesenkt und neue, regenerative Energiequellen erschlossen werden. Dafür bietet sich ein Energiemix aus Wind-, Sonnen-, Wasserenergie, Geothermie sowie die Nutzung nachwachsender Rohstoffe an. In Deutschland verspricht besonders der Ausbau der Wind- und Sonnenkraft ein hohes Potential zur Energiegewinnung [3]. Bereits heute erreichen Windkraftanlagen Stromgestehungskosten in der Höhe von konventionellen Kraftwerken. Die Photovoltaik, bei der Sonnenlicht ohne Umweg in Strom umgewandelt wird, bedarf im Gegensatz dazu eine Weiterentwicklung, bevor sie auch ohne staatliche Förderung konkurrenzfähig wird.

Die direkte Umwandlung von Licht in Strom erfolgt bei der Photovoltaik durch die Absorption von Photonen und anschließende Trennung der dabei entstehenden positiven und negativen Ladungsträger in Halbleitermaterialien. Damit diese Technologie langfristig konkurrenzfähig wird, müssen jedoch die Stromgestehungskosten weiter gesenkt werden. Dafür bieten sich zwei Wege an. Einerseits die Verringerung der Produktionskosten und andererseits die Erhöhung der Effizienz der Solarzellen.

Eine Steigerung der Effizienz der heute gängigen Solarzellen aus Silizium (Si) ist nur bedingt möglich, da ein Halbleiter nur einen Teil des Sonnenspektrums effektiv absorbiert. Das theoretische Umwandlungslimit von Licht zu Strom von Solarzellen aus einem Material (Einfach-Solarzelle) liegt daher bei 29% [4]. Durch die Kombinationen mehrerer Halbleitermaterialien mit aufeinander abgestimmten Bandlücken kann aber ein größerer Teil des Sonnenlichts absorbiert werden. Diese Mehrfach-Solarzellen aus III-V-Halbleiterkristallen (siehe Kapitel 2.1) erreichen bereits heute eine Effizienz von über 40% [5]. Ihre Herstellung erfordert jedoch kostspielige Produktionsmethoden wie die metallorganische Gasphasenepitaxie (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*, MOVPE) und teure Rohstoffe wie einkristalline Halbleiterscheiben (*Wafer*) aus Germanium (Ge), wodurch ihr Einsatz auf Nischenmärkte beschränkt bleibt. Durch preisgünstige Linsen oder Spiegel kann jedoch Licht eines großen Bereichs auf wenige kleine Solarzellen fokussiert werden, wodurch sich die benötigte Solarzellenfläche reduziert. Neben einer Kostenersparnis steigert diese Konzentration zusätzlich die Effizienz der Zellen (siehe Kapitel 2.3.3).

Für konkurrenzfähige Stromgestehungskosten müssen auch die Produktionskosten weiter gesenkt werden. Da der Kostenanteil der Ge-Substrate den größten Einzelposten im Herstellungsprozess darstellt, könnte ein Wechsel zu Si-Substraten über 15% am Gesamtpreis einsparen [6]. Darüber hinaus existiert eine hochentwickelte Si-Technologie, die Substratgrößen von bis zu 300 mm Durchmesser bietet. Bereits durch die Kombination einer Si-Solarzelle mit nur einer weiteren Solarzelle einer Bandlücke von 1.7 eV kann theoretisch eine Effizienz von 43% erreicht werden [7]. Um diese hohen Werte jedoch zu ermöglichen, müssen die beiden Zellen in guter Qualität aufeinander abgeschieden werden, was gleiche Gitterkonstanten voraussetzt. Andernfalls bilden sich während der Herstellung Kristalldefekte, welche die Effizienz reduzieren. Ein Blick in die Abbildung 1.1, in der die Bandlücken einiger konventioneller Halbleiter als Funktion ihrer Gitterkonstanten aufgezeichnet sind, zeigt leider kein Material, welches die richtige Bandlücke mit der Gitterkonstante von Si vereint. Um diese Problem zu überwinden, werden zwei Ansätze verfolgt. Ein Weg führt über die Entwicklung neuer Halbleitermaterialien, welche passende Gitterkonstanten aufweisen, wie z.B. der verdünnt-stickstoffhaltige Verbindungshalbleiter Ga(NAsP). Bisherige Versuche scheitern jedoch noch an einer geringen Materialqualität [9]. Eine alternative Lösung bietet die Integration einer Zwischenschicht, in welcher die Gitterkonstante des Kristalls gezielt verändert wird. Die Anzahl der dabei entstehenden

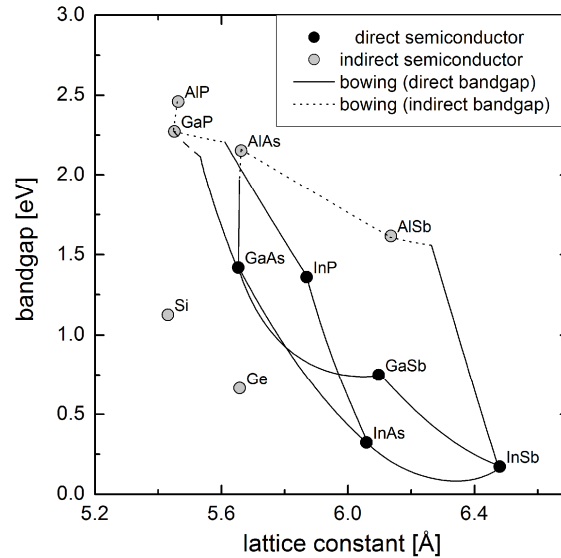


Abbildung 1.1: Übersicht über die Bandlücke und die Gitterkonstante einiger III-V-Halbleiter sowie Si und Ge. Graue Datenpunkte sind indirekte, schwarze direkte Halbleiter. Gestrichelte Linien sind indirekte, durchgezogene direkte ternäre Halbleiter. Nach [8].

Kristalldefekte muss durch ein geeignetes Design dieser metamorphen Pufferschichten minimiert und ihre Ausdehnung möglichst auf diese Region eingeschränkt werden. Darüber kann dann ein konventioneller, direkter Halbleiter mit einer anderen Gitterkonstante aber geeigneter Bandlücke, wie z.B. Ga(AsP), als Solarzellenmaterial verwendet werden. Reichen jedoch die Defekte aus dem Puffer bis in die Solarzelle, sinkt ihre Effizienz drastisch. Der Puffer muss zwei weitere Anforderungen erfüllen: Einerseits muss er transparent für den Anteil des Sonnenlichts sein, welcher in der unteren Zelle absorbiert werden soll. Andererseits muss er den elektrischen Strom leiten, da die beiden Solarzellen in Serie betrieben werden. Der ternäre Halbleiter Ga(AsP) kann all diese Bedingungen erfüllen, wobei er im Vergleich zu den alternativen Materialien gleichzeitig den geringsten Unterschied in der Gitterkonstante zu Si aufweist.

In dieser Arbeit soll das Potential dieser Tandem-Solarzelle durch die Herstellung einer Einfach-Solarzelle aus Ga(AsP) auf Si mit der MOVPE ermittelt werden. Diese Aufgabe lässt sich in drei Bereiche unterteilen:

- Nukleation der Verbindungshalbleiter auf Si-Substrat
- Wachstum einer qualitativ hochwertigen metamorphen Pufferstruktur
- Wachstum einer Ga(AsP)-Einfach-Solarzelle

Der erste kritische Schritt auf dem Weg zu einer Tandem-Solarzelle ist der Übergang zwischen Si und den Verbindungshalbleitern. Eine hochwertige GaP-Nukleationsschicht

auf dem Si-Substrat bietet eine gute Basis für die metamorphe Pufferstruktur. Daher beschäftigt sich der erste Teil dieser Arbeit mit der Optimierung der GaP-Kristallqualität auf Si. Eine Analyse und Bewertung der einzelnen Wachstumsschritte durch Röntgenbeugung, Röntgenreflektometrie, Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht eine umfassende Anpassung der Übergangsschicht für die Bedürfnisse der Solarzellen.

Der zweite wichtige Baustein der Tandem-Solarzelle ist der metamorphe Puffer, welcher ohne ein detailliertes Wissen über die Relaxation von Halbleiterkristallen nicht realisiert werden kann. Im Hauptteil dieser Arbeit wird daher die Art, die Entstehung und die Entwicklung der Defektstrukturen während des Wachstums untersucht. Dabei wird der Einfluss der verschiedenen Wachstumsparameter auf diese näher analysiert und ein empirisches Modell für die Relaxation entwickelt. Durch die Untersuchung der bei der Relaxation auftretenden Verkipfung der Netzebenen kann das Verständnis der Relaxation überprüft und vertieft werden. Auch hier erlaubt die Rasterkraftmikroskopie eine detaillierte Untersuchung der Oberflächenqualität, während die Röntgenbeugung Informationen über die Zusammensetzung, Verspannung und Relaxation der einzelnen Schichten liefert. Ergänzend bietet die Transmissionselektronenmikroskopie ein genaues Bild über die Art und Verteilung der Defektstrukturen.

Der letzte Bereich behandelt die Charakterisierung der Einfach-Solarzelle. Zunächst erfolgt eine Analyse der Defektdichte oberhalb des Puffers, da diese Größe entscheidend für die Effizienz von metamorphen Solarzellen ist. Nur mit ihrer Kenntnis können die Leistungsdaten der Solarzellen verstanden werden, welche im Anschluss analysiert und mit den Ergebnissen der strukturellen und optischen Charakterisierung in Verbindung gebracht werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich daher wie folgt: Nach der Einleitung folgt im zweiten Kapitel eine Einführung in die für das Verständnis der Arbeit wichtigen physikalischen Grundlagen von Halbleitern, Defekten und Solarzellen. Ein Überblick über die verwendeten experimentellen Methoden zur Herstellung und Untersuchung der Halbleiter-Proben wird in Kapitel drei geboten. Nach Kapitel 4, welches die GaP-Nukleation behandelt, werden die Details des Kristallwachstums mittels MOVPE in Kapitel 5 dargestellt. Kapitel 6 präsentiert die Ergebnisse der Relaxation von Ga(AsP)-Halbleitern und Kapitel 7 die der Analyse der Solarzellen. Zuletzt folgt die Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche weiterführende Experimente.

Diese Arbeit entstand im Struktur und Technologie Laboratorium (STRL) und am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg, in den Arbeitsgruppen von Frau Prof. Dr. Kerstin Volz und Herrn Dr. habil. Wolfgang Stolz.

KAPITEL 2

Physikalische Grundlagen

Die für ein Verständnis notwendigen physikalischen Grundlagen sollen in diesem Kapitel kurz dargestellt werden. Der erste Teil (Kapitel 2.1) behandelt die elementaren Eigenschaften von Halbleitern, angefangen bei ihrer Struktur bis hin zu ihren elektronischen Eigenschaften. Da die Solarzellen auf metamorphen Pufferstrukturen abgeschieden werden, ist ein tiefes Verständnis der dabei auftretenden Kristalldefekte notwendig. Der zweite Teil (Kapitel 2.2) beschäftigt sich daher eingehend mit dieser Thematik. Zuletzt (Kapitel 2.3) folgt eine kleine Einführung in die Physik der Halbleiter-Solarzellen.

2.1 Halbleiter

2.1.1 Kristallstruktur

Da das Prinzip der hier entwickelten Solarzellen auf einem Halbleiter pn-Übergang beruht, werden im Folgenden einige Eigenschaften dieser Materialgruppe näher dargestellt. Halbleiter zeigen eine starke Abhängigkeit ihrer elektronischen Eigenschaften von Temperatur und Reinheit des Materials. Im Gegensatz zu Metallen nimmt ihr elektrischer Widerstand mit steigender Temperatur ab und kann durch das gezielte Einbringen von Fremdatomen (Dotieren) in ihre Kristallstruktur über Größenordnungen beeinflusst werden. Sie überspannen dabei einen Widerstandsbereich von $10^{-4} - 10^{-8} \Omega cm$. Die für diese Arbeit wichtigen anorganischen Halbleiter können dabei in zwei Gruppen unterteilt werden: Die einelementigen aus Si oder Ge und die Verbindungshalbleiter aus zwei oder mehr unterschiedlichen Elementen. Durch die bei dieser Gruppe immer vorliegende sp^3 -Hybridisierung, bestehen letztere aus jeweils einem Element mit x und einem mit (8-x) Valenzelektronen. Sie werden entsprechend dieser Zahlen kategorisiert. Beispiele für die verschiedenen Gruppen sind MgO für II-VI-Halbleiter, GaAs für III-V-Halbleiter und Si-Ge für IV-IV-Halbleiter. Halbleiter bilden im Idealfall einen einkristallinen Festkörper, der durch die unendliche

Wiederholung einer identischen Struktureinheit entsteht. Mathematisch formuliert, spannen die Gittervektoren \vec{a}_i ein dreidimensionales Gitter auf, in dem jede Position einer Einheitszelle durch einen Translationsvektor \vec{R} dargestellt wird. Dieser kann durch eine Linearkombination der Gittervektoren beschrieben werden:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

Dabei sind n_i ganze Zahlen. Bei der Wahl der Einheitszelle existieren verschiedene Möglichkeiten. Neben der primitiven Einheitszelle, die nur aus einem Gitterplatz besteht, werden häufig auch andere verwendet, welche die Symmetrien des entsprechenden Kristalls besser widerspiegeln. Für die relevanten Diamant- und Zinkblende-Kristalle ist die kubisch flächenzentrierte (*face centered cubic, fcc*) Einheitszelle mit vier Gitterplätzen ein solches Beispiel (Abbildung 2.1). Die Einheitszelle legt auch die Gitterkonstante des Kristalls fest. Hier entspricht sie der Kantenlänge des Würfels.

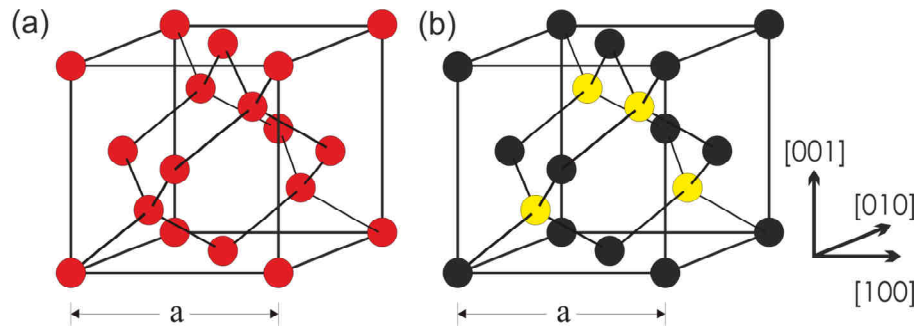


Abbildung 2.1: Diamant- (a) und Zinkblende-Kristallstruktur (b). In (b) repräsentieren gelbe und schwarze Punkte die unterschiedlichen Elemente. Die Kristallrichtungen sind rechts eingezeichnet.

Durch die sp^3 -Hybridisierung bilden die Atome kovalente Bindungen¹ zu vier tetragonal im Raum verteilten Atomen. Die zuvor beschriebenen Elemente kristallisieren so entweder in einer Wurzit- oder Diamantstruktur. Letztere lässt sich durch zwei um ein Viertel der Raumdiagonalen verschobene fcc-Gitter beschreiben und ist in Abbildung 2.1 (a) abgebildet. Im Fall von Verbindungshalbleitern sitzen die unterschiedlichen Atome auf den beiden fcc-Untergittern getrennt und bilden eine Zinkblende-Konfiguration (Abbildung 2.1 (b)).

Zum besseren Verständnis bei der Diskussion von Kristallstrukturen wurden die Bezeichnungen für Gitterpunkte, Richtungen und Ebenen genau definiert. Die Grundlage bilden dabei die Gittervektoren \vec{a}_i (rechts in Abbildung 2.1). Mit ihrer Hilfe können nach Gleichung 2.1 Gitterpunkte und Richtungen durch ein natürliches Zahlentupel festgelegt

¹ Die Bindungen besitzen einen ionischen Charakter für Elemente außerhalb der vierten Hauptgruppe.

werden. Zur Beschreibung der Kristallebenen wurden die Millerschen Indizes eingeführt, die sich wie folgt bestimmen: Die drei Schnittpunkte der Ebene mit Vektoren parallel zu den Gittervektoren liefern jeweils eine Zahl. Nach der Bildung des Kehrwerts dieses Tripels werden die kleinsten ganzen Zahlen gesucht, welche das selbe Verhältnis aufweisen. Für kubische Kristalle entspricht der durch die Millerschen Indizes gebildet Vektor dem Normalenvektor. Einige Beispiele sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Details der Nomenklaturen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

realer Raum	reziproker Raum	Indizes
einzelne Richtung	einzelne Ebene	$[UVW]$
generelle Richtung	generelle Ebene	$\langle UVW \rangle$
einzelne Ebenenschar	einzelne Richtung	(UVW)
generelle Ebenenschar	generelle Richtung	$\{UVW\}$
einzelner Gitterpunkt		UVW

Tabelle 2.1: Nomenklatur des Gitters.

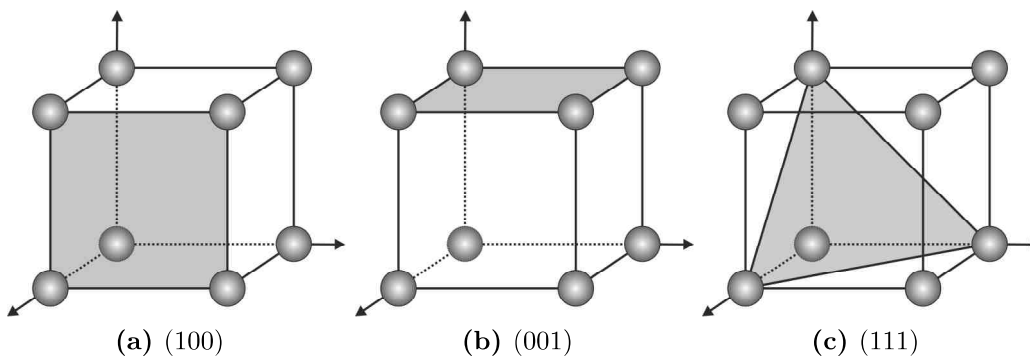


Abbildung 2.2: Millerschen Indizes einiger Kristallebenen.

Das reziproke Gitter im Impulsraum ist für das Verständnis von Beugungsphänomenen und der Bandstruktur hilfreich. Dieses Gitter wird dabei analog zum realen Kristall durch einen Gittervektor \vec{G} aufgespannt:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (2.2)$$

wobei die Basisvektoren \vec{b}_i durch

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{V}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)\end{aligned}\tag{2.3}$$

gegeben sind. Hier ist V das Volumen der Einheitszelle und h, k, l ganze Zahlen. Die hier relevanten fcc-Gitter transformieren sich in kubisch raumzentrierte Gitter (*body centered cubic*, bcc).

Für die Diskussion der Bandstruktur sind einige besondere Punkte definiert: Γ bezeichnet das Zonenzentrum; X, L und K die Schnittpunkte Brillouin-Zone¹ mit der [100]-, [111]- und [110]-Richtung.

Die zweiatomige Basis des Zinkblende-Kristalls führt zu einem Symmetriebruch. Dieser Effekt wird als Polarität bezeichnet. In Abbildung 2.3 sind die Projektionen der Einheitszelle in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gezeigt. Die gelben Atome repräsentieren Elemente mit drei Valenzelektronen (Gruppe-III), die schwarzen mit fünf (Gruppe-V). Befinden sich in dieser Projektion die Gruppe-III-Atome oberhalb der Gruppe-V-Atome, spricht man von einem III-polaren Kristall (a), ansonsten von einem V-polaren (b). Zur besseren Orientierung sind die entsprechenden Atome mit einem roten Kreis gekennzeichnet. Durch die Rotation der Blickrichtung um 90° um die [001]-Achse wechselt der Kristall seine Polarität. Der Symmetriebruch beeinflusst die physikalischen Eigenschaften in verschiedenen Bereichen. Der Übergang von polaren zu unpolaren Kristallen und die Bildung von Kristalldefekten sind entsprechende Beispiele. In dieser Arbeit wird die III-polare Richtung als [1-10]- und die V-polare als [110]-Richtung festgelegt. Damit sitzt das Gruppe-III-Atom im Ursprung der Einheitszelle bei 000 und das Gruppe-V-Atom bei $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$.

Neben den bisher erwähnten binären Verbindungshalbleitern können auch Legierungen aus drei oder mehr Elementen einen Halbleiter bilden. Die Anzahl der Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome bleibt dabei gleich. Innerhalb der beiden fcc-Untergitter kommt es zu einer Vermischung der unterschiedlichen Elemente. Ein einfaches Beispiel ist der in dieser Arbeit untersuchte ternäre Halbleiter Galliumarsenidphosphid $Ga(As_xP_{1-x})$. In diesem Halbleiter sind $x/100$ der Phosphor-Atome (P) durch Arsen-Atome (As) auf dem Gruppe-V-Untergitter ersetzt. In erster Näherung ändert sich die Gitterkonstante dieser Legierung linear mit der Konzentration der einzelnen Verbindungen. Diese Gesetzmäßigkeit wird als

¹ Die primitive Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Raums.

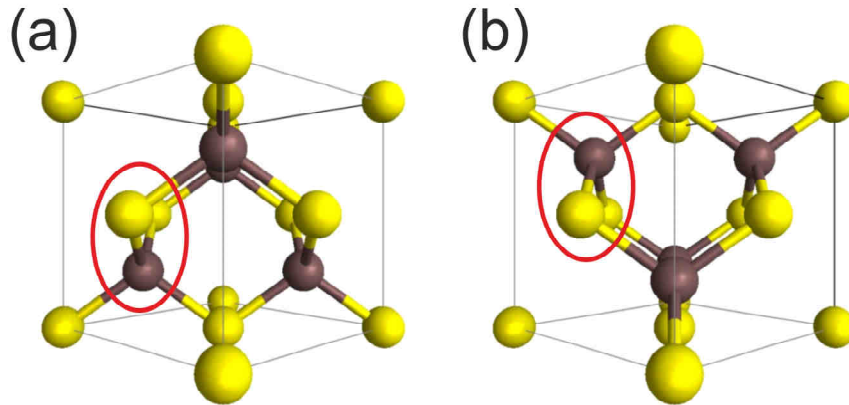


Abbildung 2.3: Polarität innerhalb des Zinkblendekristalls: Gelbe Kugeln zeigen Gruppe-III-Atome und schwarze Gruppe-V-Atome. (a) zeigt einen III-polaren Kristall, in dem sich die Gruppe-III-Atome oberhalb der Gruppe-V-Atome befinden (roter Kreis). (b) zeigt den V-polaren Kristall (roter Kreis).

Vegrad'sches Gesetz [10] bezeichnet:

$$a_{Ga(As_xP_{1-x})} = (1 - x) \cdot a_{GaP} + x \cdot a_{GaAs} \quad (2.4)$$

Die Aussage bezüglich einer Konzentration eines Elements wie As oder P bezieht sich in dieser Arbeit ausschliesslich auf des jeweilige Untergitter. Alle III-V-Kristalle sind stöchiometrisch und haben gleiche Anteile an Gruppe-III- und Gruppe-V-Atomen.

2.1.2 Bandstruktur

Elektronen in einem Atom wechselwirken mit dem Atomkern. Dadurch besitzen sie diskrete Energieniveaus. Innerhalb eines Festkörpers kommt es aber zu einer Überlagerung der Wellenfunktionen der Elektronen. Die diskreten Energieniveaus verschmieren so zu breiten Bändern. Die Beschreibung der Bewegung der Elektronen im, durch die positiven Atomrümpfe verursachten, periodischen Potential kann durch das Bloch-Theorem erfolgen. Dabei werden die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung als Produkt einer gitterperiodischen Blochfunktion mit ebenen Wellen gebildet. Die daraus abgeleitete Dispersionskurve $E(\vec{k})$ beschreibt die Energiezustände der Elektronen als Funktion der Wellenvektoren \vec{k} . Mit dieser Einteilchen-Theorie lässt sich die Entstehung der für Halbleiter typischen Bandstruktur erklären. Diese kann in drei wichtige Energie-Regionen unterteilt werden (Abbildung 2.4): Das Valenzband ist das letzte mit Elektronen vollbesetzte Band. Oberhalb davon befindet sich die Bandlücke (*bandgap*) in der keine elektronischen Zustände erlaubt sind, in Abbildung 2.4 mit E_g bezeichnet. Im oberen Drittel liegt das bei $T = 0 K$ unbesetzte

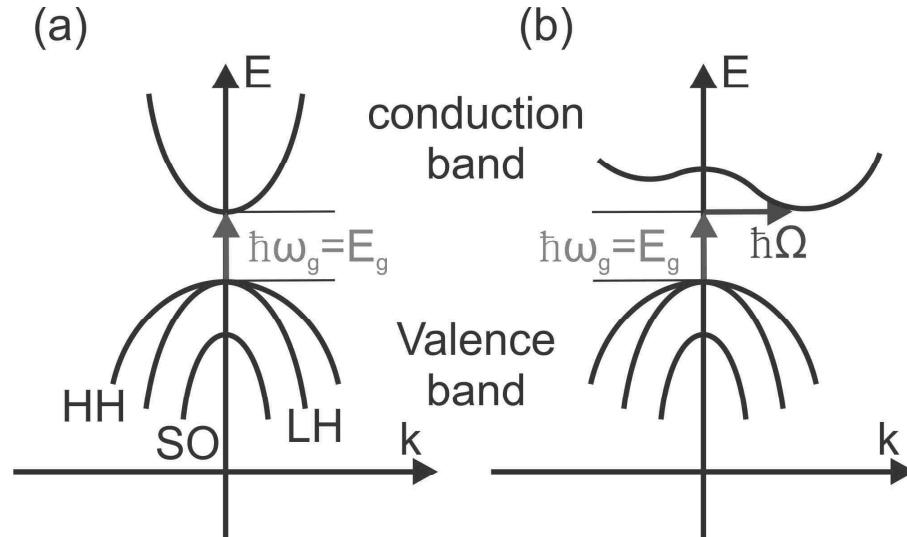


Abbildung 2.4: Schematische Bandstruktur für direkte (a) und indirekte (b) Halbleiter.

Leitungsband. Quantitativ lässt sich dies mit Hilfe der Besetzungsdichte $n(E)$ beschreiben:

$$n(E) = 2f(E)Z(E) , \quad (2.5)$$

wobei $f(E)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit und $Z(E)$ die Zustandsdichte repräsentieren. Für $f(E)$ wird bei Elektronen die Fermi-Dirac-Verteilung verwendet:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1} . \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante und die Fermi-Energie E_F , die Energie des höchsten, bei $T = 0 \text{ K}$ besetzten Zustandes. Für dreidimensionale Kristalle folgt für $Z_{3D}(E)$

$$Z_{3D}(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.7)$$

wobei \hbar das Plancksche Wirkungsquantum und m die Elektronenmasse darstellt. Da die Fermi-Energie für $T = 0 \text{ K}$ in der Mitte der Bandlücke sitzt, ist jeder Zustand im Valenzband besetzt und im Leitungsband unbesetzt. So können die Ladungsträger keinen Impuls aufnehmen, wodurch der Halbleiter elektrisch isolierend ist. Durch thermische oder optische Anregungen können Elektronen in das Leitungsband gehoben werden, so dass ein Elektronenloch im Valenzband entsteht. Sowohl Elektron als auch Loch können jetzt einen Impuls aufnehmen und zur elektrischen Leitung beitragen. Daher unterscheidet die

Größe und Existenz des verbotenen Bereichs einen Halbleiter von Isolatoren und Metallen. Bei Isolatoren ist die Bandlücke ($E_g > 3.5 \text{ eV}$) zu groß, um Elektronen durch thermische Anregung ins Leitungsband zu heben. Bei Metallen ist keine Bandlücke vorhanden, sodass sie auch bei $T = 0 \text{ K}$ leiten.

Der Verlauf der Bandstruktur teilt die Halbleiter in zwei Gruppen: Befindet sich das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum bei Γ (Abbildung 2.4 (a)), so handelt es sich dabei um einen direkten Halbleiter. Sitzt das Leitungsbandminimum nicht mehr direkt bei Γ , spricht man von einem indirekten Halbleiter (Abbildung 2.4 (b)). Dies wirkt sich auf die Absorption und Emission von Photonen aus. Besitzt ein Photon genügend Energie, ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband zu heben, kann das Photon absorbiert werden. Da der Photonen-Impuls sehr gering ist, handelt es sich quasi um einen senkrechten Übergang im k -Raum (Abbildung 2.4 (a)). Für indirekte Halbleiter wird daher zusätzlich ein Phonon benötigt, was einen Impuls bereit stellt, um den Übergang zu ermöglichen (Abbildung 2.4 (b)). Da beim zweiten Prozess zwei Teilchen beteiligt sind, ist die Wahrscheinlichkeit für die Absorption deutlich geringer. Eine analoge Betrachtung gilt auch für die Emission eines Photons durch Rekombination eines Elektron-Loch-Paars. Die Bandstruktur realer Halbleiter ist deutlich komplizierter. In Abbildung 2.4 ist dies für das Valenzband angedeutet. Man erkennt drei Bänder unterschiedlicher Krümmung und Energie. Da die effektive Elektronenmasse im Halbleiter antiproportional zur Krümmung der Dispersionskurve ist, spricht man von einem schweren Lochband (*heavy hole*, HH) und einem leichten Lochband (*light hole*, LH). Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es darüber hinaus zu einer Aufhebung der Entartung, wodurch das *Split-off*-Band (SO) entsteht. Auch die realen Leitungsbänder sind deutlich komplizierter. Abbildung 2.5 zeigt die berechneten Bandstrukturen für GaAs und GaP.

Die Bandlückenenergie kann bei ternären Verbindungshalbleitern, ähnlich wie schon ihre Gitterkonstante (Gleichung 2.4), aus der Lage der Bandlücken der binären Halbleiter interpoliert werden. Anders als die Gitterkonstante verläuft die Bandlücke als Funktion der Zusammensetzung nicht mehr linear. Ein zusätzlicher Parameter, der Bowingkoeffizient b_{bowing} , wird benötigt, um den Verlauf vollständig zu beschreiben. Für einen Mischkristall aus x Anteilen AB und $(1 - x)$ Anteilen AC ergibt sich die Bandlücke $E_{G,AB_xC_{1-x}}$ nach der virtuellen Kristall-Näherung (*virtual crystal approximation*, VCA) wie folgt:

$$E_{G,AB_xC_{1-x}} = xE_{G,AB} + (1 - x)E_{G,AC} + x(1 - x)b_{bowing} \quad (2.8)$$

Dabei wird eine statistische Verteilung der Atome vorausgesetzt. Der materialabhängige Bowingkoeffizient muss dabei experimentell bestimmt werden. Eine Übersicht der Bandlücken für einige III-V-Halbleiter ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Weitere Details finden sich in [8].

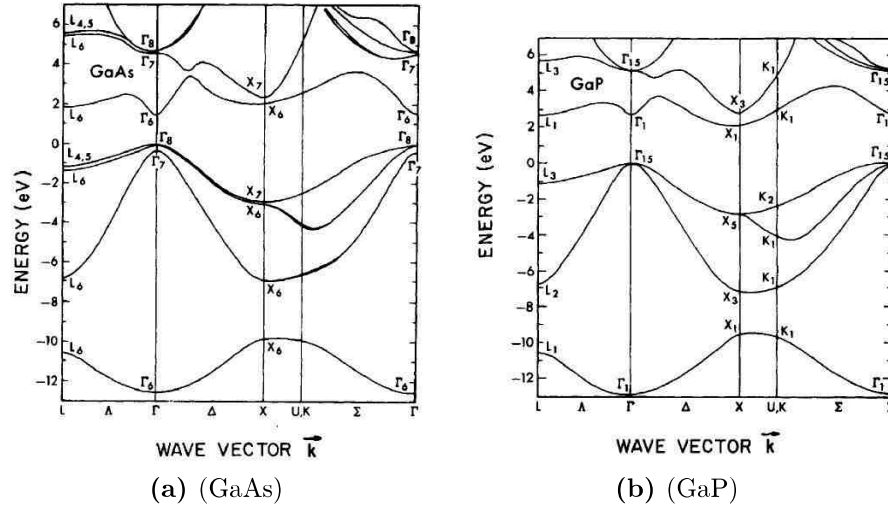


Abbildung 2.5: Berechnete Bandstruktur für (a) GaAs (direkt) und (b) GaP (indirekt) nach [11].

2.1.3 Dotierung von Halbleitern

Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_i ist nach Gleichung 2.5 primär durch die Temperatur und die Bandlücke bestimmt. Da hier die Löcherkonzentration p im Valenzband der Elektronenkonzentration n im Leitungsband entspricht, folgt:

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \exp \left(\frac{-E_g}{2k_B T} \right) \quad (2.9)$$

$$= \sqrt{N_{eff}^L N_{eff}^V} \exp \left(\frac{-E_g}{2k_B T} \right), \quad (2.10)$$

wobei m_i^* die effektiven Massen der Elektronen bzw. Löcher und N_{eff}^i die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- und Valenzbands sind. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration von z.B. $n_i = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bei 300 K im Fall von Si reicht für technologische Anwendungen nicht aus. Daher wird durch das gezielte Einbringen von Fremdatomen die Ladungsträgerkonzentration manipuliert. Die elektrisch aktiven Störstellen erhöhen die Zahl der freien Elektronen bzw. Löcher indem sie weitere Elektronen abgeben (Donator) oder aufnehmen (Akzeptor). Im Fall von Si wäre ein B-Atom ein Akzeptor, da es nur drei Valenzelektronen besitzt und ein weiteres benötigt, um vier kovalente Bindungen zu bilden. P dagegen besitzt ein Valenzelektron zu viel und dient daher als Donator in Si. Da der schwach geladene Atomrumpf an seinem Ort zurück bleibt, kann man die Energie mit einem modifizierten Wasserstoffmodell beschreiben. Die daraus gewonnenen Energieniveaus der Elektronen liegen leicht unterhalb des Leitungsbandes für Donatoren und leicht oberhalb des Valenzbands für Akzeptoren. Dadurch genügen bereits geringe

thermische Energien, um die Elektronen in Akzeptorniveaus bzw. in das Leitungsband zu heben.

Die Ladungsträgerdichte im technologisch relevanten Temperaturbereich ist damit proportional zur Dichte N_i der elektrisch aktiven Dotieratome, da der intrinsische Anteil noch vernachlässigbar ist. Quantitativ gilt dann für Elektronen als Majoritätsladungsträger:

$$n_n = N_{eff}^L \exp\left(-\frac{E_L^n - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

$$= N_{eff}^L \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right), \quad (2.12)$$

wobei E_L^n die Energie am Leitungsbandminimum und E_D die Aktivierungsenergie des Donators repräsentieren. Gleichung 2.12 zeigt, dass E_F für dotierte Halbleiter bei tiefen Temperaturen zwischen das Donatorniveau und die Leitungsbandbandunterkante verschiebt. Halbleiter mit einer p-Dotierung zeigen ein entsprechendes Verhalten. Für höhere Temperaturen verhält sich der dotierte Halbleiter dann analog zum intrinsischen Fall. E_F liegt somit wieder in der Mitte der Bandlücke.

Für weitere Informationen zu den physikalischen Grundlagen von Halbleitern wird hier auf [12] verwiesen.

2.2 Kristalldefekte

Der perfekte Kristall, eine unendliche Wiederholung einer Einheitszelle, ist in der Realität nicht möglich. Neben den räumlichen Unterbrechungen durch die begrenzten Dimensionen weist eine reale Kristallstruktur auch weitere Defekte auf. Lange Zeit war die Kristallqualität so gering, dass die intrinsischen physikalischen Eigenschaften von Halbleitern durch die Einflüsse der Defekte überlagert wurden. Durch eine ständige Weiterentwicklung der Wachstumsmethoden konnte die Anzahl der Defekte zwar drastisch gesenkt werden, aber ein defektfreier Kristall ist aus Gründen der Entropie nicht realisierbar. Die verschiedenen Defekte lassen sich durch ihre Dimension kategorisieren:

- 0D-Defekte
- 1D-Defekte
- 2D-Defekte
- 3D-Defekte

Unter 0D-Defekten versteht man Punktdefekte wie Fehlstellen, Atome auf dem falschen Untergitter oder auf Zwischengitterplätzen sowie ungewollte Fremdatome. Bei 1D-Defekten

handelt es sich um Versetzungen. Da diesen eine besondere Rolle im Abbau von Verspannung innerhalb des Kristalls zukommt, werden die Details ihrer Struktur, ihrer Dynamik und ihrer Bildung in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

Beispiele für flächige 2D-Defekte sind Stapelfehler, in denen die Stapelfolge ABCABCABC gestört ist. Bei einer Stapelfolge ABCABABC, bei der eine Ebene fehlt, spricht man von einem intrinsischen Stapelfehler. Besitzt der Kristall eine Ebene zu viel, also ABCABACABC, handelt es sich um einen extrinsischen Stapelfehler. Weitere 2D-Defekte sind Antiphasengrenzen, die zwischen Kristallbereichen unterschiedlicher Polarität liegen (Kapitel 2.2.4) und Oberflächen. Dreidimensionale Volumendefekte sind Regionen des Kristalls, die sich durch Komposition, Orientierung, Polarität oder Struktur vom restlichen Kristall unterscheiden. Beispiele für verschiedene Orientierungen sind Zwillinge (*twins*), wo hingegen Antiphasendomänen (APD) Bereiche unterschiedlicher Polarität kennzeichnen (Kapitel 2.2.4). Für weitere Informationen wird hier auf [13] und auf [14] verwiesen.

2.2.1 Struktur der Versetzungen

Eine Versetzung bezeichnet einen eindimensionalen, linienhaften Defekt innerhalb eines Kristalls. Sie treten in vielen Varianten auf und sind verantwortlich für die plastische Verformung kristalliner Materialien, insbesondere der Metalle. Die Manipulation von Versetzungsdichten wird schon lange beim *Aushärten* von Metallen genutzt. Eine Versetzung kann durch zwei Vektoren charakterisiert werden. Der Linienvektor \vec{L} beschreibt den Verlauf des Defekts im Kristall, entlang dessen die offenen Bindungen vorliegen (Abbildung 2.6 (a)). Um die Anzahl dieser Bindung möglichst gering zu halten, verlaufen die Versetzungen in der Zinkblendestruktur entlang der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Richtungen. Der zweite Vektor ist der Burgers-Vektor \vec{b} . Beim Vergleich eines beliebigen, geschlossen Umlaufs im Uhrzeigersinn um die Versetzung mit dem exakt gleichen Umlauf im perfekten Kristall, schließt der letztere nicht mehr. Der Vektor, der benötigt wird diese Lücke zu schließen, entspricht dem Burgers-Vektor (Abbildung 2.6).

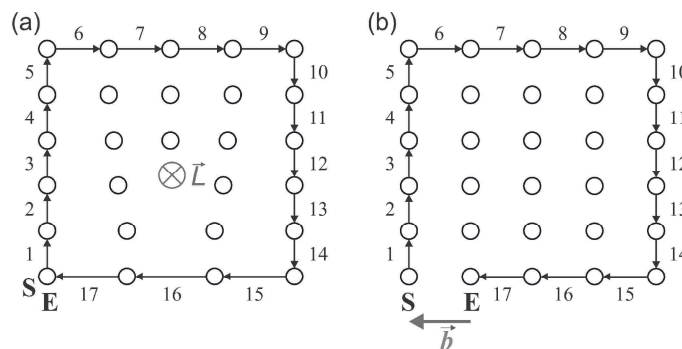


Abbildung 2.6: Bestimmung des Burgers-Vektors: (a) zeigt einen Kantenversetzung, (b) einen ungestörten Kristall.

Der Winkel zwischen \vec{L} und \vec{b} definiert den Typ der Versetzung. Bei 90° spricht man von einer Kantenversetzung (*edge-dislocation*) (Abbildung 2.6). Sind \vec{L} und \vec{b} parallel bzw. antiparallel handelt es sich um eine Schraubenversetzung (*screw-dislocation*). Bei Winkeln dazwischen spricht man von gemischten Versetzungen. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die 60° -Versetzungen. Zwei mögliche Konfigurationen dieser Defekte sind in Abbildung 2.7 dargestellt. In (a) ist das ältere shuffle-Modell abgebildet, während das neuere glide-Modell in (b) zu sehen ist. Die Modelle unterscheiden sich durch die beteiligte Atomsorte. Es ist bisher nicht möglich eine sichere Aussage zu machen, welcher Typ in der Realität vorliegt. Da eine Rekonstruktion, um die Anzahl der offenen Bindungen zu minimieren, wahrscheinlich ist, beschreibt vermutlich keines der beiden Modelle die tatsächliche Struktur.

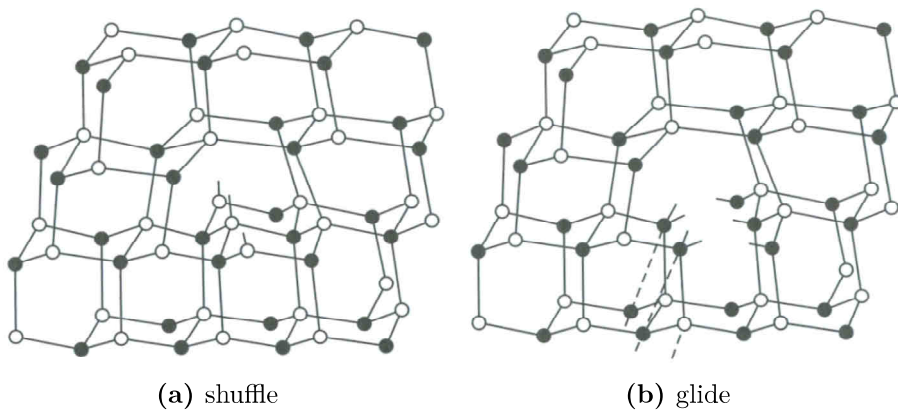


Abbildung 2.7: 60° -Versetzungen in der Zinkblendstruktur. (a) zeigt die shuffle-Konfiguration und (b) die glide-Konfiguration. Helle und dunkle Punkte stellen die Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome dar. Nach [15].

Versetzungen können nie innerhalb eines Kristalls enden, sondern enden an der Oberfläche oder bilden geschlossene Schleifen. Der Burgers-Vektor ist eine Erhaltungsgröße. Versetzungen können daher aufspalten oder annihilieren, solange der Gesamt-Burgers-Vektor konstant bleibt.

Die Energie einer Versetzung, bedingt durch die Verzerrung des Kristalls durch die eingeschobene extra Ebene, lässt sich durch die Elastizitätstheorie berechnen. Da sich kovalente Bindungen jedoch nicht stark verbiegen lassen, kommt es in der unmittelbaren Nähe zur Versetzung zum Aufbrechen einiger Bindungen. Die Energie des Kerns einer Versetzung kann daher nur angenähert werden. Quantitativ folgt:

$$E_{dis} = E_{core} + E_{elastic} \quad (2.13)$$

$$= E_{core} + \alpha G b^2, \quad (2.14)$$

wobei G das Schermodul, α eine Konstante und b die Länge des Burgers-Vektors repräsentieren. Da die Energie der Versetzung proportional zum Quadrat der Länge des Burgers-Vektors ist, entspricht dieser im Normalfall dem kleinstmöglichen Translationsvektor $\frac{a}{2}[110]$. Durch die starke Energieabhängigkeit kann es zu einer Aufspaltung von Versetzungen kommen. Hierbei entstehen zwei partielle Versetzungen \vec{b}_2 und \vec{b}_3 aus einer normalen Versetzung \vec{b}_1 :

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \vec{b}_2 + \vec{b}_3 \\ \frac{a}{2}[110] &= \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[121]\end{aligned}\quad (2.15)$$

Für die Energie folgt:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1^2 &\rightarrow \vec{b}_2^2 + \vec{b}_3^2 \\ \frac{a^2}{2} &> \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6}\end{aligned}\quad (2.16)$$

Durch die Aufspaltung sinkt die Gesamtenergie. Da es sich aber bei \vec{b}_2 und \vec{b}_3 nicht um vollständige Translationsvektoren handelt, entsteht zwischen den beiden Versetzungen ein intrinsischer Stapelfehler (Abbildung 2.8). Dessen Eigenenergie bestimmt den Abstand der beiden partiellen Versetzungen.

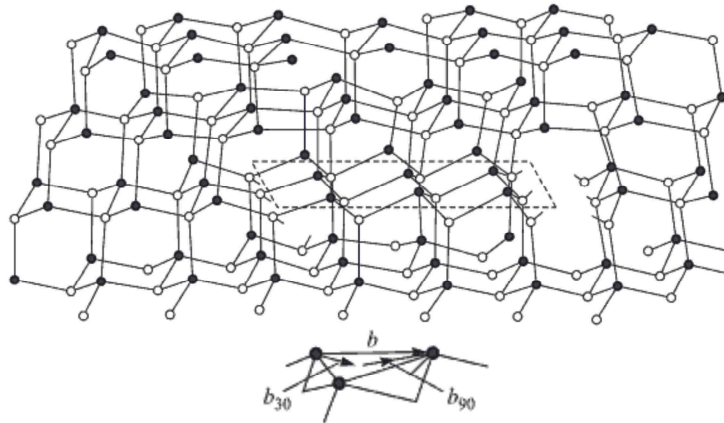


Abbildung 2.8: Aufspaltung einer 60°-Versetzung in zwei partielle Versetzungen: Der gestrichelte Bereich markiert den Stapelfehler. Das kleine Diagramm zeigt die Burgers-Vektoren der beteiligten Versetzungen. Nach [14].

2.2.2 Dynamik von Versetzungen

Die Dynamik von Versetzungen wird durch äußere Spannungsfelder dominiert. Diese Kräfte können Versetzungen in der durch den Linienvektor und den Burgers-Vektor aufgespannten Gleitebene bewegen. Der Vorgang des Gleitens einer 60° -Versetzung ist in Abbildung 2.9 illustriert. Die durch die beiden Vektoren bestimmte $\{111\}$ -Gleitebene liegt horizontal innerhalb dieser Darstellung, während der Linienvektor senkrecht zur Bildebene steht.

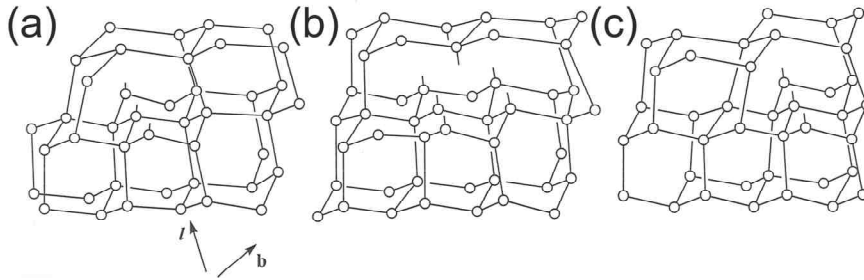


Abbildung 2.9: Gleitbewegung einer 60° -Versetzung in der Diamantstruktur. Die Versetzung in (a) verschiebt sich durch das Aufbrechen (b) und Neubilden (c) von Bindungen um einen Translationsvektor nach rechts. Nach [14].

Die Bewegung der Versetzung in (a) erfolgt durch das Aufbrechen der Bindungen in (b). Durch die Bildung von neuen Bindungen verschiebt sich die Versetzung um einen Translationsvektor nach rechts (c). Das Aufbrechen und Neubilden von Bindungen ist für das periodische Peierls-Potential, mit dem sich die Bewegung der Versetzungen beschreiben lässt, ursächlich. Dabei verläuft die Bewegung der Versetzung in kleinen Teilbereichen (*kinks*), wodurch die Anzahl der gleichzeitig aufgebrochenen Bindungen reduziert wird. Das Gleiten erlaubt eine Bewegung mit geringem Energieaufwand, allerdings nur innerhalb einer Ebene. Empirisch kann die Bewegung wie folgt beschrieben werden:

$$v = B_0 \tau^m \exp\left(\frac{-E_{D,v}}{k_B T}\right), \quad (2.17)$$

wobei B_0 und $m = 1 - 1.5$ (abhängig vom Typ der Versetzung) empirisch bestimmte Konstanten, τ die Verspannung und $E_{D,v}$ eine materialabhängige Aktivierungsenergie repräsentieren. Die empirischen Konstanten werden z.B. durch die Polarität [16] und die Dotierung [17] beeinflusst.

Neben der Bewegung durch Gleiten können Versetzungen auch senkrecht zu ihrer Gleitebene klettern. Bei dieser Bewegung werden Fehlstellen und Atome auf Zwischengitterplätzen absorbiert oder emittiert. Durch die notwendige, aber langsame Diffusion von Punktdefekten verläuft dieser Prozess deutlich langsamer und spielt beim Abbau der Verspannung eine untergeordnete Rolle.

Da Versetzungen Spannungsfelder erzeugen, kommt es zu einer Wechselwirkung untereinander. Eine genaue Beschreibung der Wechselwirkung ist im Allgemeinen sehr komplex. Ein einfaches Beispiel sind zwei Versetzungen gleichen Typs innerhalb einer Gleitebene. Ist ihr Burgers-Vektor parallel, stoßen sie sich ab, liegt er dagegen antiparallel ziehen sie sich an und annihilieren. Vereinfacht kann man dies mit der quadratischen Abhängigkeit der Energie einer Versetzung von der Länge ihres Burgers-Vektors erklären. Ein doppelt so langer Burgers-Vektor hätte die doppelte Energie im Vergleich zur Summe zweier einzelner. Deshalb kommt es zur Abstoßung der Versetzungen.

2.2.3 Entstehung von Versetzungen

Der Ursprung der Versetzungen innerhalb eines Kristalls sind plastische Verformungen, hervorgerufen durch Spannungsfelder. Die Ursachen dieser Spannungsfelder sind vielfältig. Für diese Arbeit ist die bei der Heteroepitaxie zweier Materialien unterschiedlicher Gitterkonstante entstehende Verspannung relevant. Beim epitaktischen Kristallwachstum (Kapitel 3.1) übernimmt die Schicht die laterale Gitterkonstante des Substrats. Im gitterangepassten Fall haben das Substrat und die Schicht die selbe Gitterkonstante und es können beliebig dicke Filme abgeschieden werden (Abbildung 2.10 (a)). Bei unterschiedlichen Gitterkonstanten kommt es zunächst zum pseudomorphen Wachstum, bei dem die Schicht tetragonal verzerrt wird (Abbildung 2.10 (b)). Die Verspannung $\varepsilon_{inplane}$ innerhalb der Wachstumsebene ergibt sich aus den Gitterkonstanten des Substrats a_S und der Schicht d

$$\varepsilon_{inplane} = \frac{a_S - d}{d} . \quad (2.18)$$

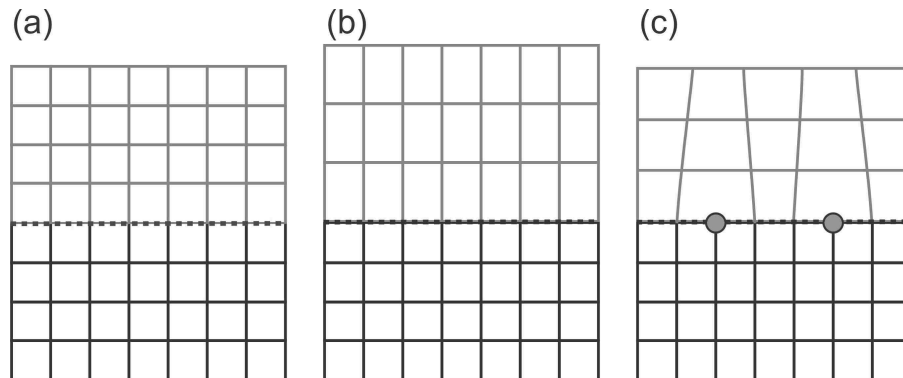


Abbildung 2.10: Die drei Fälle des epitaktischen Wachstums: (a) gitterangepasst, (b) pseudomorphe Verspannung und (c) relaxiert ((b) und (c) sind Beispiele für eine kompressive Schicht). Die roten Punkte markieren die MDs.

Durch die Symmetrieeigenschaften des kubischen fcc-Kristalls folgt

$$\begin{aligned}\varepsilon_{zz} &= \frac{-\nu}{2(1-\nu)}(\varepsilon_{inplane}) \\ &= \frac{-\nu}{1-\nu}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \nu &= \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} ,\end{aligned}\tag{2.19}$$

wobei die Poissonzahl ν durch die Elemente des Elastizitätsmodul \hat{C} bestimmt ist. Für $\varepsilon < 0$ spricht man von kompressiver Verspannung, bei der die Elementarzelle der Epitaxieschicht lateral zusammengedrückt wird. Bei $\varepsilon > 0$ handelt es sich um eine tensile Verspannung, bei der die Atome der Epitaxieschicht innerhalb der Wachstumsebene auseinander gezogen werden. Die Energie, die sich durch die Verspannung des Kristall aufbaut, steigt mit zunehmender Schichtdicke. Überschreitet sie einen Grenzwert, ist es für den Kristall energetisch günstiger Versetzungen zu bilden, welche die Verspannung abbauen (Abbildung 2.10 (c)). Diese Versetzungen, die meist an der Grenzfläche zwischen zwei verspannten Schichten verlaufen, werden als Misfitdislocations (MDs) bezeichnet.

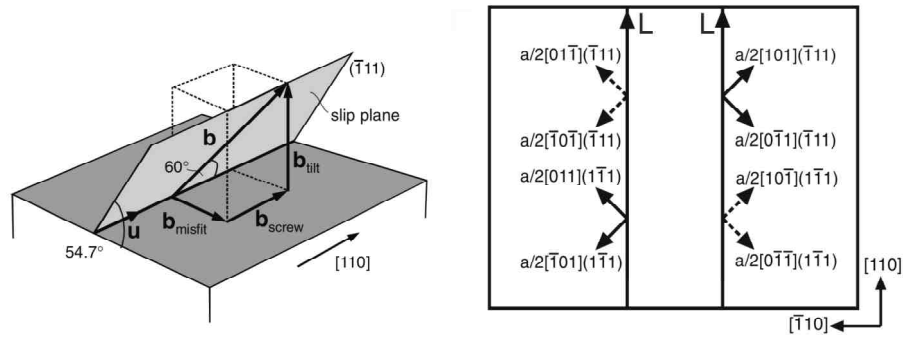
Quantitativ kann dies durch das Produkt aus Schichtdicke und Gitterfehlانpassung (*misfit*) m_f beschrieben werden:

$$m_f = \frac{d_i - d_{i-1}}{d_{i-1}} .\tag{2.20}$$

Hier steht d_i für die Gitterkonstante der i-ten Schicht.

Die quantitative Analyse der Relaxation einer Kristallschicht sollte über die Bestimmung der residuellen Verspannung erfolgen. Durch die fortschreitende Bildung von MDs nähert sie sich der null an. Ihre Bestimmung erfolgt über die Messung der Gitterkonstanten mittels Röntgenbeugung (siehe Kapitel 3.2). Da Versetzungen, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufen, sollte auch die Messung der Gitterkonstanten in diesen Kristallrichtungen erfolgen. Auch die $[001]$ -Richtung beinhaltet, aufgrund der tetragonalen Verzerrung des Kristalls (Gleichung 2.19), eine über die $[110]$ - und $[1-10]$ -Richtung gemittelte Information des Grads der Relaxation.

Um einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Versetzungen und der durch die Gitterfehlانpassung verursachten Verspannung zu erhalten, muss der genaue Burgers-Vektor der Versetzungen näher betrachtet werden. Er kann als Vektor verstanden werden, der einen Teil des Kristalls gegenüber dem restlichen Kristall verschiebt, wobei der Linienvektor die Schnittkante darstellt. Damit folgt, dass nur seine Projektion in Richtung der Verspannung \vec{b}_{rel} zur Relaxation beiträgt. Allgemein kann eine Versetzung in drei



(a) Anteile einer 60°-Versetzung

(b) Projektion der möglichen 60°-Versetzungen in [110]-Richtung auf die (001)-Ebene.

Abbildung 2.11: Übersicht über die möglichen 60°-Versetzungen in [110]-Richtung: (a) zeigt die Anteile einer 60°-Versetzung innerhalb der (001)-Ebene. (b) zeigt Projektion der 8 möglichen (links vier mal tensil; rechts vier mal kompressiv) 60°-Versetzungen in [110]-Richtung auf die (001)-Ebene. Die gestrichelten Vektoren zeigen in die Bildebene, durchgezogene aus ihr heraus. Nach [18].

Anteile zerlegt werden:

$$\vec{b} = \vec{b}_{rel} + \vec{b}_{screw} + \vec{b}_{tilt} \quad (2.21)$$

\vec{b}_{screw} ist der Anteil des Burgers-Vektors parallel zu \vec{L} und verdreht die Netzebenen. \vec{b}_{tilt} hingegen bewirkt eine Verkippung (*tilt*) der Netzebenen um den Linienvektor \vec{L} . In Abbildung 2.11 (a) ist dies am Beispiel einer 60°-Versetzung dargestellt. Abbildung 2.11 (b) zeigt die acht möglichen Burgers-Vektoren von 60°-Versetzungen, die eine Linienvektor in [110]-Richtung besitzen. Die linken vier relaxieren eine tensile, die rechten vier eine kompressive Verspannung. Falls alle vier Burgers-Vektoren für eine Verspannung gleich häufig vertreten sind, gleichen sich ihre tilt- und screw-Anteile aus. Andernfalls kann es zur makroskopischen Verkippung der Netzebenen kommen. Dabei erhöht bzw. erniedrigt sich gleichzeitig die Anzahl der Oberflächenstufen. Abbildung 2.12 zeigt die für diese Arbeit verwendete Konvention des Vorzeichens des Tilts. Wird die Anzahl der Oberflächenstufen erhöht, handelt es sich um positiven Tilt, anderfalls um negativen. Eine Übersicht über die für diese Arbeit relevanten 60°-Versetzungen, die kompressive Verspannung abbauen, wird in Tabelle 2.2 gezeigt. Hier ist auch der Schmid-Faktor für eine Fehlorientierung von 2° in Richtung [110] angegeben. Mit diesem Faktor wird die Verspannung, die zwischen den verspannten Schichten herrscht, multipliziert, um die effektive Kraft die auf die 60°-Versetzungen innerhalb ihrer Gleitebenen wirkt, zu berechnen. Eine genauere Beschreibung folgt in Kapitel 6.1.2.

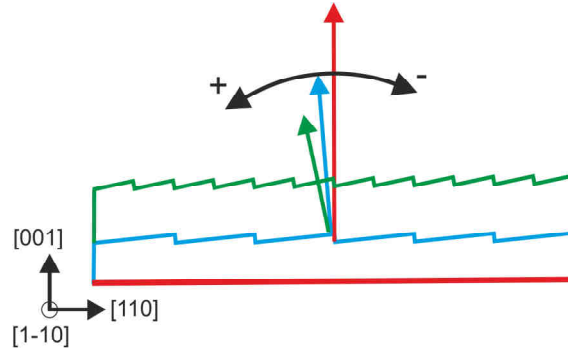


Abbildung 2.12: Definition des Vorzeichens des Tilts.

Linienvektor	Gleitebene	Burgers-Vektor	Anteil			Schmid-Faktor
			m_F	Tilt	Screw	
[-110]	(111)	$\frac{a}{2}[10\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	0,4173
		$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	0,4173
	(11-1)	$\frac{a}{2}[101]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{2}[001]$	$\frac{a}{4}[1\bar{1}0]$	0,3972
		$\frac{a}{2}[011]$	$\frac{a}{4}[110]$	$\frac{a}{2}[001]$	$\frac{a}{4}[1\bar{1}0]$	0,3972
[110]	(1-11)	$\frac{a}{2}[01\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	0,3977
		$\frac{a}{2}[10\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{2}[00\bar{1}]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	0,4178
	(1-1-1)	$\frac{a}{2}[0\bar{1}1]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{2}[001]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	0,4178
		$\frac{a}{2}[101]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	$\frac{a}{2}[001]$	$\frac{a}{4}[\bar{1}10]$	0,3977

Tabelle 2.2: Übersicht über die 60°-Versetzungen, die kompressive Verspannung abbauen. Der Schmid-Faktor (siehe Kapitel 6.1.2) wurde für eine Fehlorientierung von 2° in [110] berechnet [19].

Es ist bisher noch nicht gelungen, eine vollständige Beschreibung der Relaxation von Halbleiterkristallen zu entwickeln. Phänomenologisch kann sie in Teilbereichen gut beschrieben werden. Die Größe der Gitterfehlانpassung m_f bestimmt dabei die Art der Relaxation und die dabei auftretenden Versetzungen. Bleibt m_f unter 1,5 - 2%, verläuft die Relaxation über die Bildung von 60°-Versetzungen, darüber bilden sich überwiegend Kantenversetzungen [20, 21]. Maximal können Schichten mit einem Misfit von 14% epitaktisch abgeschieden werden [22, 23]. Für diese Arbeit wurden ausschließlich Schichten mit einer Gitterfehlانpassung unter 2% gewachsen. Daher wird der Mechanismus der Entstehung von 60°-Versetzungen im Folgenden näher betrachtet.

Auch hier unterteilt man den Relaxationsprozess in zwei Bereiche. Übersteigt die Schichtdicke einer verspannten Schicht einen kritischen Wert d_c , verspüren Fadenversetzungen (*threading dislocation*, TD), die bereits im Kristall vorhanden sind, eine Kraft (Abbildung 2.13 I schwarze Linie). Diese Kraft zieht die auf einer {111}-Ebene liegende Versetzung entlang einer <110>-Richtung, wobei an der Grenzfläche eine MD entsteht, welche die Verspannung abbauen kann (Abbildung 2.13 I: 1 nach 2). Sobald die Verspannung soweit

abgebaut ist, dass eine Verlängerung dieser MD energetisch ungünstiger ist, stoppt die Bewegung der TD. Aus dieser Gleichgewichtsbetrachtung konnte Matthews ein erstes Modell für die Bestimmung der kritischen Schichtdicke herleiten [24].

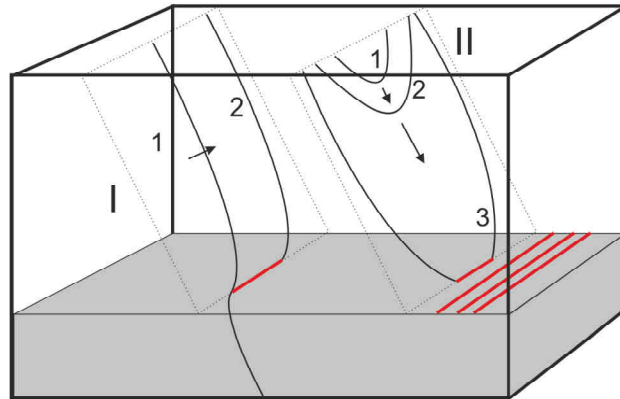


Abbildung 2.13: Entstehung der Misfitdislocations: In I durch die Bewegung einer intrinsischen TD von 1 nach 2 und in II durch die Nukleation einer Halbschleife an der Oberfläche, welche auf einer $\{111\}$ -Ebene an die Grenzfläche gleitet. Schwarze Linien sind TDs und rote MDs. Der grünlich gefärbte Teil repräsentiert das Substrat.

Die nach diesem Modell vorhergesagten kritischen Schichtdicken waren jedoch meist zu niedrig, da dynamischen Prozesse, wie die Bewegung der Versetzungen, komplett vernachlässigt werden. Zusätzlich sind die intrinsischen Fadenversetzungsdichten (*threading dislocation density*, TDD)

$$\rho_{TD} = \frac{\text{Gesamtlänge der Versetzungen}}{\text{Kristallvolumen}} \left[\text{cm}^{-2} \right] \quad (2.22)$$

innerhalb eines aktuellen Substrats so gering, dass die Anzahl der TDs nicht ausreicht, um genügend MDs zu bilden, die den Kristall vollständig relaxieren. Daher wurde ein zweiter Mechanismus zur MDs Bildung vorgeschlagen. Dabei nukleiert eine TD-Halbschleife an der Oberfläche der verspannten Schicht und gleitet dann auf einer $\{111\}$ -Ebene zur Grenzfläche (Abbildung 2.13 II) [25]. Beim Erreichen entstehen so zwei TDs, zwischen welchen sich eine MD bildet, während die beiden TDs, durch die wirkende Verspannungskraft auseinander gezogen werden. Dass nur 60° -Versetzungen auf $\{111\}$ -Ebenen gleiten können, erklärt, warum sie die Relaxation dominieren, obwohl sie die Verspannung im Vergleich zu Kantenversetzungen weniger effektiv abbauen. In diesem Regime dominiert die Nukleationsrate der Versetzungen die Relaxation.

Mit vorschreitender Relaxation nimmt die MD-Dichte an der Grenzfläche und somit auch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoß zweier MDs zu. Dadurch kann es zu einem Blockieren (*pinning*) der Bewegung der Versetzungen kommen, wodurch Multiplikationsmechanismen in Gang gesetzt werden. Der bekannteste Mechanismus ist die Frank-Read-

Spiral Quelle, die in verschiedenen Formen auftritt [26]. Durch pinning und dem Übergang der Versetzung in eine andere Gleitebene (*cross-slip*), werden mehrere neue Versetzungen mit identischem Burgers-Vektor erzeugt. Alternativ gibt es noch den von Hagen-Strunk vorgeschlagen Mechanismus [27], bei dem die Enden zweier sich kreuzenden MDs nach oben zur Oberfläche hin und nach unten ins Substrat gedrängt werden. Da in beiden Fällen die Neubildung von Versetzungen im Kristall erfolgt, ist in diesem Regime die Relaxation durch die Gleitgeschwindigkeit limitiert. Treffen zwei parallele 60° -Versetzen aufeinander, können sie zu einer Kantenversetzung verschmelzen [28]. Dadurch können auch 90° -Versetzen bei geringeren Gitterfehlpassungen entstehen.

2.2.4 Antiphasen

Der Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Kristall, wie er im Fall von Si zu GaP auftritt, kann zu weiteren Defekten führen. Da die Polarität des III-V-Kristalls nicht von vornherein durch das unpolare Substrat festgelegt ist, können sich unterschiedliche Domänen auf dessen Oberfläche ausbilden. Selbst wenn das Element der ersten Monolage, welches die Polarität bestimmt, überall gleich ist, kann es bei gestuften Oberflächen zu Problemen kommen. Im Fall von einer ein-atomigen Stufenhöhe entstehen unterschiedliche Polaritäten auf angrenzenden Terrassen (Abbildung 2.14). Je nach Anteil am Gesamtkristall wird eine Polarität als Hauptphase und eine als Antiphase (*anti-phase-domain*, APD) bezeichnet. Zwischen diesen Domänen bilden sich Bindungen aus zwei Gruppe-III- bzw. zwei Gruppe-V-Atomen. Diese bilden einen geladenen Defekt. Der Verlauf der Domänengrenze (*anti-phase-boundary*, APB) bestimmt die Anzahl der beteiligten Atomsorten. Auf $\{110\}$ -Ebenen ist ihr Verhältnis gleich und es entsteht eine makroskopisch ladungsneutrale APB (Abbildung 2.14 (a)). Auf $\{111\}$ -Ebenen entstehen, je nach Polarität der Hauptphase, APBs die reich an Bindungen zwischen zwei Gruppe-V-Atomen bzw. Gruppe-III-Atomen sind (Abbildung 2.14 (b)).

Da diese APD das weitere Wachstum stören und eine ungewollte Dotierung hervorrufen können, ist ihre Vermeidung oder Beseitigung von hohem Interesse für ein erfolgreiches Wachstum hocheffizienter Solarzellen auf Si-Substrat. Bereits vorhandene APBs, die auf $\{111\}$ -Ebenen verlaufen, können mit einer weiteren APB annihilieren (Abbildung 2.14 (b)). Daher sind Wachstumsparameter von Vorteil, die dies begünstigen [29]. Zusätzlich kommen Substrate, deren Oberflächen um einige Grad von der (001)-Ebene abweichen, zum Einsatz. Diese Fehlorientierung begünstigt die Bildung von kleinen Terrassen und zwei-atomigen Stufen, welche APD verhindern [30, 31]. Eine detaillierte Untersuchung der Grenzfläche zwischen Si und GaP kann in [32] gefunden werden.

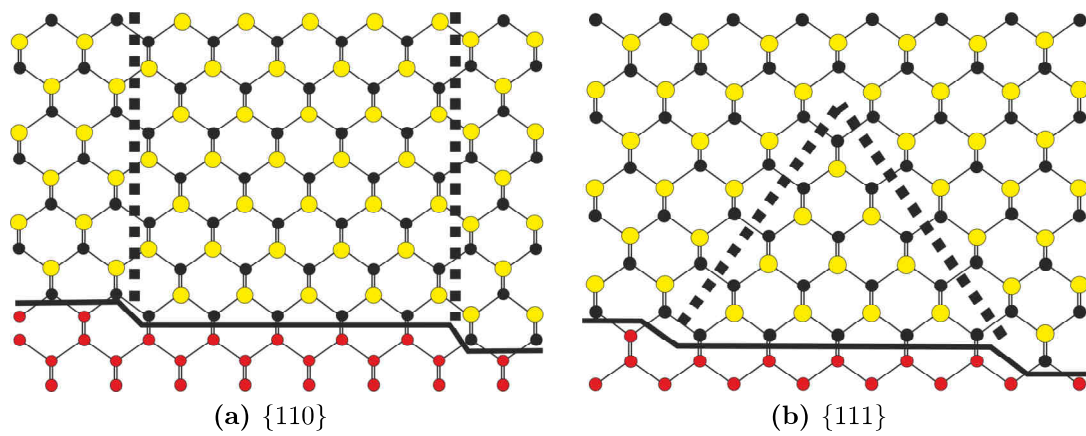


Abbildung 2.14: Verlauf der Antiphasen-Grenzen: Die APBs laufen auf $\{110\}$ -Ebenen (a), bzw. $\{111\}$ -Ebenen (b). Treffen zwei APBs auf $\{111\}$ -Ebenen aufeinander, annihilieren sie. Gelbe Atome repräsentieren Ga, schwarze P und rote Si.

2.3 Physik der Solarzelle

Im letzten Abschnitt dieses Kapitel werden die physikalischen Grundlagen von Halbleiter-Solarzellen dargestellt. Dabei werden die Grundlagen der Photovoltaik (Kapitel (2.3.1)), die Physik der klassischen Einfach-Solarzelle (*Mono-junction*) (Kapitel (2.3.2)) und zuletzt die Details der Vielfach-Solarzellen (*Multi-junctions*) (Kapitel (2.3.3)) diskutiert. Für weiterführende Informationen wird hier auf [33] und auf [34] verwiesen.

2.3.1 Grundlagen der Photovoltaik

Die Aufgabe einer Solarzelle ist es, die Photonen der Sonne zu absorbieren, in Ladungsträger umzuwandeln und diese dann einem externen Verbraucher zur Verfügung zu stellen. Die aktuell verbreitetsten und die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen nutzen dafür anorganische Halbleiter. In diesen Materialien werden die durch Absorption von Photonen erzeugten Ladungsträger mit Hilfe eines pn-Übergangs getrennt. Der erste Teil dieses Kapitels widmet sich daher den physikalischen Abläufen in dieser Region, bevor die weiteren Grundlagen einer Solarzelle dargestellt werden.

pn-Übergang

Der pn-Übergang ist ein elementares Bauelement, das viele Anwendungen in der modernen Halbleiterphysik ermöglicht. Außer in Solarzellen kommt er in Leuchtdioden, Gleichrichtern und vielen Transistoren zum Einsatz. Ein pn-Übergang besteht im einfachsten Fall aus zwei unterschiedlich dotierten Halbleiterschichten gleichen Materials. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, bewirkt die Dotierung eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des Leitungs- oder Valenzbands (Abbildung 2.15 (a)). Werden die beiden Schichten in Kontakt gebracht, stellt sich ein thermisches Gleichgewicht ein, bei dem sich das Fermi-Niveau im ganzen Kristall angleicht. Da der Abstand zwischen den einzelnen Bändern und dem Fermi-Niveau konstant bleibt, kommt es zu einer Bandverbiegung im Grenzbereich (Abbildung 2.15 (b)). Hier kommt es verstärkt zu einer Rekombination der Elektronen und Löcher und eine an Ladungsträgern verarmte Zone entsteht. Die Ladungen der unbeweglichen Dotieratome können nicht mehr ausreichend durch beweglich Ladungsträger kompensiert werden, wodurch eine Raumladungszone entsteht, deren elektrisches Feld einen weiteren Rekombinationsstrom kompensiert. Die Diffusionsspannung V_D , welche die Differenz der Energieniveaus angibt, ergibt sich damit aus den Dotierlevels N_A und N_D der beiden Schichten:

$$eV_D = -(E_V^n - E_V^p) \approx k_B T \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (2.23)$$

n_i steht dabei für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration.

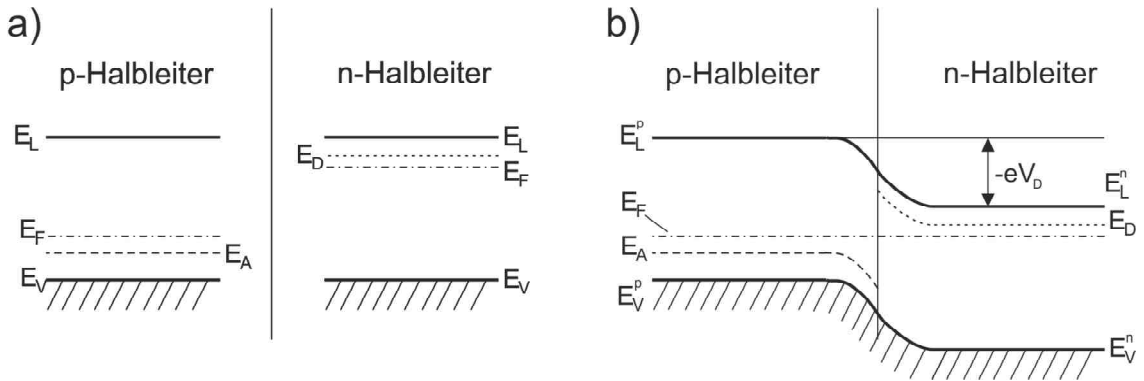


Abbildung 2.15: Physikalische Grundlagen des pn-Übergangs: (a) zeigt die Energieebenen der dotierten Schichten ohne Kontakt. (b) zeigt den räumlichen Verlauf der Energieebenen im thermischen Gleichgewicht.

Unter Gleichgewichtsbedingungen fließen zwei, sich kompensierende Ströme über die Bandverbiegung. Beim Driftstrom fließen Minoritätsladungsträger, welche in das Feld der Raumladungszone geraten, in den jeweiligen Majoritätsladungsträgerbereich. Eine kontinuierliche thermische Generation erzeugt stets neue Ladungsträger und hält diesen Strom aufrecht. Beim Diffusionsstrom fließt ein Teil der Majoritätsladungsträger, welche eine hohe thermische Energie besitzen, gegen das elektrische Feld in den Minoritätsladungsträgerbereich. Die durch die hohen Konzentrationsunterschiede ausgelöste Diffusion ist hier die Triebkraft. Wird eine äußere Spannung angelegt, fällt diese primär in der Raumladungszone ab, da hier der höchste Widerstand vorliegt. Die Niveaus außerhalb der Raumladungszone bleiben unverändert und werden nur verschoben. Da primär der Diffusionsstrom I^{Dif} durch die Höhe der Barriere beeinflusst wird, ergibt sich der Strom I über einen pn-Übergang bei einem äußeren Feld U zu:

$$I(U) = \left(I_n^{Drift} + I_p^{Drift} \right) \left[\exp \left(\frac{eU}{nk_B T} \right) - 1 \right], \quad (2.24)$$

wobei I_i^{Drift} den jeweiligen Driftstrom der Minoritätsladungsträger repräsentiert. Der Dioden-Qualitätsfaktor n ist im Idealfall gleich eins, kann aber durch Rekombinationen innerhalb der Raumladungszone bei einem realen pn-Übergang auch Werte zwischen eins und zwei annehmen. Der Strom als Funktion der Spannung ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Diese IV-Kennlinie wird im Folgenden als Dunkelstrom bezeichnet. Die Spannung ist hier so definiert, dass im positiven Fall der Pluspol an den p-Bereich angeschlossen wird.

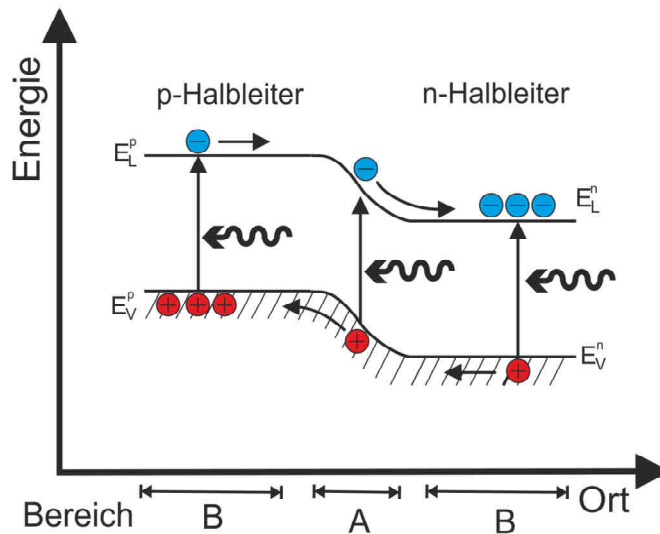


Abbildung 2.16: Absorption von Photonen in einer Solarzelle: Die dabei entstehenden Ladungsträger werden in der Raumladungszone A getrennt. Minoritätsträger von Photonen, die außerhalb der Raumladungszone absorbiert wurden, müssen in diese diffundieren (Bereich B) um zum Strom der Solarzelle beizutragen.

pn-Übergang unter Licht

Fällt Licht, das absorbiert werden kann, auf einen Halbleiter mit pn-Übergang, entstehen Elektron-Loch-Paare (Abbildung 2.4). Innerhalb der Raumladungszone trennt das elektrische Feld die Ladungsträgerpaare (Abbildung 2.16 (A)) bevor diese wieder rekombinieren können. Die Ladungsträger werden dabei in ihre Majoritätsbereiche gezogen. Wird ein Photon außerhalb der Raumladungszone absorbiert, kann der Minoritätsträger durch Diffusion diese noch erreichen, bevor er mit einem Loch rekombiniert (Abbildung 2.16 (B)). Dafür werden jedoch hohe Ladungsträgerdiffusionslängen benötigt. Die getrennten Ladungsträger erzeugen eine Photospannung an den Enden des Kristalls und können nach Kontaktierung als Photostrom abfließen. Die erreichbare Photospannung liegt normalerweise ca. 0.4 eV unterhalb Bandlücke des Halbleiters. Der Photostrom wird durch die absorbierende Fläche und die einfallende Menge des Sonnenlichts bestimmt.

Die so entstehende Photostromdichte J_{Ph} ergibt sich nach:

$$J_{Ph} = e \int b_S(E) EQE(E) dE , \quad (2.25)$$

hier ist b_S die spektrale Photonenflussdichte, d.h. die Anzahl der Photonen im Energiebereich E bis $E + dE$, und EQE die externe Quanteneffizienz, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Photon der Energie E in der Solarzelle in Ladungsträger umgewandelt

wird. Aus der EQE und der Reflektivität R lässt sich die interne Quanteneffizienz IQE herleiten:

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R}. \quad (2.26)$$

Die EQE bestimmt wie viele Ladungsträger umgewandelt werden können und ist daher ein entscheidendes Leistungsmerkmal der Solarzelle. Nach Gleichung 2.24 folgt für den Strom des pn-Übergangs unter Licht

$$I_{Licht}(U) = I_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right] - I_{Ph}, \quad (2.27)$$

wobei

$$I_0(U) = \left(I_n^{Drift} + I_p^{Drift} \right) \quad (2.28)$$

ist. In Abbildung 2.17 ist die IV-Kennlinie einer Diode mit und ohne Photostrom dargestellt. Die Schnittpunkte der Achsen ergeben den maximal möglichen Strom I_{SC} und die größtmögliche Spannung V_{OC} . Die grüne Leistungskurve ($P = IU$) zeigt, dass die höchste Leistung bei anderen Werten erzeugt wird. Diese Position im Diagramm wird als Punkt maximaler Leistung (*maximal power point*, mp) bezeichnet. Der Widerstand eines externen Verbrauchers sollte entsprechend angepasst werden, dass die Solarzelle bei diesen Werten arbeitet. Ein perfekte Solarzelle hätte eine IV-Kennlinie in Form eines Rechtecks. Wie nah eine realistische Solarzelle diesem Ziel kommt, wird durch den Füllfaktor FF beschrieben:

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{SC} V_{OC}}, \quad (2.29)$$

wobei I_{mp} und V_{mp} die Werte am mp-Punkt sind. In der Realität ist $FF < 1$. Für die Effizienz η der Solarzelle folgt damit:

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_L} = \frac{I_{SC} V_{OC} FF}{P_L}, \quad (2.30)$$

wobei P_L die einfallende Lichtleistung repräsentiert. Die vier Parameter J_{SC} , V_{OC} , FF und η genügen, um die Qualität einer Solarzelle zu beschreiben. Für quantitative Vergleiche müssen die Werte jedoch unter standardisierten Bedingungen (*standard test condition*, STC) ermittelt werden. Solarzellen werden hierfür bei 25°C mit einer Leistung von 1 kW m^{-2} beschienen. Da sich die spektrale Intensität des Sonnenlichts beim Durchlaufen der Atmosphäre verändert, wird als Standard eine *Airmass* (AM) von 1.5 verwendet, bei welchem die Sonnenstrahlen unter einem Winkel von 41,8° auf die Erdoberfläche treffen.

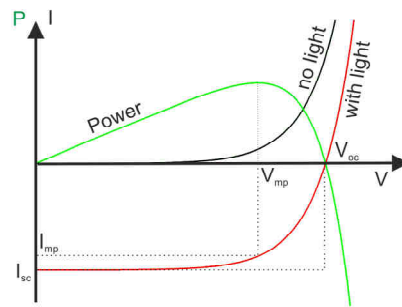


Abbildung 2.17: IV-Kennlinien einer Solarzelle mit (rot) und ohne (schwarz) Beleuchtung. Die grüne Linie zeigt die erzeugte Leistung als Funktion der Spannung.

2.3.2 Mono-junctions

Eine moderne Solarzelle ist im Vergleich zu dem einfachen pn-Übergang in Abbildung 2.16 deutlich komplizierter aufgebaut. Eine Übersicht der Energieniveaus einer einfachen Solarzelle ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Der Halbleiterkristall besitzt vier unterschiedlich dotierte Bereiche. Der eigentliche pn-Übergang sitzt nahe der Vorderseite, da das meiste Licht im Halbleiter bereits früh absorbiert wird. Hiermit kann eine effiziente Trennung der Ladungsträgerpaare gewährleistet werden. Der vorne liegende n-dotierte Emitter ist im Vergleich zur dickeren p-dotierten Basis stärker dotiert. Dadurch fällt das elektrische Feld der Raumladungszone in der Basis langsamer ab, wodurch die Ladungsträger ebenfalls besser getrennt werden können. In manchen Zellen mit geringen Ladungsträgerdiffusionslängen werden auch pin-Übergänge genutzt, in denen eine intrinsische Schicht zwischen den beiden dotierten Bereichen integriert ist. Dadurch fällt das elektrische Feld über einen noch größeren Bereich ab. Gleichzeitig sinkt jedoch auch die V_{OC} . Für die meisten Halbleiter-Solarzellen wird ein n-p-Design gewählt, da Elektronen als Minoritätsladungsträger weiter diffundieren können. Somit können auch weite Bereiche der Basis genutzt werden. Vor dem Emitter und hinter der Basis befinden sich jeweils zwei Bereiche höherer Dotierung, das *front surface field* (FSF) und das *back surface field* (BSF). Diese Bereiche haben zwei Funktionen. Zunächst führt die höhere Dotierung zu einer weiteren kleinen Bandverbiegung, welche die Minoritätsladungsträger reflektiert. Zusätzlich können so bei Mono-junctions bessere Metall-Halbleiterkontakte hergestellt werden. Durch die hohe Dotierung wird die Schottky-Barriere des Übergangs so schmal, dass die Ladungsträger effizient hindurch tunneln können. Ein „quasi Ohmscher Kontakt“ entsteht.

Eine weitere Verbesserung der Solarzellen kann durch die Reduzierung der Reflektionsverluste durch eine Anti-Reflektions-Beschichtung (*anti-reflectance coating*, ACR) erreicht werden. Die ACR verleiht den bekannten Si-Solarzellen ihre bläuliche Farbe. Außer durch

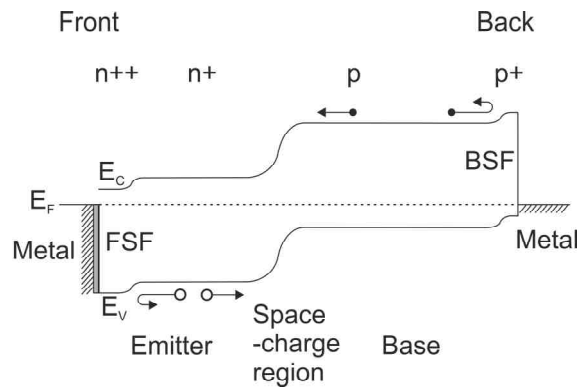


Abbildung 2.18: Räumlicher Verlauf der Energieniveaus innerhalb einer Solarzelle. Die Pfeile zeigen die Driftrichtung der Minoritätsladungsträger. Oberhalb der einzelnen Regionen sind die Dotierniveaus angezeigt.

eine Beschichtung kann die Reflektion durch eine gezielte Strukturierung der Oberfläche reduziert werden, wie z.B. bei schwarzem Si [35].

Auch die Metallkontakte haben einen starken Einfluss auf die Qualität einer Solarzelle. Die Materialkomposition beeinflusst den Widerstand, den die Ladungsträger überwinden müssen. Die richtige Wahl wird durch das Halbleitermaterial bestimmt und kann die Effizienz um bis zu 2% steigern [36]. Dabei kommen heutzutage Legierungen aus bis zu sechs verschiedenen Metallen zum Einsatz [36]. Aber auch die Struktur der Vorderseitenkontakte wird immer weiter optimiert. Hier muss ein Kompromiss zwischen kurzen Weglängen für die Ladungsträger zum Metall und einer geringen Abschattung der Solarzelle durch die Metalllamellen gefunden werden. Moderne Ansätze beinhalten bereits eine Kontaktierung ausschließlich über die Rückseite.

Durch die Kombination dieser Methoden konnte die Effizienz der Si-Solarzellen von 4% (1953) auf 25% (1999) erhöht werden [5]. Industriell gefertigte Module aus einkristallinem Si erreichen heutzutage eine Effizienz von ca. 20%. Mit GaAs-Mono-junctions konnten bereits bis zu 28% des Licht in Strom umgewandelt werden [5]. Eine weitere Steigerung über 33% ist jedoch für Solarzellen mit einem pn-Übergang durch das Shockley-Queisser-Limit [4] nicht möglich. Je nach Lage der Bandlücke wird ein Teil des Sonnenlichts nicht absorbiert, da die Wellenlänge zu klein ist um Elektronen ins Leitungsband zu heben. Ist die Energie der Photonen viel höher als die Bandlücke des Halbleiters relaxieren die Ladungsträger in die Nähe des Γ -Punkts. Die Energie bei diesem Thermalisieren geht dabei an Phononen verloren und heizt den Kristall auf. Um das Effizienzlimit zu überwinden wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Am erfolgreichsten erwiesen sich bisher sogenannte Multi-junction-Solarzellen. Dieser für diese Arbeit wichtige Ansatz wird im nächsten Abschnitt näher dargestellt.

2.3.3 Multi-junctions

Eine Multi-junction-Solarzelle besteht aus mehreren Mono-junction-Solarzellen die jeweils einen bestimmten Bereich des Sonnenspektrums absorbieren. Dadurch können sie das Shockley-Queisser-Limit umgehen. Das Sonnenlicht kann dabei spektral aufgespalten werden und so auf die einzelnen Zellen fokussiert werden. Alternativ können die einzelnen Zelle optisch in Serie geschaltet werden, d.h. übereinander gestapelt werden, wobei die oberste Zelle das kurzwelligste Licht absorbiert und die anderen Wellenlänge transmittiert. So kann nach und nach jede Zelle ihren Anteil des Spektrums absorbieren. Die letzte Zelle absorbiert dann das langwelligste Licht. Abbildung 2.19 zeigt die Nutzung des Sonnenspektrums mit einer Si-Solarzelle und mit einer dreifach Multi-junction-Solarzelle. Durch die höhere Anzahl an Bandlücken kann ein größerer Bereich des Spektrums absorbiert werden sowie die Verluste durch die Thermalisierung minimiert werden. Die oberen Diagramme zeigen in welchen Regionen der Solarzelle die einzelnen Bereiche des Spektrums absorbiert werden.

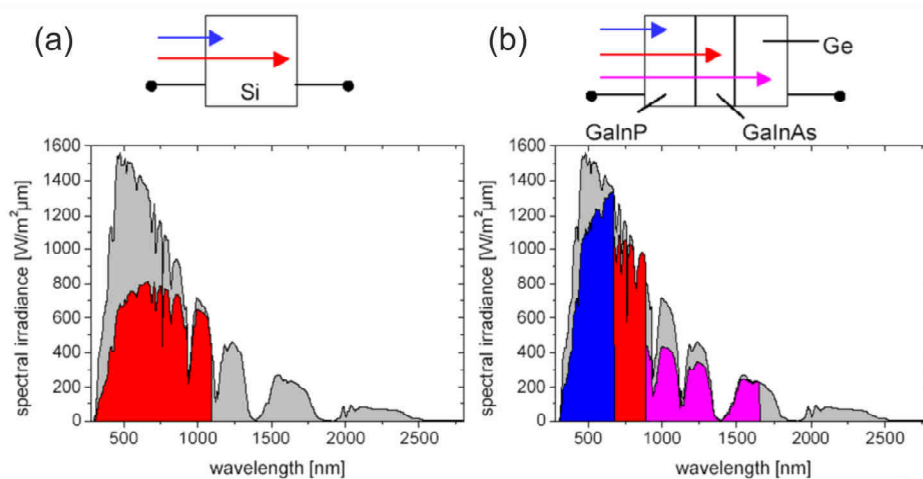


Abbildung 2.19: Prinzip der Multi-junction-Solarzelle: Grau zeigt die Intensität des Sonnenlichts als Funktion der Wellenlänge bei AM 1,5. (a) zeigt den genutzten Anteil einer Si-Solarzelle, (b) den genutzten Anteil einer Tripel-Zelle ((GaIn)P-(GaIn)As-Ge). Die einzelnen Farbregionen repräsentieren die einzelnen Zellen (in den kleinen Diagrammen oberhalb der Spektren gezeigt). Nach [37].

Die Zellen können dabei mechanisch oder monolithisch (in einer Folge epitaktisch abgeschieden) gestapelt werden. Das mechanische Stapeln verursacht Verluste durch die Abschattung der Kontakte und kompliziert die Herstellung. Bei der monolithischen Konstruktion sind alle Zellen elektrisch in Serie geschaltet. Der produzierte Strom pro Zelle sollte in diesem Fall gleich sein (*current matching*), da der maximal mögliche Strom durch den niedrigsten Strom bestimmt wird. Zwischen den einzelnen pn-Übergängen müssen spezielle Tunneldioden platziert werden, die eine Rekombination der Löcher der einen

Zelle mit den Elektronen der anderen Zelle verhindern. Dafür wird ein sehr dünner und hochdotierter pn-Übergang abgeschieden, in dem die Bandverbiegung so groß ist, dass die Ladungsträger durch quantenmechanisches Tunneln in den anderen Majoritätsladungsträgertyp konvertieren können. In der Realität verursachen diese Bauteile jedoch häufig einen Widerstand der die Gesamteffizienz senkt.

Bei zwei in Serie geschalteten pn-Übergängen spricht man von einer Tandem-Solarzelle. Durch die Verwendung von mehreren pn-Übergängen kann die Effizienz immer weiter gesteigert werden. Maximal können mit diesem Ansatz beim Einsatz von unendlich vielen pn-Übergängen 86% des Sonnenlichts in Strom umgewandelt werden [38]. Da jede dieser Mono-junctions aus mehreren Schichten (Abbildung 2.18) besteht, wird das epitaktische Wachstum mit steigender Anzahl an Übergängen sehr aufwendig. Durch ihr weites Spektrum an Bandlücken werden heutzutage III-V-Halbleiter für die gängigen Multi-junction-Solarzellen verwendet. Der kommerziell verbreiteteste Typ ist dabei die Tripel-Solarzelle aus (GaIn)P, (GaIn)As und Ge, die gitterangepasst auf dem Ge-Substrat abgeschieden werden kann. Damit könnte theoretisch eine Effizienz von über 38% bei einem AM 1.5 Spektrum ohne Konzentration des Sonnenlichts erreicht werden [7]. Reale Zellen dieser Technologie erreichen bereits bis zu 35% [36]. Eine weitere Effizienzsteigerung ist schwierig, da Materialien mit geeigneter Bandlücke und Gitterkonstante fehlen (Abbildung 1.1). Eine vierte Solarzelle könnte durch neuartige Materialien wie (GaIn)(NAs) gitterangepasst realisiert werden. Alternativ werden auch metamorphe Puffer getestet, um die Anpassung der Bandlücken der Tripel-Zelle besser zu gestalten. So kann auch mit einer dreifach Zelle die 40%-Grenze überschritten werden [5].

Trotz der fast doppelt so hohen Effizienz können die III-V-Solarzellen aufgrund der hohen Herstellungskosten aus ökonomischer Sicht nicht mit den klassischen Si-Solarzellen konkurrieren. Die Herstellung mittels MOVPE führt zu deutlich höheren Kosten/W-Peak-Leistung. Eine Tripel-Solarzelle kostet im Moment $8 - 10 \text{ \$cm}^{-2}$ in der Herstellung [36]. Die Zellen sind damit ca. 50 - 100 mal teurer als Si-Solarzellen. Dieser Nachteil lässt sich durch die Konzentration des Sonnenlichts auf eine kleine Fläche kompensieren. Bei der Verwendung von günstigen Optiken wie Plastiklinsen oder Spiegeln kann die benötigte Solarzellenflächen bis zu einem Faktor 1000 eingespart werden. Durch den deutlich höheren Photostrom erhöht sich die V_{OC} und somit auch die Effizienz der Zelle. Damit konnte die aktuelle Weltrekordeffizienz von 43.5% erreicht werden [5]. Bei der zusätzlichen Nutzung der Wärme kann die Effizienz des Gesamtsystems noch weiter ausgebaut werden. Der Nachteil der Konzentratortechnik ist die Voraussetzung von direktem Licht, da diffuses Licht nicht durch die Optik abgebildet wird. Außerdem müssen die Zellen inklusive der Linsen dem Sonnenlauf nachgeführt werden, damit sie im Fokus bleiben. Daher ist dieser Ansatz besonders für Solarkraftwerke in sonnenreichen Gegenden wie Südspanien geeignet. Erste Kraftwerke mit über 1MW-Peakleistung sind bereits im Betrieb.

Für weitere Kosteneinsparungen gibt es aktuell zwei Wege. Man kann die Effizienz der Multi-junction-Zellen weiter erhöhen, indem man mehr pn-Übergängen integriert oder die Bandlücken der Bestehenden weiter optimiert. Dadurch wird bei gleichen Kosten bei gleichen Kosten mehr Strom produziert, wodurch die Kosten/W-Peak-Leistung sinken. Alternativ können die Herstellungskosten gesenkt werden. Der größte Einzelkostenpunkt ist dabei der Preis des Ge-Substrats. Er macht 20% des Gesamtpreis einer Tripel-Solarzelle [6] aus. Durch den Einsatz von Si-Substraten könnte der Substrat-Preis auf 1/10 reduziert werden. Zusätzlich bietet die hochentwickelte Si-Technologie Substrat-Größen bis zu 300mm Durchmesser. Auch die höhere mechanische Stabilität zeichnet Si im Vergleich zu Ge aus.

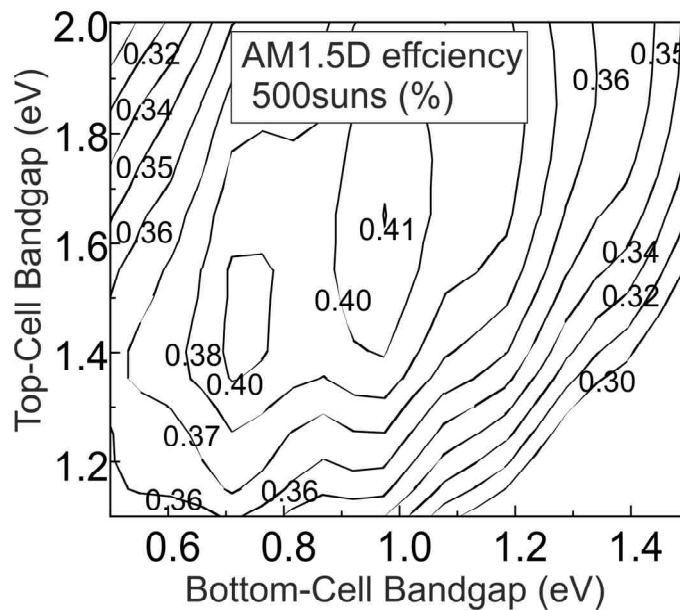


Abbildung 2.20: Isoeffizienz einer Tandem-Solarzelle als Funktion der Bandlücken der beiden Solarzellen. Berechnet beim Fraunhofer ISE.

Die einfache Tandem-Zelle auf Si-Substrat kann bereits eine Effizienz von 34% erreichen [7]. Durch Konzentration kann diese auf fast 40% erhöht werden. Abbildung 2.20 zeigt einen vom Fraunhofer Institut für Solare Energie Systeme berechneten Iso-Effizienz-Plot. Darin wird die theoretisch mögliche Effizienz einer Tandem-Solarzelle als Funktion der Bandlücken der beiden Einzel-Solarzellen für eine 500-fache Konzentration (500 *suns*) gezeigt. Für Si mit einer Bandlücke von 1,1 eV wird ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,6 – 1,8 eV benötigt. Abbildung 1.1 zeigt, dass es keinen klassischen Verbindungshalbleiter mit geeigneter Bandlücke gibt, der gitterangepasst auf Si abgeschieden werden kann. Es gibt Versuche die Tandem-Solarzellen mit einem neuartigen, verdünnt N-haltigen Halbleiter Ga(NAsP) herzustellen, der diese Voraussetzungen erfüllt [9, 39]. Die niedrige intrinsischen Ladungsträgerdiffusionslänge von Ga(NAsP) bereitet jedoch Probleme. In dieser Arbeit

wird stattdessen versucht mit Hilfe eines metamorphen Puffers, in dem die Gitterkonstante durch Relaxation gezielt verändert wird, Ga(AsP) mit einer passenden Bandlücke als Solarzellenmaterial herzustellen.

Die Mehrschichten-Puffersysteme werden bereits heute erfolgreich für hocheffiziente Multi-junction-Solarzellen genutzt. Die meisten Ansätze überwinden dabei jedoch nur eine geringe absolute Gitterfehlanpassung und verändern die Komposition auf dem Gruppe-III-Untergitter (meist Ga und In)[40, 41]. Dadurch können die Bandlücken der heutzutage gängigen Tripel-Junction-Solarzelle ((GaIn)P - (GaIn)As) - Ge so angepasst werden, dass eine bessere Stromanpassung der Zellen gelingt. Neben diesem bereits relativ erfolgreich umgesetzten Konzept gibt es noch invertiert gewachsene Zellen [42]. Dabei wird auf GaAs-Substrat zunächst (GaIn)P gitterangepasst (als spätere Ober-Zelle 1,8eV), dann GaAs (als spätere Mittel-Zelle 1,4eV) und schließlich auf einem metamorphen (GaIn)P-Puffer eine (GaIn)As Schicht (untere Zelle 1,0eV) gewachsen. Zuletzt wird das Substrat entfernt und die Zelle invertiert auf einem Trägersubstrat, z.B. Glas, aufgebracht. Die Gitterfehlanpassung ist mit 1,8% jedoch nur halb so hoch wie die der in dieser Arbeit angestrebten Ga(AsP)-Schicht auf Si-Substrat. Es muss mindestens eine Gitterfehlanpassung von 3,4% überbrückt werden. Metamorphe Puffer dieser hohen Fehlanpassung auf Si wurden bisher meist mit dem Materialsystem Si-Ge realisiert[43–45]. Diese Puffer sind jedoch nicht für Tandem-Zellen mit Si als untere Zelle geeignet, da sie im relevanten Wellenlängenbereich nicht transparent sind. Erst in letzter Zeit wurde der Ansatz verfolgt, das Grading im Verbindungshalbleiter Ga(AsP) zu realisieren. Ringel et al. haben dabei vielversprechende Ergebnisse erzielt [46–48]. Sie wachsen die Proben jedoch mit MBE, was für eine industrielle Umsetzung Nachteile mit sich bringt (Kapitel 3.1). Andere Gruppen haben Probleme mit dem Übergang von Si zu den III-V-Halbleitern, in diesem Fall GaP [9, 49]. Eine hohe Qualität der Grenzschicht zwischen nichtpolarem und polarem Material ist dabei kritisch für die Funktion des späteren Bauteils.

Für hocheffiziente Tandem-Solarzellen auf Si-Substrat braucht man daher metamorphe Puffer, die geringe Defektdichten in den oberen Schichten aufweisen und dabei transparent für Energiebereiche des Lichtspektrums sind, die in der unteren Zelle absorbiert werden sollen. Daneben müssen sie elektrisch leiten und eine ausreichende Oberflächenqualität aufweisen. Für eine Ga(AsP)-Si-Tandemzelle erfüllen Ga(AsP)- und (GaIn)P-Puffer diese Voraussetzungen. Für beide ternäre Kristalle stellt die bereits vorhandene GaP-Nukleation einen guten Ausgangspunkt dar. Da (GaIn)P eine Mischungslücke aufweist [50], fiel die Wahl auf Ga(AsP).

Eine genaue Übersicht über die Puffer erfolgt in Kapitel 6, während Aufbau und Ergebnisse der hier hergestellten Solarzellen in Kapitel 7 gezeigt werden.

KAPITEL 3

Experimentelle Methoden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt zu gleichen Teilen bei der Herstellung und der Charakterisierung von Halbleiterstrukturen. Da die Proben mittels MOVPE hergestellt wurden, stellt der erste Abschnitt diese Technik näher dar (Kapitel 3.1). Im Folgenden werden die verschiedenen in dieser Arbeit angewandten Untersuchungsmethoden beschrieben. Für die strukturelle Charakterisierung kamen Röntgen-Beugung (Kapitel 3.2) und Transmissionselektronenmikroskopie (Kapitel 3.3) zum Einsatz. Die Informationen über die elektronischen und optischen Eigenschaften wurden mit Hall- (Kapitel 3.4) und Photolumineszenz-Spektroskopie-Messungen (Kapitel 3.5) bestimmt. Die Oberflächenmorphologie wurde mit einem Rasterkraftmikroskop vermessen (Kapitel 3.6).

3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die Herstellung von qualitativ hochwertigen Halbleiterkristallen ist erst seit Mitte des 20. Jahrhunderts möglich. Mit dem Czochralski-Verfahren werden heutzutage einkristalline Kristallsäulen mit einem Durchmesser von 45 *cm* und einer Länge von 2 *m* hergestellt. Die Methode kann erweitert werden, um damit auch einige Verbindungshalbleiter wie GaAs oder GaP herzustellen. Mischkristalle aus mehreren Elementen können jedoch auf diesem Weg nur schwer hergestellt werden. Zusätzlich ist das kontrollierte Wachstum von dünnen Schichten unterschiedlicher Komposition ebenfalls nicht möglich. Daher wurden verschiedene Epitaxieverfahren¹ entwickelt. Die wichtigsten Vertreter sind die Flüssigphasen-Epitaxie (*Liquid Phase Epitaxy*, LPE), die Molekularstrahl-Epitaxie (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) und die MOVPE. MBE und MOVPE erlauben das Wachstum von extrem dünnen (nur einige Monlagen dicken) Schichten bei starken Ungleichgewichtsbedingungen. Die

¹ Epitaxie: (griechisch) epi: auf; taxis: Ordnung; Beim Abscheiden einer Schicht auf einem Substrat übernimmt diese die vorgegebene Kristallstruktur.

LPE ist für atomar abrupte Übergänge ungeeignet und die gewünschten Kompositionen müssen im thermodynamischen Gleichgewicht stabil sein. Bei der MBE werden die Ausgangs-Substanzen thermisch verdampft und in einem Hochvakuum auf das Substrat geleitet. Das für eine hohe Materialqualität notwendige Hochvakuum erschwert einen industriellen Einsatz. Daher hat sich die MOVPE entwickelt, die auch großtechnisch verwendet werden kann. Zunächst wird der Aufbau einer MOVPE-Anlage beschrieben, bevor eine kurze Einleitung in die Theorie des Kristallwachstums folgt. Eine ausführliche Beschreibung des Kristallwachstums mittels MOVPE kann in [50] gefunden werden. Abschließend wird eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Schichtstrukturen und Wachstumsparameter geben.

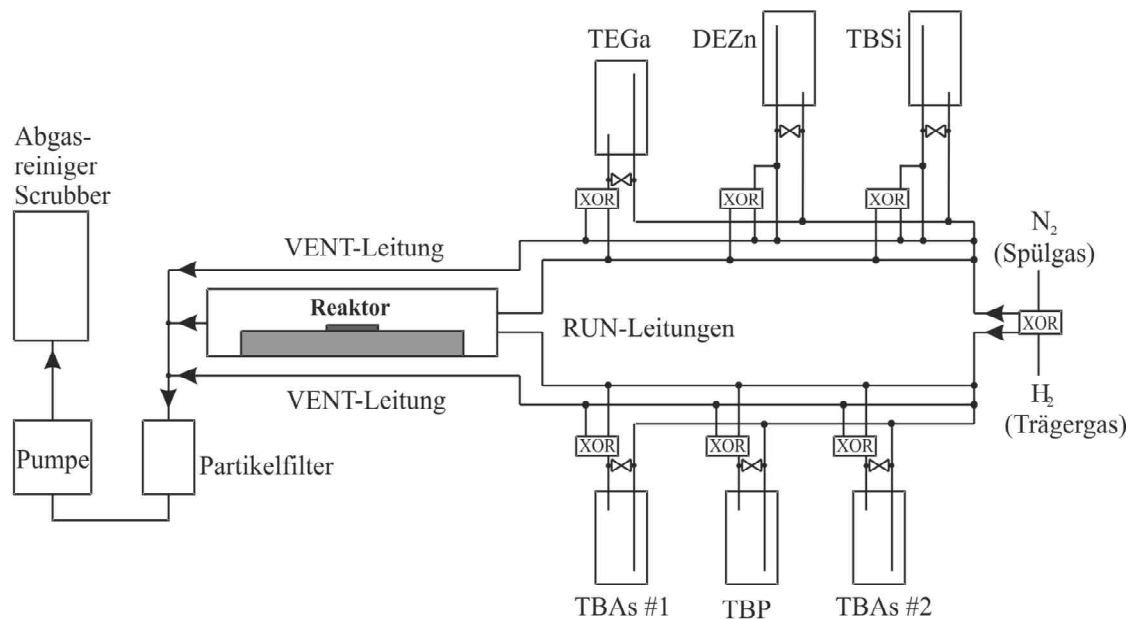
3.1.1 Aufbau und Funktion einer MOVPE-Anlage

Die MOVPE nutzt spezielle, metallorganische Verbindungen und Hydrid-Gase als Präkursoren. Diese werden mittels Trägergasen auf das beheizte, sich in einer Gasphase befindende Substrat geleitet. Als Trägergas kommen hier Wasserstoff H_2 oder Stickstoff N_2 zum Einsatz. Damit Verunreinigungen die Materialqualität nicht einschränken, werden extrem hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe gelegt. Der in Abbildung 3.1 gezeigte schematische Aufbau der Anlage kann in drei Bereiche unterteilt werden: Das Gasmischkabinett, den Reaktor und die Abgasaufbereitung. Im Gasmischkabinett befinden sich die Edelstahlgefäße (*Bubbler*) mit den Präkursoren. Durch diese werden die Trägergase geleitet, wobei sich der Gasfluss mit den Präkursor-Molekülen sättigt. Durch die Kontrolle der Temperatur, des Drucks und der Gasdurchflussmenge im Bubbler kann die Menge des Präkursors genau kontrolliert werden. Dafür besitzt jede Quelle eigene Massenfluss- und Druckregler die *ml-* bzw. *mbar-*genau steuern können. Mit Hilfe von Schaltventilen kann durch die hohen Gasgeschwindigkeit von 1 m/s sekundengenau die Zusammensetzung der Gasphase im Reaktor kontrolliert werden. Der Reaktor ist an das Gasmischkabinett angeschlossen. Für diese Arbeit stand eine AIX200-GFR-MOVPE-Anlage der Firma Aixtron zur Verfügung. Diese besitzt einen horizontalen Quarzglas-Reaktor. Darin befindet sich der 2“-Graphit-Suszeptor innerhalb eines weiteren Quarzglas-Gefäßes (Liner), welches einen laminaren Gasfluss gewährleisten soll. Das Substrat auf dem Suszeptor kann durch einen Gasfluss zur Rotation (*Gas Foil Rotation*, GFR) gebracht werden und wird mit Hilfe von Halogenlampen geheizt. Dabei können Wachstumstemperaturen (*growth temperature*, GT) von bis zu 1000°C erreicht werden. Durch die Rotation kann die laterale Homogenität von Schichtdicke und Zusammensetzung deutlich verbessert werden. Die Präkursoren der Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome werden erst im Reaktor vermischt um Vorreaktionen zu vermeiden. Oberhalb des Suszeptors zerlegen die Präkursoren durch die thermische Energie und ein Kristallwachstum setzt ein. Unzerlegte Präkursoren und weitere Restsubstanzen

werden durch den Trägergasfluss in die Abgasaufbereitung geführt. Nach Passieren eines Partikelfilters werden die toxischen Restsubstanzen in einem Abgasreiniger (*Scrubber*) chemisch gebunden. Das gereinigte Abgas wird in der Außenluft verdünnt. Das Pumpensystem erlaubt die Kontrolle des Reaktordrucks im Bereich von 10 – 100 *mbar*. Die Temperatur-Kalibrierung erfolgt mit Hilfe eines Al-Si-Eutektikums bei 577°C, wobei ein linearer Korrektur-Faktor angenommen wird.

Die Steuerung der Anlage erfolgt computergestützt. Mit Hilfe einer einfachen Programmiersprache können alle relevanten Systemparameter kontrolliert werden. Da die verwendeten Präkursoren hoch toxisch und extrem entzündlich sind, wird die Anlage von einer integrierten Sicherheitslogik überwacht, welche Anlagenparameter und Raumluft ständig überprüft.

Ein Teil der GaP-Si-Template wurde in einer 300mm Crius MOVPE-Anlage hergestellt. Diese MOVPE-Anlage unterscheidet sich primär in ihrem Reaktor-Design von der hier beschriebenen AIX200-GFR. Ihr Edelstahlreaktor zeichnet sich durch einen *Showerhead*-Kopf mit ungefähr 15000 Öffnungen aus, bei dem die Präkursoren wie durch einen Duschkopf von oben herab strömen. Die Hälfte der Öffnungen wird von Gruppe-III-Präkursoren durchströmt, die andere Hälfte von Gruppe-V-Präkursoren. Dadurch wird die Möglichkeit einer Wechselwirkung miteinander deutlich reduziert. Durch einen Reaktordurchmesser von mehr als 300 *mm* können bis zu 11 2“-Substrate gleichzeitig bewachsen werden.



Abgasaufbereitung

Reaktor

Gasmischkabinett

Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der MOVPE Anlage.

3.1.2 Kristallwachstum

Die Triebkraft der MOVPE ist die Thermodynamik des Prozesses. Ein System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht wenn die Gibbs'sche Freie Energie

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

minimal ist. Hierbei ist

$$H = E + PV \quad (3.2)$$

die Enthalpie, S die Entropie, P der Druck und V das Volumen des Systems.

Das System kann aus dem Gleichgewicht gebracht werden, indem ein Gradient in der Temperatur, im Druck oder in der Stoffmengenkonzentration geschaffen wird. In der MOVPE werden die Temperatur und der Druck während des Wachstums konstant gehalten. Die mit Präkursoren gesättigte Gasphase schafft einen Gradienten in der Stoffmenge zwischen ihr und dem Kristall. Die kontinuierliche Zufuhr an neuen Ausgangsstoffen bildet einen quasistationären Zustand in dem sich ein Konzentrationsgradient einstellt. Das chemische Potential

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n} \quad (3.3)$$

der Gasphase μ_G unterscheidet sich damit vom chemischen Potential des Festkörpers μ_F , wobei n die Stoffmenge repräsentiert. Solange die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ ungleich null ist, versucht das System diesen Unterschied auszugleichen. Bei MOVPE kommt es zur Diffusion der Präkursoren zum Kristall und zum Einbau der Atome in den Kristall, wodurch die Stoffmenge in der Gasphase verringert wird. Wird der Zufluss der Präkursor-Moleküle unterbrochen, baut sich so der Konzentrationsgradient der Stoffmenge ab und das Kristallwachstum setzt aus.

Die Abbildung 3.2 zeigt die verschiedenen Prozesse während des Kristallwachstums mit der MOVPE. Zunächst diffundieren die Präkursor-Moleküle durch den Konzentrationsgradienten zum einkristallinen Substrat. Durch die hohe Temperatur kommt es bereits in der Gasphase zum thermischen Aufspalten der Moleküle. Die verschiedenen Stoffe adsorbieren dann auf der Oberfläche und können dort weiter katalytisch zerlegen. Nach der Adsorption diffundieren die Atome auf der Oberfläche, bis sie entweder feste Bindungen eingehen und in den Kristall eingebaut werden oder desorbieren. Im idealen Fall verbinden sich die Wasserstoffatome und die organischen Restgruppen zu stabilen Molekülen und werden vom Gasstrom abtransportiert. Andernfalls kann es zu einem ungewollten Einbau von Fremdatomen kommen.

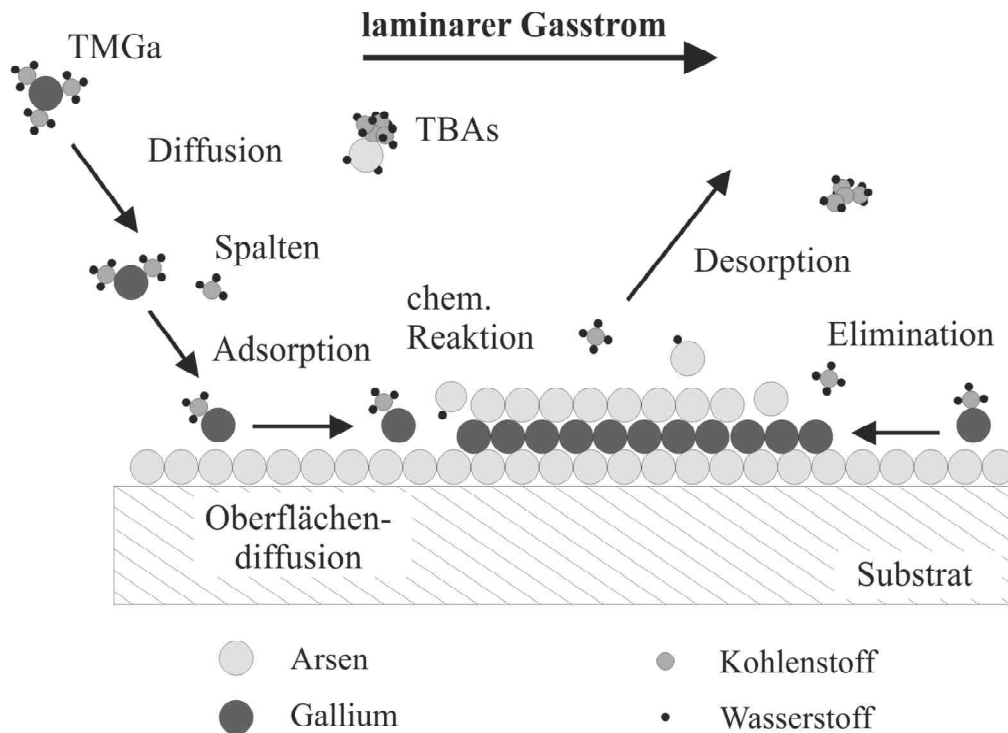


Abbildung 3.2: Kristall-Wachstum in der MOVPE. Nach [51].

Der Einfluss der Temperatur auf das Kristallwachstum kann in drei Bereiche unterteilt werden. Von tiefen Temperaturen kommend, nimmt die Wachstumsrate zunächst zu, da die beteiligten Präkursoren noch nicht vollständig zerlegt sind. Man bezeichnet diesen Bereich *kinetisch limitiert*. Daran schließt sich ein Plateau an, in dem die Wachstumsrate vom Angebot der Gruppe-III-Präkursoren bestimmt wird und temperaturunabhängig ist. Das Wachstum ist hier *diffusionslimitiert*. Für noch höhere Temperaturen steigt die Desorption deutlich an, und die Wachstumsrate nimmt wieder ab (*desorptionslimitiert*). Für eine optimale Kontrolle der Wachstumsrate werden viele Kristalle im diffusionslimitierten Bereich gewachsen. Für metastabile Materialien ist dies jedoch meist nicht möglich, da diese nur bei tieferen Temperaturen gewachsen werden können.

In einem idealen III-V-Kristall muss die gleiche Anzahl an Gruppe-III- und Gruppe-V-Atomen vorliegen. Dafür muss die *inkongruente Verdampfung*¹ der beteiligten Atome berücksichtigt werden. Darunter versteht man, dass die Gleichgewichtsdampfdrücke der Gruppe-V-Atome oberhalb des Festkörpers immer höher sind als die der Gruppe-III-Atome.

¹ Ein Phänomen der hier verwendeten Arseneide und Phosphide.

Durch eine geeignete Wahl der Partialdrücke der Präkursoren kann dies ausgeglichen werden. Durch einen Überschuss von Gruppe-V-Atomen kann ein stöchiometrischer Kristall gewachsen und die Bildung von Gruppe-III-Metalltropfen auf der Oberfläche verhindert werden. Daher wird das V/III-Verhältnis der Präkursoren

$$V/III = \frac{\sum \text{Partialdrücke}(\text{Gruppe} - V)}{\sum \text{Partialdrücke}(\text{Gruppe} - III)} \quad (3.4)$$

meist deutlich größer eins gewählt. Da die verschiedenen Präkursoren bei unterschiedlichen Temperaturen zerlegen, ist das effektive V/III-Verhältnis oberhalb des Substrats meist ungleich dem eigentlichen V/III-Verhältnis in der Gasphase. Dies muss besonders bei tiefen Wachstumstemperaturen berücksichtigt werden.

Für ein erfolgreiches Wachstum eines Kristalls müssen viele Parameter berücksichtigt werden. Da sich die meisten Prozesse auf der Oberfläche abspielen, muss auch ihre Struktur genau beachtet werden. Durch die Unterbrechung des Kristalls können die Oberflächenatome nicht mehr vier Bindungen ausbilden. Diese ungesättigten Bindungen sind energetisch sehr ungünstig. Die Oberflächen-Energie kann durch eine Umordnung und damit verbundene Neubildung von Bindungen gesenkt werden. Auf den (001)-Oberflächen bilden zwei Oberflächenatome einen Dimer und halbieren so die Anzahl der offenen Bindungen. Diese Rekonstruktion ist abhängig von Material, Temperatur, Fehlorientierung und V/III-Verhältnis [52]. Sie beeinflusst den lokalen Haftkoeffizienten und die Oberflächendiffusivität. Durch sie können sogar Ordnungen im Volumen-Kristall entstehen die eigentlich energetisch ungünstig sind [53, 54].

Abbildung 3.3 zeigt die drei morphologischen Bereiche des epitaktischen Wachstums. Der Ablauf wird durch das Verhältnis der Oberflächenenergie des Substrats σ_S , des Films σ_E und der Grenzflächenenergie σ_{GF} bestimmt. Im Fall von $\sigma_{GF} + \sigma_E < \sigma_S$ kommt es zu einem zweidimensionalen Wachstum, bei dem erst eine komplette Monolage abgeschieden wird, bevor das Wachstum der nächsten beginnt. Man spricht vom *Frank-van-der-Merwe*-Wachstum. Falls $\sigma_{GF} + \sigma_E > \sigma_S$ entsteht ein dreidimensionales Inselwachstum (*Vollmer-Weber*-Wachstum), bei dem sich zunächst Inseln bilden. Im fortschreitenden Wachstum werden diese Inseln immer größer und bedecken schließlich die ganze Oberfläche. Der Stranski-Krastanov-Modus ist eine Mischung der beiden vorherigen Fälle und tritt meist bei stark kompressiv verspannten Materialien auf. Hier bildet sich zunächst ein geschlossener zweidimensionaler Film. Nach dem Überschreiten einer kritischen Schichtdicke setzt ein dreidimensionales Insel-Wachstum ein. In der Epitaxie sind Wachstumsbedingungen gesucht, die ein dreidimensionales Wachstum vermeiden, da beim Zusammenwachsen der Inseln Kristalldefekte entstehen können. Zusätzlich möchte man meist planare Übergänge zwischen zwei Halbleiterstrukturen herstellen. Dies ist bei einem dreidimensionalen Wachstum nur bedingt möglich.

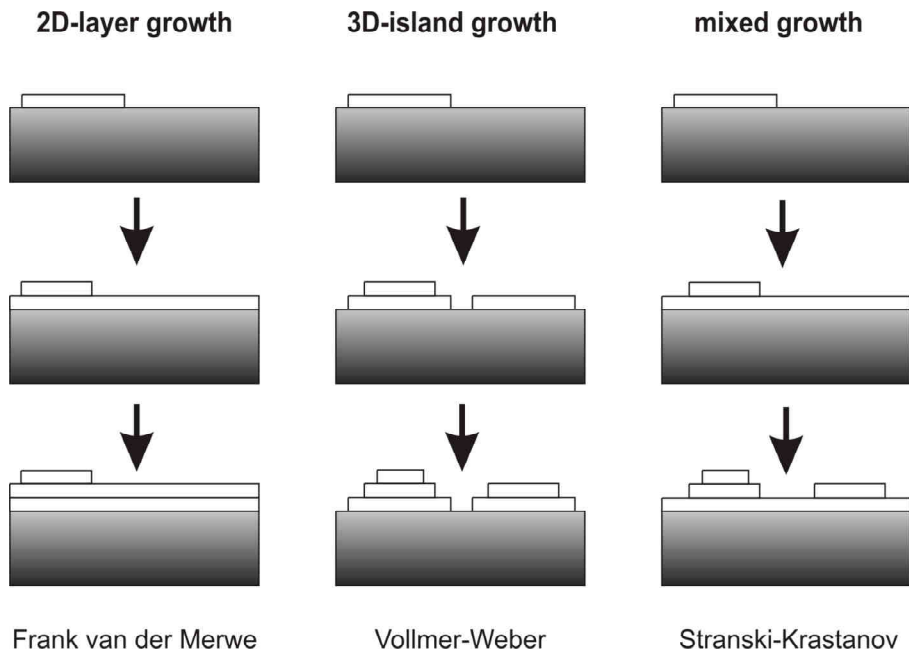


Abbildung 3.3: Wachstumsmodi beim epitaktischen Wachstum.

Um Dotierexperimente besser beurteilen zu können, kann die Dotiereffizienz η_{Dot} definiert werden:

$$\eta_{Dot} = \frac{V_{La}}{V_{Präk}} , \quad (3.5)$$

wobei

$$V_{La} = \frac{\# \text{ elektrisch aktiver Ladungsträger}}{\# \text{ Atome im Kristall}} \quad (3.6)$$

und

$$V_{Präk} = \frac{\text{Partialdruck}(\text{Dotierstoff})}{\text{Partialdruck}(\text{Gruppe - III})} \quad (3.7)$$

ist. η_{Dot} erlaubt einen Vergleich der Dotierung unterschiedlicher Materialsysteme wie z.B. GaP zu GaAs bei der Verwendung des selben Dotierpräkursors. Somit können Rückschlüsse für die Dotierung von Mischkristallen wie Ga(AsP) gezogen werden.

3.1.3 Experimentelle Details der MOVPE

Dieser Abschnitt fasst die experimentellen Details der MOVPE zusammen. Er liefert neben den Wachstumsparametern Informationen über die verwendeten Präkursoren, Substrate und Schicht-Designs.

Die Trialkylverbindungen Triethylgallium (TEGa) und Trimethylindium (TMIn) wurden als Ga-Präkursor und als In-Präkursor verwendet. Für die Gruppe-V-Atome kamen Tertiärbutylarsin (TBAs) und *Tertiärbutylphosphin* (TBP) zum Einsatz. Die ausschließliche Verwendung von flüssigen Präkursoren und der Verzicht auf den Einsatz von Hydrid-Gasen wie Arsin oder Phosphin ermöglichten, durch eine effizientere Zerlegung, deutlich geringere Wachstumstemperaturen. Daneben sind die hier verwandten Substanzen um ein Vielfaches weniger toxisch. Die Dotierstoff-Präkursoren Diethylzink (DEZn) und Ditertiärbutylsilan (DTBSi) wurden für die p- und n-Dotierung verwendet. Dabei wird in beiden Fällen ein Einbau auf dem Gruppe-III-Untergitter angenommen.

Als einkristalline Unterlage dienten 2" große, n-dotierte Si- und GaP-Substrate. Die Wafer besitzen eine (001)-Oberfläche mit einer geringen Fehlorientierung von 2° oder 6° in die [110]-Richtung. Zusätzlich kamen auch GaP-Wafer mit einer Fehlorientierung in die [-110]-Richtung zum Einsatz. Die GaP-Wafer wurden zunächst nass-chemisch vorbehandelt, um organische Rückstände und Oxide zu entfernen. Im ersten Schritt wurden sie mit 96%iger Schwefelsäure in einem Ultraschallbad von den organischen Resten befreit. Danach wurden Oxide und einige Monolagen GaP durch ein Bad (5 min) in verdünntem Königswasser (vier Teile Salzsäure : vier Teile Salpetersäure : fünf Teile Wasser) entfernt. Nach den einzelnen Schritten wurden die Wafer jeweils mit Reinstwasser gereinigt. Die Si-Substrate können ohne nass-chemische Vorbehandlung verwendet werden (*Epi-Ready*). Der MOVPE-Reaktor muss dafür jedoch Temperaturen von über 1000°C erreichen, damit das Si-Oxid desorbieren kann. Für Dotierexperimente wurden undotierte, semi-isolierende GaP- und GaAs-Wafer verwendet. Die nass-chemische Behandlung der GaP-Substrate bleibt dabei unverändert. Die GaAs-Substrate wurden zunächst ebenfalls mit 96%iger Schwefelsäure entfettet. Danach wurden sie mit einer Ätze aus jeweils 750 ml Wasser und Wasserstoffperoxid und 1 ml Ammoniak für 2 min in einer Schleuder deoxidiert. Auch hier folgte nach jedem Prozessschritt eine Reinigung mit Reinstwasser.

Auf den Si-Wafern wurde zunächst eine 50 nm dicke GaP-Schicht im Crius Reaktor nukleiert. Die Details dieses Prozess-Schritts werden in Kapitel 4.1 genauer beschrieben. Nach der Nukleation werden die GaP-Si-Template unter N₂-Atmosphäre in den Aix200-Reaktor transferiert.

Die wichtigste Schichtstruktur dieser Arbeit sind Ga(AsP)-Mehrfachschichten, die als metamorphe Puffer dienen sollen. Ihr prinzipieller Aufbau ist in Abbildung 3.4 (a) dargestellt. Sie bestehen aus mehreren Ga(AsP)-Filmen konstanter Dicke, wobei die As-Konzentration

mit steigender Schichtzahl linear zunimmt. Durch die Zunahme des As-Anteils in der Zusammensetzung nimmt auch die Gitterkonstante zu und der Kristall beginnt zu relaxieren. Bei einigen Proben wurde die As-Konzentration im letzten Schritt wieder reduziert (siehe Kapitel 6.2). Diese „rückverspannten“ Strukturen werden in dieser Arbeit auch mit $n+1$ bezeichnet, wobei n die Anzahl der Schichten, in denen die As-Konzentration erhöht wird, angibt. Die Anzahl der Schichten (3 - 11), ihre Schichtdicke (100 – 300 nm) und die Zunahme der As-Konzentration von Schicht zu Schicht (9 - 26%) wurden dabei variiert. Damit liegt die Grading-Rate

$$gr = \frac{\text{Gitterfehlpassung}}{\text{Gesamtschichtdicke}} \quad (3.8)$$

zwischen 1,44 – 12 %/ μm . Die Wachstumstemperatur wurde zwischen 575°C - 675°C variiert, wobei der Großteil der Proben bei 575°C abgeschieden wurden. Die V/III-Verhältnisse lagen zwischen 7 und 30, wobei die meisten Proben bei einem V/III-Verhältnis von 15 hergestellt wurden.

Auf diesen Puffern wurden bei einigen Proben für PL-Messungen (siehe Kapitel 7.1) noch Doppel-Hetero-Strukturen aus (GaIn)P und Ga(AsP) abgeschieden (Abbildung 3.4 (b)). Für die Bestimmung der Wachstumsrate von Ga(AsP) wurden 3-fach Multiquantenwellstrukturen (MQW) mit Ga(AsP) als QW und GaP als Barriere auf GaP-Substraten gewachsen. Für die Dotierexperimente in Kapitel 5 wurden einfache GaAs- oder GaP-Volumenschichten einer Dicke von 500 – 1000 nm gewachsen.

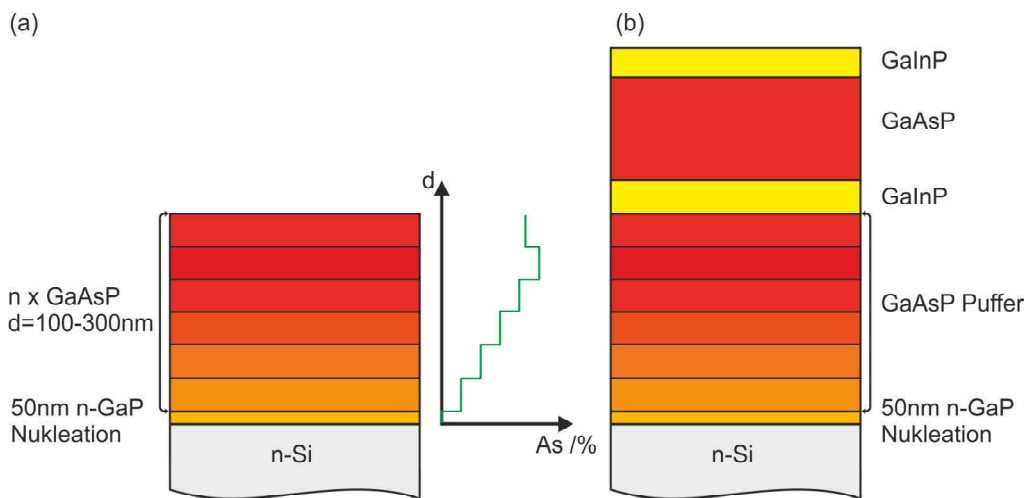


Abbildung 3.4: Aufbau der metamorphen Pufferstrukturen in (a). Das Diagramm zeigt qualitativ die As-Konzentration der Ga(AsP)-Schichten. (b) zeigt die (GaIn)P-Ga(AsP)-Doppel-Hetero Struktur.

Für den Machbarkeitsnachweis der Tandem-Solarzelle wurden zwei p auf n Ga(AsP)-Einfach-Solarzellen hergestellt. Die Wahl fiel auf diese Polarität, da die GaP-Nukleation

durch Si-Atome eine intrinsische n-Dotierung aufweist. Auch der zuvor gewachsene Si-Buffer besitzt eine intrinsische n-Dotierung durch P-Atome. Darüber hinaus eignen sich p auf n Solarzellen für metamorphe Zellen besonders, da ihre V_{OC} durch die Defekte weniger stark reduziert wird [55]. Bedingt durch den langsameren Abfall der Minoritätsladungsträgerlebenszeit mit steigender Defektdichte der Löcher im Vergleich zu der der Elektronen ist der Rekombinationsstrom in der Verarmungszone geringer und somit die V_{OC} höher. Abbildung 3.5 zeigt ein Schema der Solarzelle, in dem Schichtdicken, Material und Dotierung angegeben sind. Von unten aufsteigend ist zunächst das n-dotierte Si-Substrat zu sehen, auf dem die GaP-Nukleation abgeschieden wurde. Darüber wurde ein 5+1 metamorpher Ga(AsP)-Puffer gewachsen (siehe Kapitel 6.2), dessen letzte Schicht leicht rückverspannt ist. Oberhalb des Puffer befindet sich das höher dotierte BSF. Im Anschluss liegen die n-dotierte Basis und der p-dotierte Emittor. Der pn-Übergang mit seiner Raumladungszone entsteht zwischen diesen Schichten. Die Zelle wird mit einem p-dotierten (GaIn)P FSF und einer hoch dotierten Ga(AsP)-Kontaktschicht abgeschlossen. Die Gitterkonstanten der letzten sechs Schichten sollten dabei den gleichen Wert aufweisen, um die Entstehung neuer Versetzungen zu vermeiden.

Dotierung [cm ⁻³]	As-Konz.	Schichtdicke	Schichttyp
5E18	x=0.87	250nm	p+-GaAsP Kontakt
2E18		40nm	p-GaInP FSF
2E18	x=0.87	150nm	p-GaAsP Emittor
			n-GaAsP Basis
1E17	x=0.87	1000nm	
5E18	x=0.87	200nm	n-GaAsP BSF
2E18	x=0.87	250nm	n-GaAsP Puffer
2E18	x=0.88	250nm	
2E18	x=0.66	250nm	
2E18	x=0.48	250nm	
2E18	x=0.31	250nm	
2E18	x=0.12	250nm	50nm n-GaP Nukleation
~ E18			
2E18			n-Si

Abbildung 3.5: Schematische Übersicht der Solarzellenstruktur.

Nach dem Wachstum wurden die Strukturen zunächst mit XRD-RSM, PL-Mapper und TEM untersucht. Danach wurden zwei Zellen auf 2° und 6° fehlorientierten Substraten

vom Fraunhofer Institut für Solare Energie Systeme (ISE) prozessiert. Dafür wurden auf Vorder- und Rückseite ein Metallkontakt aufgetragen und eine Anti-Reflektionsschicht (*anti-reflectance coating*, ARC) abgeschieden. Der (GaIn)P Film diente als Ätzstoppschicht für das Abätzen der Kontaktschicht, die nur unterhalb der Vorderseiten-Metallkontaktierung zurück blieb. Da der Puffer und das Substrat nur als elektrischer Leiter dienen, wurde hier eine n-Dotierung im Bereich von $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eingestellt, um den Widerstand gering zu halten. Die höhere Dotierung des BSF führt zu einer Bandverbiegung (siehe Kapitel 2) und erhöht die Reflektionswahrscheinlichkeit für die Minoritätsladungsträger innerhalb der Basis. Die sehr hohe p-Dotierung in der Kontaktschicht ermöglicht eine Metallkontaktierung mit geringem Widerstand. Vergleichbare Strukturen für diesen Typ der Einfach-Solarzelle finden sich in der Literatur [9, 47].

Die für die Vorderseitenkontaktierung genutzte Maske ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Für die Ga(AsP)-Solarzellen auf Si-Substrat wurde eine Technologie verwendet, die für GaAs-Solarzellen auf Si-Substrat entwickelt wurde. Die einzelnen Schritte der Metallisierung und der Abscheidung der ARC werden in dieser Arbeit nicht näher besprochen. Zur Vermessung der Solarzellen-Parameter wurde jeweils nur die linke Hälfte der Wafer vollständig prozessiert. Dadurch ergeben sich die in Abbildung 3.6 rot umrandeten Testzellen a4, a6, a7, b4, b6 und b7. In Kapitel 7.2 werden die Messdaten mit diesen Bezeichnungen den einzelnen Zellen zugeordnet. Die Dimensionen der Zellen betragen 0.25 cm^2 bzw 1 cm^2 . Die feinen Linien zeigen die Metallkontakte zum Abgreifen des Stroms an. Das hier verwendete Metallgitter ist nicht für den Einsatz bei Konzentrator-Solarzellen geeignet. Auf der Rückseite des Wafer befindet sich ein flächiger Goldkontakt.

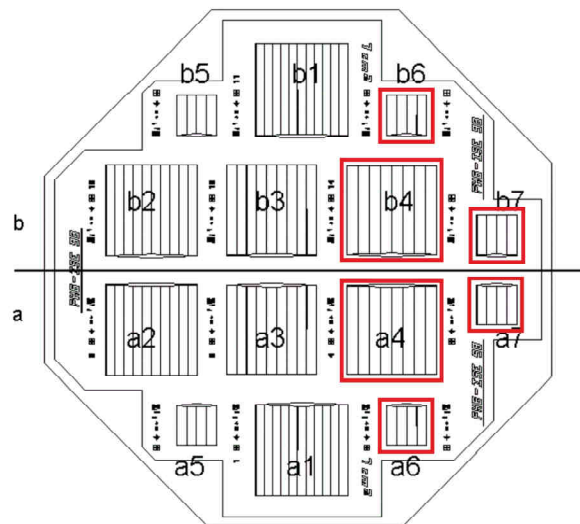


Abbildung 3.6: Prozessier-Maske der Solarzellen. Die rot umrandeten Zellen wurden vermessen.

3.2 Röntgen-Beugung

Bei der Analyse epitaxial gewachsener Schichten kommt der hochauflösenden Röntgenbeugung (*High Resolution X-Ray Diffraction*, HR-XRD) eine zentrale Rolle zu. Sie ermöglicht eine schnelle und zerstörungsfreie Bestimmung der Zusammensetzung und Schichtdicke einfacher Strukturen. Bei komplexeren Bauteilen kann durch zeitintensivere Messung eine Vielzahl von Information gewonnen werden. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlen in der gleichen Größenordnung liegt wie die Abstände der Atome im Kristall. Damit wirkt dieser als Beugungsgitter für die elektromagnetische Strahlung. Mathematisch wird die Bedingung für konstruktive Interferenz gebeugter Strahlen an zwei Netzebenen durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben:

$$m\lambda = 2d_{hkl}n \sin(\omega_B) . \quad (3.9)$$

λ ist hier die Wellenlänge des Lichts, m eine natürliche Zahl, d_{hkl} der Abstand der Netzebenen und ω_B der Bragg-Winkel. Die Brechungsindex n ist für Röntgenstrahlung näherungsweise eins. Der Abstand der hkl -Netzebenen ergibt sich für kubische Gitter aus

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} , \quad (3.10)$$

wobei a die Gitterkonstante des Kristalls ist. Hier muss eine mögliche tetragonale Verzerrung des Kristalls durch eine Gitterfehlpassung nach Gleichung 2.19 berücksichtigt werden. Bei allen hier verwendeten Methoden wird immer nur die kohärente, elastische Streuung der Röntgenquanten genutzt. Die Messung und Simulation einer Rocking-Curve (RC), einer eindimensionalen Projektion des k -Raums, liefert bereits Informationen über die Zusammensetzung und Schichtdicke pseudomorpher Schichten (siehe Kapitel 3.2.2). Bei relaxierten oder teil-relaxierten Proben werden jedoch mehr Informationen benötigt, welche durch das Vermessen von reziproken Gitterkarten (*reciprocal space maps*, RSM), einer 2D-Projektion des k -Raums, ermittelt werden können (siehe Kapitel 3.2.3). Für die Bestimmung von sehr geringen Schichtdicken eignet sich die Röntgenreflektometrie (*X-ray Reflectometry*, XRR) (siehe Kapitel 3.2.4). Im nächsten Abschnitt wird zunächst der Aufbau der XRD-Anlage und die Justage der Proben beschrieben (Kapitel 3.2.1).

3.2.1 Aufbau des Röntgen-Diffraktometer

Für diese Arbeit stand ein Röntgen-Diffraktometer X'Pert Pro der Firma Pananalytical zur Verfügung. Der Aufbau ist in Abbildung 3.7 dargestellt und kann in drei Bereiche unterteilt werden: die Strahl erzeugende Optik, der Probenhalter und die Analysatoroptik. Die $K_{\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung einer Kupferanode wird von einer mit 45 kV und 40 mA betriebenen

Feinfokus-Röntgenröhre erzeugt. Zunächst durchläuft die Strahlung zur Fokussierung einen Parabolspiegel sowie eine asymmetrischen 4-Kristall-Ge-Monochromator. Danach trifft sie auf die von einer Eulerschen Wiege gelagerten Probe. Durch diese Halterung können die Winkel ω , Ψ , und Φ sowie die Achsen x,y und z kontrolliert werden (Abbildung 3.8). Nach der Beugung durch die Probe gelangt der Strahl in den Detektor, der über den 2θ -Winkel innerhalb der Beugungsebene verfahren werden kann. Bei diesem Diffraktometer stehen zwei Proportional-Detektoren zur Verfügung. Ein offener Detektor mit einem Öffnungswinkel von 1° und ein Tripel-Achsen-Detektor, bei dem der gebeugte Strahl zunächst auf einen Analysatorkristall fällt, wodurch sich sein Öffnungswinkel auf 15° reduziert. Der Wechsel zwischen den Detektoren ist jederzeit ohne Verlust der Justage möglich.

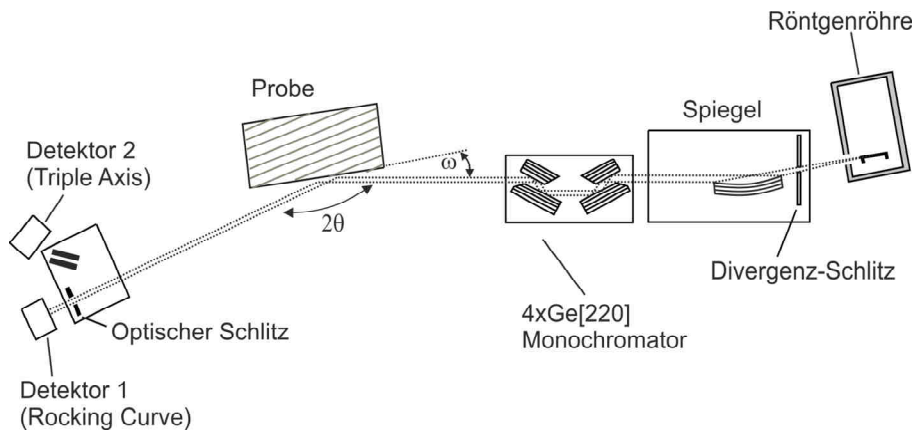


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des Röntgen-Diffraktometers.

Eine genaue Justage ist besonders für RSM-Messungen wichtig, da hier die absoluten Winkel für 2θ genutzt werden. Zunächst wird daher durch einen 2θ -Scan, bei dem der Tripel-Achsen-Detektor durch den Direktstrahl verfahren wird, die absolute Null festgelegt. Danach wird die Probe über die z-Achse in den Strahlengang gefahren, bis die Intensität auf die Hälfte abfällt. Damit ist sichergestellt, dass sich die Probe im Zentrum des Diffraktometers befindet. Danach werden die theoretischen Braggwinkel des Substrats angefahren und ϕ per Augenmaß justiert, was durch die Spaltkanten der Probe ermöglicht wird. Jetzt erfolgt eine Grobjustage der Winkel ω , ϕ und φ mit dem offenen Detektor. Im zweiten Schritt werden die Winkel ω , ϕ , φ und 2θ mit dem Tripelachsendetektor nachjustiert. Dabei ist eine genaue Sequenz [56, 57] zu berücksichtigen, da es sonst zu den in Gleichung 3.16 und 3.17 beschriebenen Projektionsfehlern kommen kann.

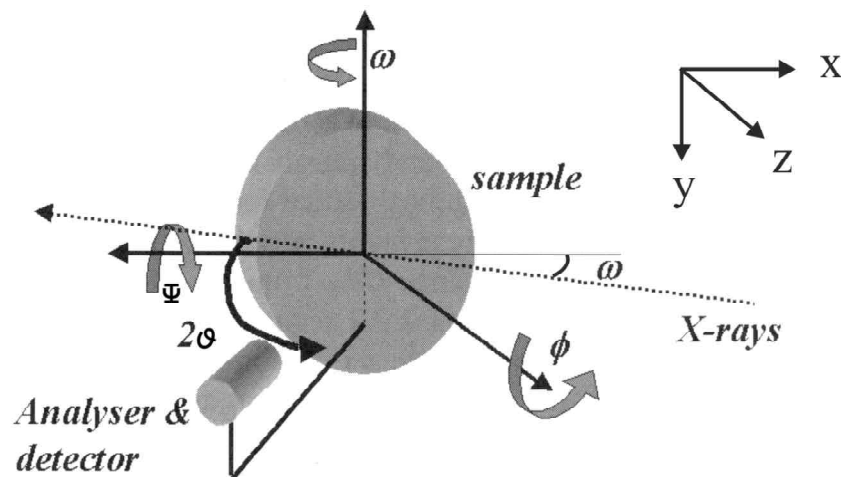


Abbildung 3.8: Goniometerachsen des Röntgen-Diffraktometers. Nach [23].

3.2.2 Rocking-Curve Messungen

Einfache RC-Messungen sind $\omega - 2\theta$ -Messungen, bei denen der 2θ -Winkel doppelt so schnell verfahren wird wie der ω -Winkel. Dadurch wird der k -Raum auf einer Ursprungsgeraden durchlaufen (Abbildung 3.11). Die Messung symmetrischer Reflexe, wie die der (004)-Ebenen, erlaubt die schnelle Bestimmung der Gitterkonstante in Wachstumsrichtung nach Gleichung 3.9. Durch die pseudomorphe Abscheidung einer Schicht auf einem Substrat kommt es je nach Verspannung zu einer Vergrößerung oder Reduzierung dieser Gitterkonstante (siehe Kapitel 2.2.3). Wird jetzt ein Beugungsprofil um den Peak eines Substrats aufgenommen, kann aus seinem Abstand zum Schicht-Peak $\Delta\omega$ die senkrechte Gitterfehlanspannung ε_{zz} der Schicht bestimmt werden:

$$\varepsilon_{zz} = -\Delta\omega \cdot \cot(\omega_{B,Sub}) , \quad (3.11)$$

wobei $\omega_{B,Sub}$ der Braggwinkel des Substrats ist. Unter Berücksichtigung der tetragonalen Verzerrung nach Gleichung 2.19 kann die unverspannte Gitterkonstante bestimmt werden. Damit kann nach dem Vegard'schen Gesetz (Gleichung 2.4) die Zusammensetzung einer ternären Schicht bestimmt werden. Es ist wichtig anzumerken, dass für Gleichung 3.11 die kinematische Näherung benutzt wurde, die unter anderem Mehrfachstreuung vernachlässigt. Die Beugungsprofile von Multi-Quantenwell-Strukturen (MQW) sind deutlich komplizierter, da das neue Übergitter zusätzliche Intensitätsvariationen mit sich bringt. Abbildung 3.9 zeigt eine Simulation und Messung Ga(AsP)-GaP-MQWs auf GaP-Substrat. Hier ist die Intensität gegenüber dem ω -Winkel aufgetragen. Der Substrat-Peak wurde hier auf null

gesetzt. Aus den Abständen der Satellitenpeaks $\Delta\omega_{Sat}$ kann die Dicke d_{MQW} einer Periode des MQWs bestimmt werden

$$d_{MQW} = d_{QW} + d_{Bar} = \frac{\lambda}{2\cos(\omega_{B,Sub}) \cdot \Delta\omega_{Sat}}, \quad (3.12)$$

wobei d_{QW} die Dicke des Quantenwells und d_{Bar} die Dicke der Barriere ist. Aus dem Abstand der Einhüllenden des QW zum Substratpeak $\Delta\omega_{Envelope}$ kann seine senkrechte Gitterfehlanspassung $\varepsilon_{zz,QW}$ ermittelt werden. Die senkrechte Gitterfehlanspassung des kompletten MQWs $\varepsilon_{zz,MQW}$ wird aus der relativen Position der 0.Ordnung zum Substratpeak $\Delta\omega_0$ bestimmt. Mit der Gleichung

$$d_{MQW}\varepsilon_{zz,MQW} = d_{QW}\varepsilon_{zz,QW} + d_{Bar}\varepsilon_{zz,Bar}, \quad (3.13)$$

wobei die senkrechte Gitterfehlanspassung der Barriere $\varepsilon_{zz,Bar}$ null ist, können die Zusammensetzung und die Schichtdicken des MQWs berechnet werden. Um Fehler der kinematischen Theorie bei hohen Winkeln zu vermeiden, wurde eine von L. Tapfer (Pastis-CNRSM, Brindisi, Italien) entwickelte dynamische Simulation für die Auswertung der Beugungsprofile verwendet.

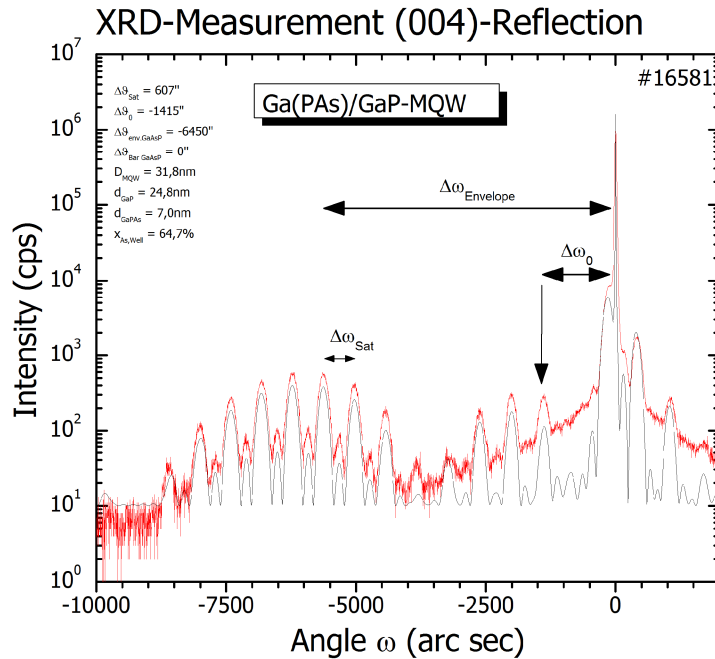


Abbildung 3.9: Simulation (schwarz) und Messung (rot) des Röntgenbeugungsprofil eines 3x Ga(AsP)-GaP-MQWs auf GaP. Die Intensitäts ist als Funktion des Einfallswinkel ω in Bogensekunden aufgetragen. Der Substratpeak ist auf null gesetzt.

3.2.3 Reciprocal Space Maps

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, kann es bei verspannten Schichten zur Relaxation kommen. Die durch die Messung einer symmetrischen RC gewonnene senkrechte Gitterkonstante reicht dann nicht mehr aus, um die Zusammensetzung und die Verspannung einer ternären Halbleiterschicht zu bestimmen. Hierfür wird die Information mindestens einer weiteren Gitterkonstante benötigt. Daher werden asymmetrische Reflexe, wie die der (224)-Ebenen vermessen, da diese durch die Gitterkonstanten in [001]- und [110]-Richtung beeinflusst werden. Abbildung 3.10 zeigt die Positionen der Peaks eines Substrats (rot) und einer darauf abgeschiedenen Schicht für den (004)- und (224)-Reflex. Im Falle einer pseudomorphen, kompressiv verspannten Schicht (blau) hat ihr Peak dieselbe x-Position im k-Raum. Beginnt der Kristall zu relaxieren (orange), wird seine Gitterkonstante innerhalb der Wachstumsebene größer und senkrecht dazu kleiner. Sein Peak verschiebt demnach diagonal im k-Raum. Ist die Schicht vollständig relaxiert (schwarz), sind die Gitterkonstanten innerhalb und senkrecht zur Wachstumsebene gleich und der Peak liegt auf einer Ursprungsgeraden.

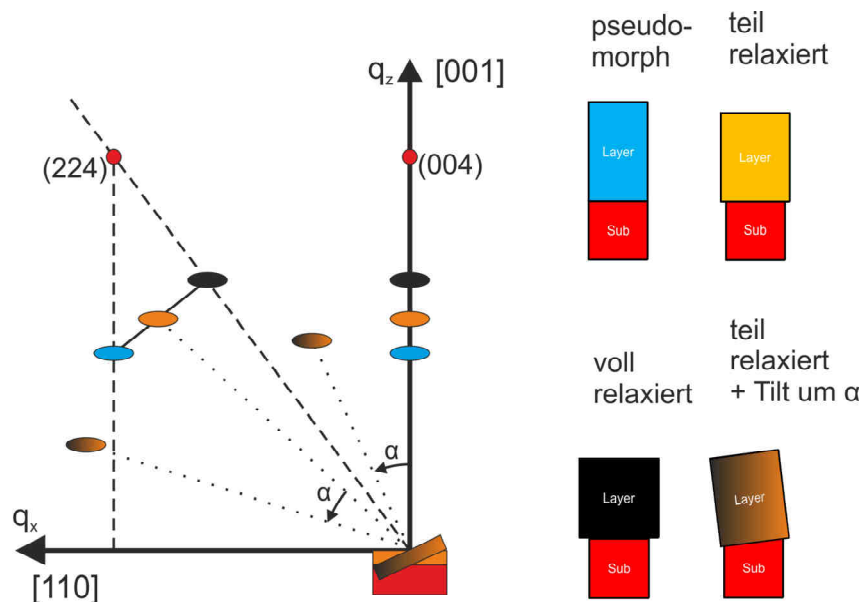


Abbildung 3.10: Schematische Übersicht über den Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und XRD-Beugungsprofil: Die Farbe der Peaks ist den jeweiligen Relaxationszuständen (rechts) zugeordnet.

Da die Positionen der relevanten Peaks zu Beginn unbekannt sind, wird eine 2D-Karte des k-Raums (RSM) vermessen. Dafür werden viele einzelne RCs aufgenommen, wobei zwischen den Messungen der Einfallswinkel ω jeweils leicht verändert wird. Abbildung 3.9 ordnet die Messwinkel des Goniometers den Richtungen im k-Raum zu. Hier ist k_i der einfallende und k_f der ausfallende Strahl. Die grauen Bereiche des k-Raums können

im XRD nicht vermessen werden, da sie nur in Transmission zugänglich sind. Der blaue Bereich markiert den durch die Wellenlänge festgelegten, messbaren k-Raum. Alle Peaks (dargestellt durch die Punkte) darin können vom XRD vermessen werden. Die Pfeil-Linien zeigen die Bahn im k-Raum, die beim jeweiligen Verfahren des entsprechenden Winkels durchlaufen wird. Eine RSM ist ein Ausschnitt des k-Raums um einen bestimmten Peak.

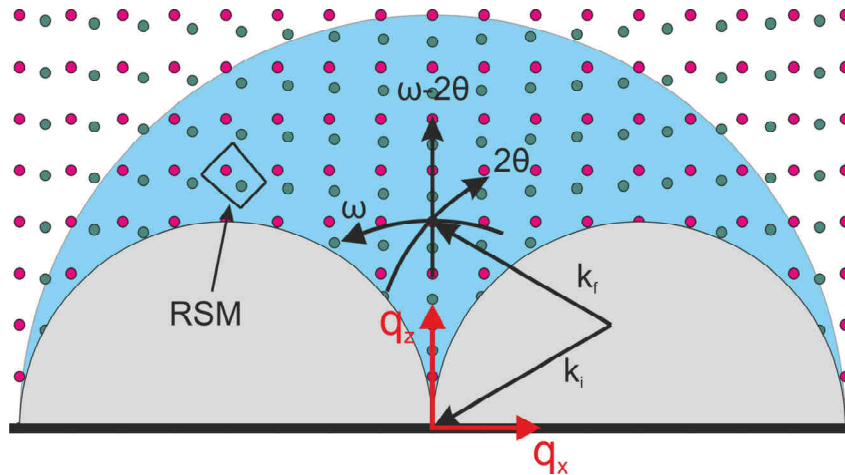


Abbildung 3.11: Schematische Übersicht über die Messrichtungen im k-Raum.

Die Umrechnung der Winkel in k-Raum Koordinaten erfolgt dabei nach

$$q_x = \frac{1}{\lambda} (\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)) \quad (3.14)$$

$$q_z = \frac{1}{\lambda} (\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)) \quad (3.15)$$

wobei q_x und q_z Projektionen des Beugungsvektors \vec{q} auf die Einheitsvektoren des k-Raums sind (siehe Abbildung 3.12).

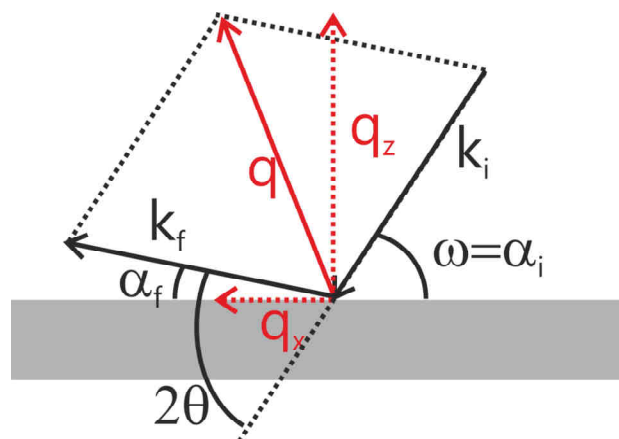


Abbildung 3.12: Streugeometrie der Röntgenbeugung: Zusammenhang zwischen Beugungsvektor \vec{q} und den Goniometerwinkeln ω und 2θ .

Durch die Messung zweier (224)-RSMs in [110]- und in [-110]-Richtung können die Gitterkonstanten der drei Raumrichtungen ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Gleichung 2.19 kann somit die freistehende Gitterkonstante bestimmt werden. Hieraus ergibt sich nach Gleichung 2.4 die Zusammensetzung eines ternären Verbindungshalbleiters. Liegt eine Verkipfung der Netzebenen vor, in Kapitel 2.2 als Tilt bezeichnet, kommt es zu einer Verfälschung der Peakpositionen (siehe Abbildung 3.10). Für symmetrische Reflexe stellt dies kein Problem dar, da bekannt ist, dass $q_x = 0$ ist. Damit kann der Tilt-Winkel aus den (004)-RSMs bestimmt werden. Bei asymmetrischen Reflexen verfälscht der Tilt die q_x - und q_z -Werte. Mit Hilfe des Tilt-Winkels aus den (004)-Messungen können die Werte jedoch korrigiert werden. Daher werden für diese Arbeit in beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen jeweils ein (004)- und ein (224)-Reflex vermessen.

Normalerweise werden die q_i -Werte aus den relativen Abständen zu den bekannten Substratpeak-Positionen ermittelt, analog zum Vorgehen bei den RC-Messungen. Die starke Verspannung zwischen den Schichten und dem Substrat innerhalb der hier untersuchten Kristalle kann jedoch auch die Gitterkonstante des Substrats beeinflussen. Gerade im Bereich nahe der Grenzschicht ist dieser Effekt präsent. Da die Röntgenstrahlen abhängig vom Reflex jedoch nur eine Eindringtiefe von wenigen μm haben [58], kann er nicht vernachlässigt werden. Daher wurden in dieser Arbeit die absoluten Winkel gemessen und ausgewertet. Durch die Verwendung eines modernen Präzessions-Goniometers ist dies zulässig. Für den 2θ -Winkel kann, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, eine absolute Null mit hoher Genauigkeit ermittelt werden. Für den ω -Winkel ist dies nicht möglich. Für symmetrische Winkel ist aber $\omega = \theta$ und kann in den Gleichungen 3.15 somit ersetzt werden. Für asymmetrische Reflexe wird ausgenutzt, dass $q_z^{sym,004} = q_z^{asym,224}$. Da $q_z^{sym,004}$ bereits bekannt ist, kann auch hier ω durch 2θ ersetzt werden.

Allerdings können die Winkel durch Projektionsfehler nach einer ungenauen Justage verfälscht werden. Dies kann nach [23] durch

$$\omega_{detektiert} = \sin^{-1} \left\{ \frac{\sin \theta - \cos \Delta\xi \sin(\xi - \Delta\xi) \sin \beta}{\cos(\sin^{-1} \cos \Delta\xi \sin(\xi - \Delta\xi)) \cos \beta} \right\} \\ - \cos^{-1} \left\{ \frac{\cos^2 \Delta\xi \cos^2 \xi - \Delta\xi + \cos(\sin^{-1}[\cos \Delta\xi \sin \xi - \Delta\xi]) - 1}{2 \cos \Delta\xi \cos(\xi - \Delta\xi) \cos(\sin^{-1}[\cos \Delta\xi \sin(\xi - \Delta\xi)])} \right. \\ \left. \frac{- \cos^2 \Delta\xi + 2 \cos \Delta\xi \cos \phi}{2 \cos \Delta\xi \cos(\xi - \Delta\xi) \cos(\sin^{-1}[\cos \Delta\xi \sin(\xi - \Delta\xi)])} \right\} \quad (3.16)$$

$$2\theta_{detektiert} = \cos^{-1} \left\{ \frac{2 \sin \theta \cos \Delta\xi \sin(\xi - \Delta\xi) \sin \beta + \cos 2\theta}{\cos(\sin^{-1}(2 \sin \theta \cos \Delta\xi \sin(\xi - \Delta\xi))) \cos \beta} \right\} \quad (3.17)$$

mit

$$\Delta\xi = \sin^{-1}(2 \sin(\phi/2) \sin \Phi) \quad (3.18)$$

beschrieben werden, wobei $\omega_{detektiert}$ und $2\theta_{detektiert}$ die verfälschten Winkel repräsentieren. Durch die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Justage-Prozedur kann dieser Fehler minimiert werden.

Die Winkel wurden in dieser Arbeit manuell aus den RSMs ermittelt. Die weitere Auswertung erfolgte nach der hier beschriebenen Methode mit einem selbstgeschriebenen Matlab-Programm, welche alle relevanten Parameter, unter anderem die As-Konzentration, Verspannung in die drei Raumrichtungen und Tilt, berechnet. Mögliche Fehler in der Auswertung kommen durch eine statistische Ungenauigkeit im manuellen Auswerten der RSMs und durch die Projektionsfehler (Gleichung 3.16 und 3.17). Eine genauere Analyse findet sich in [56]. Der maximale Fehler in der Bestimmung der As-Konzentration liegt bei 1% und konnte durch Messungen an binären GaAs- oder GaP-Schichten bestätigt werden. Die Fehler der anderen Parameter, wie z.B. der Verspannung, lassen sich daraus ableiten und liegen ebenfalls bei 1%. Da die Fehler aller mit XRD-RSMs ermittelten Parameter gleich groß sind, wurde auf das Einzeichnen von Fehlerbalken verzichtet.

3.2.4 X-ray Reflectometry

Funktionale Schichten mit Schichtdicken im nm-Bereich spielen eine wichtige Rolle in der Halbleiterindustrie. Da die Eigenschaften dieser Schichten maßgeblich von ihrer Schichtdicke beeinflusst werden, ist deren exakte Bestimmung essentiell. Die Röntgenreflektometrie (*X-ray Reflectometry*, XRR) bietet die Möglichkeit, die absolute Schichtdicke zerstörungsfrei zu vermessen. Bei Kenntnis der Stöchiometrie erlaubt sie auch die Bestimmung der Elektronendichte. Bei der XRR wird die Tatsache ausgenutzt, dass Strahlung an der Grenzfläche von Medien mit unterschiedlichen optischen Konstanten reflektiert wird. Abbildung 3.13 zeigt die Reflektion des unter flachem Winkel ω auf die Probe auftreffenden Strahls an der Ober- und Unterseite der zu untersuchenden Schicht. Für die spekulare Reflektion (Einfallswinkel = Ausfallswinkel) der (im Idealfall) monochromatischen Röntgenstrahlung gilt wieder die Bragg-Bedingung (Gleichung 3.9). Für eine XRR-Messung wird ein $\omega - 2\theta$ -Scan für Winkel von 0 - 5° durchgeführt. Für kleine Winkel (<0.2°) kommt es zur Totalreflektion. Darüber ergibt sich für die Reflektion bei fester Wellenlänge als Funktion des Einfallswinkels eine charakteristische Oszillation. Abbildung 3.14 zeigt die Messung einer dünnen GaP-Schicht auf Si (siehe Kapitel 4). Zur quantitativen Beschreibung lässt sich aus Gleichung 3.9 unter

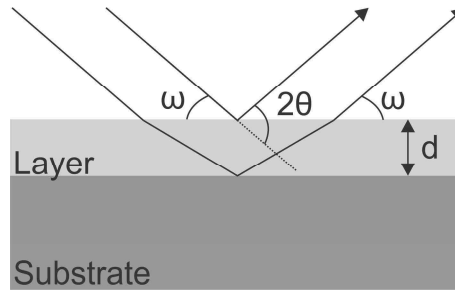


Abbildung 3.13: Reflektionsgeometrie der Röntgenreflektometrie

Berücksichtigung der Brechung für kleine Winkel [59] folgender Zusammenhang herleiten:

$$\sin^2(\omega_m) = \frac{\lambda}{4d^2} m^2 + 2\delta \quad (3.19)$$

wobei λ hier die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d die Schichtdicke, ω_m das m -te Maximum bzw. Minimum der Oszillation (siehe Abbildung 3.14) und δ der Realteil des Brechungsindex ist.

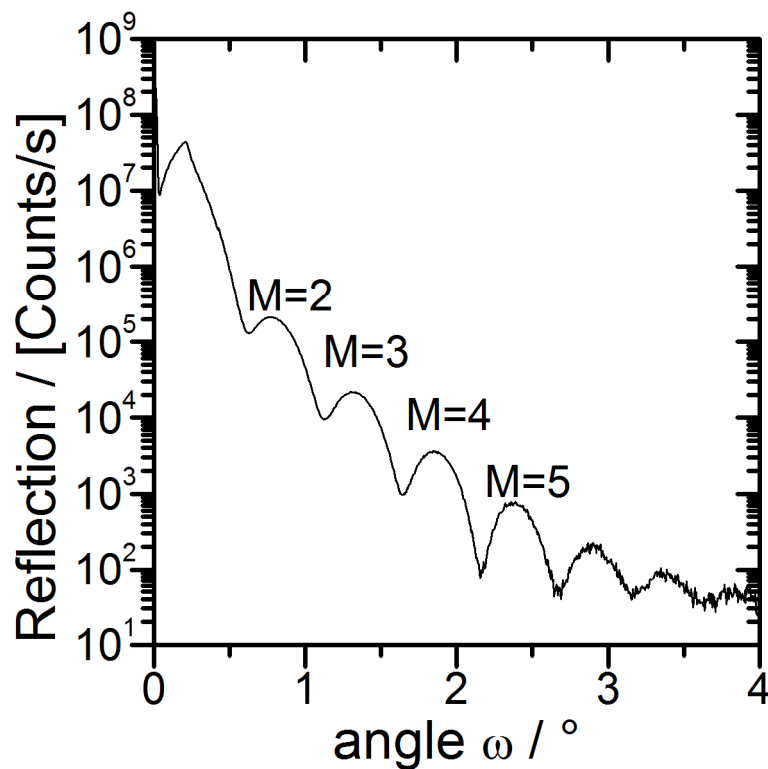


Abbildung 3.14: XRR-Messung einer 9nm dicken GaP-Schicht auf Si-Substrat. M_i zeigt die Maxima der Reflexion die für die Auswertung verwendet wurden.

Beim Auftragen von $\sin^2(\omega_m)$ als Funktion von m^2 ergibt sich ein linearer Zusammenhang, aus dessen Steigung bei Kenntnis der Wellenlänge die Schichtdicke bestimmt werden kann.

In Abbildung 3.14 fehlt das Plateau der Totalreflektion. Stattdessen ist ein linearer Anstieg für kleine Winkel zu sehen. Der Anstieg erreicht sein Maximum, wenn die Oszillation der Reflektion einsetzt. Durch den streifenden Einfall kann der Winkel so klein werden, dass die Breite des Strahl die Breite der Probe übertrifft und somit Intensität verloren geht. Diese Verluste können korrigiert werden [60]. Da nur die absolute Intensität der Reflektion beeinflusst wird, spielt dieser Fehler jedoch keine Rolle für die Auswertung der Schichtdicke.

Darüber hinaus fehlt der M_1 -Peak in Abbildung 3.14. Dieser befindet sich in der Flanke des Totalreflektions-Peaks und kann nicht eindeutig bestimmt werden. Zur Auswertung der Schichtdicke werden die sichtbaren M-Peaks jeweils durch eine Gaußfunktion angenähert und so der Winkel ermittelt. Für die höheren Maxima (hier $M > 5$) ist diese Annäherung nicht mehr eindeutig. Diese Unsicherheit wird durch den Fehlerbalken berücksichtigt.

Eine erfolgreiche XRR-Messung setzt einen ausreichend großen Unterschied der optischen Konstanten für die untersuchten Materialien bei der verwendeten Röntgenstrahlung voraus. Andernfalls kommt es nur zu schwachen Oszillationen, wie im Beispiel von Si und Siliziumoxid (SiO) [59].

3.3 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Halbleiterdefekte, wie z.B. Dislocations, sind so klein, dass sie mit klassischen Lichtmikroskopen nicht mehr untersucht werden können. Deren Auflösungslimit δ , d.h. der kleinste Abstand zweier Punkte die noch getrennt detektiert werden können, ist nach Abbe durch die Wellenlänge λ des zur Abbildung verwendeten Lichts beschränkt:

$$\delta = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin(\alpha)}, \quad (3.20)$$

wobei α der halbe Objektivöffnungswinkel und n der Brechungsindex des Mediums unterhalb der Objektivlinse ist. Um höhere Auflösungen zu erreichen, entwickelten Ruska und Knoll [61] ein Transmissionselektronenmikroskop (*Transmission Electron Microscope*, TEM), bei dem die Materiewellen von Elektronen zur Abbildung verwendet werden. Nach dem Welle-Teilchen-Dualismus von de-Broglie lässt sich diese aus

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.21)$$

$$= \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (3.22)$$

berechnen, wobei m_0 die Ruhemasse der Elektronen, c die Lichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung und U die Beschleunigungsspannung des Mikroskops ist. Durch die hier verwendete Beschleunigungsspannung von 300 kV besitzen die Elektronen eine Wellenlänge von ca. 1 pm wodurch theoretisch ein Auflösungsvermögen im atomaren Bereich erreicht werden kann. Tatsächlich erreicht das hier verwendete JEOL 3010 bei 300 kV eine Auflösung von 0,17 nm.

Dies kann durch Linsenfehler der Elektronenmikroskope erklärt werden, welche die Auflösung herabsetzen. Die wichtigsten Fehler sind die sphärische Aberration, die chromatische Aberration und der Astigmatismus. Der Begriff sphärische Aberration beschreibt die unterschiedliche Ablenkung von achsennahen und achsenfernen Strahlen beim Durchgang durch eine Linse. Chromatische Aberration bezeichnet die wellenlängenabhängige Ablenkung einer Linse, die zu unterschiedlichen Brennpunkten für verschiedene Wellenlängen führt. Dieser Fehler ist proportional zu Probendicke und kann durch eine ausreichende Probendünnung minimiert werden. Der Astigmatismus, der auf Inhomogenitäten der magnetischen Linsen im TEM zurückzuführen ist, kann durch Stigmatoren (Oktupollinsen) korrigiert werden. Die magnetischen Linsen nutzen die Lorentzkraft zur Ablenkung der Elektronen. Dabei entsteht zusätzlich zur Inversion eine Rotation des Bildes. Da es keine magnetischen Zerstreulinsen gibt, konnte die sphärische Aberration bis vor kurzem nur durch das Abschneiden der achsenfernen Strahlen minimiert werden. Mit der Entwick-

lung von speziellen Hexapollinsen ist bei entsprechend ausgerüsteten Geräten auch eine Korrektur der sphärischen Aberration möglich.

In Abschnitt 3.3.2 werden Aufbau und Strahlengang eines TEMs beschrieben. Im Anschluss daran werden die Dunkelfeld-Abbildungsmethode (*Darkfield*, DF) (siehe Abschnitt 3.3.3) und die Schwachstrahl-Dunkelfeld-Abbildungsmethode (*Weakbeam-Darkfield*, WB-DF) (siehe Abschnitt 3.3.4) näher dargestellt. Zunächst folgt jedoch die Vorstellung, der für das TEM notwendigen Probenpräparation (siehe Abschnitt 3.3.1).

3.3.1 TEM-Probenpräparation

Da die TEM-Proben für Elektronen transparent sein müssen, werden sie auf 5 – 150 nm gedünnt. Eine präzise Probenpräparation ist hierfür notwendig. In dieser Arbeit wurden sowohl Aufsichts- als auch Querschnittsproben untersucht, daher werden beide Präparationswege dargestellt.

Querschnitts-TEM-Probenpräparation

Die Probenpräparation der Querschnittsproben ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Nach einer Reinigung mit Aceton und Propanol, werden die Oberseiten zweier Proben mit dem Zweikomponentenkleber G1 der Firma Gatan aufeinander geklebt. Zum Aushärten werden die Proben für 10 min auf 140°C erhitzt, wobei sie von einer Schraubzwinde fixiert werden, um einen möglichst kleinen Klebespalt zu gewährleisten. Danach werden mit einer Diamantbandsäge Stücke einer Kantenlänge von 1,9 mm auf 0,9 mm in der gewünschten Orientierung ausgeschnitten, die dann mit G1 in Titanringe mit einem Durchmesser von 3 mm, dem gängigen TEM-Probenformat, geklebt werden. Hierbei muss der Klebespalt nach oben orientiert sein. Nach einem erneuten Aushärten im Ofen werden die Proben mechanisch (Korngröße 30 µm) auf unter 100 µm Schichtdicke gedünnt und grob poliert (Korngröße 5 µm). Im Anschluss werden die Proben im Präzisions-Ionen-Polier-System PIPS von Gatan mit 5 kV-beschleunigten Argon-Ionen beschossen, bis ein sehr kleines Loch im Zentrum entsteht. Um dessen Rand herum ist der Film dünn genug. Zuletzt erfolgt ein weiterer Polierschritt mit Argon-Ionen, bei dem die Beschleunigungsspannung schrittweise auf 1,8 kV abgesenkt wird. Vor der Untersuchung im TEM sollten die Proben in einem Plasmacleaner der Firma Fishione von organischen Resten durch ein Sauerstoff-Argon-Plasma befreit werden.

Aufsichtsproben-TEM-Probenpräparation

Die Präparation von Aufsichtsproben ist deutlich einfacher. Zunächst werden mit einer Ultraschallsäge Scheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm aus den Wafern gesägt. Dadurch sind diese TEM-Proben selbsttragend und können auf stützende Titanringe

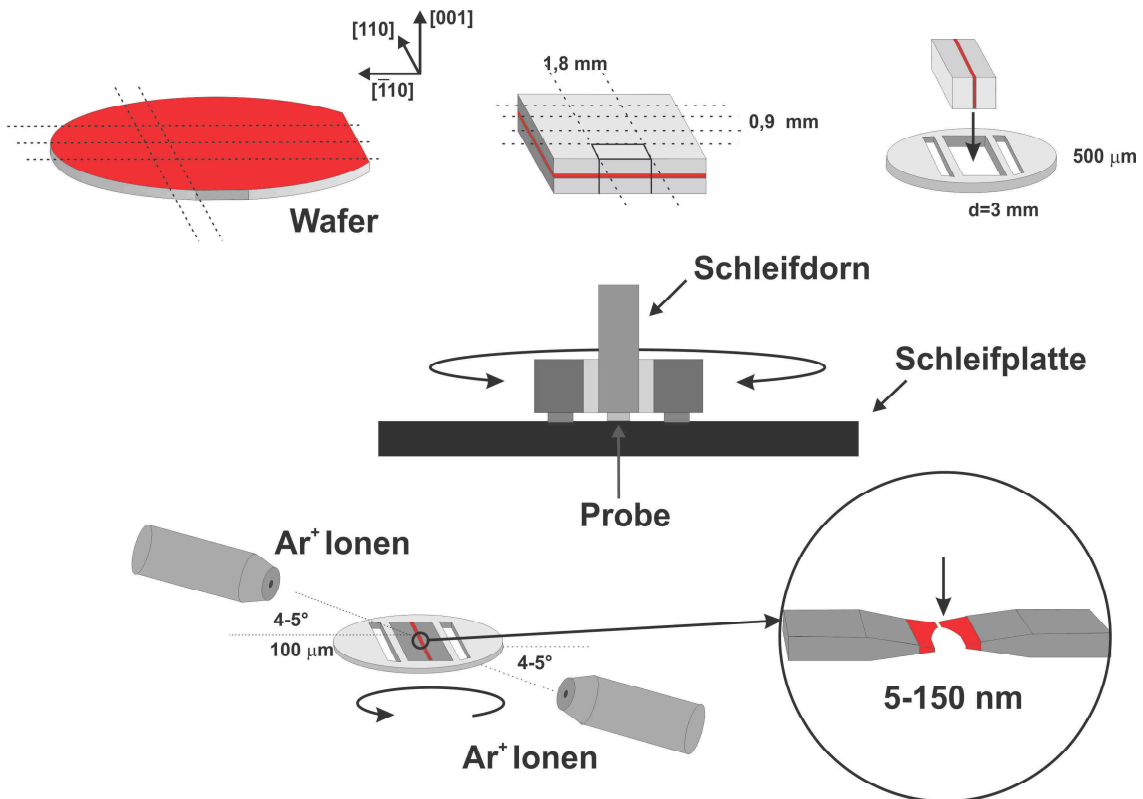


Abbildung 3.15: Querschnitts-TEM-Probenpräparation nach [32].

verzichten. Im Anschluss werden die Proben, analog zu den Querschnittsproben, von der Rückseite mechanisch auf unter $100\ \mu\text{m}$ gedünnt und poliert. Es folgt wieder ein Ionen-Dünnen im PIPS, wobei die Argon-Ionen nur auf die Substratseite geschossen werden, um die Vorderseite, auf der sich die zu untersuchende Region befindet, nicht zu beschädigen. Nach dem ein kleines Loch sichtbar ist, folgt auch hier ein Polierschritt im PIPS bei niedrigeren Beschleunigungsspannungen.

3.3.2 TEM-Aufbau

Abbildung 3.16 zeigt den schematischen Aufbau eines TEM, der in vier Bereiche unterteilt werden kann: Die Elektronenquelle inklusive der zugehörigen Optik, die Probe, das Objektivlinsensystem und das Abbildungslinsensystem. Zur Generation der Elektronen wird hier ein LaB_6 -Kristall mit Hilfe eines Stroms auf 2700K erhitzt, wodurch diese thermisch emittieren können. Nach der Beschleunigung durch $300\ \text{kV}$ passieren die Elektronen das Kondensorenliniensystem, in welchem die Strahleigenschaften kontrolliert werden können. Hier wird die Strahlbreite über eine Blende kontrolliert um die achsenfernen Strahlen abzuschneiden, welche für sphärische Aberration verantwortlich sind (auf Kosten der Intensität). Das Kondensorensystem sorgt im konventionellen TEM-Modus dafür, dass die

Strahlen parallel auf die Probe fallen. Nach diesem Linsensystem treffen die Elektronen auf die Probe, welche mittels eines Goniometers in den drei Raumrichtungen verfahren und um die zwei zum Elektronenstrahl senkrechten Achsen verkippt werden kann. Direkt im Anschluss befindet sich die Objektivlinse, die für die erste und höchste Vergrößerung sorgt. Da jeder Abbildungsfehler von den weiteren Linsen ebenfalls vergrößert wird, entscheiden im Wesentlichen ihre Linsenfehler die Qualität der Abbildung. In ihrer hinteren Brennebene entsteht das erste Beugungsbild, in dem mit einer Objektivblende einzelne gebeugte Reflexe zur Abbildung ausgewählt werden können (siehe Abschnitt 3.3.3). In der hinteren Bildebene sitzt eine weitere Blende. Durch diese sogenannte Feinbereichsblende kann der beugende Probenbereich eingeschränkt werden, aus dem Elektronen detektiert werden. Durch das Verfahren des Linsenstroms der Zwischenlinse kann deren Brechkraft verändert werden und somit entweder das Beugungsbild oder das Realbild abgebildet werden. Die Projektorlinse dient zur nochmaligen Vergrößerung und Abbildung auf dem Fluoreszenzschirm. Alternativ können Aufnahmen mit einer CCD-Kamera mit 2048x2048 Pixeln gemacht werden.

Damit die Elektronen nicht ungewollt durch Fremdmaterie ablenkt werden, muss ein Hochvakuum innerhalb der TEM-Röhre sichergestellt sein. Dabei dürfen die Vibrationen der Vakuumpumpen nicht den Abbildungsprozess stören, was an die Konstruktion eines TEMs hohe Anforderungen stellt.

3.3.3 Dunkelfeld-Abbildung

Die Dunkelfeldtechnik ist eine simple Methode, um eine Schicht zu untersuchen. Wie zuvor beschrieben (Abschnitt 3.3.2) können einzelne Reflexe durch die Objektivblende zur Abbildung genutzt werden, welche Informationen über Zusammensetzung, Defekte oder Verspannung beinhalten. Die Verwendung des ungebeugten Direktstrahls wird als Hellfeld (*Brightfield*, BF) bezeichnet, während man bei der Abbildung mit einem anderen Reflex von einem Dunkelfeld spricht. Da nur ein Reflex verwendet wird, geht die Phaseninformation verloren und es entsteht ein Amplitudenkontrast. Durch ein Verkippen der Probe kann die Intensität des verwendeten Reflexes erhöht werden, d.h. er wird stärker angeregt. Im Grenzfall entsteht der Zweistrahlfall, bei dem sich die komplette Intensität zwischen dem Direktstrahl und dem entsprechenden Reflex aufteilt. Die genauen Kipp-Bedingungen für den hier verwendeten (002)-Reflex werden in [32] gezeigt.

Um Linsenfehler zu minimieren, die bei der Verwendung der gebeugten, achsenfernen Strahlen auftreten können, wird der auf die Probe treffende Strahl so verkippt, dass der verwendete Reflex auf der optischen Achse des Mikroskops liegt (Abbildung 3.17). Die Intensität und deren Kontrast in den DF-Abbildungen lässt sich mit der kinematischen

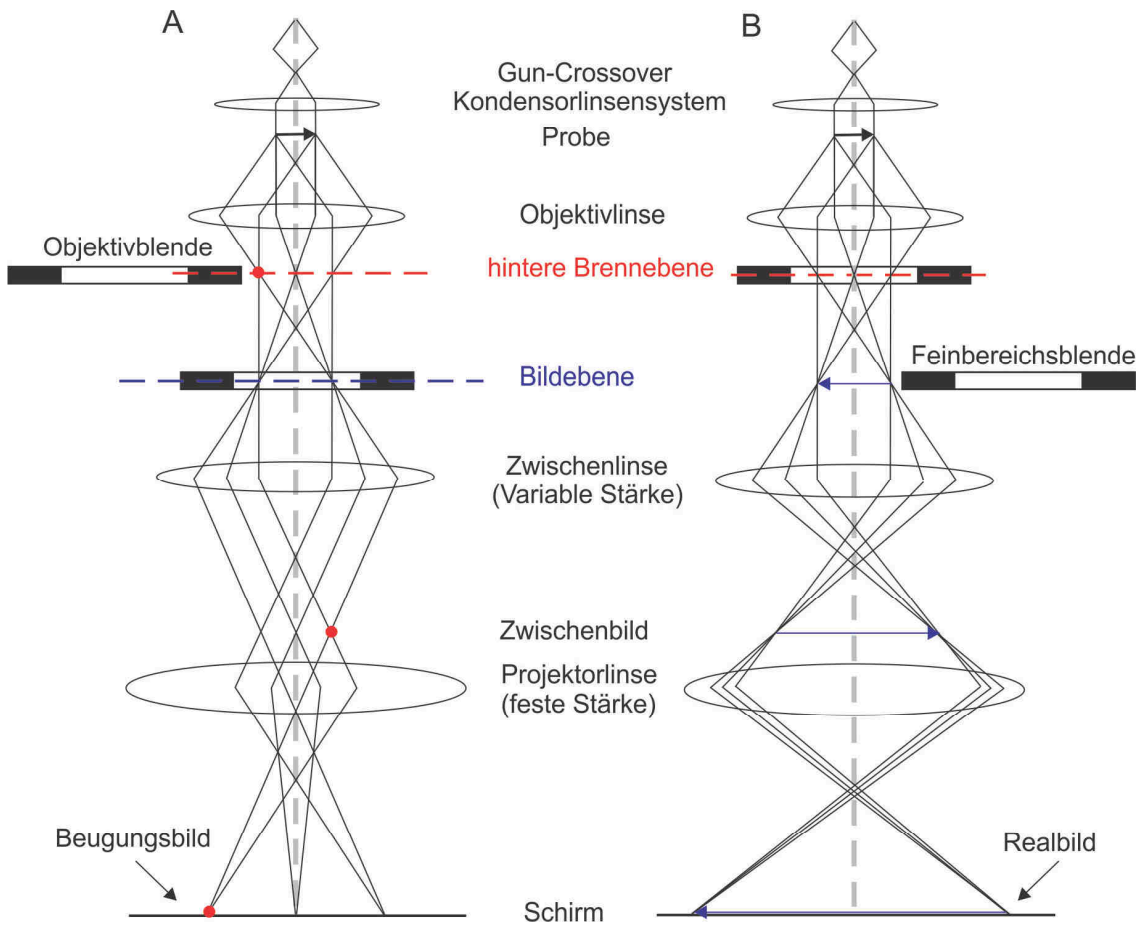


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM: Abbildung des Beugungsbildes in (a) und des Realbildes in (b). Nach [62]

Näherung erklären. Neben dem Einfluss des Gitterfaktors, der in Gleichung 3.9 beschrieben wird, ist sie proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl} :

$$I = |F_{hkl}|^2 . \quad (3.23)$$

Dieser wird primär durch die Verteilung der Elektronen innerhalb der Einheitszelle bestimmt. Er ergibt sich aus der Fouriertransformierten der Elektronendichte, wobei sich für Kristalle der Zinkblendestruktur mit zwei Atomsorten A und B folgender Zusammenhang ergibt:

$$F_{hkl} = 4 (f_A + f_B \exp[2\pi i(h + k + l)]) . \quad (3.24)$$

Hier sind f_i die atomaren Streufaktoren, welche die Elektronendichteverteilung der beteiligten Atome widerspiegeln. Für den (002)-Reflex eines ternären Materials AB_xC_{1-x} folgt

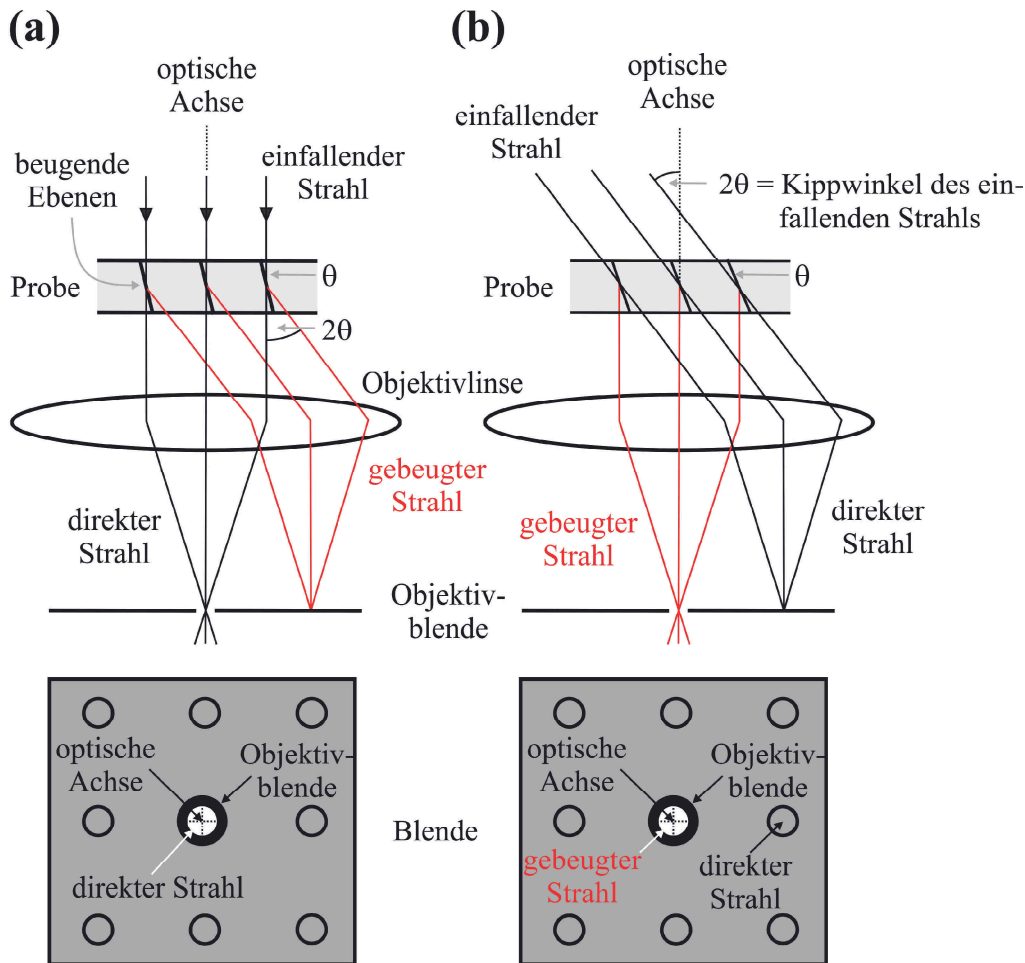


Abbildung 3.17: Strahlengang im TEM bei BF- (a) und DF-Abbildung (b) [56].

somit

$$F_{002} = 4(f_A - f_{B_x C_{1-x}}) = 4(f_A - x \cdot f_B - (1-x)f_C) . \quad (3.25)$$

Für unterschiedliche atomare Streufaktoren f_B und f_C entsteht so ein Kontrast bei einer Änderung der Zusammensetzung. Bei Kristallen der Diamantstruktur ist $F_{002} = 0$ und wird als kinematisch verbotener Reflex bezeichnet. Daher sind die Si-Substrate in (002)-DF-Aufnahmen dunkel. Ein Beispiel des chemischen Kontrasts im DF ist in Abbildung 3.19 gezeigt. Die Schichtstruktur beinhaltet dunklere Ga(AsP)-Schichten und eine hellere GaP-Schicht sowie ein Si-Substrat mit minimaler Intensität. Da As einen höheren Wechselwirkungsquerschnitt hat, erscheinen die Ga(AsP)-Schichten in Abbildung 3.19 weniger hell als die GaP-Schicht. Die erhöhte As-Konzentration der obersten Schicht spiegelt sich in der niedrigeren Intensität wider.

3.3.4 Schwachstrahl-Dunkelfeld-Abbildung

Die WB-DF-Methode ist eine Weiterentwicklung der DF-Methode zur genauen Lokalisation von Defekten. Besonders Versetzungen können durch sie, im Gegensatz zu BF-Abbildungen, mit hoher Ortsauflösung und hohem Kontrast detektiert werden. Analog zu einem DF wird die Abbildung mit nur einem Reflex vorgenommen, wobei in diesem Fall der Reflex durch ein Verkippen der Probe möglichst schwach angeregt wird, daher der Name Weakbeam. Dies gelingt durch die sogenannte \vec{g} - $3\vec{g}$ Regel, bei der eine schwache Anregung von \vec{g} durch eine starke Anregung von $3\vec{g}$ gewährleistet wird. Der Faktor 3 ist zunächst willkürlich, hat sich jedoch in der Praxis als besonders geeignet für hohe Kontraste erwiesen.

Die Intensität des Reflexes in Bereichen idealer Kristallstruktur ist durch die gewählte Verkipfung sehr schwach. Versetzungen können, abhängig von der Lage ihrer Burgers-Vektoren, die Ebenen in direkter Nähe so verbiegen, dass diese die Braggbedingung für \vec{g} erfüllen und somit einen Anstieg der Intensität im TEM-Bild erzeugen. Abbildung 3.18 zeigt den Unterschied für die Verteilung der Intensität bei einer BF- (a) und einer WB-DF-Abbildung (b). Bei der BF-Methode entsteht ein deutlich ausgedehnteres Abbild der Versetzung mit einem schwächeren Kontrast.

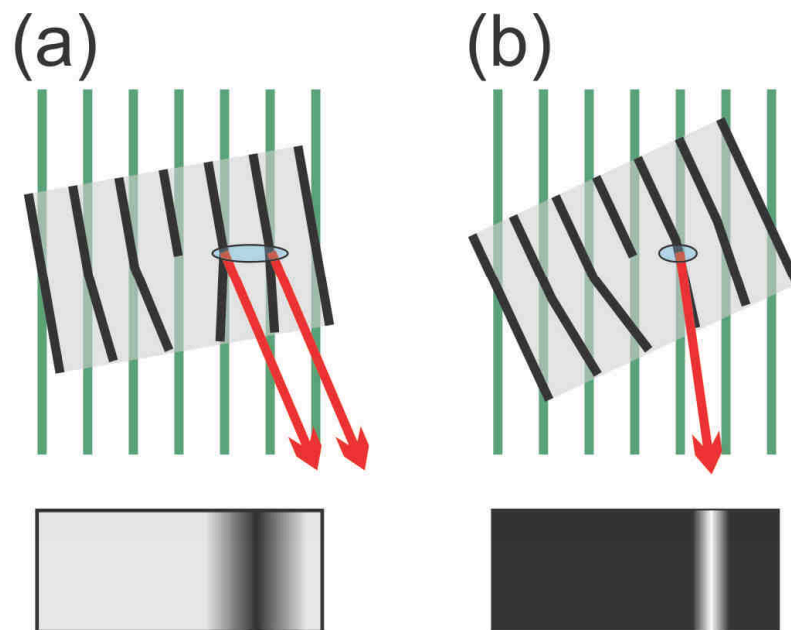


Abbildung 3.18: Der schematische Vergleich von BF- (a) und WB-DF-Abbildung (b) einer Versetzung zeigt die Probe (schwarz), die ungebeugten Elektronenstrahlen (grün) und die von den Ebenen in der Nähe der Versetzung gebeugten Strahlen (rot). Darunter sind die in der Abbildung sichtbaren Kontraste dargestellt.

Da der Burgers-Vektor einer Versetzung nur bestimmte Ebenen verbiegt, entsteht der Kontrast im WB-DF nur für ausgewählte Reflexe. Der Normalenvektor der beugenden Ebenen muss eine zu \vec{b} parallele Komponente besitzen, andernfalls zeigt die Versetzung

keinen Kontrast. Mathematisch wird dies durch das Sichtbarkeitskriterium beschrieben:

$$\vec{b} \cdot g_{hkl} \neq 0, \quad (3.26)$$

wobei g_{hkl} der zur Abbildung gewählte Reflex ist. Damit eine Versetzung überhaupt keinen Kontrast erzeugt, muss darüber hinaus auch

$$\vec{b} \cdot g_{hkl} \times \vec{L} = 0 \quad (3.27)$$

erfüllt sein [63]. Hierbei ist \vec{L} der Linienvektor der Versetzung. In der Praxis hat sich für die Querschnitts-TEM-Proben der (004)-Reflex als geeignet erwiesen. Bei Aufsichtspröben kann durch Abbildung einer Versetzungen mit verschiedenen Reflexen der Burgers-Vektor identifiziert werden.

Neben Versetzungen erzeugen auch Stapelfehler und Zwillinge in WB-DF-Abbildungen einen Kontrast. Da diese auf {111}-Ebenen verlaufen, bzw. durch sie begrenzt werden, entsteht ein keilförmiges Volumen, welches einen Dickenkontrast erzeugt [64]. Abbildung 3.19 (b) zeigt eine WB-DF-Abbildung einer Querschnittspröbe, in der die verschiedenen Defekte sichtbar sind.

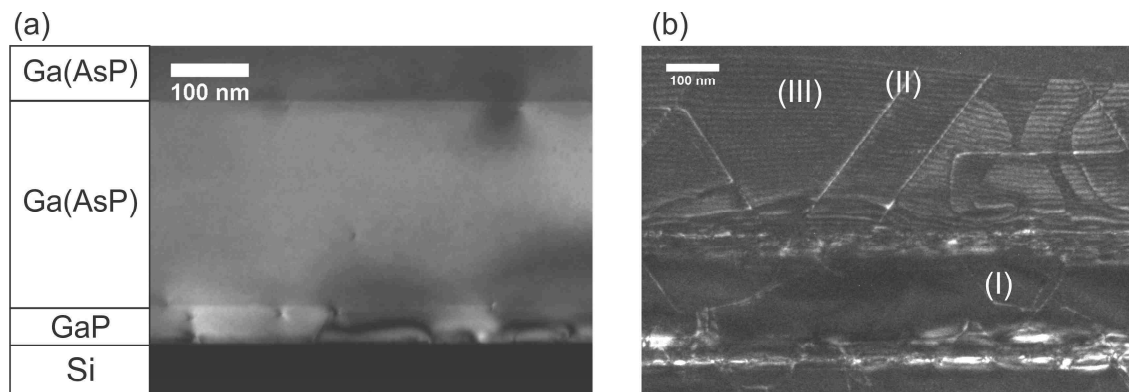


Abbildung 3.19: DF- und WB-DF-TEM-Abbildungen: (a) zeigt eine (002)-DF-XS-TEM-Aufnahme. Die Schichtstruktur ist links daneben dargestellt. In (b) ist eine WB-DF-XS-TEM zu sehen. (I) markiert eine Versetzung, (II) einen Stapelfehler und (III) einen Zwilling.

3.4 Hall-Messungen

Die Transporteigenschaften der Halbleiterschichten, d.h. die Konzentration und die Art der Majoritätsladungsträger sowie deren Beweglichkeit, können durch Hall-Messungen nach der van-de-Pauw-Methode [65] ermittelt werden. Sie erlaubt eine Messung des Flächenwiderstands und der Hallkonstante einer geschlossenen Halbleiterschicht durch vier willkürlich aufgebrachte Punktkontakte. Somit kann eine aufwendige Probenpräparation vermieden werden. Durch eine intelligente Messequenz können Fehler durch Thermospannungen und Potentialdifferenzen vermieden werden. Dadurch werden auch temperaturabhängige Messungen mit geringen Fehlern möglich.

Vor der Messung werden auf ein Probenstück mit einer Kantenlänge im Bereich von $0,5 - 2 \text{ cm}$ zunächst vier Indiumkontakte einlegiert. Die Probe wird dann auf einen IC-Sockel geklebt, dessen Beine mit den Indiumtropfen kontaktiert werden. Der wasergekühlte Elektromagnet erreicht eine magnetische Feldstärke von bis zu $0,8 \text{ T}$. Die Messströme betragen typischerweise $10 \mu\text{A}$. Durch einen heliumgekühlten Kryostaten kann die Probentemperatur zwischen $4 - 400\text{K}$ variiert werden.

3.5 Photolumineszenz-Messungen

Die optoelektronischen Eigenschaften eines Halbleiters bestimmen das Absorptionsverhalten der Solarzelle. Ihre Untersuchung kann durch Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) erfolgen. Durch die so gewonnenen Informationen können dann Rückschlüsse auf die Bandlücke und die Defektdichte gezogen werden. Dafür werden in der Probe durch die Absorption von Laserlicht, dessen Energie oberhalb der Bandlücke liegt, Elektron-Loch-Paare erzeugt (siehe Abschnitt 2.1.2). Die angeregten Ladungsträger relaxieren mittels Phononenstreuung zu den Bandextrema des Leitungs- und Valenzbands. Dort entsenden sie durch strahlende Rekombination ein Photon mit einer der Bandlücke entsprechenden Energie. Die PL-Intensität ist, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, für direkte Halbleiter im Vergleich zu indirekten Halbleitern deutlich höher. Defekte, die als nicht-strahlende Rekombinationszentren wirken, senken sie. Durch eine spektral aufgelöste Messung der PL-Intensität kann die Größe der Bandlücke, welche einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Halbleiters erlaubt, und die optische Qualität ermittelt werden. Darüber hinaus können strahlende Defekte mit Energieniveaus innerhalb der Bandlücke detektiert und identifiziert werden.

Ein schematischer Aufbau des PL-Messplatzes ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Durch einen Prismenmonochromator wird die 514 nm -Linie eines Argon-Ionen-Lasers ausgewählt, welche mit Hilfe von Spiegeln auf die Halbleiterprobe geleitet wird. Über ein Powermeter kann die Leistung des einfallenden Lichts kalibriert werden. Das von der Probe emittierte

Licht wird über ein Linsensystem in einen Gitter-Monochromator (1m-Czerny-Turner-Monochromator, Jobin Yvon) mit einem spektralen Auflösungsvermögen von weniger als $0,1 \text{ nm}$ geführt. Ein GaAs-Detektor dient zur Detektion. Die spektrale Sensibilität des Detektors wurde mit Hilfe einer Weißlichtlampe kalibriert. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird ein Lock-In-Verstärker genutzt. Hierfür wird das anregende Laserlicht durch einen Chopper periodisch moduliert.

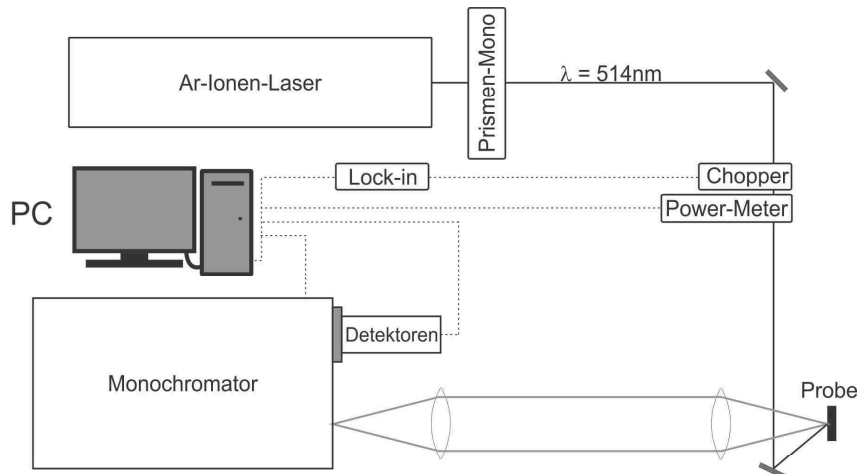


Abbildung 3.20: Schematischer Aufbau des PL-Messplatzes. Nach [51].

Ortsaufgelöste PL-Messungen, sogenannte PL-Maps, liefern Informationen über die laterale Homogenität der Halbleiterschicht. Fluktuationen der Zusammensetzung oder der Defektdichte können so detektiert werden. Für diese Arbeit stand ein PL-Mapper RPM2000 PL der Firma ACCENT zu Verfügung. Die Anregung der Proben erfolgt mit einer 9 mW Laserdiode bei einer Wellenlänge von 532 nm . Mit einem Gold-Gitter-Monochromator (150 g/mm , 1 mm Spaltbreite) wird in 1 nm -Abständen die spektrale Position des stärksten Peaks, dessen Intensität und Halbwertsbreite sowie die Gesamtintensität ermittelt. Ein CCD-Chip dient als Detektor. Um Messungenauigkeiten zu minimieren, wurden alle Proben am selben Tag vermessen.

3.6 Rasterkraft-Mikroskopie

Zur Untersuchung von Halbleiteroberflächen bietet sich die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) an. Sie erreicht laterale Auflösungen im Bereich von 10 nm und kann in vertikaler Richtung subnanometer große Strukturen auflösen. Weder eine aufwendige Probenpräparation noch eine elektrisch leitende Probe sind dafür notwendig. Darüber hinaus ist eine zerstörungsfreie Messung bei Atmosphärendruck möglich.

In Abbildung 3.21 ist eine schematische Darstellung eines AFM gezeigt. Das Prinzip des AFM beruht auf der mechanischen Wechselwirkung der Oberfläche mit einer Sonde, die im

Idealfall eine einatomige Spitze besitzt. Bei einem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche von weniger als einem Nanometer spielen hauptsächlich anziehende Van-der-Waals-Kräfte und abstoßende Coulomb-Kräfte eine Rolle. Damit die geringen Kräfte gemessen werden können, ist die Spitze auf einer Blattfeder (*Cantilever*) montiert, welche durch die Wechselwirkung verbogen wird. Die Verbiegung kann durch die Reflektion eines Laserstrahls auf einem Photodiodenarray detektiert werden. Somit können kleinste Auslenkungen als Veränderung der Photospannung gemessen werden. Ein Piezoscanner verfährt die Probe in den drei Raumrichtungen unter der ortsfesten Spitze. Die Oberfläche kann so zeilenweise abgerastert und die Höheninformation für jeden Punkt einzeln ausgelesen werden.

Die Spitze kann dabei im Kontakt oder nicht im Kontakt zur Oberfläche stehen (*contact* bzw. *non-contact mode*). In dieser Arbeit wurde der Tapping-Modus, ein spezieller non-contact mode verwendet, bei dem der Cantilver samt Spitze durch einen weiteren Piezo resonant in Schwingung versetzt wird. Durch ein Annähern von Spitze und Oberfläche verändert sich die Amplitude und Phase der Frequenz. Die Änderung der Amplitude kann als Feedbacksignal genutzt werden, um den Abstand beim Abrastern der Oberfläche konstant zu halten. Dies bietet den Vorteil einer zerstörungsfreien Vermessung der Oberfläche und einer erhöhten Lebenszeit der Spitze.

Die eigentliche Auflösung wird durch die Form der Spitze bestimmt, da die Abbildung immer eine Faltung der Spitzengeometrie und der Oberfläche darstellt. Besonders scharfe und hohe Kanten werden durch die Ausdehnung der Spitze verfälscht. Eine Anlagerung von Fremdatomen kann die Aufnahmen negativ beeinflussen, was sich z.B. durch das Auftreten regelmäßiger Doppelstrukturen zeigt. Da der Piezoscanner die laterale Bewegung durch eine leichte Biegung des Zylinder erreicht, muss gerade bei großflächigen Aufnahmen eine Korrektur vorgenommen werden. Dieser fehlerhafte Untergrund kann in der Analysesoftware durch eine zweidimensionale polynomiale Funktion dritter Ordnung ausgeglichen werden.

Für quantitative Vergleiche wurden nach dieser Korrektur die Standardabweichungen der einzelnen Bildpunkte von der mittleren Probenhöhe (*Root Mean square roughness*, RMS) ermittelt. Die Daten beziehen sich auf eine zweidimensionale Analyse der kompletten Oberfläche.

Für diese Arbeit stand ein AFM des Typs Nanoscope IIIA der Firma Bruker zur Verfügung. Die verwendeten Spitzen TAP300Al-G der Firma Budget-Sensors haben einen Spitzenradius unter 10 nm und eine Cantileverlänge von 125 µm.

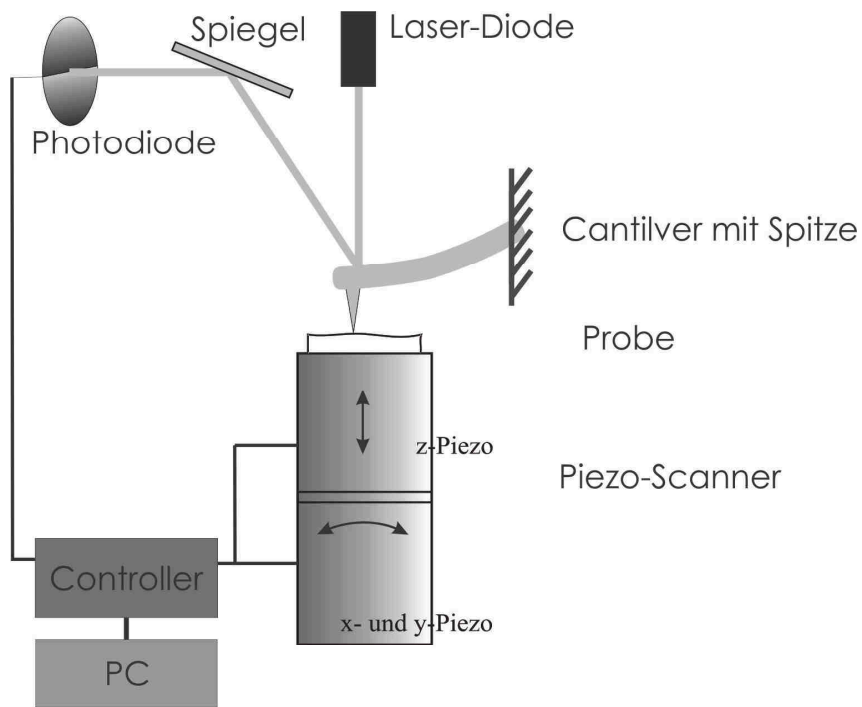


Abbildung 3.21: Schematischer Aufbau eines AFMs. Nach [39].

KAPITEL 4

GaP Nukleation

Die Kombination von III-V-Halbleiterstrukturen mit Si ist ein lange verfolgtes Ziel [31, 66, 67]. Die Idee, die Vorteile beider Technologien zu verbinden, ist dabei sehr verlockend. Auch für die hier angestrebte Tandem-Solarzelle bietet die großen Spanne an direkten Bandlücken der III-V-Verbindungshalbleiter vereint mit der hohen Verfügbarkeit, geringen Kosten und einer hohen Technologisierung des Si ein hohes Potential. Die physikalischen Unterschiede zwischen ihnen stellt jedoch große Herausforderungen an das epitaktische Abscheiden von qualitativ hochwertigen Schichten. Die Probleme sind dabei vielfältig: angefangen bei den unterschiedlichen Gitterkonstanten, über die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem Übergang zwischen polaren und nicht-polaren Materialien. Bei dem Wachstumsprozess müssen planare Defekte wie Zwillinge und Stapelfehler vermieden werden, wobei eine ladungsneutrale Grenzfläche gewährleistet werden muss. Gleichzeitig muss auch die Interdiffusion zwischen den beiden Schichten minimiert werden, da die Elemente in der anderen Schicht jeweils eine ungewollte Dotierung hervorrufen würden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, müssen spezielle Abscheidungsmechanismen entwickelt werden.

In der Literatur wurde lange Zeit der direkt Übergang zwischen Si und GaAs untersucht [31, 66, 67]. Die hohe Gitterfehlpassung sowie die extrem stabile As-Si-Verbindung erschweren diesen Weg jedoch sehr. Für die Multi-junction-Solarzellen öffnete sich mit Ge-Substraten, die als untere Zelle genutzt werden, eine alternative Route [66, 68]. Die Abscheidung von GaAs ist hier erleichtert, da es nur eine sehr geringe Gitterfehlpassung aufweist und ähnliche thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt [69]. Eine Materialkombination, die ebenfalls eine ähnliche geringe Gitterfehlpassung aufweist, ist Si und GaP [69].

Sie eignet sich daher also besonders, um den kristischen Übergang zwischen dem polaren und unpolaren Schichten zu realisieren. Neben GaP könnte auch Aluminiumphosphid (AlP) eine Option darstellen. Aufgrund der etwas höheren Gitterfehlpassung und der

starken Wechselwirkung zwischen Al und Sauerstoff (O) beinhaltet dieser Ansatz einige Nachteile. Die dünne, qualitativ hochwertige GaP-Schicht auf Si eignet sich hervorragend für gitterangespasste Bauteile wie zum Beispiel einen Laser auf Ga(NAsP)-Basis [70–73]. Für diesen Ga(NAsP)-Laser wurde bereits eine intensive Untersuchungen der GaP-Nukleation auf Si durch geführt. Da hier eine Integration in den *CMOS*-Prozess angedacht ist, müssen sie auf exakten Substraten gewachsen werden. Dies erschwert jedoch den Übergang zwischen Si und GaP, da sich auf fehlorientierten Substraten leichter Doppelstufen ausbilden [30]. Diese Doppelstufen sind erwünscht, um die Bildung von Antiphasen zu minimieren (siehe Kapitel 2.2.4). Solarzellen unterliegen jedoch nicht dieser Einschränkung und können auch auf fehlorientierten Substraten abgeschieden werden. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Weiterentwicklung des Nukleationsprozesses für die neuen Substrate. Einige Erkenntnisse dazu werden im zweiten Teil dieses Kapitels dargestellt. Im ersten Teil werden zunächst die Ergebnisse der Optimierung des ersten Schritts der zweistufigen GaP-Nukleation auf Si präsentiert.

4.1 Optimierte GaP-Nukleation

Der folgende Abschnitt behandelt Untersuchungen des ersten Schritts der Nukleation. Für ein besseres Verständnis werden an dieser Stelle kurz die epitakischen Schritte näher erläutert. Der in dieser Arbeitsgruppe entwickelte Aufwuchsprozess gliedert sich grob in drei Bereiche.

Im ersten Schritt wird die Si-Oberfläche bei hohen Temperaturen in einer H-Atmosphäre innerhalb des MOVPE-Reaktors thermisch deoxidiert. Danach wird mit dem Präkursor SiH_4 ein $0.5 - 1\mu m$ dicker Si-Puffer abgeschieden, wodurch die Oberflächenqualität verbessert werden soll. Diese Oberfläche wird dann wieder unter einer H-Atmosphäre thermisch ausgeheizt, um eine Doppelstufenbildung zu forcieren. Dieser letzte Schritt ist bei den fehlorientierten Substraten nicht notwendig, da hier Doppelstufen als energetisch günstiger gelten [30].

Im Anschluss werden bei einer Reaktor-Temperatur von $450^\circ C$ die ersten III-V-Monolagen abgeschieden. Die tiefen Temperaturen sind nötig, damit ein zweidimensionales Wachstum gewährleistet werden kann. Da bei diesen niedrigen Wachstumstemperaturen die Oberflächendiffusivität stark eingeschränkt ist, wird eine flussmodulierte Epitaxie (FME) für die ersten Monolagen verwendet. Dies verhindert die Entstehung von Gitterdefekten wie z.B. Zwillingen [29, 74]. Abbildung 4.1 zeigt das Wachstumsschema, d.h. den zeitlichen Verlauf des Angebots der beiden Präkursoren während der Nukleation. Bei der FME wird jeweils nur ein Präkursor für 1s in den Reaktor gegeben um dann nach 1s Unterbrechung den anderen anzubieten. Durch die Unterbrechungen und das abwechselnde Angebot der Gruppe III und V Präkursoren haben die Atome genügend Zeit, an die

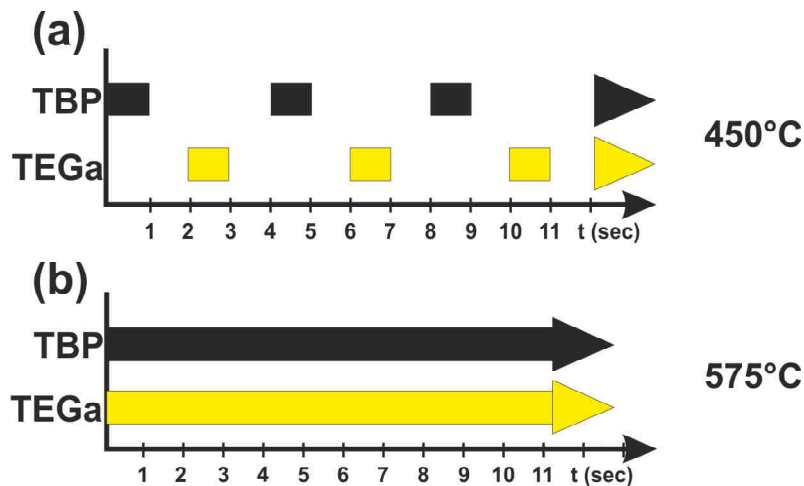


Abbildung 4.1: Das Wachstumsschema der beiden Schritte der GaP-Nukleation. In (a) ist die flussmodulierte Epitaxie dargestellt. In (b) ist das kontinuierliche Wachstum während des hochtemperatur Überwachsschritts gezeigt. Die Kästchen repräsentieren die zeitabhängige Zugabe der jeweiligen Präkursoren in den Reaktor. Rechts ist die jeweils Prozess-temperatur aufgezeigt (Nach [74]).

richtigen Gitterplätze zu gelangen. Um einen geschlossenen und ausreichend dicken Film zu erlangen, muss die Sequenz einige mal wiederholt werden. Ein Problem bei den hier vorliegenden Temperaturen ist die geringe Zerlegungsrate des TBPs. Daher müssen hohe V/III-Verhältnisse angewandt werden. Es gibt Hinweise darauf, dass sich das TBP bei diesen Temperaturen nur in Verbindung mit TEGa in nennenswerten Mengen zerlegt [75, 76]. Die Polarität der GaP-Schicht wird durch das Element der ersten Monolage III-V auf Si und der Si-Oberflächenrekonstruktion bestimmt. Im Allgemeinen besteht jedoch die erste Monolage aus Ga, unabhängig davon ob der erste Puls aus Gruppe III oder Gruppe V Präkursoren besteht. Erst bei höheren Temperaturen zeigt sich ein Einfluss des ersten Pulses.

Nachdem die ersten Monolagen bei tiefen Temperaturen abgeschieden wurden, wird die Reaktortemperatur auf 575°C - 675°C unter einer TBP-Stabilisierung erhöht. Um ein Aufreißen der Schicht durch die Verspannungen zu verhindern, muss eine ausreichende Filmdicke gewährleistet sein. Bei den hohen Temperaturen wird dann in klassischer Epitaxie noch einmal 30–70 nm aufgewachsen. Dies ist gerade bei exakten Si-Substraten notwendig, um die vorhanden APD zu annihilieren. Bei den höheren Temperaturen knicken diese auf (111)- oder (112)-Ebenen ab und löschen sich daher aus [29]. Je größer die Grundfläche der APD desto dicker muss die Hochtemperatur-GaP-Schicht gewachsen werden.

Beim Transfer von exaktem auf fehlorientiertes Substrat muss überprüft werden, ob eine Anpassung der Wachstumsparameter von Nöten ist. Größere Einflüsse sind bei der Präparation der Si-Oberfläche und im letzten Schritt, des Überwachens mit GaP bei höheren

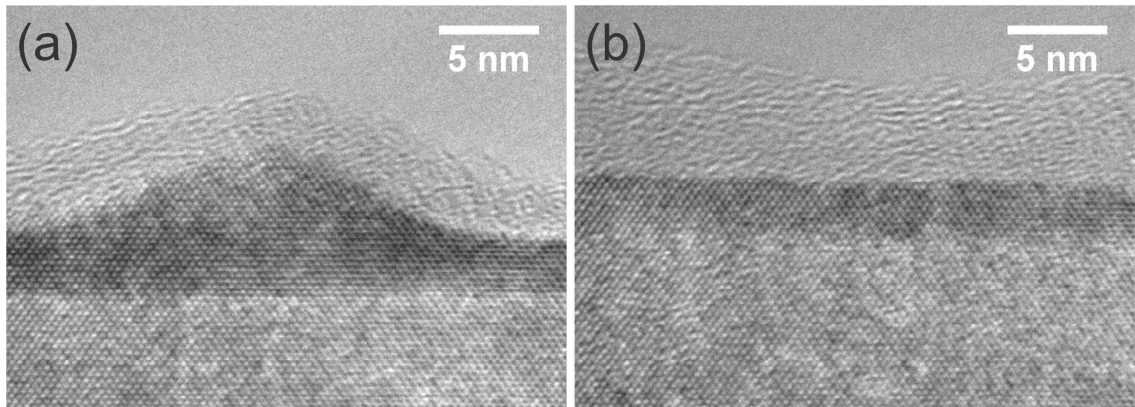


Abbildung 4.2: HR-TEM-Aufnahme der GaP-Nukleation (#15944) mit zu hohem TEGa-Partialdruck. (a) und (b) zeigen die Grenzfläche zwischen Si (unten) und GaP (oben) nach der FME. In (a) erkennt man einen Hügel, dessen Ursprung eine Ga-Tropfen war und durch einen Überschuss an TBP auskristallisieren konnte. In (b) ist die ungestörte Oberfläche dargestellt. Die amorphe Schicht oberhalb des Kristalls sind Reste des Klebers der Probenpräparation oder ein Oxidfilm.

Temperaturen, zu beobachten. Der Zwischenschritt, die FME der ersten Monolagen GaP, verhält sich dagegen ähnlich. Dieser Schritt zeigt jedoch eine hohe Empfindlichkeit auf die Partialdrücke der beteiligten Präkursoren TBP und TEGa. Da TBP kaum zerlegt und daher P bei diesen Temperaturen mit Si keine feste Bindung eingeht, ist ein Überschuss von Vorteil. TEGa zerlegt dagegen deutlich effizienter. Da es einen geringeren Dampfdruck aufweist, kann es bei einem Überschuss zur Bildung von Ga-Metalltröpfchen kommen. Diese Ga-Tropfen sind Nukleationskeime für Kristalldefekte und können zusätzlich Krater in die Si-Oberfläche ätzen. Ein Überschuss an Phosphor kann zwar die Metalltropfen rekristallisieren, jedoch verbleibt auch so eine höhere Defektwahrscheinlichkeit. Ein schönes Beispiel dafür ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Die HR-TEM-Aufnahmen zeigen die GaP-Schicht nach dem FME-Schritt. In (a) zeigt sich eine deutliche Erhebung im Vergleich zu der ungestörten Oberfläche in (b). Die Erhebung geht vermutlich auf metallische Ga-Tropfen zurück, die durch ein hohes Angebot von TBP im Nachhinein kristallisieren. Wird der Partialdruck des TEGa zu niedrig gewählt, führt dies zu geringeren Schichtdicken während des FME-Wachstums. Pro FME-Zyklus würde dann keine komplette Monolage abgeschieden und der Film könnte im folgenden Hochheisschritt aufreißen. Daher wurde in dieser Arbeit eine intensive Analyse durchgeführt, die den Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit und den Partialdrücken klären soll. Für diesen Zweck wurde das Wachstum nach dem FME-Schritt abgebrochen und die Proben mittels XRR und AFM untersucht. XRR eröffnet die Möglichkeit einer Schichtdickenbestimmung auch bei den hier vorliegenden geringen Schichtdicken. In Korrelation mit der Oberflächenmodulation können so die optimalen Parameter gefunden werden.

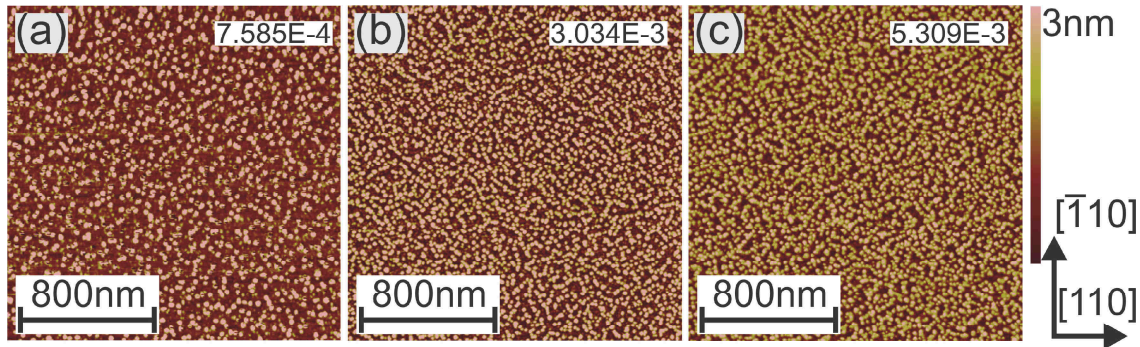


Abbildung 4.3: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von GaP-Nukleation in Abhängigkeit des TEGa-Partialdrucks. Der Partialdruck (im Bild in mbar angegeben) steigt von links (a) (#16064) über (b) (#16063) nach rechts (c) (#16062). Der TBP-Partialdruck, die Wachstumstemperatur und die Zyklanzahl wurden konstant gehalten. Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen gleich.

In Abbildung 4.3 sind die mittels AFM bestimmten Höhenprofile der Oberflächen verschiedener GaP-FME-Schichten dargestellt. Dabei wurde der TEGa-Partialdruck von links nach rechts erhöht. Die Zyklanzahl von 17 wurde dabei nicht verändert. Auch der TBP-Partialdruck wurde für diese Experimente nicht verändert. Alle Oberflächen weisen eine charakteristische Inselmodulation auf. Dies ist durch die geringe Wachstumstemperatur und den gewählten FME-Wachstumsmodus zu erklären. Die Dichte und die Höhe dieser Inseln variiert jedoch mit dem Partialdruck. In (a) zeigt sich eine deutlich geringere Bedeckung. Diese wird in (b) dichter. Im Vergleich zu (c) steigt dann primär die Inselhöhe. Für eine quantitative Analyse, die auch eine XRR-Untersuchung mit einschließt, wurden Proben mit verschiedenen Partialdrücken und 34 Zyklen gewachsen. Dadurch werden auch bei geringen Partialdrücken höhere Schichtdicken erreicht, was XRR-Messungen erleichtert. Das hier verwendete Messsystem kann GaP-Schichten auf Si ab einer Filmdicke von 5 nm gut vermessen. Außerdem ist bei Schichten mit geringem TEGa-Partialdruck und kleinen Zyklanzahlen nicht klar, ob bereits ein geschlossener, zweidimensionaler Film vorliegt oder ob es sich um eine hohe Dichte von GaP-Inseln (Abbildung 4.3) handelt. Letzteres würde die Schichtdickenbestimmung mittels XRR verfälschen. Die Diagramme in Abbildung 4.4 zeigen die Ergebnisse dieser Experimentreihe. In (a) ist der Einfluß des TEGa-Partialdrucks auf die Schichtdicke (schwarz & linke Skala) und die Oberflächenrauheit (rot & rechte Skala) gezeigt. Es zeigt sich ein Anstieg der Dicke mit zunehmendem Partialdruck. Der Druck von $5,309 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ entspricht genau einer Monolage GaP pro Zyklus. Auch die Analyse der Oberflächenrauheit, angegeben in der *root-mean-square* (RMS), deutet auf eine Abscheiderate von 1ML pro Puls für diesen TEGa-Pratialdruck hin, da sich hier ein Minimum zeigt. Bei geringeren Partialdrücken kommt es zu einer unzureichenden Bedeckung und damit zu einer erhöhten Rauheit. Bei höheren Werten erzeugt der Überschuss

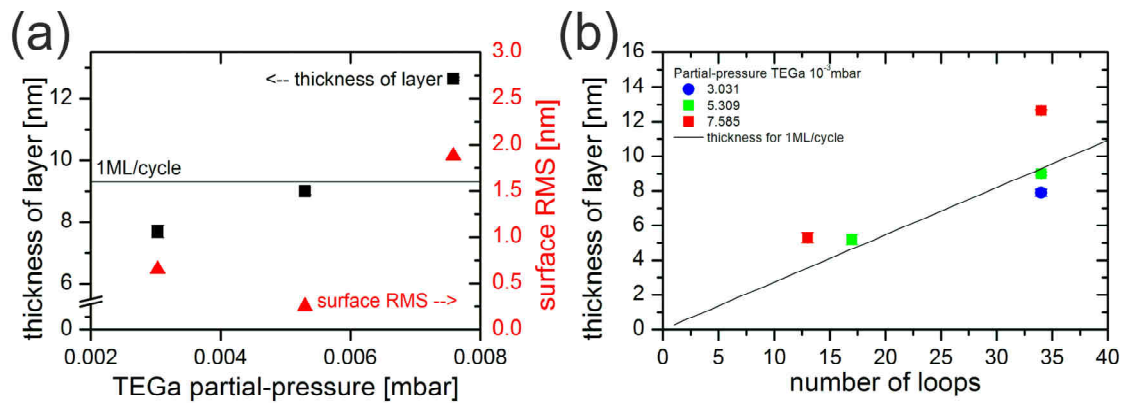


Abbildung 4.4: Der Einfluss des TEGa-Partialdrucks auf die Schichtdicke der GaP-Nukleation bestimmt per XRR. (a) zeigt in schwarz die Schichtdicke nach 34 Zyklen in Abhängigkeit des TEGa-Partialdrucks. Die roten Datenpunkte zeigen die Rauheit der Oberfläche (RMS) auf der rechten Skala. (b) zeigt die Zunahme der Schichtdicke mit steigender Zyklenanzahl für verschiedene TEGa-Partialdrücke. In beiden Diagrammen sind die theoretisch berechneten Schichtdicken für eine Abscheiderate von einer Monolage pro Zyklus eingezeichnet. Die Fehlerbalken der Schichtdickenbestimmung sind kleiner als die Ausdehnung der Datenpunkte (maximal 0.2nm).

an TEGa Metalltropfen, die ebenfalls die Oberfläche stärker modulieren. In Abbildung 4.4 (b) ist die Schichtdicke in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für verschiedene Partialdrücke eingezeichnet. Die schwarze Linie zeigt den theoretischen Verlauf für eine Abscheiderate von 1ML/Zyklus an. Auch hier entsprechen $5,309 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ TEGa-Partialdruck diesem Wert. Abweichende Drücke führen unabhängig von der Zyklenanzahl zu der falschen Schichtdicke. Die genauen Werte hängen natürlich von dem verwendeten Reaktorsystem ab, können jedoch durch eine einfache Messreihe bestimmt werden.

An dieser Stelle soll auch der Einfluß des TBP-Partialdrucks analysiert werden. Frühere Ergebnisse deuteten auch hier einen starken Einfluß an. Dabei wurden bei relative hohen V/III-Verhältnissen bessere Ergebnisse erzielt [77]. In Abbildung 4.5 sind die Oberflächen verschiedener GaP-FME-Schichten dargestellt. Dabei wurden sowohl die TEGa- als auch die TBP-Partialdrücke variiert. In (a) & (b) (niedrig) und in (c) & (d) (hoch) sind jeweils die TEGa-Partialdrücke gleich, während (a) & (c) (niedrig) und (b) & (d) (hoch) gleiche TBP-Partialdrücke aufweisen. Die Veränderung des Angebots an Ga zeigt die bereits in Abbildung 4.3 beschriebene Modulation der Oberfläche. Ein Einfluß des P-Angebots kann für die hier verwendeten sehr hohen V/III-Verhältnisse nicht erkannt werden. Diese Aussage kann aufgrund der geringen Zerlegung des P-Präkursors, nicht auf deutlich kleiner TBP-Partialdrücke erweitert werden .

Diese Ergebnisse können durch den Einfluss des TEGa-Partialdrucks erklärt werden. Die deutliche Reduzierung führt zu der Vermeidung von Ga-Metalltröpfchen. Sind diese jedoch vorhanden, kann ein sehr hohes P-Angebot dazu beitragen, diese Tropfen im Nachhinein

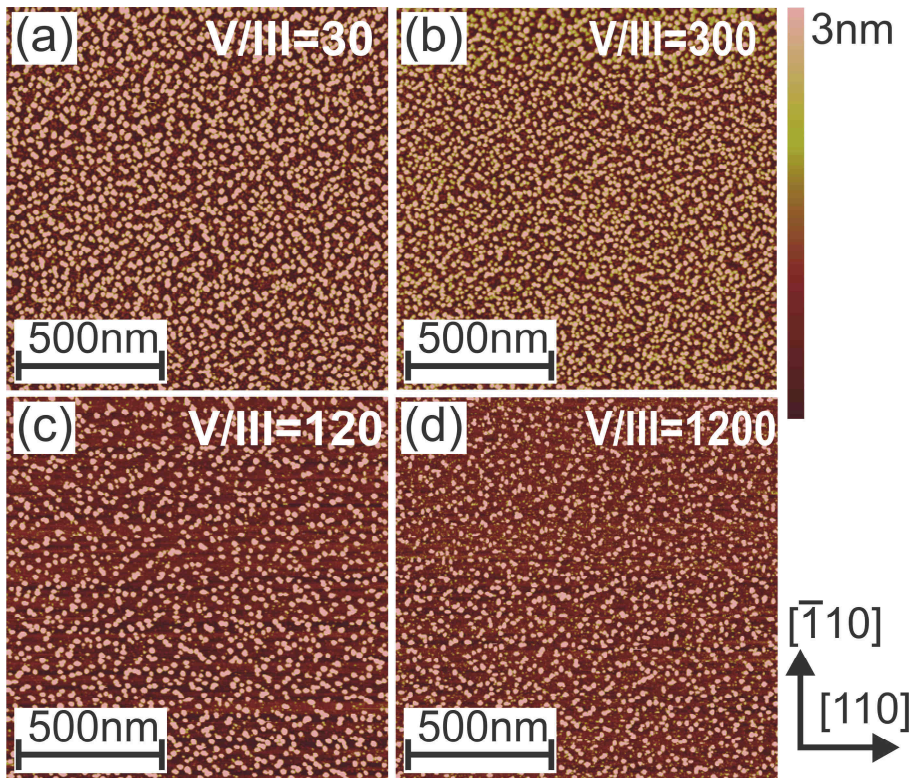


Abbildung 4.5: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von GaP-Nukleation in Abhängigkeit des V/III-Verhältnis. Der TEGa-Partialdruck die Proben (a) (#16067) und (b) (#16064) betrug $3.034 \cdot 10^{-3}$ mbar. Bei (c) (#16065) und (d) (#16064) lag er bei $7.585 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Wachstumstemperatur und die Zyklenanzahl wurden konstant gehalten. Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen gleich.

zu kristallisieren (Abbildung 4.2 (a)). Dadurch kann eine bessere Kristallqualität erzeugt werden. Ohne diese Tropfen sind solch hohen TBP-Drücke nicht mehr erforderlich und zeigen daher keinen nennenswerten Einfluss.

Die systematische Untersuchung des Einflusses der Partialdrücke auf die GaP-FME-Schicht ermöglicht eine weitere Verbesserung der Nukleation. Insbesondere die Kombination von XRR-Schichtdickenbestimmung mit den RMS-Werten der Oberfläche liefert einen einfachen Zugang zum optimalen TEGa-Partialdruck. Dadurch können Ga-Metalltropfen und die damit in Verbindung gebrachten Defekte vermieden werden. Auch die Gefahr eines Aufreißens der Schicht ist beim Hochheizen geringer. Der Einfluss des TBPs ist weniger ausgeprägt für die so optimierten Schichten. Bei einem ausreichend hohen Angebot verbleibt dieser Parameter unkritisch. Die so optimierten ersten Monolagen GaP bieten eine hervorragende Grundlage für das Überwachsen bei höheren Temperaturen, was im Folgenden besprochen wird.

4.2 Optimiertes GaP-Wachstum auf fehlorientiertem Substrat

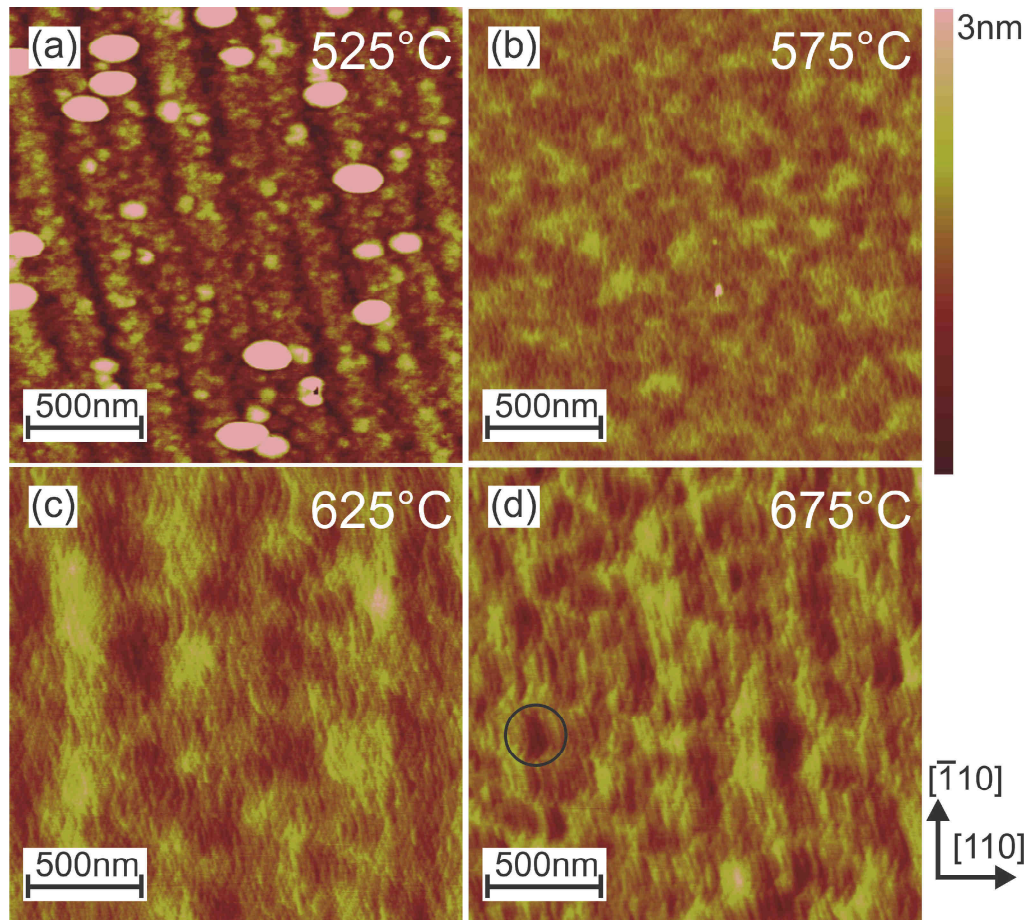


Abbildung 4.6: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von GaP in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur. Die Temperatur steigt in 50°C Schritten von 575°C in (a) (#15812) über (b) (#15811) und (c) (#15828) nach (d) (#15810) mit 675°C. Das V/III-Verhältnis liegt bei allen Proben bei 20. Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen gleich. Der Kreis in (d) markiert eine Makrostufe.

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits eine Übersicht über die in dieser Arbeit angewandte GaP-Nukleation auf Si gegeben. Der für exakte Substrate entwickelte Prozess bedarf einiger Anpassungen für die Anwendung auf fehlorientierten Substraten. Abgesehen von dem bereits untersuchten FME-Schritt, müssen die weiteren Wachstumsschritte aufgrund der erhöhten Stufenzahl angepasst werden. Das Hauptproblem stellt dabei die Überlagerung mehrerer Stufen zu einer großen Makrostufe (*step-bunching*) dar. Dieses Phänomen kann sowohl während des Si- als auch während des GaP-Wachstums auftreten. Eine Analyse für Si wird in dieser Arbeit nicht dargestellt. Es sei angemerkt, dass der Ablauf des Wachstums, besonders in der Anwesenheit von Dotierstoffen, deutlich von exakten Si-Substraten abweicht. Das folgende Kapitel behandelt das Überwachen der

FME-Schicht bei höheren Temperaturen für Si-Substrate mit einer Fehlorientierung von 2° in eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Ergebnisse sind jedoch in guter Näherung auch auf Wafer mit 6° Verkippung anwendbar. Im nächsten Abschnitt werden die Einflüsse der Wachstumsparameter auf die GaP-Oberfläche untersucht. Dafür wurden sowohl Temperatur als auch V/III-Verhältnis systematisch variiert. Diese Proben wurden dann per AFM und XRD untersucht.

Die Standardwachstumstemperatur von GaP mit TEGa und TBP entspricht 675°C auf exakten Substraten. Die hohe Stabilität der GaP-Bindung und die vollständige Zerlegung der Präkursoren erlauben ein gutes Kristallwachstum bei dieser Temperatur. Zunächst soll der Einfluss der Temperatur dargestellt werden. Abbildung 4.6 zeigt die Höhenprofile der GaP-Oberfläche nach dem Überwachserschritt. Die Höhenskala und Orientierung ist dabei für alle vier Proben gleich. Die Temperatur steigt in 50°C -Schritten von 525°C (a) bis auf 675°C (d). Das V/III-Verhältnis in der Gasphase von 15 blieb bei allen Proben unverändert. Abbildung 4.6 (d) zeigt, dass die Oberfläche bei den bisherigen Standardwachstumsbedingungen zu step-bunching neigt. Die Halbmond-artigen bis dreieckigen Oberflächenstrukturen sind hierdurch entstandene Makrostufen (siehe Kreis in Abbildung 4.6 (d)). Eine Absenkung der Temperatur führt zunächst zu glatteren Morphologien. In (a) zeigt sich jedoch eine starke Aufrauhung. Neben der mikroskopischen Skala sind Inseln zu sehen, deren Ursprung vermutlich Ga-Metalltröpfchen sind.

Diese Beobachtungen können durch verschiedene Effekte erklärt werden. Die Reduzierung der Temperatur senkt die Oberflächendiffusivität der Atome. Dadurch wird die Bildung von Makrostufen [50, 78] eingeschränkt. Zusätzlich ist das effektive V/III-Verhältnis deutlich geringer, da weniger TBP im Vergleich zu TEGa zerlegt ist. Der Überschuss an Ga erklärt die Bildung der Inseln (Abbildung 4.6 (a)). Die Gruppe-III reiche Oberfläche könnte ebenfalls die dort sichtbare Grabenstruktur erklären. Durch ein Erhöhen des P-Angebots sollte auch bei diesen tiefen Temperaturen ein qualitativ hochwertiges Wachstum möglich sein. Die Nachteile der reduzierten Wachstumsrate, bedingt durch die geringere Zerlegung der Präkursoren, und die generell geringere Kristallqualität bestehen jedoch weiterhin. Neben der Temperatur kann durch das V/III-Verhältnis das Kristallwachstum in der MOVPE stark beeinflusst werden. Dabei müssen jedoch die Zerlegungsraten der Präkursoren berücksichtigt werden, die das effektive V/III-Verhältnis nochmals modifizieren. Im Vergleich zu AsH_3 und PH_3 erlaubt daher die Verwendung von TBAs und TBP deutlich geringere V/III-Verhältnisse. Da aber nur die Verhältnisse innerhalb der Gasphase quantitativ angegeben werden können, ist ein quantitativer Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich.

Abbildung 4.7 zeigt die mittels AFM gewonnenen Höhenprofile der GaP-Oberfläche nach der vollständigen Nukleation (FME+Überwachsen) für verschiedene V/III-Verhältnisse bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Orientierung und die Höhenskala ist in allen

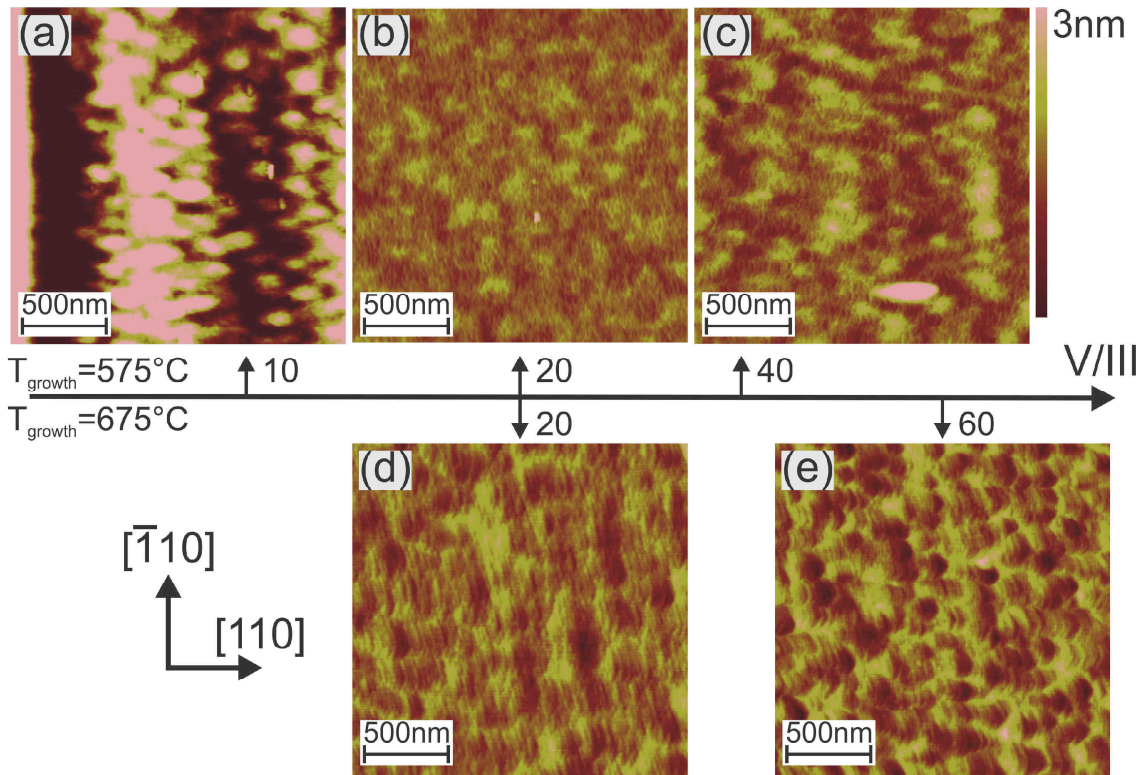


Abbildung 4.7: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von GaP in Abhängigkeit des V/III-Verhältnisses. Die Proben (a) (#15822), (b) (#15811) und (c) (#15829) sind bei 575°C gewachsen, (d) (#15810) und (e) (#15809) bei 675°C . Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen gleich.

Bildern gleich. Die horizontalen Reihen unterteilen die Proben in Wachstumstemperaturen von 575°C (oben) und 675°C (unten). Das V/III-Verhältnis steigt jeweils von links nach rechts für (a)-(c) und für (d)-(e). Für hohe Temperaturen und einen hohen Überschuss an TBP (e) zeigen sich deutlich Makrostufen auf der Oberfläche. Die Reduzierung vom TBP-Angebot führt zu einer Abnahme der Makrostufen sowie einem Ausglätten der Stufen (d). Ein ähnlicher Effekt wird auch für die geringere Wachstumstemperatur beobachtet. Hohe V/III-Werte modulieren die Oberfläche stärker (c) als geringere (b). Sinkt das V/III jedoch unter einen gewissen Wert, kommt es zu einer deutlichen Aufrauhung (a). Hier ist das Angebot an TBP unzureichend und es kommt zu einem Überschuss an Ga auf der Oberfläche (a). Die Auswirkung dieses Effekts ist mit der Oberfläche in Abbildung 4.6 (a) vergleichbar.

Ein Verständnis für dieses Verhalten kann über die Analyse der Wachstumsdynamik erlangt werden. Die Haupteinflüsse sollten sich in der Oberflächenrekonstruktion und der dadurch beeinflussten Oberflächendiffusivität zeigen. Zusätzlich verändert sich aber auch die Wachstumsrate. Die Diagramme in Abbildung 4.8 zeigen die Wachstumsrate als

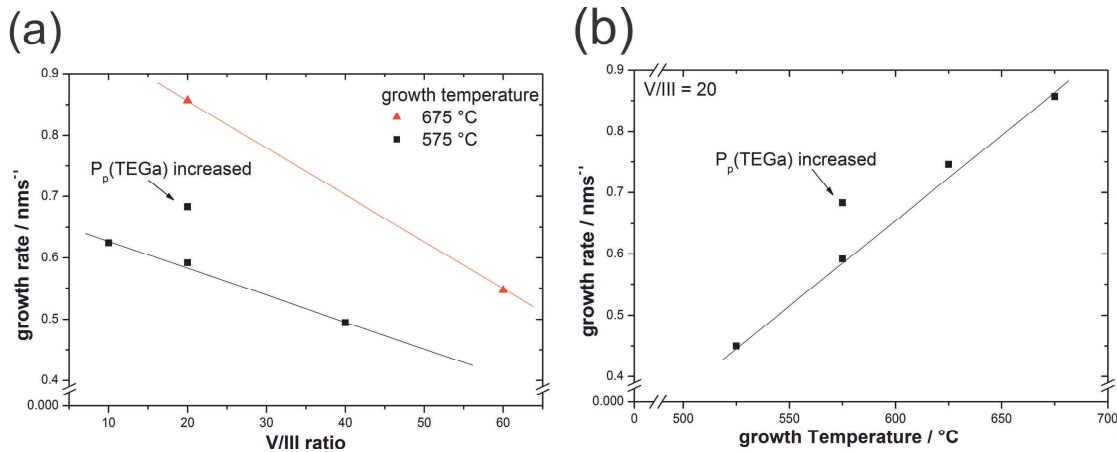


Abbildung 4.8: Einfluss des V/III-Verhältnisses (a) und der Wachstumstemperatur (b) auf die Wachstumsrate von GaP. Die speziell gekennzeichneten Proben wurden mit erhöhtem TEGa-Partialdruck bei konstantem V/III-Verhältnis gewachsen, was zu einer erhöhten Wachstumsrate führt.

Funktion des V/III-Verhältnis (a) und der Temperatur (b). Sie wurde aus der Schichtdicke der XRD-Profile bestimmt. Es zeigt sich ein Anstieg mit zunehmender Temperatur und sinkendem V/III-Verhältnis. Der Einfluss des V/III-Verhältnis könnte eine Folge von parasitären Gasphasenreaktionen zwischen TBP und TEGa sein. Alternativ kann eine veränderte Oberflächenrekonstruktion den Einbau erleichtern. In beiden Fällen hilft die höhere Wachstumsrate die Oberflächendiffusivität durch eine geringere Verweilzeit der Atome zu reduzieren. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit für step-bunching. Die abfallende Wachstumsrate für niedrigere Temperaturen wird durch die thermisch bedingte reduzierte Diffusivität mehr als kompensiert. Die hier gezeigte Zunahme der Wachstumsrate durch ein Erhöhen der Präkursor drücke zeigt keinen Einfluss auf die Oberflächenqualität, da die Oberfläche bereits eine sehr gute Beschaffenheit aufweist.

Auch die Oberflächenrekonstruktion sollte die Bildung von Makrostufen beeinflussen [50]. Die Veränderungen von Temperatur und V/III-Verhältnis zeigen einen starken Einfluss auf diese [52, 79, 80]. Ohne optische in situ Untersuchungen konnte dieser Zusammenhang jedoch nicht untersucht werden.

Zusammenfassend wurde ein optimales Wachstumfenster gefunden, bei dem die Oberfläche hervorragende Eigenschaften aufweist, um als Basis für eine Solarzellenstruktur zu dienen. Makrostufen können durch das Reduzieren der Temperatur und des V/III-Verhältnis vermieden werden. Eine Wachstumstemperatur von 575 °C bei einem V/III=20 führt zu den besten Oberflächenmorphologien.

Die bisherige Modifizierung des Wachstums folgte primär der Optimierung der Oberfläche. Eine gute Nukleation muss jedoch auch eine hohe kristalline Qualität aufweisen. Um den Einfluss der Veränderungen des Wachstums zu untersuchen wurden TEM Proben

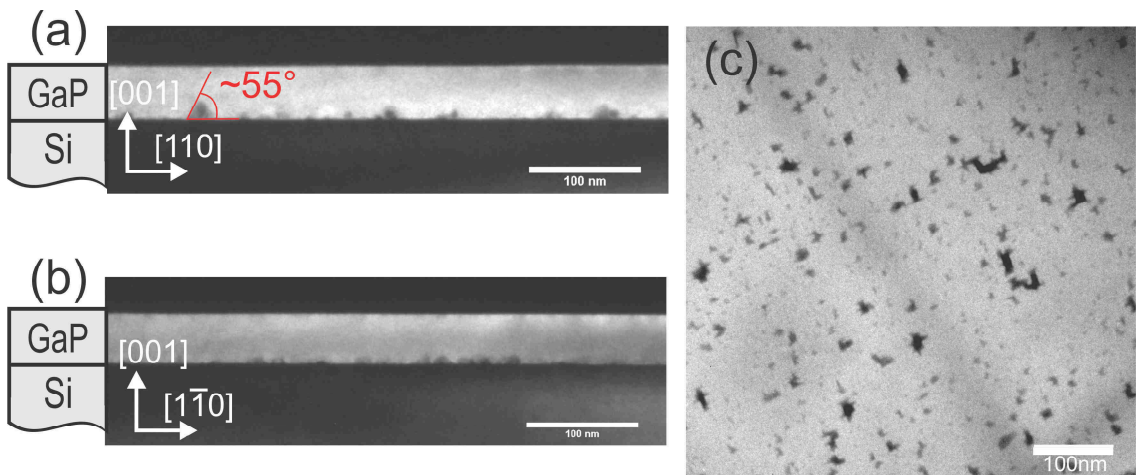


Abbildung 4.9: DF-TEM-Aufnahmen der optimierten GaP-Si-Template (#15811). (a) und (b) zeigen entsprechend XS-(002)-DF-TEM-Aufnahmen in $[1-10]$ - und $[110]$ -Zonenachse. (c) zeigt eine PV-(020)-DF-TEM-Aufnahme in $[001]$ -Zonenachse. Unter den hier verwendeten Kipp-Bedingungen erscheinen APD dunkel vor einer hellen Hauptphase. In (a) und (b) sind zur besseren Orientierung schematische Schichtstrukturen beigelegt. Der Winkel von 55° deutet auf einen Verlauf auf $\{111\}$ -Ebenen hin.

der GaP-Nukleationen bei 575°C und 675°C angefertigt. Für ein vollständiges Bild der Qualität des GaP-Films wurden dazu jeweils zwei Querschnitts-Proben ($[110]$ & $[1-10]$) und eine Aufsichtsprüfung ($[001]$) präpariert. Damit kann der Verlauf und die Verteilung von möglichen Defekten genau untersucht werden.

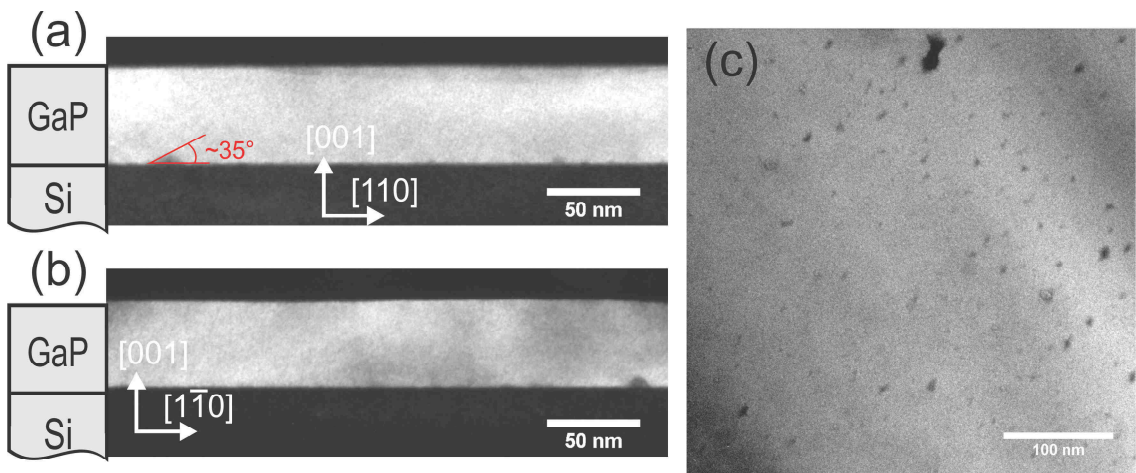


Abbildung 4.10: DF-TEM-Aufnahmen der bei 675°C und $V/\text{III}=60$ gewachsenen GaP-Si-Template (#15725). (a) und (b) zeigen entsprechend XS-(002)-DF-TEM Aufnahmen in $[1-10]$ - und $[110]$ -Zonenachse. (c) zeigt eine PV-(020)-DF-TEM-Aufnahme in $[001]$ -Zonenachse. Unter den hier verwendeten Kipp-Bedingungen erscheinen APD dunkel vor einer hellen Hauptphase. In (a) und (b) sind zur besseren Orientierung schematische Schichtstrukturen beigelegt. Der Winkel von 35° deutet auf einen Verlauf auf $\{112\}$ -Ebenen hin.

Abbildung 4.9 zeigt die (002)-Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen der bei 575°C und einem $V/III=20$ gewachsenen Probe. (a) und (b) zeigen die Querschnitte in $[1-10]$ - und $[110]$ -Zonenachse (Blickrichtung). In (c) ist die Aufsichtspröbe in $[001]$ -Zonenachse zu erkennen. Der zur Abbildung verwendete (002)-Reflex ist polaritätssensitiv [74] und zeigt für die angewandte Verkippung eine Kontrastumkehr [32] zur Detektion eventuell vorhandener Antiphasen. Die Hauptphase erscheint dann hell, während die APD dunkel bleiben. In (a) und (b) sind APD an der Grenzfläche zwischen Si und GaP erkennbar. Sie annihilieren jedoch bereits nach wenigen nm . Darüber zeigt sich eine Phase ohne weitere Kristalldefekte. Die Aufsichtspröbe in (c) zeigt eine statistische Verteilung der APD ohne erkennbares Muster. Die Existenz der APD zeigt, dass die Oberfläche nicht komplett doppelgestuft ist. Die Breite der Terrassen sollte dadurch im Mittel kleiner 10 nm (bei 2° Fehlorientierung) sein, wodurch die Grundflächen der APD sehr klein ausfallen. Die teilweise größeren APD deuten auf Makrostufen auf der Si-Oberfläche hin.

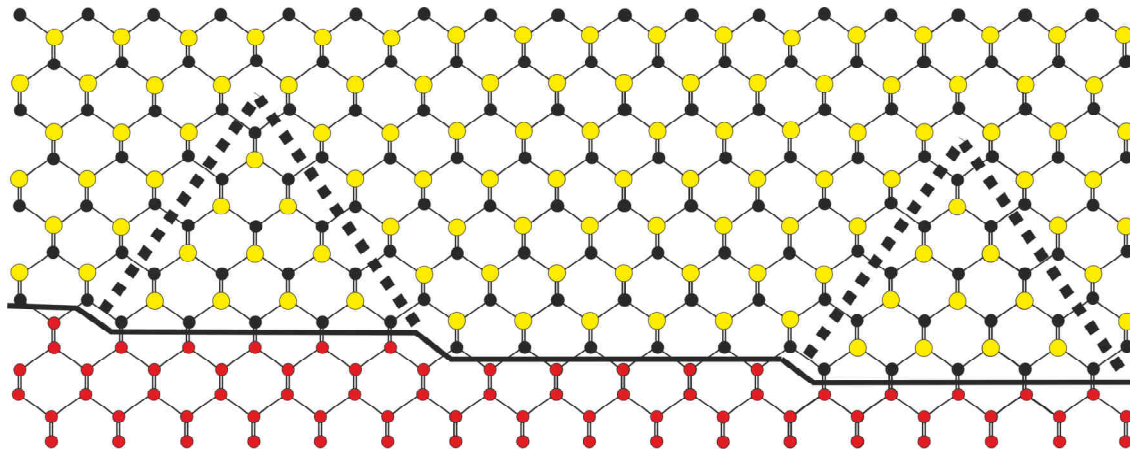


Abbildung 4.11: Schema der APD auf fehlorientiertem Si-Substraten in $[1-10]$ -Richtung. Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt. Nach [32].

Die höhere Wachstumstemperatur von 675°C im GaP-Überwachsschritt zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung der APDs. Abbildung 4.10 zeigt ebenfalls (002)-Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen in zwei Querschnitts-Richtungen ((a)&(b)) sowie eine Aufsichtspröbe (c). In (a) und (b) zeigen sich nur minimale Kontraste direkt an der Grenzfläche zwischen Si und GaP. Die vorhandenen APDs sind bis auf wenige Ausnahmen bereits nach weniger als 5 nm annihiliert. Die höhere Temperatur zwingt die APB früher auf 111- oder jetzt sogar 112-Ebenen (siehe Abbildung 4.10 (a)). Dadurch fällt die Gesamthöhe bei gleicher Grundfläche kleiner aus. Der Vergleich der Aufsichtspröben der beiden Temperaturen induziert zunächst den Eindruck kleinerer APD sowie einer geringeren Dichte. Dieser Eindruck kann jedoch täuschen. Durch die niedrige Höhe der APD in Wachstumsrichtung (in diesem Fall parallel zu Blickrichtung) reicht das Volumen umgekehrter Polarität nicht mehr aus, um eine Kontrastumkehr zu bewirken. Dadurch werden weniger APDs detektiert und die

Dichte erscheint geringer. Da die Behandlung der Si-Oberfläche nicht verändert wurde, sollten die Grundflächen der APD identisch sein.

Die Analyse der Polarität durch CBED zeigt für die [1-10]-Richtung (parallel zu den Stufen) einen Ga-polaren Kristall und entsprechend für [110] einen P-polaren. Diese Polarität ist unabhängig von der Wachstumstemperatur. Sie ist für alle in dieser Arbeit verwendeten Si-Substrate mit einer Fehlorientierung von 2° und höher gleich. Die Festlegung lässt sich dabei wie folgt erklären: Die Existenz der APD zeigt, dass die Si-Oberfläche nicht doppelgestuft ist. Dadurch bilden sich abwechselnd Domänen unterschiedlicher Polaritäten auf den Terrassen. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die APD der Ga-polaren Hauptphase auf {111}- oder {112}-Ebenen abknicken [75], und im P-polaren Kristall parallel zur Wachstumsrichtung auf {110}-Ebenen verlaufen. Dadurch dominiert für die geringen Terrassenbreiten der Ga-polare Kristall parallel zu den Stufen (Abbildung 4.11). Für den P-polaren Kristall würden die APDs auf {110}-Ebenen verlaufen und nicht annihilieren. Somit gewinnt immer die Ga-Polarität. Dies ist unabhängig vom Element der ersten Monolage, welches die Polarität auf exaktem Si bestimmt, da sich dadurch nur Verteilung der Domänen nur um eine Terrasse verschieben würde.

Die TEM-Analyse zeigt, dass die höheren Temperaturen kleinere APD zur Folge haben, da diese früher abknicken. Aber auch für Temperaturen von 575°C stellt sich nach wenigen *nm* eine Hauptphase ein. Die Existenz der APD zeigt jedoch, dass sich nicht nur Doppelstufen auf der Si-Oberfläche gebildet haben. Die Polarität des III-V-Kristalls ist durch diese Monostufen und die zugehörigen, kleinen Terrassen festgelegt. Dabei erzeugt der Verlauf der APB auf (111)-Ebenen für die Ga-polare Hauptphase einen P-polaren Kristall senkrecht zu den Stufen. Dies kann auch nicht durch ein Vertauschen des Elements der ersten Monolage verändert werden. Beide Wachstumstemperaturen zeigen hohe kristalline Qualität. Neben den APD sind keine weiteren Kristalldefekte sichtbar. Falls das Wachstum der folgenden Schichten sensitiv auf APD reagieren sollte, empfiehlt es sich, zunächst bei hohen Temperaturen (675°C) zu überwachen und dann die letzten *nm* bei 575°C und $V/\text{III}=20$ abzuschneiden. Dadurch sollten gleichzeitig sehr kleine APD und eine step-bunching freie Oberfläche möglich sein.

KAPITEL 5

Wachstum und Dotierung von Ga(AsP)

Dieses Kapitel behandelt das epitaktische Wachstum und die Dotierung von Ga(AsP). Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, kommt hierfür die MOVPE zum Einsatz. Diese Technik erlaubt einen erleichterten Transfer der Kenntnisse in eine industrielle Fertigung. Für diese Arbeit wurden ausschließlich die flüssigen Präkursoren TBP und TBAs für die Gruppe-V Atome und TEGa für die Gruppe-III Atome verwendet. Ga(AsP) bietet im Gegensatz zu anderen ternären Verbindungshalbleitern wie z.B. (GaIn)P den Vorteil, dass es keine Mischungslücke gibt [81]. Dadurch können alle Kompositionen ohne Einschränkung einer Phasenseparation für verschiedene Temperaturen abgeschieden werden. Die hier beschriebenen Kenntnisse wurden für das Wachstum der metamorphen Puffer in Kapitel 6 und der Solarzellen in Kapitel 7 angewandt.

5.1 Wachstum von Ga(AsP)

Abbildung 5.1 zeigt den As-Einbau in Ga(AsP) für verschiedene Temperaturen. In dem Diagramm ist die As-Konzentration des Kristalls, d.h. der Anteil auf dem Gruppe-V-Untergitter, gegenüber dem Verhältnis der Präkursoren in der Gasphase aufgetragen. Die Datenpunkte stammen von metamorphen Mehrfachsichten und wurden mittels XRD-RSM ermittelt. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, liegt der Fehler in der Bestimmung der As-Konzentration bei $\pm 1\%$. Für eine Temperatur von 575°C ist die Einbaueffizienz für As sehr hoch. Bereits 10% TBAs in der Gasphase führen zu einem 50%igen As-Anteil im Ga(AsP)-Kristall. Diese hohe Einbaueffizienz nimmt für hohe As-Anteile im Kristall etwas ab. Höhere Wachstumstemperaturen senken ebenfalls die As-Einbaueffizienz und erhöhen damit die Einbaueffizienz von P. Eine Einbaueffizienz von eins ist jedoch in dem hier untersuchten Wachstumswindow nicht beobachtbar. Für alle Temperaturen zeigt sich eine Unstetigkeit der Einbaukurven beim Umschalten zwischen den beiden TBAs Quellen S1 und S2. Da während des Wachstums eines Puffers Schichten mit Zusammensetzungen von

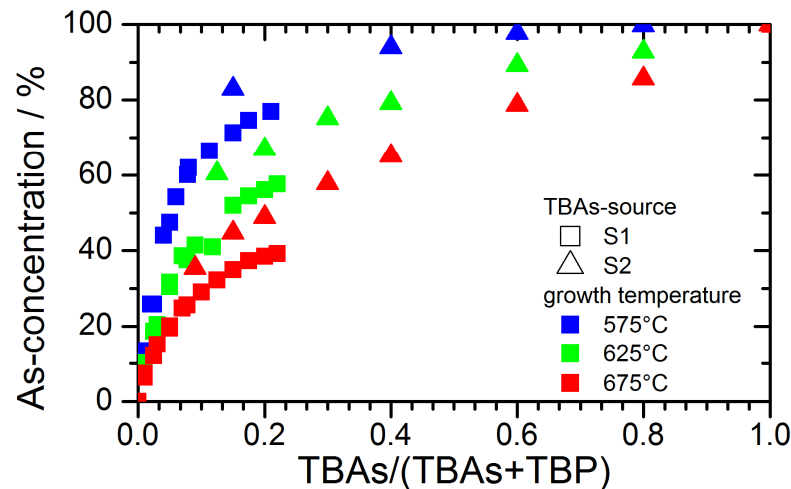


Abbildung 5.1: As-Einbau in Ga(AsP) als Funktion vom Verhältnis von TBAs zu V-Partialdruck für verschiedene Temperaturen bei konstantem V/III Verhältnis. Die Quadrate und Dreiecke repräsentieren unterschiedliche TBAs-Quellen mit unterschiedlichen MFCs.

0 – 100% As abgeschieden werden, muss das Partialdruckverhältnis über einen weiten Bereich genau kontrollierbar sein. Der zunächst starke Anstieg der As-Konzentration erzwingt eine sehr genaue Kontrolle der Zusammensetzung der Gasphase und kleine Mengen TBAs für Schichten mit geringen As-Konzentrationen. Für hohe Konzentrationen wird jedoch viel TBAs benötigt. Da die Partialdrücke während des Wachstums über die Source-Flüsse durch die Bubbler geregelt werden (Kapitel 3.1), müssen die MFCs sehr kleine und sehr große Flüsse regeln. Damit dies mit hoher Präzision gelingen kann, werden verschiedene TBAs-Quellen benötigt, die entweder sehr genau kleine Partialdrücke regeln können oder besonders große Mengen anbieten können. Optimal ist der Einsatz von mehreren Quellen auch für TBP, was jedoch für die Darstellung 5.1 nicht der Fall war. Der hier verwendete Source MFC der TBAs-Quelle S2 besitzt einen Offset und regelt somit einen etwas zu hohen Gasfluss. Dies konnte qualitativ durch Reaktorfüllraten nachgewiesen werden. Daher muss zu Beginn einer Wachstums-Session das Einbau-Verhalten überprüft und die Gasphasenverhältnisse an die entsprechenden Anlageneigenschaften angepasst werden. Durch den Einsatz von metamorphen Mehrfachschichten ist dies jedoch mit ein oder zwei Proben möglich und stellt keine Einschränkung dar.

Der hocheffiziente As-Einbau, der sich mit zunehmender Wachstumstemperatur abschwächt, ist zum Teil auf die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Zerlegungsraten der Gruppe-V Präkursoren zurückzuführen. Die T_{50} -Temperatur¹ von TBAs liegt bei 380°C

¹ Die Temperatur bei der 50% der Moleküle in der Gasphase thermisch zerlegt sind.

[82] im Vergleich zu 480°C bei TBP [83, 84]. Das bedeutet, dass das eigentliche V/V-Verhältnis der zerlegten Präkursoren oberhalb des Wafer nicht den eingestellten Werten entspricht. Durch ein Erhöhen der Temperatur werden die Unterschiede in der Zerlegung geringer und die As-Einbau-Effizienz sinkt. Obwohl TBP bei 675°C ebenfalls vollständig zerlegt sein sollte, ist sein Einbaukoeffizient nicht eins.

Stringfellow hat den As-Einbau mit einem einfachen thermodynamischen Modell simuliert [85]. Diese Simulation stimmt mit den hier beobachteten experimentellen Ergebnissen für 675°C sehr gut überein. Das Modell setzt vollständig zerlegte Präkursoren und ein stationäres Gleichgewicht der Stoffmengen in der Gasphase oberhalb des Festkörpers voraus. Auf eine genaue Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet. Da die Präkursoren als vollständig zerlegt angenommen werden, kann das Modell die Einbaukurven für die tieferen Temperaturen nicht erklären. Überraschend bleibt der P-Einbaukoeffizienten von unter eins, obwohl die GaP-Bindung im Vergleich zur GaAs-Bindung stabiler ist.

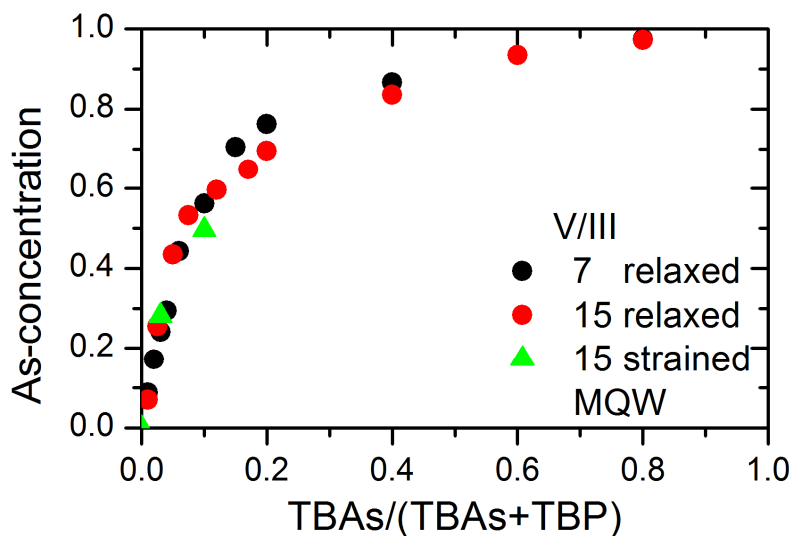


Abbildung 5.2: As-Einbau in Ga(AsP) in Abhängigkeit von TBAs zu Gruppe-V Partialdruck für verschiedene V/III-Verhältnisse bei einer konstanten Temperatur von 575°C. Die Kreise repräsentieren relaxierte Mehrschichten-Proben auf Si, während die Quadrate aus verspannten GaAsP-GaP MQW-Proben auf GaP stammen.

Im Folgenden wird der Einfluss des V/III-Verhältnis auf die Zusammensetzung des Ga(AsP)-Kristalls untersucht. Abbildung 5.2 zeigt die As-Konzentration als Funktion des Verhältnisses der Gruppe-V Präkursoren bei unterschiedlichen V/III-Verhältnissen bei einer Wachstumstemperatur von 575°C. Die hier verwendeten V/III-Verhältnisse haben keinen Einfluss auf das As-Einbau-Verhalten. Ein Abhängigkeit wie bei Ga(AsSb) [50] ist nicht zu erkennen. Der Unterschied lässt sich durch das Nichtvorhandensein einer Mischungslücke bei Ga(AsP) erklären. Einen Einfluss zeigt jedoch die Verspannung. In Abbildung 5.2 sind

sowohl relaxierte Mehrfachsichten- (Kreise) als auch voll verspannte MQW-Daten (Dreiecke) eingezeichnet. Während eine geringe Verspannung bei niedrigen As-Konzentrationen noch keinen Einfluss auf das Einbauverhalten zeigt, kommt es bei höheren Verspannungen zu einer Abnahme der Einbaueffizienz des As. Dieses Verhalten könnte durch eine erhöhte Desorption der As-Dimere bei unrelaxierten Schichten verursacht werden. Leys beobachtete ebenfalls ein solches Verhalten [86]. Zusätzlich zeigt er eine Zunahme der As-Einbau-Effizienz durch ein Erhöhen der Wachstumsrate. Die Atome und Moleküle haben bei einer höheren Wachstumsrate weniger Zeit zu desorbieren. Da As jetzt nicht mehr desorbieren kann, steigt seine Einbaueffizienz. Dies kann als weiteres Argument gewertet werden, dass die Verspannung die Einbaueffizienz senkt, indem sie die Desorptionsrate des As erhöht.

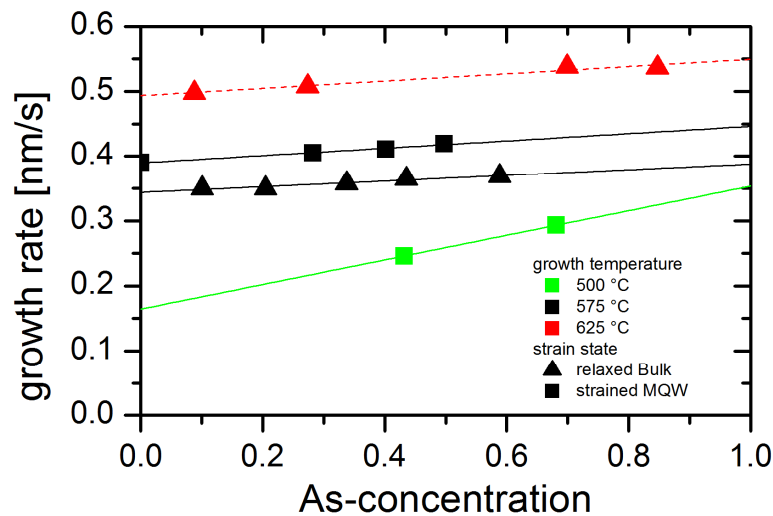


Abbildung 5.3: Wachstumsrate von Ga(AsP) als Funktion der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen. Die quadratischen Datenpunkte stammen aus XRD-Messungen von verspannten MQW-Proben, die dreieckigen Datenpunkte aus TEM-Messungen von relaxierten Volumen-Schichten. Die Kurven sind lineare Anpassungen an die Datenreihen.

Weil die Schichtdicke sowohl für die Relaxation als auch für die Effizienz der Solarzelle von hoher Wichtigkeit ist, ist eine genaue Kontrollierbarkeit dieser nötig. Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Wachstumsparameter auf die Wachstumsrate von Ga(AsP) diskutiert. Abbildung 5.3 zeigt die Wachstumsrate als Funktion der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen. Die Dreiecke repräsentieren relaxierte Proben, Quadrate dagegen vollverspannten MQW-Proben. Die Abscheiderate wurde aus den Schichtdicken bestimmt, welche aus (004)-XRD-Profilen und TEM-Querschnitt-Aufnahmen ermittelt wurden. Es zeigen sich drei klare Abhängigkeiten: Die Wachstumsrate ist proportional (1.) zur As-Konzentration; (2.) zur Wachstumstemperatur; (3.) zur Verspannung. Die Zunahme mit steigendem As-Anteil ist zum Teil auf die höhere Gitterkonstante von GaAs im Vergleich zu GaP zurückzuführen. Alleine hierdurch ist ein Anstieg um 3,7% für

unverspannte und um 11% vollverspannte Ga(AsP)-Schichten auf Si zu erwarten, wenn die As-Konzentration von 0% auf 100% erhöht wird. Ein Vergleich für die bei 575°C abgeschiedenen Proben zeigt einen Anstieg der Wachstumsrate um 11% (unverspannt) bzw 14.5% (verspannt) für die Erhöhung der As-Konzentration von 0 auf 100%.

Die starke Zunahme der Wachstumsrate beim Erhöhen der Temperatur überrascht, da sie eigentlich vom Partialdruck der Gruppe-III Atome bestimmt wird. TEGa ist jedoch bereits bei 400°C vollständig zerlegt [87, 88]. Somit kann die unvollständige Pyrolyse dieses Präkursors als Ursache für diesen Anstieg der Wachstumsrate ausgeschlossen werden. Eine höhere Temperatur führt zudem zu einer besseren Zerlegung des TBPs, wodurch das effektive V/III-Verhältnis erhöht wird und die Wachstumsrate nach Abbildung 4.8 zurückgehen sollte. Der Anstieg der Wachstumsrate könnte auch mit parasitären Wechselwirkungen zwischen TBP und TEGa in der Gasphasen zusammenhängen. Durch ein Erhöhen der Temperatur ist das TBP stärker zerlegt und die Wahrscheinlichkeit für Wechselwirkungen zwischen TBP und TEGa sinkt. Das könnte auch den stärkeren Einfluss der Zusammensetzung des Kristall auf die Wachstumsrate bei tieferen Temperaturen erklären, da sie proportional zum Verhältnis der Präkursoren in der Gasphase ist. Bei höheren As-Konzentrationen und niedrigeren Temperaturen ist dann deutlich weniger unzerlegtes TBP in der Gasphase und die Wachstumsrate steigt.

Auch die reduzierte Wachstumsrate bei höheren V/III-Verhältnissen (Abbildung 4.8) würde in dieses Bild passen. Zuletzt könnten die selben Zusammenhänge auch mit einem Überschuss an unzerlegtem TBP auf der Oberfläche in Verbindung gebracht werden, welcher das Wachstum behindert. Zusammenfassend zeigt die Analyse, dass eine Anpassung der Wachstumszeiten an die Zusammensetzung und die Wachstumstemperaturen für eine homogenen Dickenverteilung der Pufferschichten notwendig ist.

5.2 Dotierung von Ga(AsP)

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden die Details des epitaktischen Wachstums von Ga(AsP) mit den Präkursoren TEGa, TBAs und TBP analysiert. Für eine funktionsfähige Solarzelle müssen diese Schichten jedoch gezielt dotiert werden, um den pn-Übergang zu realisieren sowie um eine elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Da sowohl n- als auch p-Dotierungen für unterschiedliche Kristall-Zusammensetzungen benötigt werden, ist ein genaues Verständnis der Vorgänge wichtig. Zusätzlich wurden in der späteren Solarzelle auch (GaIn)P-Schichten dotiert. Diese Ergebnisse werden hier jedoch nicht besprochen. Zu Bestimmung der elektrisch aktiven Dotierung wurden auf undotierten Substraten dicke ($> 500 \text{ nm}$) Volumenschichten abgeschieden. Diese wurden an der Oberfläche mit einlegierten Indiumkontakten versehen und nach der Van-de-Pauw-Methode Hall vermessen (siehe Kapitel 3.4). Dadurch können ohne aufwendige Probenpräparation Ladungsträgerkonzentrationen

tration und -beweglichkeit ermittelt werden. Da für die Puffer jedoch Ga(AsP)-Schichten mit verschiedenen Zusammensetzungen benötigt werden, die die gleichen Dotierlevel aufweisen, ergeben sich Probleme in der epitaktischen Herstellung der Hall-Proben. Wegen des Fehlens von passenden Substraten mit der jeweiligen Gitterkonstante, auf welche man die dicken Test-Dotierschichten abscheiden könnte, wurden zunächst die beiden Extrempunkte, d.h. GaP und GaAs, ermittelt. Aus diesen Daten kann dann der Einbau linear extrapoliert werden. Um den linearen Zusammenhang zwischen Dotiereffizienz und Zusammensetzung zu überprüfen, wurde eine Testschicht auf einem metamorphen Puffer auf undotiertem GaP gewachsen. Durch die hohe Defektdichte innerhalb dieser Schicht kann es bei der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration zu Fehlern kommen. Aus der Kombination aller Daten ist jedoch eine gute Kontrolle der p- und n-Dotierung zu erwarten. Abbildung 5.4 zeigt die Ladungsträgerkonzentration für eine Dotierung mit DTBSi (n) in GaAs (a) und GaP (b) sowie DEZn (p) in GaAs (c) und GaP (d). Da die Dotierelemente in diesem Fall auf dem Gruppe-III Gitterplatz einbauen, ist die Ladungsträgerkonzentration gegenüber dem Verhältnis vom Dotierpräkursor zu TEGa aufgetragen. Um diese Diagramme besser beurteilen zu können, ist es hilfreich die Dotiereffizienz η_{Dot} (Gleichung 3.5) zu berechnen. Damit ist ein Vergleich der Materialsysteme GaP und GaAs möglich, der die gezielte Dotierung des Mischkristalls Ga(AsP) erlaubt.

Die n-Dotierung von GaAs in 5.4 (a) verläuft linear mit einer Steigung von eins und hat eine Dotiereffizienz η_{Dot} von ca. 10%. Unterschiede für exakte und fehlorientierte Substrate sind nicht erkennbar. Ein Einfluss der Stufendichte kann somit ausgeschlossen werden. Auch für GaP zeigt sich ein linearer Anstieg der Ladungsträgerdichte mit dem Erhöhen des DTBSi-Partialdrucks. η_{Dot} ist bei GaP im Vergleich zu GaAs eine Größenordnung kleiner.

Die für GaAs gefunden Einbaukurve stimmt gut mit der Literatur überein [89]. Die geringere Dotiereffizienz bei GaP ist überraschend, da die Si-P-Bindung im Vergleich zu Si-As deutlich stabiler ist. Die unterschiedlichen Zerlegungsraten von TBP und TBAs bei 575°C könnten sich hier auswirken. Bei der Verwendung von SiH_4 als Si-Präkursor konnte eine deutliche Steigerung der Dotiereffizienz im Vergleich von TBAs zu AsH_3 gezeigt werden [90]. Dieser Effekt wird mit der erhöhten Dichte an AsH_x -Radikalen in Zusammenhang gebracht. Falls die Anwesenheit von TBAs auch bei DTBSi für eine effizientere Dotierung sorgt, könnte ein ähnlich positiver Einfluss auch bei der n-Dotierung von GaP mit DTBSi und TBP auftreten. Wang et al. [91] beobachteten bei Wachstumstemperaturen über 700°C eine stark erhöhte Dotiereffizienz beim Wachstum mit TBP im Vergleich zum Wachstum mit PH_3 . Da TBP bei 575°C noch nicht vollständig zerlegt ist, könnte dies den großen Unterschied zwischen GaAs und GaP erklären. Der Wert der Steigung in 5.4 (b) von unter eins ist ein Hinweis darauf, dass eventuell nicht alle eingebauten Si-Atome elektrisch aktiv sind.

Durch die extremen Unterschiede in der Einbaueffizienz muss nur bei geringen As-Konzentrationen in Ga(AsP) die Zusammensetzung des Kristalls bei der n-Dotierung berücksichtigt werden.

Abbildung 5.4 (c) zeigt das Einbau-Verhalten von Zn in GaAs. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt linear mit der Erhöhung des DEZn -Partialdrucks zu. Der Einbau ist für exakte Substrate im Vergleich zu fehlorientierten Substraten leicht erhöht. Bei niedrigen DEZn/TEGa -Verhältnissen ergibt die Hall-Messung eine n-Dotierung. Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig. Messfehler könnten ein Grund sein. Die Van-de-Pauw Hall-Messung sollte bei diesen Dotierlevel jedoch noch ohne Einschränkungen funktionieren. Um Fehler durch die Kontaktierung auszuschließen, wurden die Proben mehrmals präpariert, immer mit demselben Ergebnis. Bemerkenswert sind auch die verschiedenen Majoritätsladungsträger für Proben, die auf unterschiedlich fehlorientierten Substraten gleichzeitig gewachsen wurden. Scheinbar ist die erhöhte Einbaueffizienz für exakte Substrate gerade noch ausreichend hoch, um eine messbare Loch-Ladungsträgerkonzentration zu erreichen. Auch für (GaIn)P Schichten wurde ein solches Verhalten beobachtet. Dort konnte der richtige Majoritätsladungsträger durch Senken des V/III-Verhältnisses erreicht werden. Vielleicht erklärt eine hohe, ungewollte intrinsische n-Dotierung der Schicht, die erst kompensiert werden muss, das falsche Vorzeichen für geringere p-Dotierungen. Die intrinsische n-Dotierung könnte durch das Senken des V/III-Verhältnisses reduziert werden. Bemerkenswert ist, dass sich auch die Datenpunkte mit falschem Vorzeichen in den linearen Verlauf einfügen. Da für diese Arbeit nur Dotierungen im Bereich von 10^{18} cm^{-3} benötigt werden, stellt dieser Effekt aber kein Problem dar. Die eigentliche Dotiereffizienz ist mit Literaturwerten vergleichbar [92].

Die Dotierung von GaP mit DEZn (Abbildung 5.4 (d)) hat eine sehr geringe Dotiereffizienz von unter 1%. Der Vergleich mit der Literatur zeigt auch durch ein Erhöhen der Temperatur keine verbesserte Dotiereffizienz [91]. Es zeigt sich zunächst ein linearer Anstieg, der ab 10^{19} cm^{-3} in eine Sättigung übergeht. Vermutlich werden in diesem Bereich deutlich mehr Zn-Atome eingebaut, jedoch ist nur ein geringer Teil elektrisch aktiv. Die für die Solarzelle benötigten Konzentrationen im Bereich von 10^{18} cm^{-3} können aber problemlos erreicht werden.

Zur Bestimmung der DEZn -Dotiereffizienz im ternären Ga(AsP)-Kristall wurde, wie zuvor beschrieben, eine dotierte $\text{Ga}(\text{As}_{0.8}\text{P}_{0.2})$ -Schicht abgeschieden. Dieser Datenpunkt ist in Abbildung 5.4 (c) und (d) grün eingezeichnet. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Einbaukurve für GaAs. Für diese hohen As-Konzentration und bei der Anwesenheit von viel TBAs während des Wachstums kann der Einfluss von GaP auf die p-Dotierung vernachlässigt werden.

Es kann zusammengefasst werden, dass alle für die Ga(AsP)-Solarzelle relevanten Dotierlevel eingestellt werden können. Die Berücksichtigung der Zusammensetzung ist dabei für

die Wachstumstemperatur von 575°C für bestimmte Kompositionen wichtig. Die deutlich höhere Einbaueffizienz für beide Dotier-Präkursoren erlaubt aber die Vernachlässigung des Einflusses von GaP bei hohen As-Konzentrationen. Für geringere As-Konzentrationen, wie sie in den unteren Pufferschichten verwendet werden, sollte eine Linearkombination zwischen den beiden Einbaukoeffizienten verwendet werden.

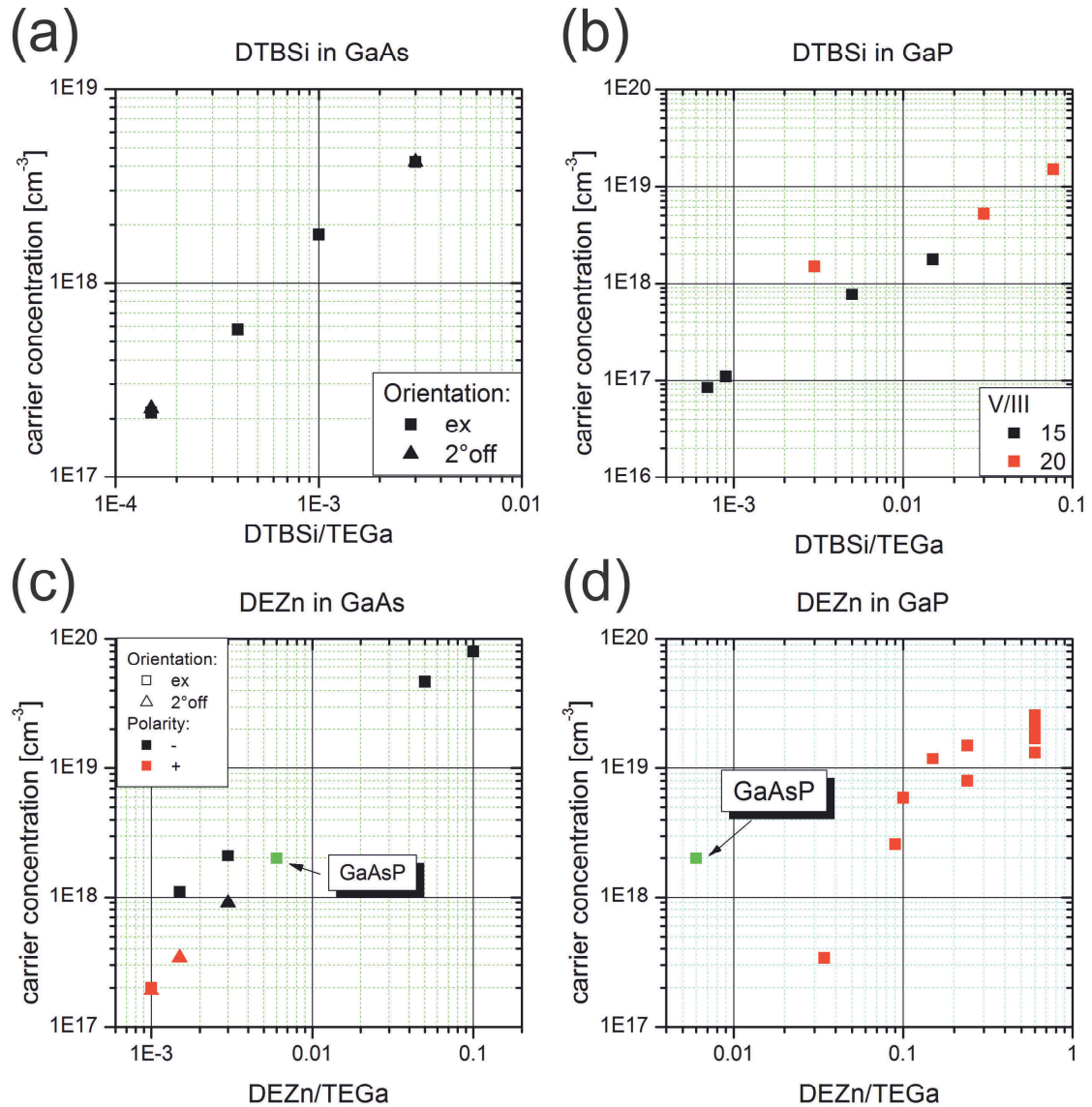


Abbildung 5.4: Hall-Daten der Dotierung von GaAs, GaP und Ga(AsP) für DEZn (p-Dotierung) und DTBSi (n-Dotierung) bei 575°C Wachstumstemperatur auf exaktem und fehlorientiertem Substraten mit einem V/III-Verhältnis von 15 (mit Ausnahme der roten Datenpunkte in (b)). Die roten Datenpunkte in (c) weisen eine positive Hallspannung auf, was eine p-Dotierung bedeuten würde.

KAPITEL 6

Relaxation

Dieses Kapitel behandelt die Relaxation von Ga(AsP)-Puffer-Schichten und die dabei auftretenden Effekte. Ein grundlegendes Verständnis der hier aktiven Mechanismen ist elementar, um eine optimale Pufferschicht zu designen. Die plastische Relaxation von Halbleitern ist auch nach Jahrzehnten der Forschung immer noch nicht vollständig verstanden. Dabei wurde eine Vielzahl von Modellen (siehe Kapitel 2) entwickelt, welche die zahlreichen Wege der Entstehung, Wechselwirkung und Bewegung der unterschiedlichen MDs, die zum Abbau der Verspannung beitragen, beschreiben. Um speziell das hier vorliegende, kompressiv verspannte Ga(AsP)-Materialsystem zu verstehen, wurde eine große Anzahl an Relaxations-Schichten hergestellt und charakterisiert.

Das Kapitel gliedert sich dabei wie folgt: Zunächst werden die Grundlagen der Relaxation an sogenannten Einfachschichten, das heißt an Filmen einer homogenen Zusammensetzung, näher betrachtet. Im darauf folgenden Teil wird das System auf sogenannte Mehrfachschichten, bei denen mehrere Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung übereinander gewachsen werden, erweitert. Die Strukturen kommen als Puffer für die Solarzellen zum Einsatz. Die Ursachen für die bei der Relaxation auftretende Verkipfung der Netzebenen werden im Anschluss daran genauer betrachtet. Zuletzt wird der Einfluss der Relaxation auf die Oberflächenmorphologie beschrieben.

6.1 Relaxation von Einfachschichten aus Ga(AsP)

Das Verständnis der Relaxation von auf Ga(AsP) basierenden Einfachschichten ist eine Voraussetzung für das erfolgreiche Wachstum metamorpher Puffer mit geringen Defektdichten. Die treibende Kraft der Relaxation ist die Gitterfehlpassung zwischen der Epitaxieschicht und dem Substrat. Um sie quantitativ zu beschreiben muss man jedoch auch Parameter wie Materialsystem, Temperatur, Schichtdicke, bereits vorhandene Defekte, Polarität, Fehlorientierungen, Substrate und noch weitere Effekte berücksichtigen. Da

in dieser Arbeit Ga(AsP) als Materialsystem und Si als Substrat, welches eine niedrige intrinsische Defektdichte aufweist, vorgegeben sind, wird im Folgenden ein Schwerpunkt auf den Einfluss der Polarität und der Fehlorientierung gelegt. Zunächst werden jedoch einige grundlegende Eigenschaften der Relaxation dargestellt.

6.1.1 Grundlegende Relaxation von Einfachschichten

Plastische Relaxation von Halbleiterkristallen entsteht durch die Erzeugung von MDs an den Grenzflächen zwischen den verspannten Schichten. Dabei unterscheidet man zwischen Systemen mit hoher (größer 1.5%) und niedriger Gitterfehlانpassung (kleiner 1.5%). Die ersten Systeme weisen oft dreidimensionales Wachstum auf und bauen durch die Nukleation von 90°-MD an den Inselrändern die Verspannung ab. Die Relaxation niedrig verspannter Systeme verläuft nach einem ähnlichen Prinzip. Zunächst kommt es zu einem pseudomorphen Wachstum, bei dem der Kristall voll verspannt auf dem Substrat aufwächst. Erst nach Erreichen der kritischen Schichtdicke kommt es über verschiedene Mechanismen (siehe Kapitel 2) zur Bildung von 60°-MDs an der Grenzschicht. Durch weiteres Wachstum werden nach und nach immer mehr Defekte erzeugt. Auf diese Weise nähert sich die Gitterkonstante der Schicht ihrem natürlichen Wert. Da in Diamant- und Zinkblende-Strukturen MDs in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen laufen, ist eine Untersuchung der Gitterkonstante in diesen beiden Richtungen sinnvoll.

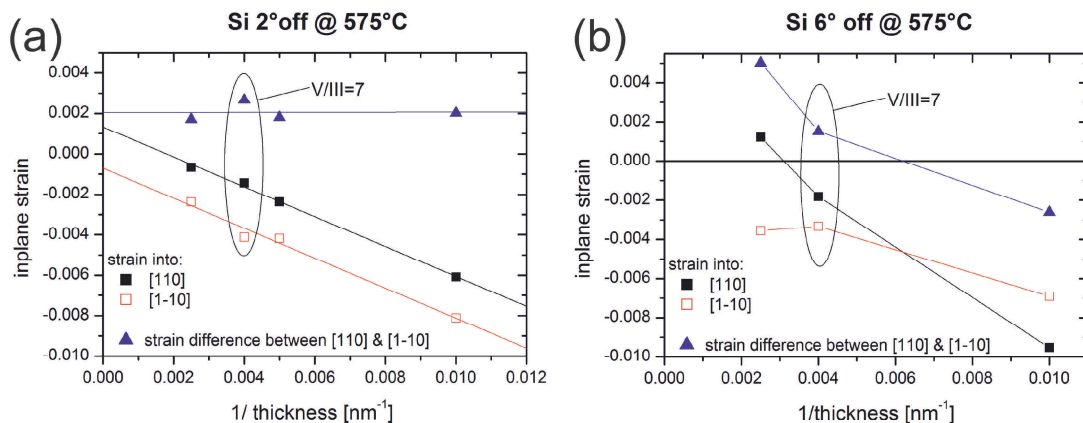


Abbildung 6.1: Residuelle Verspannung innerhalb der Wachstumsebene von Ga(AsP) (~12% As-Anteil, V/III=15 & Wachstumstemperatur 575°C) in Abhängigkeit der Dicke für die Richtungen [110] (parallel zum Fehlorientierung) und [1-10]. Die Dreiecke zeigen die Differenz der beiden Verspannungen. (a) zeigt die Ergebnisse für 2° fehlorientiertes Si mit linearen Anpassungen für die jeweiligen Datenreihen. In (b) werden die Ergebnisse auf 6° verkippten Si gezeigt. Die Linien dienen hier zur besseren Orientierung.

Abbildung 6.1 zeigt den Verlauf der residuellen Verspannung innerhalb der Wachstumsebene ϵ^{\parallel} für die [110]- (in Ga(AsP) auf fehlorientiertem Si V-polar) und [1-10]-Richtung (in Ga(AsP) auf fehlorientiertem Si III-polar). Die Fehlorientierung läuft sowohl für das

2°- (Abbildung 6.1 (a)) als auch das 6°-Substrat (Abbildung 6.1 (b)) in die [110]-Richtung. Für die Untersuchung der Relaxation in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurden bei konstanter Wachstumstemperatur, konstantem V/III-Verhältnis und konstanter Zusammensetzung, das heißt bei gleicher Gitterfehlanpassung, mehrere Proben unterschiedlicher Schichtdicke gewachsen. Da der Ga(AsP)-Kristall durch seine Polarität eine Asymmetrie in die beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aufweist, wird die Relaxation der beiden Richtungen getrennt untersucht. Die schwarzen, vollen Symbole zeigen die V-polare [110]-Richtung, während die roten, leeren Symbole die III-polaren [1-10]-Werte zeigen. Zur besseren Übersicht wurde die Differenz mit blauen Dreiecken eingezeichnet. Die Linien 6.1 (a) sind lineare Anpassungen an die Messpunkte. Man kann dadurch gut erkennen, dass die Relaxation und damit die Verringerung der residuellen Verspannung der Probe auf auf 2° fehlorientiertem Si unabhängig von der Richtung linear mit steigender Schichtdicke fortschreitet. Die Entwicklung der Verspannung kann empirisch wie folgt beschrieben werden:

$$\varepsilon_{\text{residuell}}(x) = \varepsilon_{\text{residuell}}(0) - \frac{k}{x} + C \quad (6.1)$$

wobei x für die Schichtdicke, $\varepsilon_{\text{residuell}}(0)$ für den Anfangs-Strain und k und C für Fitparameter stehen. Der Wert k beträgt für beide $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ungefähr 0.8 %/nm. Somit passt er sehr gut zu den aus der Literatur bekannten Werten [93] für andere Materialsysteme. Dort betragen die Werte für k ca. (0.8 ± 0.1) %/nm. Aus dem näherungsweise konstanten k Wert kann geschlossen werden, dass es sich um eine vom Material unabhängige Eigenschaft handelt.

Dies lässt sich wie folgt erklären: Durch das zunächst pseudomorphe Wachstum baut sich eine Verspannungsenergie auf, die mit zunehmender Schichtdicke weiter steigt. Überschreitet die Dicke schließlich einen kritischen Wert d_c , kommt es zur Bildung von MDs am Interface. Sobald sich so viele Versetzungen gebildet haben, dass die Verspannungsenergie unter einen gewissen Wert fällt, wird die Erzeugung von weiteren Defekten unterbrochen. Erst durch weiteres Wachstum, und einer damit einhergehenden Erhöhung des Produkts aus Gitterfehlanpassung und Schichtdicke, können sich erneut Defekte bilden.

Durch das Gleichgewicht zwischen Verspannungsenergie und Defektenergie kann der hier beobachtete lineare Zusammenhang erklärt werden. Die geringen Unterschiede in der Dynamik der Relaxation der verschiedenen Materialsysteme, erkennbar an den ähnlichen k -Werten, lassen sich mit den bisher entwickelten Modellen der Relaxation von z.B. Matthews [24] oder Dodson-Tsao [94] gut erklären. Diese Modelle basieren auf dem Vergleich der im Kristall wirkenden Kräfte. Vereinfacht gesprochen wird die Kraft, verursacht durch die Verspannung, die auf eine Fadenversetzung wirkt, gleich der Kraft gesetzt, die nötig ist, eine MD an der Grenzschicht zu verlängern. Diese Kräfte hängen dabei in erster Näherung von der Art der Defekte (Lage des Linienvektors und des Burgers-Vektor), der

Schichtdicke, dem Schubmodul und der Poisson-Zahl ab. Da lediglich die letzten beiden materialspezifisch sind und sich für die untersuchten Halbleitersysteme kaum unterscheiden, variiert k nur gering.

In der Literatur bisher unerwähnt ist der zweite Parameter C . Hierdurch wird das Einsetzen der Relaxation beschrieben. Ein Haupteinfluss ist offensichtlich die Gitterfehlpassung. Je verspannter ein System ist, desto früher wird d_c überschritten und die Relaxation setzt ein. Daneben gibt es aber noch weitere Einflüsse wie Abbildung 6.1 (a) zeigt. Obwohl die Anfangs-Verspannung für beide $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gleich groß ist zeigt die $[110]$ -Richtung deutlich weniger residuelle Verspannung bei gleicher Schichtdicke. Dieser Unterschied bleibt in dem hier gezeigten Bereich unverändert, wie die konstante Differenz der beiden Verspannungen zeigt. Das heißt, der Verlauf der Relaxation ist gleich, jedoch müssen Defekte in $[1-10]$ -Richtung zunächst eine höhere Energiebarriere überwinden.

Ein Vergleich mit der Probe auf 6° fehlorientiertem Si in 6.1 (b) zeigt ein anderes Verhalten. Zunächst relaxiert die $[1-10]$ -Richtung senkrecht zur Fehlorientierung stärker. Mit zunehmender Schichtdicke kehrt sich der Unterschied zwischen $[110]$ und $[1-10]$ um und ein zur 2° fehlorientierten Probe vergleichbares Verhalten stellt sich ein. Während für $[110]$ eine Steigung um die 0.8 \%/nm messbar ist, zeigt die $[1-10]$ -Richtung kein lineares Verhalten. Daraus kann gefolgert werden, dass C von verschiedenen Parametern abhängt. Die dominierenden Faktoren sind vermutlich die Polarität und die Fehlorientierung. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 6.1.2 genauer untersucht.

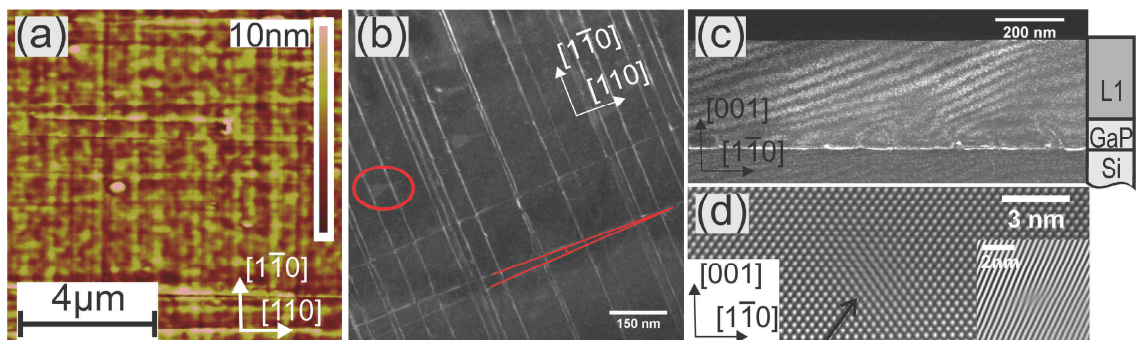


Abbildung 6.2: (a) zeigt eine AFM-Aufnahme der Oberfläche einer Ga(AsP) Einfachschicht (16573). (b) und (c) zeigen entsprechend die zugehörigen Aufsichts- und Querschnitts-WB-TEM-Bilder (#25033 und #16573). Der rote Kreis in (c) markiert einen SF der von der GaP-Si Grenzschicht bis zur Oberfläche läuft. Die roten Linien zeigen den Winkel zwischen zwei MDs die parallel zur Fehlorientierung liegen. Die HR-TEM in (d) zeigt eine 60° -MD am Interface zwischen GaP und Si.

Die bei der Relaxation auftretende Veränderung der Gitterkonstante geht natürlich mit einer morphologischen Veränderung des Kristalls einher. Abbildung 6.2 zeigt eine Übersicht über die typischen strukturellen Effekte die bei relaxierten Halbleiterschichten beobachtbar sind. Die AFM-Aufnahme der Oberfläche einer 250nm dicken Ga(AsP)-Schicht auf den 2°

fehlorientierten Si-Substraten in 6.2 (a) weist ein Kreuzmuster (*Cross-hatch*) aus Gräben auf, welche entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen laufen. Eine solche Oberfläche ist typisch für kompressiv verspannte Schichten [95, 96]. Die Gräben werden durch Spannungsfelder der MDs am Interface verursacht. Durch diese wird die Wachstumsrate auf der Oberfläche moduliert und es bildet sich ein Cross-hatch. Die über viele μm ausgedehnten Gräben deuten auf lange MDs an der Grenzschicht hin. Dies ist von Vorteil, da dann weniger TDs pro relaxiertem Misfit gebraucht werden. Diese verursachen, neben dem Cross-hatch, eine Aufrauung der Oberfläche. Bei screw dislocations kommt es zum Beispiel aufgrund der lokal erhöhten Stufendichte zu einer beschleunigten Wachstumsrate. Neben den hier sichtbaren Modulationen kann es durch lokale, wiederholte Nukleation von Halbschleifen zur Bildung von Makrostufen kommen.

Der eigentliche plastische Einfluss der Relaxation ist jedoch im Kristall zu beobachten. Die MDs können mit WB-DF-TEM-Aufnahmen detektiert werden. Abbildung 6.2 (b) zeigt eine WB-DF-PV-TEM Aufnahme einer 100nm dicken Ga(AsP)-Schicht auf 2° fehlorientiertem Si. Die hier sichtbaren Linien repräsentieren MDs an den Grenzflächen zwischen dem Si-Substrat und der GaP-Nukleation sowie zwischen der Ga(AsP)-Schicht und der GaP-Nukleation. Neben den MDs sind auch Stapelfehler (roter Kreis) zu sehen. Eine Analyse der Strukturen zeigt, dass sie von Si-GaP Grenzschicht bis zur Oberfläche laufen und sich dabei aufweiten. Auslöser dieser Defekte sind entweder eine ungeeignete Nukleation des GaP-Films auf Si oder partielle MDs zwischen denen sich Stapelfehler ausbilden. Die MDs, die entlang der $[110]$ -Richtung verlaufen, weisen eine Besonderheit auf, da zwischen ihnen ein Winkel ϕ vorliegt. Die Ursache dieses Phänomens liegt in der Fehlorientierung des Substrats begründet. Mit

$$\tan\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \quad (6.2)$$

kann ϕ mit dem Winkel der Fehlorientierung θ korreliert werden [97, 98]. Beim genauen Vergleich der AFM -Aufnahme kann auch dort dieser Winkel in $[110]$ -Richtung erkannt werden. Er erleichtert somit eine Zuordnung der Kristallrichtungen.

Eine Analyse der MD-Dichte am Interface zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Richtungen. Es laufen mehr Linien in $[1-10]$ -Richtung, was zu einer erhöhten Relaxation in $[110]$ führt. Diese Beobachtung ist konsistent mit den XRD-Analysen. Außerdem fällt auf, dass die MDs keine gleichmäßigen Abstände besitzen. Bei der großflächigen Analyse der Proben zeigen sich vereinzelt auch Zwillingsstrukturen. Diese Defekte werden meist mit einer dreidimensionalen Nukleation während der ersten Monolagen einer Schicht korreliert. Durch eine Optimierung der Wachstumsparameter sollte versucht werden ihre Anzahl zu minimieren.

In Abbildung 6.2 (c) sieht man eine WB-TEM-Querschnittsaufnahme der Ga(AsP)-Schicht

auf Si in $[110]$ -Zonenachse. Man erkennt, dass sich Defekte primär an der Grenzschicht zwischen GaP und Si befinden und der obere Kristall inklusive der Grenze zwischen GaP und Ga(AsP) unverändert bleibt. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die senkrechte $[110]$ -Kristallrichtung (hier nicht gezeigt). Da keine TDs sichtbar sind, kann ihre Dichte auf unter $10^8/cm^2$ geschätzt werden.

In dieser Arbeit wurden Pufferstrukturen mit einer geringen bis mittleren Gitterfehlanpassung ($<1.5\%$) zwischen den einzelnen Filmen hergestellt. Die hochauflösende TEM-Aufnahme (HR-TEM) in 6.2 (d) zeigt eine dafür typische 60° -Versetzung. Der Pfeil markiert die eingeschobene $\{111\}$ -Ebene an der Grenze zwischen Si und GaP. Das Inset zeigt eine mit den entsprechenden $\{111\}$ -Reflexen gefilterte Darstellung, in der diese Ebene deutlicher hervorgehoben wird. 90° -Versetzen, welche die Verspannung effizienter abbauen würden, sind nur sehr vereinzelt zu sehen. Da diese MDs nur in der (001) -Ebene gleiten, können sie nicht wie die 60° -MD an der Oberfläche nukleieren und zur Grenzfläche abwärts gleiten. Die wenigen beobachteten 90° -MD stammen vermutlich aus der Vereinigung zweier passender 60° -Versetzen [99]. Neben den vollständigen MDs finden sich im Kristall einige Stapelfehler aufgrund von partiellen MDs. Die Länge der Stapelfehler variiert dabei stark.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Relaxation der niedrig kompressiv verspannten Ga(AsP) Einfach-Puffer über das Gleiten von 60° -Versetzen erfolgt und ein ausgedehntes Versetzungsnetzwerk an den Grenzflächen erzeugt. Die Erzeugung der MDs führt zunächst nur zu einer geringen Dichte von Fadenversetzungen innerhalb des oberen Kristalls. Der Grad der Relaxation ist dabei proportional zur Schichtdicke und kann empirisch vorhergesagt werden. Dabei müssen jedoch Polarität und Fehlorientierung berücksichtigt werden. Die genauen Zusammenhänge werden im nächsten Kapitel näher erläutert werden.

6.1.2 Einfluss von Polarität und Fehlorientierung auf die Relaxation

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, weist der Grad der Relaxation eine Asymmetrie für die $\langle 110 \rangle$ -Kristall-Richtungen auf. Im Folgenden sollen die möglichen Ursachen identifiziert werden. Da die hier verwendeten Substrate eine Fehlorientierung aufweisen, deutet dies auf eine mögliche Ursache hin. Daneben hat die Zinkblendestruktur aufgrund der zwei elementigen Elementarzelle einen Symmetriebruch in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, welcher ebenfalls als Ursache in Betracht gezogen werden kann.

Um den möglichen Einfluss beider Effekte getrennt untersuchen zu können, wurde auf einem nominell exakten Si-Substrat (0.3° Fehlorientierung) eine 150nm dicke GaP-Schicht abgeschieden. Durch die Wahl des binären Materials GaP ergibt sich für das Produkt von Verspannung mal Dicke $50 \text{ nm}\%$. Dieser Wert liegt oberhalb der kritischen Schichtdicke

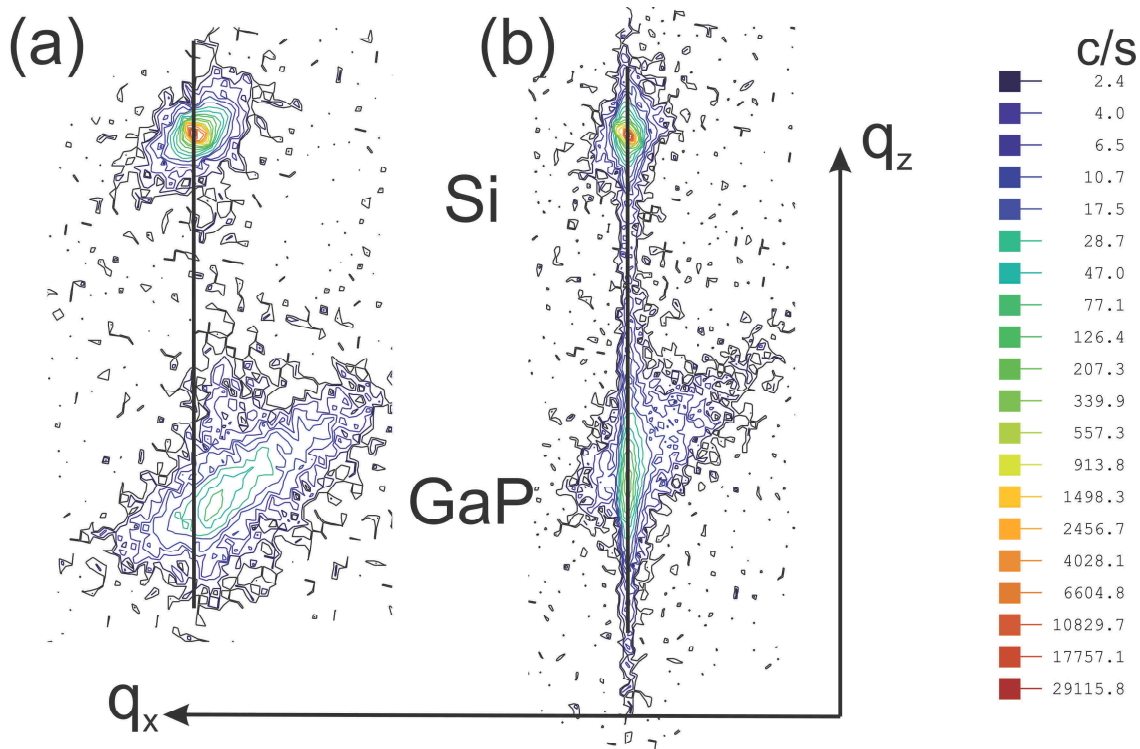


Abbildung 6.3: XRD-RSM der (224)-Reflexe einer 130nm dicken GaP-Schicht auf $0,3^\circ$ fehlorientiertem Si-Substrat (#60161). (a) und (b) entsprechen Aufnahmen senkrecht und parallel zur Fehlorientierung. Die schwarzen Linien markieren den q_x Wert des Si in beiden Richtungen.

von Matthews (10 nm%) [95], ab dem bereits erste MDs entstehen. Das Produkt ist jedoch kleiner als die 80 nm%, was durch Auflösen der Gleichung 6.1 nach der Dicke bestimmt wird und die Grenze für plastische Relaxation, bei der die Gitterkonstante messbar verändert wird, angibt. Ein Wert zwischen den beiden kritischen Schichtdicken erlaubt eine bessere Beobachtung des Einsetzens der Relaxation. Falls eine Kristall-Richtung bevorzugt wird, zeigt sich das gerade hier.

Abbildung 6.3 zeigt die (224)-RSMs der Probe parallel zur Fehlorientierung (b) und senkrecht (a) dazu. In beiden Aufnahmen sieht man im oberen Bereich den Si-Peak mit einer hohen Intensität. Während er in (a) deutlich verbreitert ist, besitzt er in (b) eine deutlich geringere Halbwertsbreite. Darunter befindet sich der GaP-Peak aufgrund seiner größeren Gitterkonstante in Wachstumsrichtung, die im reziproken Raum zu kleineren q_z -Werten führt. Hier weisen die beiden Gitterkarten starke Unterschiede auf. Für die Richtung parallel zur Fehlorientierung hat GaP den selben q_x -Wert wie Si. Daraus folgt, dass sie die selben Gitterkonstanten in dieser Kristall-Richtung aufweisen. Senkrecht zur Fehlorientierung liegt der GaP-Peak bei einem kleineren q_x -Wert. Zusätzlich ist der Peak minimal zu einem größeren q_z verschoben. Die Verschiebung wird durch das Einsetzen der

Relaxation induziert, welche die Gitterkonstante innerhalb der Wachstumsebene vergrößert und durch die geringere Verspannung die (001)-Gitterkonstante verkleinert. Die diffuse Streuung um die beiden GaP-Peaks deutet auf Versetzungen innerhalb des Kristalls für beide $\langle 110 \rangle$ -Richtungen hin. Die geringe Anzahl an MDs die parallel zur Fehlorientierung liegen, reicht jedoch nicht aus, um eine makroskopisch messbare Veränderung der Gitterkonstante zu bewirken.

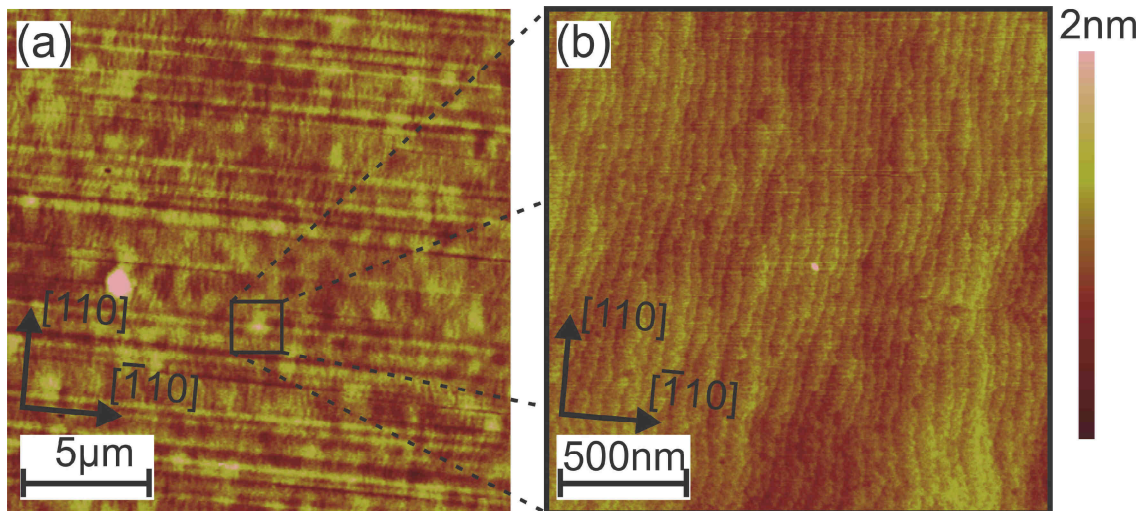


Abbildung 6.4: AFM-Aufnahme der Oberfläche von teilrelaxiertem GaP auf 0,3° fehlorientiertem Si (#60161). (a) zeigt eine Übersicht mit Relaxationslinien in einer Richtung. Die Detailaufnahme in (b) zeigt die Fehlorientierung anhand der Stufen. Die Höhenskala ist für (a) & (b) gleich.

Das AFM-Höhenprofil in Abbildung 6.4 (a) zeigt die GaP-Oberfläche der im XRD untersuchten Probe. Die Oberfläche weist Defekt-Linien nur in $[-110]$ -Richtung auf. Die hochauflösende Aufnahme in 6.4 (b) zeigt einen vergrößerten Bereich von (a) wodurch die minimale Fehlorientierung eindeutig zugeordnet werden kann. Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, können die Linien bei dieser geringen Versetzungsdichte, die hier parallel zur Fehlorientierung laufen, MDs zugeordnet werden. Diese relaxieren den Kristall senkrecht zur Fehlorientierung. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen der XRD-Analyse. Diese hier beschriebene Asymmetrie lässt sich mit der Kenntnis der Polarität der III-V-Schicht besser verstehen. Wie in Kapitel 4 erwähnt wurde, ist die Polarität für die hier verwendeten GaP-Si-Substrate von ihrer Fehlorientierung und von ihrer Oberflächenrekonstruktion abhängig. Für kleine Fehlorientierungen ist die Richtung parallel dazu Ga-polar, während sie für Winkel ab 2° P-polar ist. Der Unterschied wird durch die monoatomare Stufenhöhe für höhere Fehlorientierungen bedingt. Hier sei nochmals erwähnt, dass in dieser Arbeit die P-polaren Richtungen mit $[110]$ und die Ga-polaren mit $[1-10]$ bezeichnet werden, unabhängig von der Fehlorientierung des darunter liegenden Si-Substrats. Unter Berücksichtigung der XRD- und AFM-Ergebnisse bedeutet dies, dass die P-polare Richtung

hier stärker relaxiert. Daraus folgt, dass die Linienversetzungen auf Gruppe-III terminierten Ebenen laufen. Im Vergleich zu den Versetzungen die dazu senkrecht, auf Gruppe-V terminierten Ebenen, gleiten, weisen sie eine deutlich höhere Gleit-Geschwindigkeit auf [100–103]. In dieser Arbeit wird keine Aussage darüber getroffen, ob es sich bei den 60°-MD um *Glide*- oder *Shuffle*-Versetzungen handelt. Der Unterschied in der Geschwindigkeit beträgt ca. zwei Größenordnungen. Diese Differenz ist sowohl in GaP als auch in GaAs vorhanden, sodass für das ternäre Material eine ähnliche Eigenschaft gefolgert werden kann. Für das intensiv untersuchte Materialsystem (GaIn)As auf GaAs ist ebenfalls eine asymmetrische Relaxation in die beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtung beobachtet worden [104]. Auch dort wurde die niedrigere residuelle Verspannung der [110]-Richtung mit einer höheren Gleitgeschwindigkeit der α -60°-Versetzungen begründet. Ob es sich dabei nur um einen Effekt der Gleitgeschwindigkeit handelt oder ob auch die Nukleationsenergie zwischen α - und β -Versetzungen unterschiedlich ist, kann hier nicht geklärt werden. Die durch die Polarität hervorgerufene Asymmetrie zwischen α und β -Versetzungen sollte durch gezielte Dotierung [102] beeinflussbar sein.

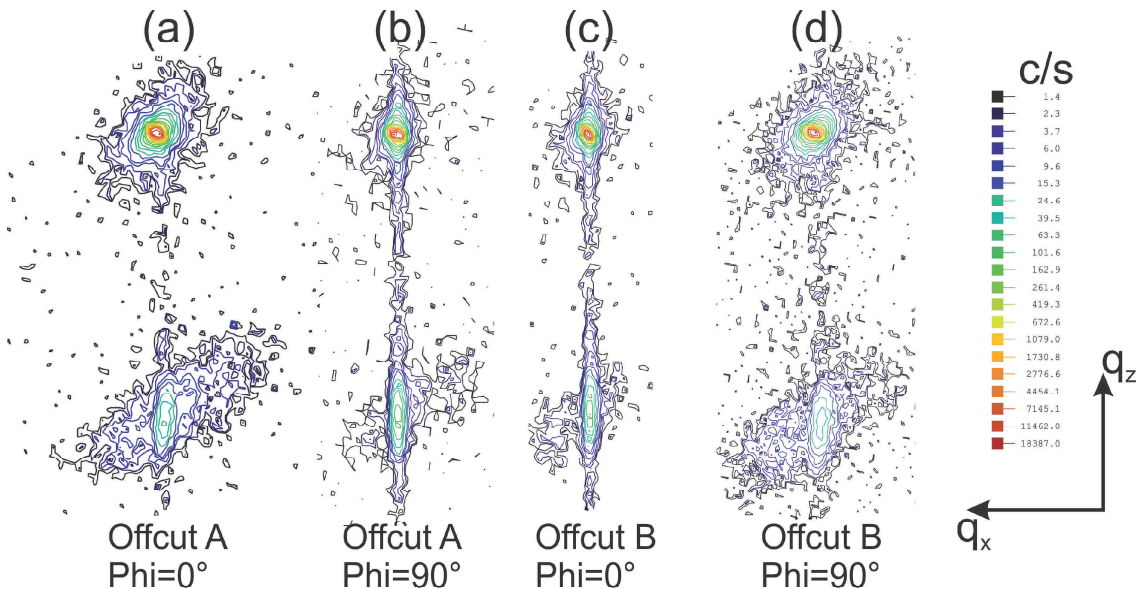


Abbildung 6.5: (224)-XRD-RSMs von 100nm Ga(AsP) auf GaP (#25033). (a) und (b) zeigen die Probe auf in A-Richtung ([110]) fehlorientiertem Substrat parallel ($\Phi=0^\circ$) und senkrecht ($\Phi=90^\circ$) zur Fehlorientierung. (c) und (d) die entsprechenden Reflexe einer Probe auf in B-Richtung ([1-10]) verkipptem Substrat.

Da es sich um ein fast exaktes Si Substrat handelt und die dominierende Relaxation senkrecht zu den wenigen vorhandenen Stufen verläuft, kann der Einfluss der Polarität auf die Relaxation eindeutig zugeordnet werden. Für die Proben aus Abbildung 6.1 liegt jedoch die [110]-Richtung parallel zur Fehlorientierung. Um festzustellen, ob es einen zusätzlich Einfluss durch die verkippte Oberfläche auf die Relaxation gibt, wurden 100nm

dicke Ga(AsP)-Schichten auf GaP-Substraten abgeschieden, welche eine Fehlorientierung von 2° in die [110]- beziehungsweise in die [1-10]-Richtung aufweisen. Die (224)-RSMs in Abbildung 6.5 zeigen die Proben mit einer Fehlorientierung in [110]- ((a) und (b)) und [1-10]-Richtung ((c) und (d)) für die Richtung parallel zur Fehlorientierung ((a) und (c)) und senkrecht dazu ((b) und (d)). In allen RSMs befindet sich der GaP-Substrat-Peak oberhalb des Ga(AsP)-Schicht-Peaks, analog zu Abbildung 6.3. Das Produkt aus Verspannung und Schichtdicke für die Ga(AsP)-Schichten beträgt $45 \text{ nm}\%$. Daher kommt es hier nicht zu einer plastischen Relaxation und die Ga(AsP)- und GaP-Peaks weisen identische q_x -Werte auf. Weil das Produkt jedoch oberhalb der kritischen Schichtdicke von Matthews liegt, bilden sich bereits erste Defekte. Diese erzeugen eine diffuse Streuung um die Peaks herum, wodurch sie als 60° -Versetzung identifiziert werden können [105]. Es fällt auf, dass die Gitterkarten in (a) und (d) sowie (b) und (c) sich sehr ähneln. Richtungen gleicher Polarität zeigen einen ähnlichen Relaxationsgrad, unabhängig von der Richtung der Fehlorientierung des Substrats.

Um dies zu untermauern, ist in Tabelle 6.1 die residuelle Verspannung weiterer Ga(AsP)-Schichten aufgeführt, die auf GaP-Substraten mit einer Fehlorientierung in die beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen abgeschieden wurden. Es zeigt sich, dass die [110]-Richtung im Vergleich zur senkrechten [1-10]-Richtung immer stärker relaxiert, aber keine Aussage über den Einfluss der Fehlorientierung auf die Relaxation getroffen werden kann.

Bis jetzt konnte gezeigt werden, dass die Polarität die Unterschiede der Relaxation in die beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auslöst. Fehlorientierungen von bis zu 2° haben keinen messbaren Einfluss. In Abbildung 6.1 (b) zeigt sich jedoch ein komplexeres Verhalten der Relaxation für eine höhere Fehlorientierung von 6° . Im Folgenden soll ein eventueller Einfluss von höheren Fehlorientierungen auf die Relaxation diskutiert werden. Zunächst werden die möglichen Ursachen genannt, durch die die Fehlorientierung die Bildung von MDs beeinflussen kann.

Die Nukleation von Versetzungshalbschleifen kann durch lokale Verspannungsfelder an den Stufen [106] erleichtert werden. Eine höhere Fehlorientierung erzeugt mehr Stufen und somit mehr Möglichkeiten eine Halbschleife zu nukleieren. Neben einer erhöhten Dichte

Probe-Nr.	Fehlanpassung	Schichtdicke [nm]	Verspannung in A	Verspannung in B
25037 GaP 2off A	1,74E-3	250	-1,37E-3	-1,68E-3
25037 GaP 2off B	1,64E-3	250	-1,57E-3	-1,82E-3
25032 GaP 2off A	4,68E-3	400	-1,83E-3	-2,39E-3
25032 GaP 2off B	4,41E-3	400	-2,16E-3	-2,69E-3

Tabelle 6.1: Einfluss der Polarität auf die Relaxation in die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen für verschieden fehloreintertes GaP.

an lokalen Verspannungsfeldern, bewirkt die Fehlorientierung eine veränderte effektive Verspannung, welche die Versetzungen beim Gleiten spüren. Die Verspannung die zwischen den gitterfehlangepassten Schichten herrscht wird mit Hilfe des Schmid-Faktors s auf die $\{111\}$ -Gleitebenen der Versetzungen projiziert. Da die Grenzfläche nicht mehr in einer (001) -Ebene liegt, wirken unterschiedliche Kräfte auf die acht möglichen 60° -Versetzungen. Dabei wird der Schmid-Faktor s mit der Verspannung multipliziert, um die Kraft, die auf die verschiedenen Halbschleifen wirkt, zu berechnen. Es gilt, dass die Nukleationsenergie antiproportional und die Gleitgeschwindigkeit einer Versetzung proportional zu s ist. Goldman et al. [19] haben mittels Transformationsmatrizen den Schmid-Faktor winkelabhängig berechnet. Abbildung 6.6 zeigt das Verhalten für die acht 60° -Versetzungen, die kompressive Relaxation ermöglichen. Dabei relaxieren die Versetzungen eins bis vier Verspannung senkrecht und fünf bis acht parallel zu den Stufenkanten. Eine genaue Übersicht über die möglichen Versetzungen wird in Tabelle 2.2 dargestellt. Die Abbildung 6.6 zeigt für Winkel kleiner 4° , dass der Schmid-Faktor nicht zu einer unterschiedlichen Relaxation zwischen den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen führt. Jedoch werden innerhalb der jeweiligen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen immer zwei Gleitsysteme bevorzugt und zwei abgeschwächt. Hierdurch kann eine Inhomogenität zwischen Versetzungen mit positivem und negativem Tilt entstehen. Bei Winkeln größer 4° kommt es zu einer geringen Bevorzugung der Richtung senkrecht zur Fehlorientierung, wodurch diese stärker relaxieren kann. Die Unterschiede innerhalb der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen bleiben auch für diesen Winkelbereich erhalten.

Durch den Schmid-Faktor wird für hohe Fehlorientierungen in eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung die Relaxation in die senkrechte Richtung begünstigt.

Das hier beschriebene Verhalten von s könnte die höhere Relaxation in der $[1-10]$ -Richtung für die dünnen Ga(AsP)-Schichten auf 6° fehlorientiertem Si-Substrat in Abbildung 6.1 (b) erklären. Mit steigender Schichtdicke und fortschreitender Relaxation dominiert die höhere Gleitgeschwindigkeit in der $[110]$ -Richtung den Bildungsprozess der MDs und erzeugt so den beobachteten Umschwung in der residuellen Verspannung. Zusätzlich ist der Auslesefehler der Datenpunkte für die geringen Schichtdicken in Abbildung 6.1 (b) höher, da die Relaxation gerade erst einsetzt und ein genaues Auslesen der RSMs verhindert. Dies erschwert nochmals eine Aussage über den Einfluss der Fehlorientierung. Ein Vergleich zwischen den 2° und 6° fehlorientierten Substraten in Abbildung 6.1 impliziert aber für fortschreitende Relaxation eine leichte Bevorzugung der höheren Winkel. Die Polarität ist jedoch primär verantwortlich für die Asymmetrie der Relaxation in den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

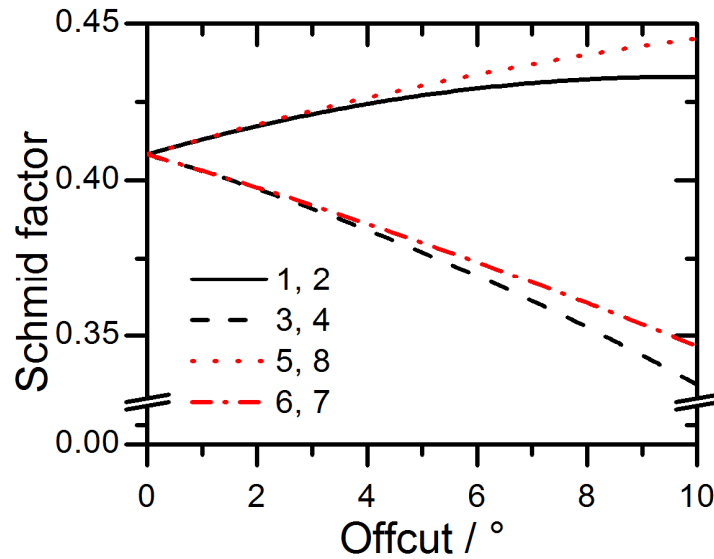


Abbildung 6.6: Der Schmid-Faktor in Abhängigkeit einer Fehlorientierung in die $[110]$ -Richtung für kompressive Verspannung abbauende 60° -Versetzungen nach [19]. Die Linien-Versetzungen eins bis vier liegen parallel zu den Stufen, fünf bis acht senkrecht dazu. Versetzungen eins, zwei, fünf und sechs erzeugen einen positiven Tilt, drei, vier, sieben und acht eine negativen Tilt.

6.2 Relaxation von Mehrfachsichten aus Ga(AsP)

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Grundlagen der Relaxation von Ga(AsP) am Beispiel von Einfach-Schichten untersucht wurden, behandelt das folgende Kapitel die Relaxation von Mehrfachsichten. Die Vorteile der Verwendung einer Mehrfachsicht-Struktur sind vielfältig: Durch die geringe Gitterfehlانpassung zwischen zwei Schichten erfolgt die Relaxation über 60° -MD und ein dreidimensionales Wachstum kann ausgeschlossen werden. Es kann auf hohe Schichtdicken verzichtet werden, um eine vollständige Relaxation zu erreichen und das sonst auftretende Aushärten [107], bei dem sich Versetzungen gegenseitig blockieren, wird vermieden. Durch das Wiederverwenden von Fadenversetzungen der unteren Schichten [108], nach dem von Matthews vorgeschlagenen Prinzip (siehe Abbildung 2.13), wird die Notwendigkeit für die Nukleation von Halbschleifen reduziert und eine geringere TDD in den oberen Lagen erreicht.

Dieses Kapitel diskutiert zunächst die Relaxation an Hand von XRD, AFM und TEM-Daten. Zunächst erfolgt eine chronologische Analyse des Ablaufs der Relaxation während des Wachstums, bevor der Einfluss der Wachstumstemperatur erörtert wird. Im Anschluss erfolgt eine quantitative Beschreibung der residuellen Verspannung als Funktion der Schichtdicke. Zum Schluss werden die Details der Relaxation noch einmal ausführlich zusammengefasst.

Für die Analyse der Relaxation der Mehrfachschichten wurden in dieser Arbeit verschiedene Pufferstrukturen hergestellt (Aufbau siehe Abbildung 3.4). Es wurden die Schichtdicke, Wachstumstemperatur, V-III-Verhältniss sowie die Grading-Rate variiert. Im Folgenden wird am Beispiel einer Pufferstruktur in der die As-Konzentration in fünf Schichten linear erhöht wurde, das Prinzip der Relaxation von Mehrfachschichten erläutert. Ein vergleichbarer Puffer ist auch in der in Kapitel 7.2 analysierten Einfachszelle verwendet worden. Um die einzelnen Schritte der Relaxation besser zu verstehen, wurde das Wachstum der fünffach Schicht nach einer, beziehungsweise nach zwei Schichten, abgebrochen. Dadurch kann der Relaxationsgrad eingefroren und miteinander verglichen werden. Es ist hier nicht vollständig auszuschließen, dass ein Abkühlen auf Raumtemperatur die Relaxation beeinflusst. Die vorliegenden Ergebnisse deuten jedoch nicht darauf hin. Zusätzlich können die zeitintensiven Messmethoden wie TEM und XRD-RSM nicht durch in situ Methoden ersetzt werden.

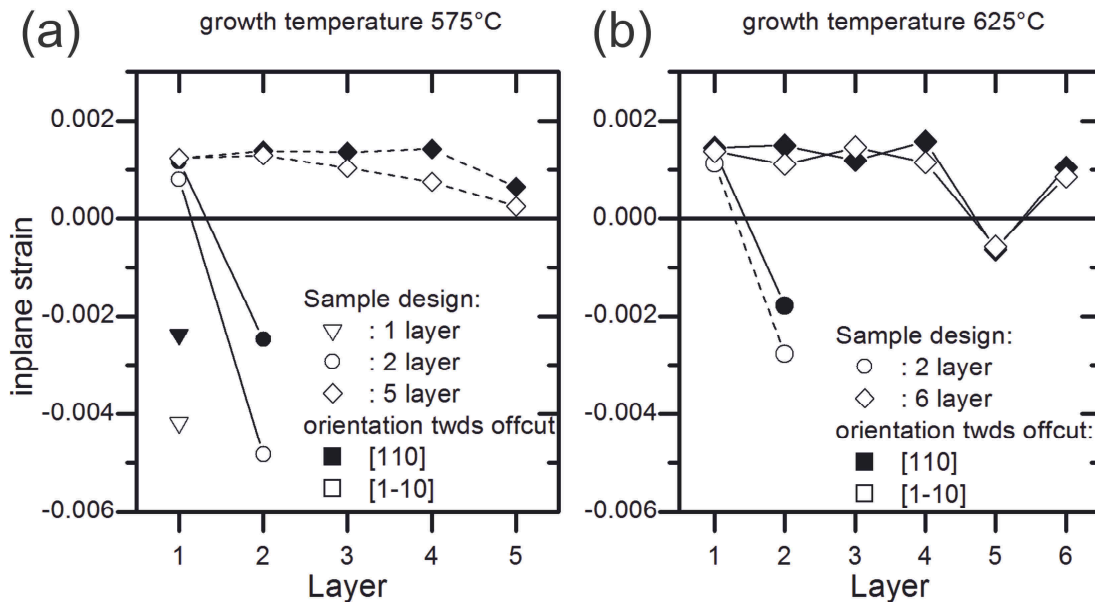


Abbildung 6.7: Verspannung der einzelnen Schichten von Einfachschicht- (Dreiecke), Doppelschicht- (Kreise) und Mehrfachschicht- (Diamanten)-Proben auf 2° fehlorientiertem Si-Substrat. Gefüllte Symbole repräsentieren die [110]-Richtung (parallel zur Fehlorientierung), leere die [1-10]-Richtung (senkrecht zur Fehlorientierung). (a) und (b) zeigen entsprechend die Proben bei Wachstumstemperaturen von 575°C und 625°C . Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

Abbildung 6.7 zeigt die Verspannungen der Schichten innerhalb der Wachstumsebene für die [110]- (volle Symbole) und die [1-10]-Richtung (leere Symbole). Dabei stehen Dreiecke für Einfachschichten, Kreise für Doppelschichten und Rauten für Mehrfachschichten. Die Verbindungslinien dienen zur besseren Orientierung. Die bei 575°C gewachsene

Einfachschicht in 6.7 (a) zeigt die bereits beschriebene Asymmetrie zwischen den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich für den oberen Film der Doppelschicht. Auch hier ist die P-polare Richtung stärker relaxiert. Die Verspannung des unteren Films ist jedoch tensil und im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Richtungen gleich. Die ersten vier Schichten der Mehrschicht-Probe haben ebenfalls eine tensile Verspannung. Nur in der letzten Schicht liegen andere Verspannungswerte vor. Dieses Verhalten der Relaxation lässt sich durch ein „Zwei-Stufen-Modell“ beschreiben: Der erste Schritt, nach dem Überschreiten der kritischen Schichtdicke für plastische Relaxation (80 nm%), beginnt durch die Nukleation von Versetzungshalbschleifen. Dabei kommt es zu der beobachteten Asymmetrie zwischen den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Durch das Aufwachsen einer weiteren, kompressiven Schicht erfährt die untere, noch nicht vollständig relaxierte Schicht eine zusätzlich Verspannung von oben. Dadurch wird zunächst die untere Schicht relaxiert. In diesem zweiten Schritt der Relaxation wird die Asymmetrie aufgehoben und die Verspannung zunächst bei Wachstumstemperatur in beide Richtungen vollständig abgebaut und dann durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen tensil. Dieser Vorgang wiederholt sich durch die Abscheidung von weiteren Schichten, sodass jeweils nur die letzte Schicht eine meist asymmetrisch und die $[110]$ -Richtung bevorzugende Verspannung aufweist.

Die tensile Verspannung, welche die hier gezeigten Proben besitzen, ist auf den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Si-Substrat und den III-V Verbindungshalbleitern zurückzuführen. Eine vollständige Relaxation bei Wachstumstemperatur führt durch das stärkere Zusammenziehen des Si beim Abkühlen zur tensilen Verspannung der ersten Ga(AsP)-Schicht. Dieses Verhalten wird als Überrelaxieren bezeichnet. Die Gitterfehlpassung der ersten Schicht (mit ca. 12% As-Anteil) gegenüber Si erhöht sich um ca. 0,11% bei Wachstumstemperatur. Durch das Abkühlen auf Raumtemperatur entsteht bei einer vollständigen Umwandlung der Fehlanpassung m_f in Verspannung $\varepsilon_{initial}^{\parallel}$ nach

$$\varepsilon_{initial}^{\parallel} = \frac{m_f}{m_f + 1} \quad (6.3)$$

durch diesen Offset eine tensile Verspannung von 0,097%. Die durch die XRD-Analyse bestimmte Verspannung von ungefähr 0,1% entspricht diesem Wert sehr gut. Unter der Annahme einer vollständigen Relaxation der zweiten Schicht überträgt sich die Verspannung der ersten Schicht dann nach Gleichung 6.3 auf die zweite Schicht. Da GaP und GaAs ebenfalls geringfügig unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen, können die Werte der ternären Halbleiter linear angenähert werden. Hierdurch wird nach dem Abkühlen eine geringe zusätzliche Verspannung zwischen den Ga(AsP)-Schichten erzeugt. Damit wird die Reduzierung der Verspannung durch Gleichung 6.3 beim Übergang von Gitterfehlpassung zu Verspannung kompensiert. Die residuelle Verspannung bleibt

auf einem nahezu konstanten tensilen Niveau für alle vollrelaxierten Schichten. Da die XRD-Analyse dieses Verhalten bestätigt, kann die Erzeugung von weiteren Versetzungen beim Abkühlen ausgeschlossen werden. Dies ist für die niedrigeren Temperaturen und die geringe Verspannung auch nicht zu erwarten [109]. Trotzdem entstehen einige der Stapelfehler in dieser Abkühlphase, da ein Aufspalten bereits vorhandener 60° -MD unter tensiler Verspannung wahrscheinlicher wird [25].

Ein Einfluss der Wachstumstemperatur kann beim Vergleich der Abbildungen 6.7 (a) und (b) erkannt werden. Sie wurde von 575°C in (a) um 50°C auf 625°C in (b) erhöht. In beiden Diagrammen sieht man Doppel- und Mehrfachsicht-Proben. Wie zuvor bereits beschrieben, kommt es zu einer vollständigen Relaxation aller Lagen, welche unter einer weiteren, stärker verspannten, Schicht vergraben sind. Der Grad der Relaxation der finalen Schicht wird dabei primär von ihrer Schichtdicke bestimmt, wie in Kapitel 6.1.1 für Einfachschichten beschrieben. Das wird im Vergleich der fünften Schichten für beide Temperaturen gut sichtbar. Während in (a) die Schicht, trotz geringerer Wachstumstemperatur, aufgrund ihrer Dicke von 400 nm bereits weitestgehend relaxiert ist, weist sie in (b) mit nur 250 nm Schichtdicke eine höhere Restverspannung auf. An dieser Stelle sei angemerkt, dass es eine minimale Verschiebung der vollrelaxierten Filme in (b) zu höheren tensilen Verspannungen gibt. Dies wird durch die Erhöhung der Temperatur um 50°C beim Abscheiden ausgelöst. Der Einfluss wirkt auch für noch nicht vollständig relaxierte Schichten, in deren Fall sich die kompressive residuelle Verspannung leicht abbaut.

Auch der Vergleich der Doppelschichten zeigt den dominierenden Einfluss des Produkts aus Verspannung und Schichtdicke. Die obere Schicht in (b) ist mit 250 nm Schichtdicke, im Vergleich zu 200 nm in (a), stärker relaxiert. Hier fällt zusätzlich auf, dass die beobachtete Asymmetrie zwischen den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen reduziert ist. Durch die Erhöhung der Temperatur ändert sich zwar nicht der Offset in den Gleitgeschwindigkeiten, möglicherweise wird aber die langsamere Geschwindigkeit für die Versetzungen auf Gruppe-V terminierten Ebenen auf ein Niveau gehoben, ab dem eine weitere Steigerung dieser nur noch geringe Verbesserungen in der Relaxationseffizienz mit sich bringt. Die höhere thermische Energie könnte die Nukleationswahrscheinlichkeit für Halbschleifen in beide Richtungen angleichen und somit einen möglichen Einfluss lokaler Verspannungsfelder an den Stufenkanten ausgleichen.

Zuletzt zeigt sich in Abbildung 6.7 (b) die Verspannungsverteilung bei rückverspannten Schichten. Auf die fünfte Schicht wurde hierfür eine weitere Schicht mit negativer Gitterfehlpassung abgeschieden. Dies unterbindet den zweiten Schritt der Relaxation, sodass in Schicht fünf eine kompressive residuelle Verspannung verbleibt. Bei optimaler Wahl der Komposition der finalen Schicht, und damit ihrer Gitterkonstante, kann sie unverspannt gewachsen werden. Dafür ist jedoch die Kenntnis des Relaxationsgrades der vorletzten Schicht notwendig, da die effektive Gitterkonstante dieser benötigt wird. Durch

eine solche Schichtfolge ist es möglich, geringe Defektdichten für hocheffiziente Solarzellen zu realisieren.

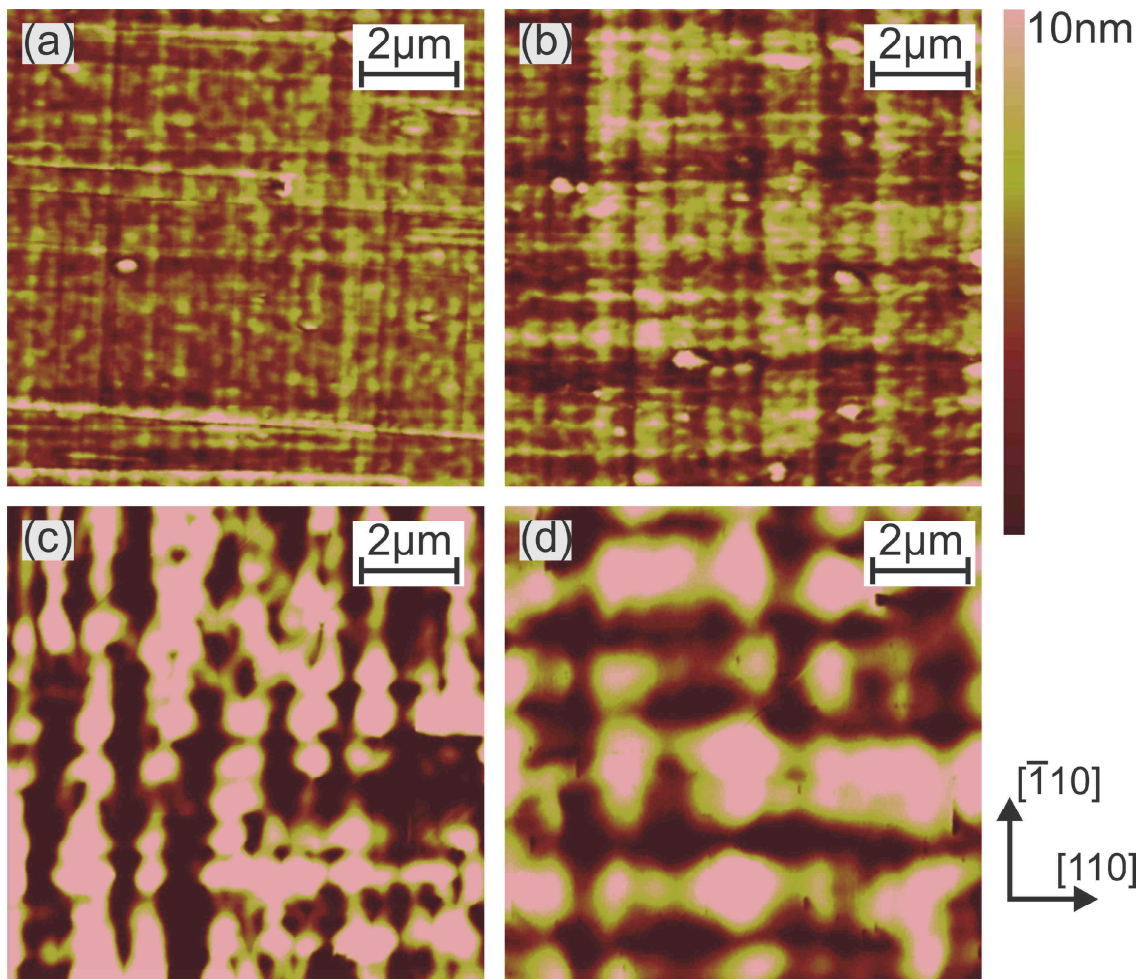


Abbildung 6.8: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Einfach- (#16573) (a), Doppel- (#16574) (b) und Mehrfachschicht (#16567) (c) Ga(AsP)-Proben gewachsen bei 575°C. (d) zeigt die Oberfläche einer Mehrfachschicht-Probe gewachsen bei 625°C (#25052). Die Höhenskala und die Orientierung ist in allen Aufnahmen gleich.

Abbildung 6.8 zeigt die Höhenprofile der Oberflächen aus AFM-Messungen von Einfach- (a), Doppel- (b) und Mehrfachschichten (c) & (d). Dabei wurden die ersten drei Proben (a)-(c) bei 575°C abgeschieden, während die Temperatur für (d) 625°C betrug. Das Höhenprofil der Einfachprobe in (a) wird durch das bereits beschriebene Cross-hatch dominiert. Ein leichte Asymmetrie in der Dichte der versetzungsbedingten Linien ist zwischen der [110]- (erkennbar am Winkel α zwischen den Cross-hatch-Linien) und der [1-10]-Richtung zu sehen. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 6.1.1. Durch das Wachstum einer weiteren Schicht erhöht sich die Dichte der Linien und auch die Höhenmodulation nimmt zu. Letztere lässt sich durch die längere Wachstumszeit und einer damit einhergehenden

längeren Modulationszeit der Wachstumsrate, sowie der insgesamt höheren Versetzungsdichte begründen. Die Abscheidung von drei weiteren Schichten moduliert die Oberfläche entsprechend stärker, diese ist aber dennoch für Solarzellen geeignet. Der Vergleich der AFM-Aufnahmen der beiden Mehrfachschichten in (c) und (d) bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Oberfläche in (d) ist sichtbar glatter, da die Wachstumsrate mit steigender Temperatur zunimmt (siehe Kapitel 5.1). Dadurch wird die Oberflächendiffusion eingeschränkt und somit das Cross-hatch reduziert. Eine genauere Analyse des Einflusses metamorpher Pufferstrukturen auf die Oberfläche folgt in Kapitel 6.4.

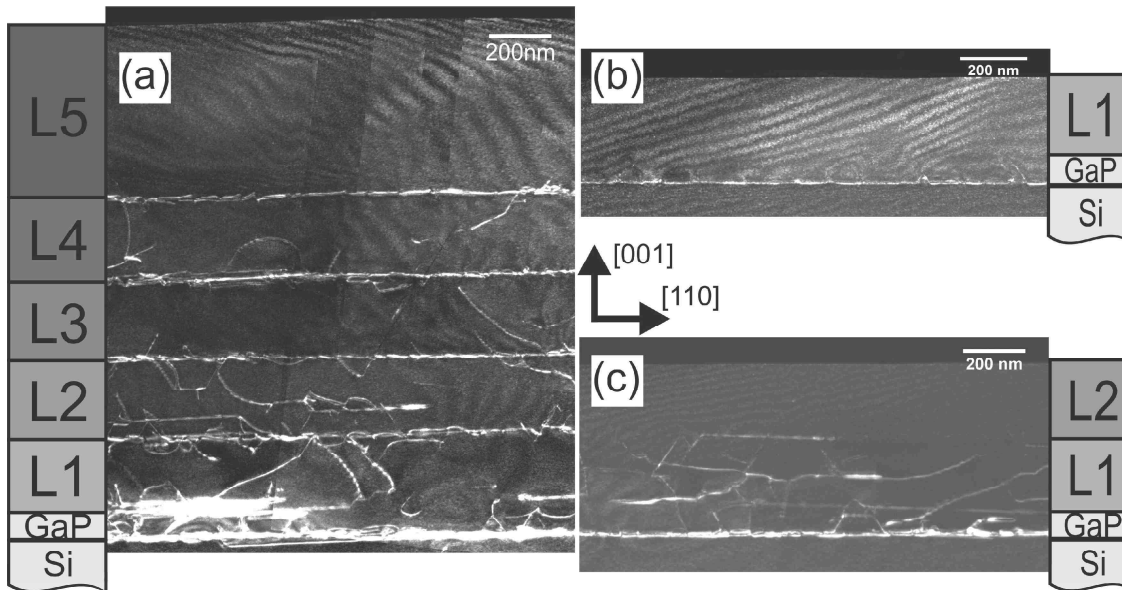


Abbildung 6.9: WB-DF-Querschnitts-TEM-Aufnahmen von Einfachschicht- (#16573) (b), Doppelschicht- (#16574) (c) und Mehrfachschicht- (#16567) (a) Ga(AsP)-Proben gewachsen bei 575°C. Die Orientierung ist in allen Aufnahmen gleich. Neben den Aufnahmen sind schematische Übersichten der einzelnen Schichtstrukturen gezeigt.

Für ein vollständiges Bild des Relaxationsprozesses werden an dieser Stelle die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen präsentiert. Dabei liegt der Fokus der Analyse in Querschnittsproben, da sich in konventionellen Aufsichtsproben die Defektstrukturen unterschiedlicher Lagen überlagern. Spezielle Präparationsmethoden [110] könnten dieses Problem umgehen, wurden hier jedoch nicht angewandt. Für eine qualitative Analyse eignen sich die Querschnittsproben besonders, da sie neben Defektanalysen auch chemischsensitive, polaritätssensitive und verspannungssensitive Untersuchungen erlauben. Zusätzlich ist es möglich, mittels hochauflösender TEM (HR-TEM) die mikroskopische Defektstruktur zu bestimmen.

Abbildung 6.9 zeigt WB-DF-XS-TEM-Aufnahmen von einer Einfach- (b), einer Doppel- (c) und einer Mehrfachschicht-Probe (a). Die in (a) sichtbaren vertikalen Kontrastlinien

sind durch das Zusammenfügen (stiching) mehrerer TEM-Aufnahmen entstanden. Die hier gezeigten Strukturen wurden bereits in der XRD- (Abbildung 6.7 (a)) und Oberflächen-Analyse (Abbildung 6.8 (a)-(c)) untersucht. Die Einzelschicht in (a) zeigt das bereits beschriebene Verhalten von Einzelschichten: Die Defekte befinden sich primär an der Grenzfläche zwischen Si und GaP. Die TDD ist sehr gering da keine TDs innerhalb dieses Ausschnitts sichtbar sind. Durch das Aufwachsen der zweiten Schicht kommt es zur vollständigen Relaxation der ersten Schicht. Dabei steigt die Dichte der MDs an den Grenzflächen und viele TDs entstehen innerhalb der ersten Schicht. Die obere, noch nicht vollständig relaxierte, Schicht bleibt frei von TDs. Dieser Prozess wiederholt sich durch das Aufwachsen weiterer verspannter Schichten. In (c) zeigen sich dadurch Fadenversetzungen innerhalb der Lagen L1-L4. An den Grenzflächen dieser Schichten kommt es zur Ausbildung einer hohen Dichte von MDs. Nur die letzte Schicht weist eine geringere TDD auf, obwohl sie eine deutlich höhere Schichtdicke besitzt.

Die Aufnahmen der Proben bestätigen damit den „Zwei-Stufen-Prozess“. Die versetzungs-freie obere Lage deutet auf ein Nukleieren und Gleiten der Versetzungshalbschleifen von der Oberfläche in Richtung Grenzfläche hin. Die im zweiten Relaxationsschritt entstehenden Fadenversetzungen innerhalb der Schichten implizieren die Anwesenheit eines Multiplikationsmechanismus [26]. Dies wird durch die Existenz von Versetzungen innerhalb des Si-Substrates bestätigt. Die Lokalisation der MDs an den Grenzschichten ist mit den Konzentrationsprüngen zwischen den Filmen zu begründen. Die geringe, in WB-DF-XS-TEM Aufnahmen nicht messbare, TDD in den oberen Regionen spricht für die hohe Qualität der Pufferstrukturen.

An dieser Stelle soll wieder der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Relaxation und die zugehörige Defektverteilung analysiert werden. Die WB-DF-XS-TEM Aufnahmen zweier Doppelschichten sind Abbildung 6.10 dargestellt. Die Probe in (a) wurde bei 575°C, (b) hingegen bei 625°C gewachsen. Die TDD der beiden Proben variiert stark. Während bei der tieferen Wachstumstemperatur die erste Ga(AsP)-Schicht eine hohe TDD aufweist, sind bei der bei 625°C abgeschiedenen Probe hohe Defektdichten nur innerhalb der GaP-Nukleation sichtbar. Die Temperaturerhöhung erhöht sowohl die Gleitgeschwindigkeit der Versetzungen als auch die Nukleationsrate von Halbschleifen [111, 112]. Dadurch könnten auch noch im zweiten Schritt der Relaxation Versetzungen an der Oberfläche nukleiert werden und über die obere Grenzfläche hinweg zu den unteren Grenzflächen gleiten. Der Defekt in (b), der von der Oberfläche bis zur GaP-Ga(AsP)-Grenzschicht auf einer {111}-Ebene verläuft, zeigt ein solches Verhalten. Mit den vorliegenden Daten kann keine Aussage getroffen werden, welche Temperatur für die Pufferstruktur besser ist, da WB-DF-XS-TEM Aufnahmen nicht zur quantitativen Bestimmung der TDD geeignet sind.

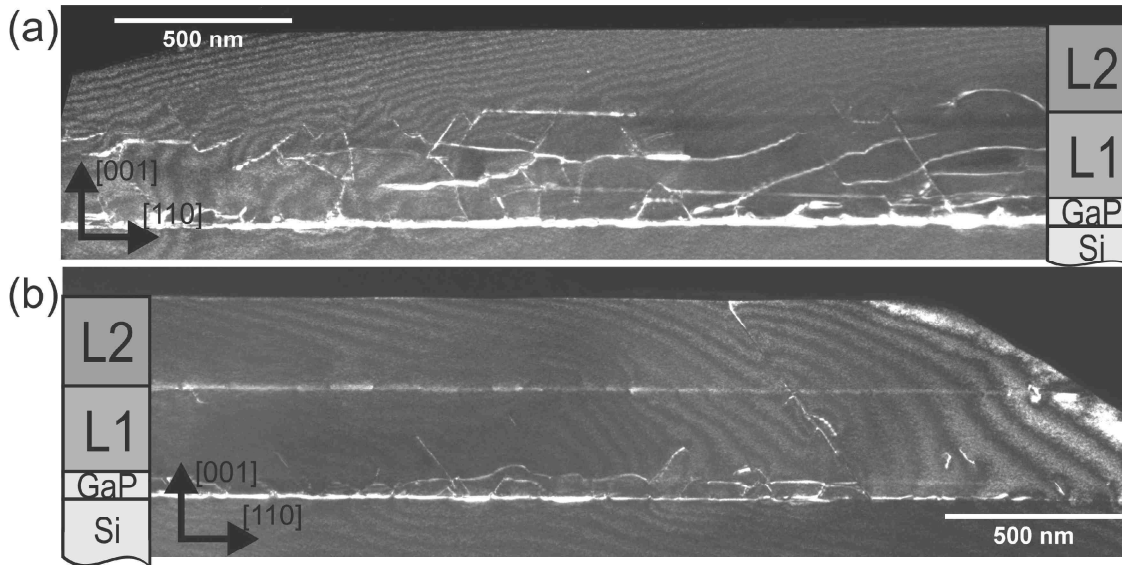


Abbildung 6.10: WB-Querschnitts-TEM-Aufnahmen von Doppelschicht-Ga(AsP)-Proben, gewachsen bei 575°C (#16574) (a) und 625°C (#25056) (b). Die Orientierung ist in beiden Aufnahmen gleich. Neben den Aufnahmen sind schematische Übersichten der einzelnen Schichtstrukturen gezeigt.

Entwicklung der residuellen Verspannung

Im folgenden Abschnitt soll die Relaxation quantitativ, d.h. genauer die Entwicklung der residuellen Verspannung als Funktion der Schichtdicke, untersucht werden. Damit ein Vergleich der Relaxation von Einfach- und Mehrfachschichten möglich ist, wird eine effektive, gemittelte Verspannung ε_{av} eingeführt. Dazu werden die Produkte der Verspannung ε_i und der Schichtdicke d_i der einzelnen Filme einer Mehrfachschicht zunächst summiert und dann durch die Gesamtschichtdicke geteilt [113]:

$$\varepsilon_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i d_i}{\sum_{i=1}^n d_i}. \quad (6.4)$$

Die so erhaltenen effektiven Verspannungswerte können mit denen der Einzelschichten in Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke verglichen werden. Abbildung 6.11 zeigt die residuelle Verspannung aufgetragen gegenüber der reziproken Schichtdicke für verschiedene Wachstumstemperaturen und Fehlorientierungen. Um die Daten besser mit der Literatur vergleichen zu können, wurde die negative gemittelte Verspannung innerhalb der Wachstumsebene geplottet. Auch hier zeigt sich die Verspannung als lineare Funktion der Schichtdicke, wie es bereits in Abbildung 6.1 für Einzelschichten beobachtet wurde. Die Steigung der Geraden liegt ebenfalls im Bereich von $k = (0.8 \pm 0.1) \text{ nm}\%$. Wie von der Literatur vorhergesagt, ist sie in erster Näherung unabhängig von den Wachstumsbedingungen [114]. Eine genaue Analyse zeigt jedoch geringe Einflüsse durch Wachstumstemperatur

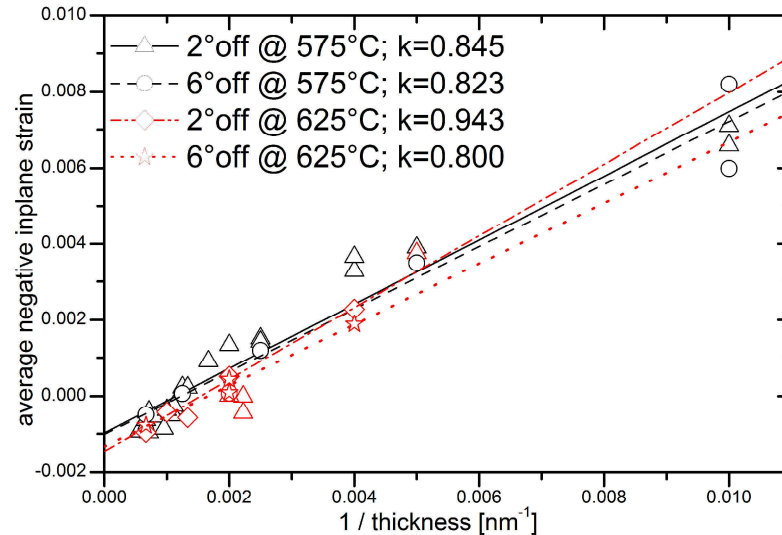


Abbildung 6.11: Residuelle effektive Verspannung in Abhängigkeit der Schichtdicke, Fehl-orientierung und Wachstumstemperatur. Die k -Werte entsprechen der Steigung der jeweiligen linearen Anpassung. Der Plot wurde mit einer negativen (im Vergleich zu der in dieser Arbeit verwendeten) Definition der Verspannung geplottet, um eine bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur zu gewährleisten.

und Fehlorientierung. Eine höhere Wachstumstemperatur verschiebt die Gerade parallel zu geringeren Verspannungen, da die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eine stärkere tensile Verspannung für die überrelaxierten Schichten bei Raumtemperatur erzeugen. Dies zeigt sich deutlich für die bei 625°C auf 6° fehlorientiertem Si gewachsenen Proben. Der Vergleich der Steigungen deutet auf einen positiven Einfluss (höhere Steigung der Geraden) von Temperatur und Fehlorientierung auf die Relaxationseffizienz hin. Die Verspannungen der bei 625°C auf 2° fehlorientiertem Si gewachsenen Proben passen allerdings nicht in diese Reihe. Ohne weitere Datenpunkte aus dünnen Einfachschichten mit höherer Gitterfehl-anpassung ist keine sichere Aussage möglich. Gerade für den Temperatureinfluss wäre der Vergleich zwischen Si- und GaP-Substraten hilfreich, da für letztere der Einfluss der thermischen Ausdehnungskoeffizienten geringer ist. Eine erste Analyse in [56] konnte diese Frage nicht endgültig klären.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass eine lineare Anpassung der Datenpunkte aus Abbildung 6.11 auch bei einer Auftrag der residuellen Verspannung gegenüber $1/\sqrt{d}$ möglich wäre. Dieses Verhalten wurde von Drigo et al. [115] beobachtet und theoretisch von Maree [25] beschrieben. Der Vergleich der Summen der Fehlerquadrate R der linearen Anpassungen zeigt aber, dass die $1/d$ -Auftragung vertrauenswürdiger ist. Dies wird besonders bei den Einfachschichten deutlich. Dunstan et al. zeigen in [114] denselben Zusammenhang für (GaIn)As.

Mit Gleichung 6.4 und Gleichung 6.1 kann sowohl bei Mehrfach- als auch bei Einfachschicht-Proben die Verspannung in Abhängigkeit der Schichtdicke empirisch vorhergesagt werden. Mit der Kenntnis des Relaxationsgrades der vorletzten Pufferschicht kann deren tatsächliche Gitterkonstante bei Wachstumstemperatur vorhergesagt werden, wodurch eine genaue Abstimmung der Zusammensetzungen der letzten beiden Schichten möglich wird. Somit kann die letzte Schicht unverspannt gewachsen werden.

Zusammenfassung des Relaxationsmechanismus

Da der Ablauf der Relaxation gerade für Mehrfachsichten ein sehr komplexer Prozess ist, erfolgt in diesem Abschnitt nochmal eine ausführliche Zusammenfassung. Die in dieser Arbeit für Ga(AsP) gefundenen Ergebnisse, ergänzt mit Erkenntnissen aus der Literatur für andere Materialsysteme, zeichnen das Bild eines mehrstufigen Prozesses. In dem Regime geringer Gitterfehlanpassung kommt es zunächst zu einem pseudomorphen Wachstum der verspannten Schicht auf dem darunterliegenden Substrat. Überschreitet die Schichtdicke eine kritische Dicke d_c beginnen bereits vorhandene TDs zu gleiten und dabei MDs an der Grenzfläche zu bilden. Die Größe von d_c , kann mittels einer Kräftegleichgewichtsbedingung abgeschätzt werden [24]. Entscheidend ist das Produkt aus Verspannung mal Dicke. Überschreitet es $10 \text{ nm}\%$ beginnen die TDs zu gleiten. Da jedoch die intrinsische TDD eher gering ist, kommt es noch zu keiner plastischen Veränderung der Gitterkonstante. Erreicht die d jedoch Werte die 3.5 [116–118] bis 4 [113] mal oberhalb der von d_c liegen, können sich Versetzungshalbschleifen an der Oberfläche bilden und zur Grenzfläche gleiten. Diese Grenze ergibt sich auch durch Auflösen der Gleichung 6.1 nach der Dicke. Jetzt kommt es zu messbaren Veränderungen der Gitterkonstante. Die Grenze für plastische Relaxation liegt damit bei $80 \text{ nm}\%$. Diese beiden Prozesse werden in dieser Arbeit zusammengefasst und als Schritt eins der Relaxation bezeichnet. Während dieser Phase kommt es zu den in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Effekten der asymmetrischen Relaxation in den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Dominierend ist dabei der Effekt der Polarität, wobei ein Einfluss der Fehlorientierung für Winkel ab 6° nicht ausgeschlossen werden kann. Der zweite Schritt der Relaxation setzt bei Schichtdicken von zehn bis zwölf mal d_c ein [117, 118]. Alternativ kann er, durch das Aufwachsen einer weiteren, nochmals stärker verspannten Schicht, ausgelöst werden. Hierdurch wird die effektive Verspannung der jetzt eingebetteten Schicht erhöht und damit auch das für die Relaxation entscheidende Produkt $d\varepsilon$. In dieser zweiten Phase kommt es vermehrt zu Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen. Durch gegenseitiges Blockieren werden Multiplikationsmechanismen ausgelöst. Da die Dichte der α -Versetzungen zu Beginn dieser Phase überwiegt, kommt es

durch Cross-slip¹ zu einem Umknicken dieser in die senkrechten $\{111\}$ -Ebenen [117, 119]. Somit werden verstärkt β -Versetzungen gebildet. Häufig werden dabei durch sogenannte Frank-Read Spiral-Quellen (*spiral sources*) mehrere Versetzungen mit gleichem Burgers-Vektor gebildet [26, 117, 118]. Zusätzlich gibt es noch den von Hagen und Strunk [27] vorgeschlagenen Mechanismus. Die durch den zweiten Schritt stark erhöhte Dichte von Fadenversetzungen innerhalb der Schichten bestätigt die Präsenz der hier beschriebenen Multiplikationen (Abbildung 6.9). Die im ersten Schritt erzeugte Asymmetrie wird im zweiten Schritt ausgeglichen, sodass es zu einem symmetrischen, vollständigen Abbau der Verspannung kommt. Dies hat zwei mögliche Ursachen: Zunächst ist die Wahrscheinlichkeit für ein Umknicken der Versetzungen in die senkrechte $\langle 110 \rangle$ -Richtung proportional zu ihrer Dichte. Daneben setzt die Relaxation der $[110]$ -Richtung nach Abbau der Verspannung aus, während die $[1-10]$ -Richtung noch weiter relaxieren kann, bis auch sie vollständig relaxiert ist.

Der Abbau der Verspannung mit zunehmender Schichtdicke kann empirisch beschrieben werden. Die beobachtete lineare Funktion erklärt sich dabei wie folgt: Solange die Verspannungsenergie, welche sich proportional zum Produkt aus Verspannung und Schichtdicke verhält, unterhalb einer Grenze von ca. 80 nm% bleibt, setzt keine plastische Relaxation ein. Beim Überschreiten relaxiert der Kristall bis das Produkt wieder unterhalb dieser Grenze liegt. Durch weiteres Wachstum oder durch Erhöhen der Verspannung, z.B. durch ein Überwachsen, kommt es erneut zu Bildung von Defekten. Bleibt die Gitterfehlانpassung zwischen den einzelnen Schichten unter einer kritischen Grenze (ca. 1,5%) relaxiert zunächst immer die unterste verspannte Schicht [114, 120]. Erst danach setzt die Relaxation der oberen Schicht ein. Daher kann man sowohl für komplette Mehrfachschichten, als auch für die oberste, nicht eingebettete Schicht, den linearen Zusammenhang in Gleichung 6.1 anwenden und so die residuelle Verspannung vorhersagen.

1 Wechsel der Gleitebene

6.3 Verkipfung der Kristallebenen durch Relaxation

Während der plastischen Relaxation kommt es unter bestimmten Umständen zu einer Verkipfung der Netzebenen (*Tilt*) relativ zu den darunter liegenden Schichten. Dieser Effekt wird dabei primär auf fehlorientierten Substraten bei geringen Grading-Raten beobachtet [121]. Er wird daher mit einer asymmetrischen Verteilung der 60° -Versetzungen auf die beteiligten Gleitebenen begründet [122]. Die Analyse dieses Phänomens kann einen Einblick in Entstehungs- und Vervielfältigungsmechanismen der Versetzungen geben, welche durch die Oberfläche, die Fehlorientierung, die Wachstumsbedingungen, die Grading-Rate, die Komposition und die Polarität beeinflusst werden. Darüber hinaus muss für eine sinnvolle Analyse der Relaxation der Tilt bestimmt werden, um störende Effekte bei der Auswertung der XRD-RSMs zu vermeiden. In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Ursachen der Entstehung des Tilts besprochen bevor im Anschluss die Einflüsse der verschiedenen Parameter näher analysiert werden.

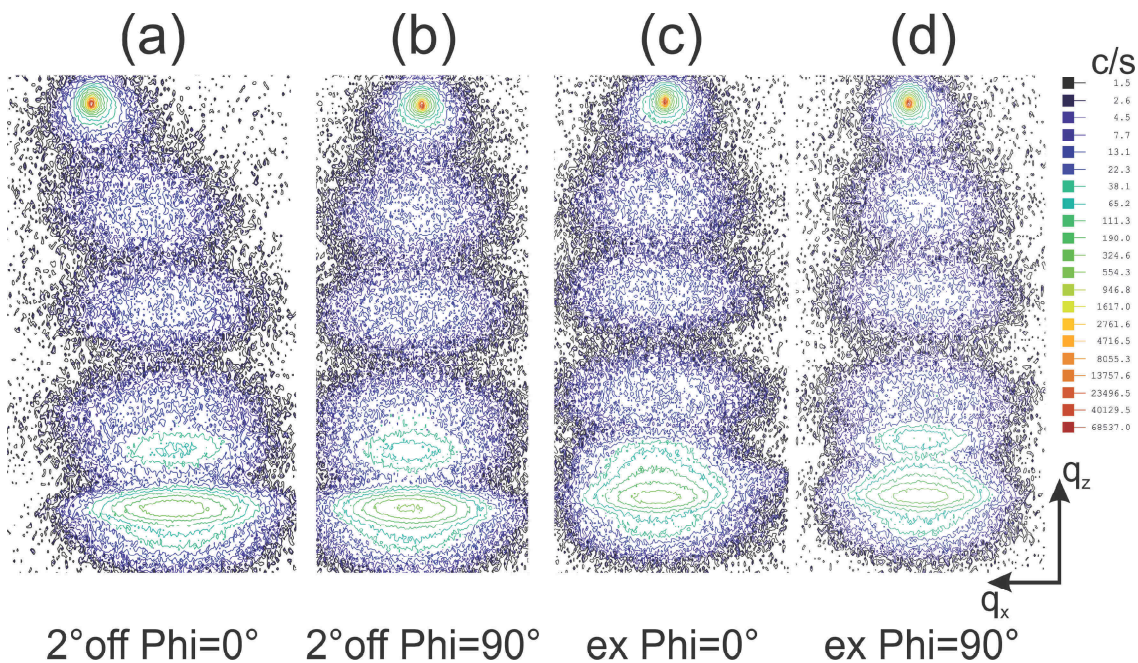


Abbildung 6.12: (004)-XRD-RSMs von Ga(AsP) Mehrfach-Schichten auf exaktem (c),(d) und 2° fehlorientiertem (a),(b) GaP. (a) und (c) zeigen die Reflexe in die [110]-Richtung (bei (a) gleichzeitig die Richtung der Fehlorientierung). (b) und (d) zeigen die [-110]-Richtung (bei (a) senkrecht zur Fehlorientierung).

Ein von Nagai vorgeschlagenes Modell [123, 124] für Tilt durch pseudomorphes Wachstum auf fehlorientierten Substraten kann hier ausgeschlossen werden, da die Spannungsanalyse eine vollständige Relaxation für die meisten Schichten aufweist. Der hier beschriebene Tilt der Netzebenen wird einer inhomogenen Verteilung der 60° -MDs auf die verschiedenen Gleitebenen zugeschrieben. Bei gleicher Verteilung würden sich die Tilt-Anteile der

Burgers-Vektoren (siehe Abbildung 2.11), die keine Verspannung abbauen, ausgleichen. Bei einem Ungleichgewicht kommt es jedoch zu einer makroskopischen Verkipfung der Netzebenen der relaxierten Schicht relativ zu der darunterliegenden. Dabei erzeugen zwei der vier Burgers-Vektoren mit einem Linienvektor in eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung einen positiven Tilt, der die Netzebenen so verkippt, dass der Winkel zwischen Oberfläche und den (001)-Ebenen größer wird. Ein negativer Tilt reduziert diesen Winkel entsprechend (siehe Abbildung 2.12 bzw. Tabelle 2.2). Dieser Effekt wurde schon früh mit der Fehlorientierung der Substrate in Verbindung gebracht [121]. Bis auf wenige Ausnahmen [118, 125], wurde er nur auf solchen Substraten beobachtet. Dieser Zusammenhang kann sehr schön in Abbildung 6.12 beobachtet werden. Die Peaks in den dort gezeigten (004)-RSMs von Mehrfachsichten auf exaktem ((c) & (d)) und fehlorientiertem ((a) & (b)) GaP-Substrat sollten alle unterhalb des oberen Substrat-Peaks bei $q_x = 0$ liegen. Für (b) bis (d) ist dies auch zutreffend. Nur die Ga(AsP)-Schichtpeaks in (a), der Richtung parallel zur Fehlorientierung, zeigen q_x -Werte ungleich null. Da (004)-Reflexe jedoch keine Information über Gitterkonstanten innerhalb der Wachstumsebene beinhalten, kann dies nur durch ein Verkippen der Netzebenen zustande kommen (siehe Abbildung 3.10). Daher eignen sich gerade RSMs symmetrischer Reflexe, um eine Verkipfung der Netzebenen quantitativ zu vermessen. Alle innerhalb dieser Arbeit beobachteten Tilts korrelieren ausnahmslos mit der Richtung die parallel zur Fehlorientierung liegt.

In Folgenden werden die verschiedenen, in der Literatur vorgeschlagenen, Ansätze welche die Entstehung der Inhomogenitäten der 60° -Versetzungen beschreiben, vorgestellt. Als eine Ursache wird die effektive Verspannung, die auf die Versetzungen innerhalb der unterschiedlichen Gleitebenen wirkt, genannt. Dies wird quantitativ durch den Schmid-Faktor s beschrieben. Er ist bei kompressiver (tensiler) Verspannung für 60° -Versetzungen mit negativem (positivem) Tilt größer [19, 122]. Da sich die Gleitgeschwindigkeit proportional, die Nukleationsenergie hingegen antiproportional zum ihm verhalten [19], kommt es zu einer Asymmetrie in der Anzahl der 60° -Versetzungen (siehe Abbildung 6.6). Bei einer Fehlorientierung in eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung bekommt nur die Besetzung der Versetzungen mit senkrechtem Linienvektor eine Asymmetrie, bei einer $\langle 010 \rangle$ -Richtung dagegen die Besetzungen in beiden Richtungen [19]. Da die hier verwendeten Substrate nur Fehlorientierungen in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aufweisen, kommt es zu keinem Tilt senkrecht dazu.

Neben der Projektion der Verspannung auf die Gleitebenen wird die Energie bei der Nukleation von Versetzungen als mögliche Ursache aufgeführt [126]. Die Nukleationsenergie der Versetzungen, bei deren Entstehung Stufen erzeugt bzw. vernichtet werden, ist dabei abhängig von der Fehlorientierung. Auch hierdurch wird bei kompressiver Verspannung ein negativer Tilt erzeugt, bzw. positiver für tensile Verspannung.

Um die verschiedenen Einflüsse auf den Tilt getrennt zu analysieren, wird er in Abbildung 6.13 zunächst als Funktion der Zusammensetzung (a) und der Gitterfehlanspassung bei

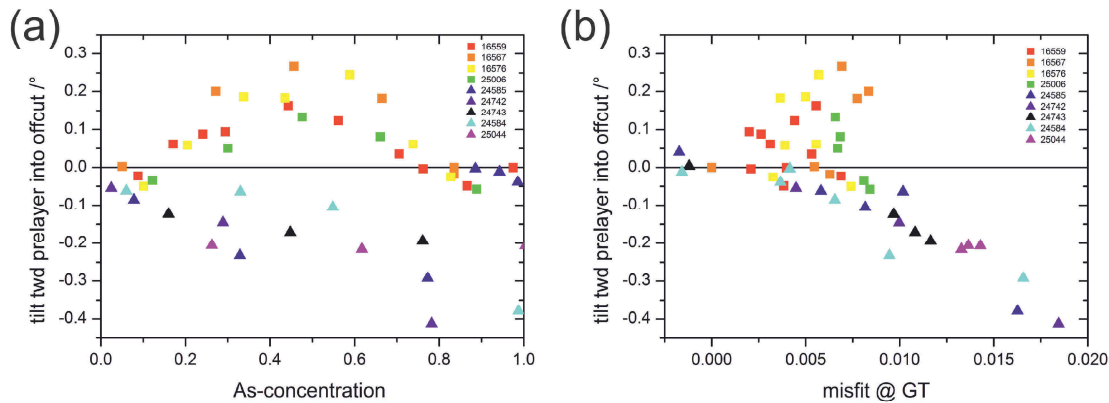


Abbildung 6.13: Der Tilt einer Schicht im Bezug zu der darunterliegenden Schicht in Abhängigkeit der As-Konzentration (a) und der Gitterfehlanpassung bei Wachstumstemperatur (b). Datenpunkte einer Farbe entsprechen Schichten einer Probe. Alle hier gezeigten Proben sind bei 575°C und einem V/III-Verhältnis von 15 auf 2° fehlorientiertem Si gewachsen. Für eine bessere Orientierung wurden Schichten mit hoher Gitterfehlanpassung (größer 0,7%) als Dreiecke eingezeichnet.

Wachstumstemperatur (b) gezeigt. Der Tilt wird dabei in Grad, relativ zu der darunterliegenden Schicht, dargestellt. Die hier gezeigten Proben wurden alle auf 2° fehlorientiertem Si-Substrat bei 575°C und einem V/III-Verhältnis von 15 abgeschieden. Die Grading-Rate wurde dabei stark variiert. Zunächst werden in (a) zwei Bereiche, in denen der Tilt ein unterschiedliches Vorzeichen aufweist, sichtbar. Während für die Proben mit negativem Tilt kein Zusammenhang mit der As-Konzentration erkennbar ist, zeigt sich ein Maximum für die Proben mit positivem Tilt bei einer Zusammensetzung von 50% As und 50% P innerhalb des Kristalls (nicht in der Gasphase).

Die Auftragung gegenüber der Gitterfehlanpassung in (b) zeigt für negativen Tilt eine Proportionalität, während die Proben mit positivem Tilt keinen Zusammenhang aufweisen. Zusätzlich wird in (b) deutlich, dass Schichten mit sehr geringer Gitterfehlanpassung kaum verkippt sind. Dies bestätigt den Zusammenhang zwischen Tilt und Versetzungsdichte. Zur besseren Übersicht wurden Datenpunkte von Proben mit höherer Fehlanpassung mit Dreiecken und solche mit niedrigerer Fehlanpassung mit Quadraten gezeichnet. Die Grenze wurde bei ungefähr 0,7% gelegt, ab der der negative Tilt proportional zur Verspannung wird. Unterhalb dieser Grenze dominiert die Zusammensetzung den Verlauf des Tilts.

Die Ergebnisse lassen sich mit zwei überlagerten Mechanismen erklären. Zum einen der bereits beschriebene, negative Tilt, der sich proportional zur Fehlanpassung, und damit zu der anliegenden Verspannung, verhält. Zum anderen der kaum beschriebene und nicht systematisch untersuchte positive Tilt. Dieser Effekt wird durch die Modelle der Literatur nicht vorhergesagt. Daher werden im nächsten Absatz einige mögliche Ursache diskutiert. Eine konvexe Krümmung des Substrats (*Curvature*), welche durch eine nicht relaxierte

kompressive Schicht verursacht werden könnte, würde den positiven Tilt nicht erklären. Da sich die Krümmung beim Relaxieren abbaut, wäre es für die Oberfläche des Films energetisch günstiger sich zu minimieren. Daher sollte die Vernichtung von Stufen, welche einen negativen Tilt hervorruft, begünstigt werden. Der Einfluss der Zusammensetzung indiziert zwei mögliche Ursachen: Zunächst könnte eine Sortierung der Gruppe-V Atome auf abwechselnden $\{111\}$ -Ebenen - *Ordering* - die Gleitgeschwindigkeiten der Versetzungen unterschiedlich beeinflussen. Obwohl Ordering bereits bei Ga(AsP) im Bereich von 30–85% As nachgewiesen wurde [53, 54, 127] (gerade in diesem Bereich zeigt sich der positive Tilt am stärksten), konnte es bei den hier gezeigten Proben nicht nachgewiesen werden. Auch eine asymmetrische Verteilung der intrinsischen TDs des Substrates könnte einen positiven Tilt auslösen [128]. Bei den hier verwendeten Si-Substraten ist die vorhandene Dichte jedoch zu gering, um einen messbaren Effekt hervorrufen zu können. Für GaP-Substrate, auf denen sich der Tilt komplexer darstellt [56], wurden solche Effekte jedoch beobachtet. Da die Halbschleifen, welche die MDs erzeugen, an der Oberfläche nukleieren, liegt die Vermutung nahe, dass der positive Tilt durch einen Oberflächeneffekt ausgelöst wird. Daher werden im Folgenden die Einflüsse verschiedener Parameter auf den Tilt gezeigt. Zunächst wird die Fehlorientierung näher untersucht, danach folgt die Analyse einiger Wachstumsparameter die speziell die Oberflächenrekonstruktion verändern. Abbildung 6.13 zeigt jedoch, dass sich beide Tilt-Effekte überlagern. Nur durch simultane Berücksichtigung der Gitterfehlanspassung und der Zusammensetzung kann der Einfluss dieser Parameter evaluiert werden.

Der Einfluss der Fehlorientierung auf die Netzebenenverkipfung

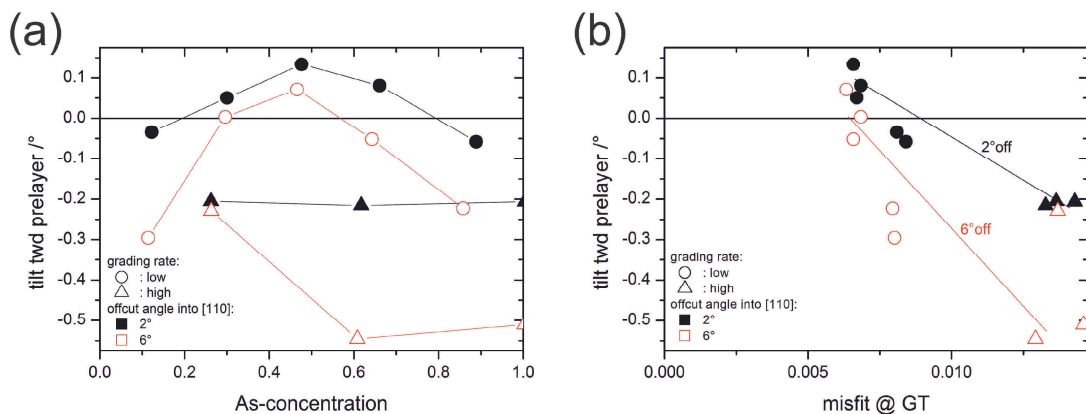


Abbildung 6.14: Einfluss der Größe der Fehlorientierung auf den Tilt der Netzebenen gegenüber der darunterliegenden Schicht aufgrund der Relaxation. (a) zeigt den Tilt als Funktion der As-Konzentration. (b) zeigt ihn in Abhängigkeit der Gitterfehlanspassung. Die gefüllten, schwarzen Symbole repräsentieren die 2° Proben, während offene, rote Symbole für 6° Proben stehen. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

Abbildung 6.14 zeigt den Tilt bei gleichen Wachstumsbedingungen für verschiedene Fehlorientierungen. Auch hier wird der Tilt gegenüber der As-Konzentration (a) und der Gitterfehlanpassung bei Wachstumstemperatur (b) aufgetragen. Proben mit starken Grading-Raten werden durch Dreiecke und solche mit schwachen durch Punkte dargestellt. In (b) zeigt sich ein deutlich stärkerer Tilt für die höhere Fehlorientierung von 6° (rot) im Vergleich zu 2° (schwarz). Eine Ausnahme bildet dabei die erste Schicht des starken Gratings für die hohe Fehlorientierung, was sich durch eine (hier nicht gezeigte) unvollständige Relaxation erklärt. Dies kann bei den hier verwendeten, sehr hohen Fehlanpassungen auftreten. Die Steigung der Funktion des negativen Tilts von der Verspannung verhält sich proportional zur Fehlorientierung. In Abbildung 6.14 (a) zeigt die Fehlorientierung jedoch keinen Einfluss auf den positiven Tilt. Die leicht unterschiedlichen Werte lassen sich durch einen stärkeren negativen Tilt für die 6° -Substrate erklären.

Während der positive Tilt unverändert wirkt, verhält sich der negative Tilt proportional zur Fehlorientierung. Dies lässt sich mit den in der Literatur beschriebenen Ansätzen erklären. Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf des Schmid-Faktors für die verschiedenen 60° -Versetzen als Funktion der Fehlorientierung. Die Versetzungen eins bis vier relaxieren den Kristall parallel zur Fehlorientierung, fünf bis acht senkrecht dazu. Eins, zwei, fünf und sechs erzeugen einen positiven Tilt und der Rest dementsprechend einen Negativen. Der Verlauf des Schmid-Faktors zeigt, dass die Asymmetrie mit zunehmender Fehlorientierung steigt. Unter Berücksichtigung der Stufen-Vernichtung bzw. Erzeugung kommt man zu einer qualitativ ähnlichen Aussage [126]. Ayers [122] entwickelt in seinem Modell zwei Grenzfälle für den negativen Tilt: Im Ersten sind alle Gleitebenen aktiv und der Einfluss auf die unterschiedliche Anzahl der 60° -Versetzen kommt nur durch unterschiedliche Gleitgeschwindigkeiten dieser zustande. So bleibt die Verkipfung unabhängig von der Gitterfehlanpassung und wird einzig durch die Fehlorientierung bestimmt. Im anderen Grenzfall sind nur die zwei Slip-Systeme mit den größten Schmid-Faktoren aktiv und es wirken sich nur die unterschiedlichen Nukleationsraten auf die Anzahl der verschiedenen 60° -Versetzen aus. Der Tilt wird dann einzig durch die Gitterfehlanpassung bestimmt. In der Realität überlagern sich diese beiden Grenzfälle. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass sich der negative Tilt qualitativ gut mit den bekannten Modellen erklären lässt. Eine quantitative Analyse ist jedoch nicht möglich, da es durch den positiven Tilt zu einer Superposition kommt, welche eine genaue Zuweisung verhindert.

Der Einfluss der Wachstumsparameter auf die Netzebenenverkipfung

Im Folgenden werden verschiedene Wachstumsparameter variiert, um ihren Einfluss auf den Tilt der Netzebenen zu untersuchen. Für ein besseres Verständnis des positiven Tilts wurden gerade Wachstumsparameter die eine Veränderung an der Oberflächen hervorrufen,

verändert. Damit soll ein Zusammenhang zwischen dem positiven Tilt und der Oberfläche nachgewiesen werden. Da für diese Arbeit keine Reflektions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) zur Verfügung stand, konnte die Oberfläche nicht direkt analysiert werden. Die Literatur [50, 52] zeigt jedoch einen Einfluss der hier durchgeführten Variationen der Wachstumsparameter auf die Oberflächenrekonstruktion.

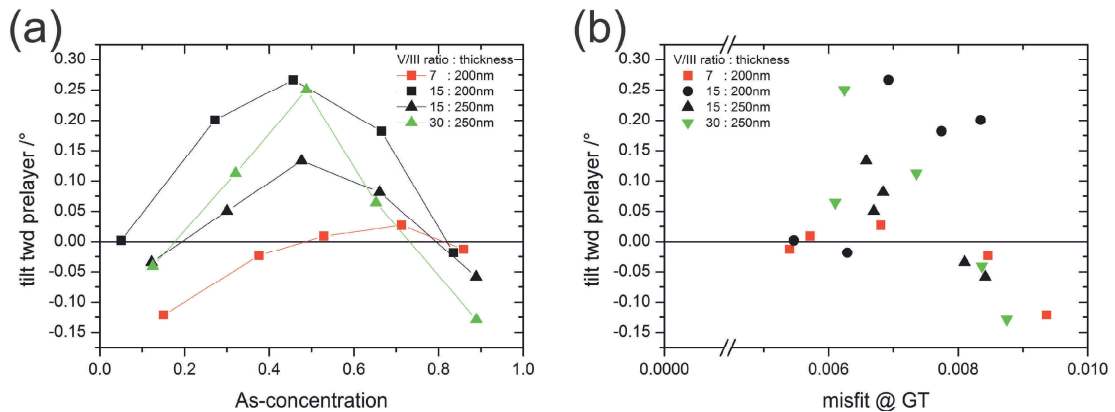


Abbildung 6.15: Einfluss des V/III-Verhältnisses auf den Tilt der Netzebenen gegenüber der darunter liegenden Schicht aufgrund der Relaxation. (a) zeigt den Tilt als Funktion der As-Konzentration. (b) zeigt ihn in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung. Die Vierecke und Dreiecke zeigen entsprechend Schichten mit 200 und 250nm Filmdicke. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

Abbildung 6.15 zeigt den Tilt als Funktion des V/III-Verhältnisses. Auch hier ist der Tilt einmal gegenüber der As-Konzentration (a) und einmal gegenüber der Gitterfehlpassung (b) aufgetragen. Die Mehrfachproben wurden dabei alle bei 575°C abgeschieden. Die Schichtdicke der einzelnen Filme beträgt 200 nm für die Quadrate und 250 nm für die Dreiecke. (a) und (b) zeigen vergleichbare Fehlanpassungen und Zusammensetzungen und ermöglichen so einen sinnvollen Vergleich. Die Auftragung gegenüber der Gitterfehlpassung zeigt keinen Trend für die verschiedenen V/III-Verhältnisse. Besonders die hohen Gitterfehlpassungen mit leicht negativem Tilt zeigen ein vergleichbares Verhalten. In (a) kann man dagegen für gleiche Schichtdicken bei höheren V/III-Verhältnissen einen stärkeren positiven Tilt erkennen. Bei konstantem V/III-Verhältnis zeigen dünnere Proben einen stärkeren Tilt. Dieser Zusammenhang wird später noch genauer untersucht (siehe Abbildung 6.18). Abbildung 6.15 zeigt, dass sich durch die Veränderung des V/III-Verhältnisses, und damit vermutlich auch der Oberflächenrekonstruktion [50], der positive Tilt, nicht jedoch der Negative beeinflussen lässt. Die Abhängigkeit des positiven Tilts von der Zusammensetzung des Kristalls und dem V/III-Verhältnis deuten gemeinsam auf einen mit der Oberfläche korrelierten Effekt hin.

Wie zuvor erwähnt, müsste auch die Temperatur die Oberflächenrekonstruktion beeinflussen [52]. Abbildung 6.16 zeigt den Tilt gegenüber der Zusammensetzung des Kristalls (a)

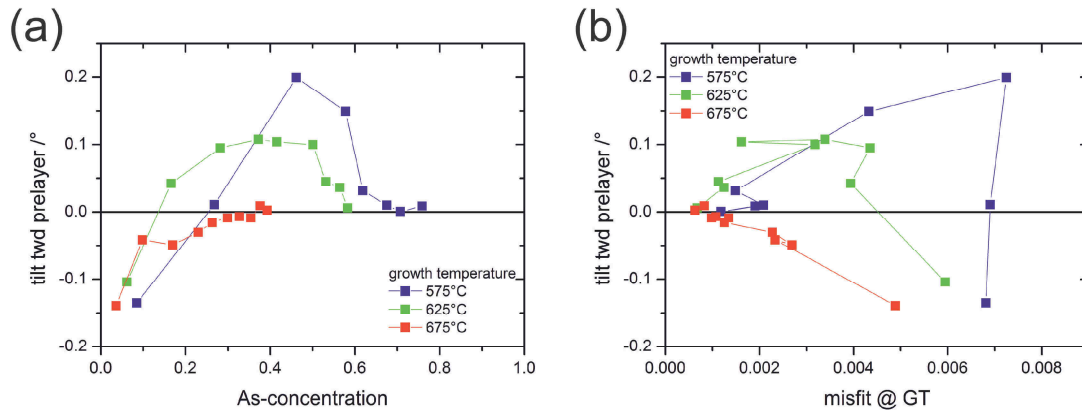


Abbildung 6.16: Einfluss der Temperatur auf den Tilt der Netzebenen aufgrund der Relaxation. (a) zeigt den Tilt in Abhängigkeit der As-Konzentration. (b) zeigt ihn in Abhängigkeit der Gitterfehlanpassung. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

und der Gitterfehlanpassung bei Wachstumstemperatur (b) für verschiedene Temperaturen. Alle Proben sind bei konstantem V/III-Verhältnis mit gleicher Schichtdicke gewachsen. Für die bisher untersuchte Temperatur von 575°C zeigt sich wieder das bekannte Wechselspiel zwischen positivem und negativem Tilt, beeinflusst durch die Zusammensetzung und Fehlanpassung des Kristalls. Oberhalb einer As-Konzentration von 60% zeigt sich eine starke Abnahme des positiven Tilts. Dies liegt an der sehr geringen Gitterfehlanpassung und der damit verbundenen geringen Dichte an MDs. Wird die Temperatur um 50°C erhöht, zeigt sich weiterhin das gleiche Verhalten. Eine weitere Erhöhung um 50°C scheint jedoch den positiven Tilt vollständig zu eliminieren. Die Datenpunkte für diese Temperatur in der Auftragung des Tilts gegenüber der Gitterfehlanpassung können durch eine lineare Anpassung dargestellt werden. Dies deutet daraufhin, dass der positive Tilt nun vollständig ausbleibt.

Da sich bei tieferen Temperaturen weiterhin beide Tilts überlagern, kann nicht abschließend beurteilt werden, ob der auch der negative Tilt temperaturabhängig ist. Auch ein möglicher Einfluss der Ladungsträgerdichte auf den Tilt soll am Beispiel einer n-Dotierung untersucht werden. Abbildung 6.17 zeigt die Netzebenenverkipfung wieder als Funktion der Zusammensetzung des Kristalls (a) und der Gitterfehlanpassung (b) für 2° (Kreise) und 6° (Dreiecke) fehlorientierte Si-Substrate. Dabei sind die roten Datenpunkte undotiert, während die schwarzen eine n-Dotierung (mit DTBSi) von ca. $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aufweisen. Sowohl (a) als auch (b) zeigen sehr deutlich, dass für diese Dotierlevel kein Einfluss auf die Verkipfung erkennbar ist. Für höhere n- oder p-Dotierungen kann dies natürlich noch nicht ausgeschlossen werden. Jedoch sollte für den positiven Tilt die Dotierung nicht ursächlich sein, da sich hier keine Veränderung zeigt. Hier sollte noch erwähnt werden, dass diese Dotierlevel ebenfalls keinen Einfluss auf den Grad der Relaxation haben.

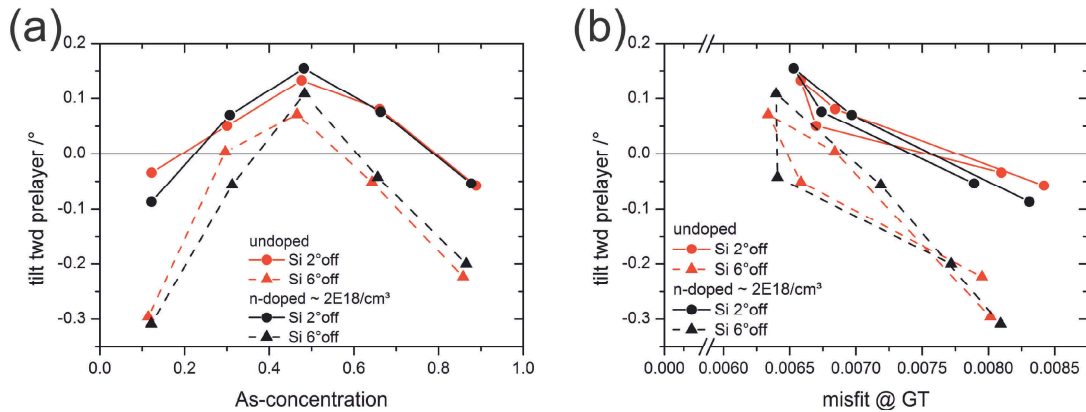


Abbildung 6.17: Einfluss der Dotierung auf den Tilt der Netzebenen aufgrund der Relaxation. (a) zeigt den Tilt als Funktion der As-Konzentration. (b) zeigt ihn in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

Werden die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammengefasst und betrachtet man den Einfluss der Wachstumsparameter auf den positiven Tilt, bestärkt sich die Vermutung, dass Oberflächeneffekte ursächlich für diesen sind, da Volumenkristall-Effekte wie die Dotierung und ein Ordering ausgeschlossen werden konnten. Sowohl das V/III-Verhältnis als auch die Temperatur, welche zusätzlich durch die unterschiedlichen Zerlegungstemperaturen der Präkursoren indirekt auch wieder das effektive V/III-Verhältnis beeinflusst, zeigen einen Einfluss auf die Oberflächenrekonstruktion [50, 52]. Auch die Zusammensetzung der Ga(AsP)-Schicht hat einen starken Einfluss auf das RAS-Signal [129–132], welches mit der Oberfläche und deren Struktur in Zusammenhang gebracht wird. Es scheint daher wahrscheinlich, dass unter den hier gewählten Bedingungen Stufen stabilisiert werden, womit die Nukleation von Halbschleifen mit positivem Tilt erleichtert wird. Eine Veränderung dieser speziellen Oberflächenrekonstruktion würde die Stabilisierung der Stufen reduzieren und so die Ursache für einen positiven Tilt aufheben.

Eine mögliche Ursache für die Stabilisierung der Stufen könnten die Energien der Dimere sein. Falls gemischte As-P-Dimere energetisch ungünstig sind, würden sich bevorzugt 2 Phasen aus reinen As-As und P-P Dimeren auf der Oberfläche einstellen. Bei einer höheren Stufendichte könnten sich die Phasen leichter trennen, da die Größe der Terrassen sinken würde. Bei einem As zu P Verhältnis im Kristall von 50:50 sollte dieser Effekt maximal sein. Gerade in diesem Bereich ist der positive Tilt am stärksten. Bei einem *Stepflow-growth*, bei dem sich die Atome primär an den Stufenkanten anlagern, müsste so jedoch ein Ordering in den (001)-Ebenen auftreten. Dies wurde nicht explizit beobachtet. Die Ursache für diese Stabilisierung der Stufen kann ohne oberflächensensitive in situ Untersuchung nicht geklärt werden.

Der Einfluss des Relaxationsgrades auf die Netzebenenverkippung

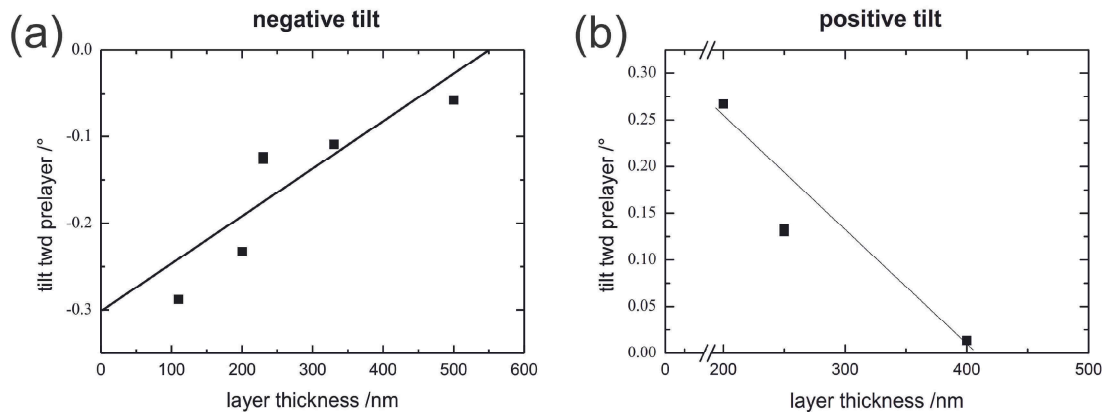


Abbildung 6.18: Der Einfluss der Schichtdicke auf den Tilt der Netzebenen aufgrund der Relaxation. (a) zeigt den Einfluss auf den negativen Tilt. In (b) sieht man den Einfluss auf den positiven Tilt. Alle hier gezeigten Datenpunkte haben vergleichbare As-Konzentrationen, Gitterfehlpassungen und Schichtdicken. Die Proben sind unter den gleichen Wachstumsbedingungen (575°C & $V/\text{III}=15$) abgeschieden worden. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

Bisher wurden die beiden Verkippungsmechanismen getrennt auf ihre Ursachen hin untersucht. Dabei wurden Ursachen für die beiden konkurrierenden Prozesse aufgezeigt. Der Relaxationsgrad wurde jedoch noch nicht berücksichtigt. Abbildung 6.15 zeigt aber bereits einen Einfluss der individuellen Schichtdicke auf den Tilt. Eine systematische Untersuchung dieses Einflusses wird in Abbildung 6.18 gezeigt. Dafür wurden Proben mit nahezu gleicher Zusammensetzung, nahezu gleicher Gitterfehlpassung und gleichen Wachstumsparametern ausgewählt, die sich nur in ihren Schichtdicken unterscheiden. Alle Proben sind nach Abschluss des Wachstums vollständig relaxiert. In (a) werden Proben mit negativem Tilt, in (b) mit positivem dargestellt. Man erkennt in beiden Fällen eine Abnahme der Verkippung proportional zur Schichtdicke der einzelnen Filme. Die Dicke des gesamten Schichtpakets ist dabei nicht entscheidend. Der scheinbar lineare Zusammenhang kann verfälscht sein, da die Proben kleine Abweichungen innerhalb der zuvor genannten Parameter aufweisen. Unabhängig vom ursächlichen Verkippungsmechanismus kommt es zu einer Abnahme des absoluten Tilts.

Neben der Schichtdicke zeigt auch die Richtung der Fehlorientierung einen Einfluss auf beide Tilt-Mechanismen. Da die GaP-Nukleation auf fehlorientiertem Si immer dieselbe Polarität aufweist [29, 75, 76] wurden metamorphe Mehrschichten auf GaP-Substraten mit Fehlorientierungen in $[110]$ - und $[1-10]$ -Richtung abgeschieden. Abbildung 6.19 zeigt die Verkippungen der Netzebenen gegenüber der Zusammensetzung des Kristalls (a) und der Gitterfehlpassung (b). Die Datenpunkte der Substrate mit 2° (schwarz) und 6° (rot) Fehlorientierung sind dabei ausgefüllt für die Richtung parallel zu $[110]$, bzw. leer senkrecht

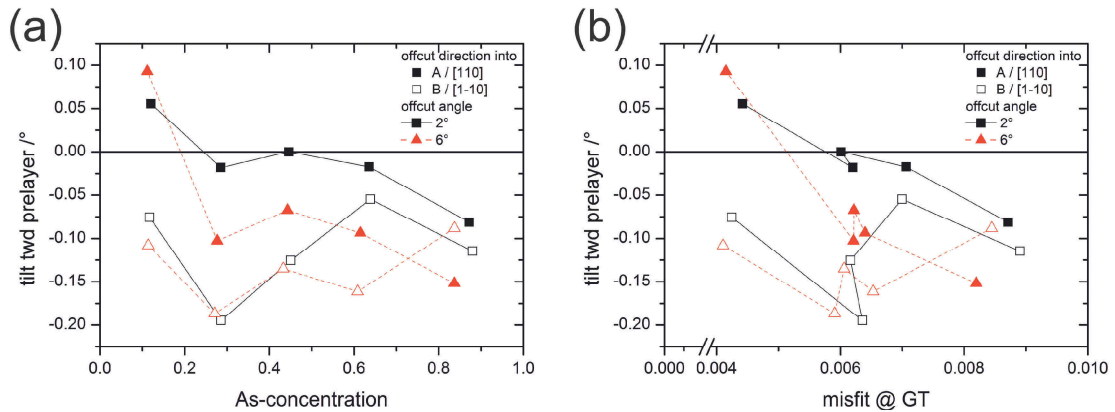


Abbildung 6.19: Einfluss der Polarität auf den Tilt der Netzebenen aufgrund der Relaxation. (a) zeigt den Tilt als Funktion der As-Konzentration. (b) zeigt ihn in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

dazu. Zunächst zeigt sich ein veränderter Verlauf des Tilts im Vergleich zu Si-Substraten. Der positive Tilt ist deutlich reduziert. Eine genaue Betrachtung von Fehlanpassung und Zusammensetzung kann den S-förmigen Verlauf des Tilts jedoch erklären. Die starke Dämpfung des positiven Tilts könnte zum einen durch eine stärkere Curvature des GaP-Wafers, zum anderen durch eine reduzierte Oberflächentemperatur verursacht werden. Ein genauere Diskussion findet sich in [56]. Obwohl sich das Tilt-Verhalten auf Si- und GaP-Substraten deutlich unterscheidet, können die Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Polarität auf den Tilt auch auf Si-Substrate übertragen werden. Abbildung 6.19 zeigt einen reduzierten Tilt für eine Fehlorientierung parallel zu [110], unabhängig vom Vorzeichen des Tilts und der absoluten Fehlorientierung. Da diese Reduzierung für beide Tilt-Richtungen sichtbar ist, kann eine veränderte Stufenstruktur als Ursache vernachlässigt werden. Die stärkere Fehlorientierung von 6°, im Vergleich zu 2°, führt auch hier wieder zu einem stärkeren negativen Tilt, wie bereits zuvor beschrieben.

Der Einfluss der Curvature des Wafers kann den Verlauf des Tilts in den Abbildungen 6.18 und 6.19 nicht erklären, da sie nur den Tilt eines Vorzeichens reduzieren kann. Auch ein Einfluss durch die Wiederverwendung der Fadenversetzungen kann ausgeschlossen werden, da positiver und negativer Tilt in folgenden Schichten stärker oder schwächer ausfallen kann. Die Abnahme des Tilts mit zunehmender Schichtdicke sowie einer Fehlorientierung in [110]-Richtung lässt sich mit Hilfe des zweistufigen Relaxations-Modell erklären. In beiden Fällen ist die Relaxation während des ersten Schrittes, der durch die Nukleation von Versetzungshalbschleifen dominiert wird, weiter vorangeschritten (Kapitel 6.1). In dieser Phase bildet sich die inhomogene Verteilung der 60°-Versetzung. Kommt es dann, durch das Überwachsen, zum zweiten Schritt der Relaxation, setzt die Multiplikation der Versetzungen ein. Dabei werden alle Versetzungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit

vervielfältigt. Dadurch bleibt das Verhältnis der beteiligten 60° -Versetzungen erhalten, aber der absolute Unterschied steigt, da die Gesamtzahl der Versetzungen höher ist. Durch eine höhere Schichtdicke der einzelnen Filme, bzw. durch eine Fehlorientierung parallel zur $[110]$ -Richtung werden mehr Halbschleifen im ersten Schritt gebildet und ein dichteres Versetzungsnetzwerk kann sich an der Grenzfläche ausbilden. Dieses wechselwirkt jedoch mit den sich neubildenden Versetzungen an der Oberfläche. Versetzungen mit gleichem Burgers-Vektor stoßen sich ab [13]. Daher bilden sich leichter Versetzungen mit unterschiedlichen Burgers-Vektoren. So entstehen durch ein fortschreitendes Relaxieren während des ersten Schritts verstärkt Versetzungen mit unterschiedlichen Burgers-Vektoren [133, 134]. Dies reduziert die Inhomogenität der 60° -Versetzungen. Da das Verhältnis der 60° -Versetzungen mit positivem und negativem Tilt im zweiten Schritt nicht mehr verändert wird, ist die absolute Differenz der unterschiedlichen Versetzungen nach der Relaxation kleiner. Als Resultat ist der effektive Tilt im Vergleich zu dünneren Schichten oder Schichten auf anders fehlorientierten Substraten geringer.

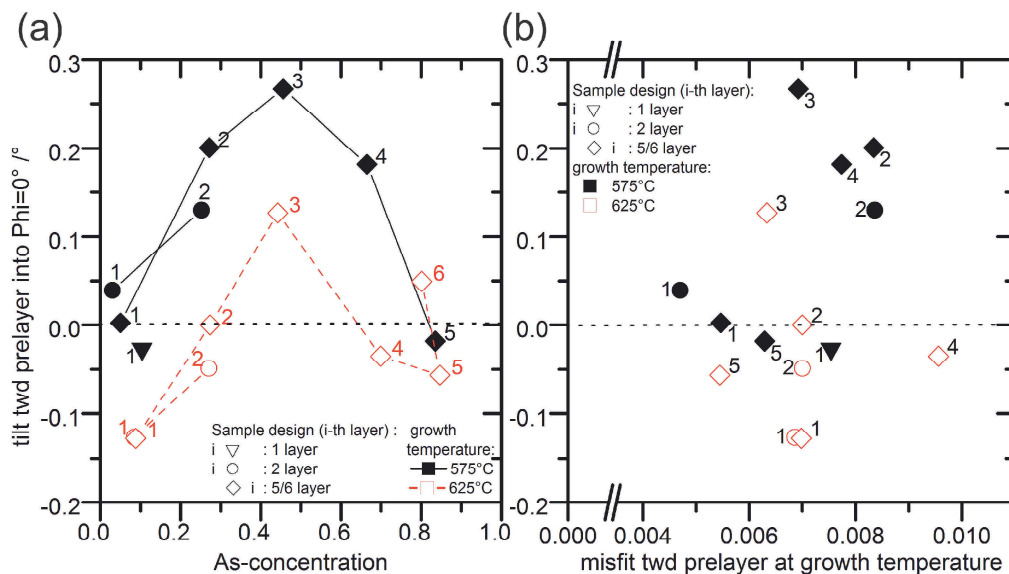


Abbildung 6.20: Die Entwicklung des Tilts der Netzebenen gegenüber der darunter liegenden Schicht in Abhängigkeit des Wachstumsprozesses für 575°C und 625°C Wachstumstemperatur auf 2° fehlorientiertem Si-Substrat und einem V/III-Verhältnis von 15. (a) und (b) zeigen entsprechend den Tilt als Funktion der As-Konzentration und der Gitterfehlpassung. Der Index gibt die Schichtnummer vom Substrat her aufsteigend an. Die Linien dienen zu besserer Orientierung.

Um das oben entwickelte Modell zu bestätigen, wurde eine Analyse des Tilts während der Relaxation durchgeführt. Dazu wurde, wie bereits beschrieben, das Wachstum der Mehrschichten nach einer bzw. zwei Schichten unterbrochen. Diese Proben wurden dann mit der kompletten Puffer-Struktur verglichen. Abbildung 6.20 zeigt den Tilt als Funktion der Zusammensetzung (a) und der Gitterfehlpassung gegenüber der vorherigen

Schicht (b). Die Dreiecke repräsentieren dabei die Einfach-, Kreise die Doppel- und Rauten die Mehrfachschichten. Die Wachstumstemperatur betrug 575°C (schwarz) und 625°C (rot). Die residuelle Verspannung der Proben wurde bereits in Abbildung 6.7 diskutiert. Dort zeigt sich sehr schön der „zwei-stufige“ Relaxationprozess, bei dem alle vergrabenen Schicht vollständig und alle nicht vergrabenen teilrelaxiert sind. In dem die Relaxation „eingefroren“ wird, ist es möglich die Wirkung der beiden Schritte getrennt voneinander zu betrachten. Zunächst fällt ein größerer Tilt für die tiefere Wachstumstemperatur auf, was sich durch die geringere individuelle Schichtdicke von 200nm gegenüber 250nm erklären lässt. Die Einfachschicht und der erste Film der Mehrfachschicht-Probe bei 575°C scheiden leider aus der Analyse aus, da sie unterschiedliche Zusammensetzungen und Fehlanpassungen aufweisen. Der höhere negative Tilt durch die stärkere Fehlanpassung passt jedoch in das bisherige Bild. Für beide Temperaturen stimmt sowohl die Zusammensetzung als auch die Fehlanpassung des oberen Films der Doppelschicht-Probe mit dem zweiten Film der Mehrfachschicht-Probe überein. Da auch die weiteren Wachstumsparameter konstant gehalten wurden, eignen sich diese beiden Strukturen hervorragend für einen Vergleich. Der Vergleich der beiden Filme zeigt einen geringeren Tilt für die unvergrabene und weniger relaxierte Schicht der Doppelschicht-Probe. Der bereits vorhandene Tilt wird durch den zweiten Relaxationsschritt vergrößert. Es ist wichtig anzumerken, dass für die erhöhte Wachstumstemperatur von 625°C keine effektive Verkippung für die vollrelaxierte zweite Schicht der Mehrfachschicht-Probe gemessen wurde. Berücksichtigt man den positiven und den negativen Tilt, kann eine Überlagerung zum Auslöschung des effektiven Tilts führen. Dadurch ist auch hier der Vergleich mit der teilrelaxierten zweiten Schicht der Doppelschicht-Probe sinnvoll. Um den Zusammenhang des Grades der Relaxation mit dem Tilt besser zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 6.21 der prozentuale Anteil der 60°-Versetzen welche einen positiven Tilt erzeugen gegenüber der abgebauten Verspannung aufgetragen. Der Tilt der zu den Datenpunkten korrelierenden Schichten verhält sich proportional zum Abstand vom 50%-Wert und zur abgebauten Verspannung. Der Anteil der Versetzungen mit positivem Tilt wurde dabei wie folgt bestimmt: Zunächst ergibt sich die Dichte der Überschuss-Versetzen $\rho_{MD,tilt}$ aus dem Winkel der Verkippung α_{tilt} nach:

$$\rho_{MD,tilt} = \frac{\tan(\alpha_{tilt})}{b_{tilt}}, \quad (6.5)$$

wobei b_{tilt} der Tilt-Anteil des Burgers-Vektors ist. Die Gesamtdichte der Versetzungen $\rho_{MD,total}$ ergibt sich aus:

$$\rho_{MD,total} = \frac{\varepsilon_{relaxed}}{b_{misfit}} \quad (6.6)$$

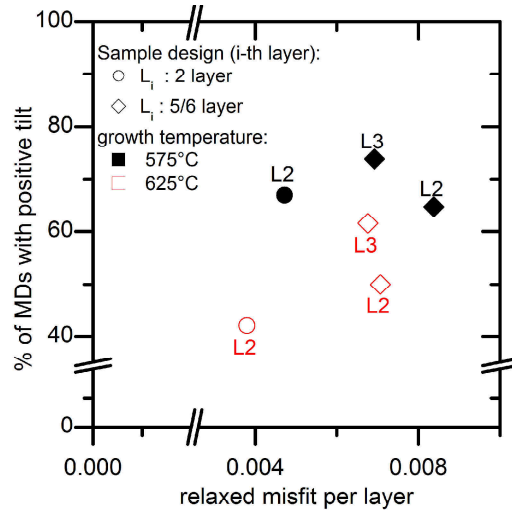


Abbildung 6.21: Der prozentuale Anteil der 60°-Versetzungen mit einem Burgers-Vektor, dessen Tilt-Anteil parallel zur Wachstumsrichtung liegt, für diverse Mehrfach- und Ein-fachschichten. Die Abszisse zeigt die effektive, relaxierte Gitterfehlanpassung an. Kreise repräsentieren Doppelschicht-Proben, während Diamanten für Mehrfachsicht-Proben stehen. Der Index gibt die Schichtnummer vom Substrat her aufsteigend an.

Dabei steht b_{misfit} für den Anteil des Burgers-Vektors der die Verspannung abbaut und $\varepsilon_{relaxed}$ für die abgebaute Verspannung. Letztere ergibt sich aus der Differenz der Gitterfehlanpassung und der residuellen Verspannung:

$$\varepsilon_{relaxed} = \varepsilon_{misfit} - \varepsilon_{residual} \quad (6.7)$$

Die Datenpunkte in Abbildung 6.21 zeigen die zweite (L2) und dritte (L3) Schicht der Doppel- (Kreise) bzw. Mehrfachsicht-Proben (Raute) aus 6.20 für eine Wachstumstemperatur von 575°C (schwarz) und 625°C (rot). Nochmals der Hinweis, dass 50% Versetzungen mit positivem Tilt eine Netto-Verkippung von 0° ergeben. Da sich aber beide Tilt-Vorzeichen überlagern, macht eine Analyse auch bei diesem Wert Sinn.

Die Betrachtung der zweiten Schichten, abgeschieden bei 575°C, macht deutlich, dass sich das Verhältnis der Versetzungen mit positivem und negativem Tilt zwischen der Doppel- und der Mehrfachsicht-Probe kaum ändert. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich im zweiten Relaxationsschritt, bestimmt durch Multiplikationsmechanismen, die Versetzungen vervielfältigen, aber ihr Verhältnis gleich bleibt. Der Netto-Tilt steigt jedoch, da jetzt mehr Versetzungen vorhanden sind, und somit der absolute Unterschied zwischen der Anzahl der Versetzungen mit positivem Tilt und negativem Tilt größer wird. Würden weiterhin Versetzungshalbschleifen an der Oberfläche nukleieren, und zum Interface wandern, sollte sich das Verhältnis der Versetzungen verschieben, da in der dritten Schicht ein höherer Anteil von Versetzungen mit positivem Tilt nachgewiesen wurde.

Der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Verhältnisse der 60° -Versetzungen soll nun diskutiert werden. Die höhere Temperatur von 625°C führt zu einer leichten Veränderung des Verhältnisses der Versetzungen zwischen den beiden zweiten Schichten. Es gibt zwei Ursachen, die hierfür verantwortlich sein könnten. Zunächst könnte die Nukleation an der Oberfläche erleichtert sein, wodurch sich weiterhin Halbschleifen an der Oberfläche bilden (während des Wachstums der dritten Schicht). Falls diese dann aufgrund der höheren thermischen Energie die Grenzfläche zwischen den beiden Schichten überwinden, würde sich das Verhältnis ins Positive verschieben, da in dieser Phase Halbschleifen mit positivem Tilt entstehen. Dies würde sich mit der Beobachtung in der TEM-Analyse aus Abbildung 6.10 decken.

Alternativ könnte jedoch, wie zuvor beschrieben, das Versetzungsnetzwerk an der Grenzfläche ein Verspannungsfeld erzeugen welches gleiche Burgers-Vektoren benachteiligt indem sie ihre Gleitrate reduziert. Ein Hinweis hierfür ist, dass der Anteil der positiven Versetzungen bei 575°C für die zweite Schicht der Mehrfachsicht-Probe leicht abnimmt. Um dies weiter zu klären, sollte man eine Probe bei 625°C wachsen, bei der das Wachstum nach der dritten Schicht unterbrochen wird. In diesem Fall wäre man sowohl für die unbegrabene als auch für die vergrabene Schicht im positiven Verkippungsbereich. Somit ließe sich die Ursache der Verschiebung des Verhältnisses zwischen positiven und negativen Tilt eindeutig identifizieren.

Die Wechselwirkung der Halbschleifen mit dem Versetzungsnetzwerk am Interface in Kombination mit dem zweistufigem Relaxationsprozess kann die beobachteten Einflüsse der Film-Schichtdicken sowie der Polarität auf den Tilt erklären. Damit bestätigt die Analyse der Netzebenenverkippung wiederum das zuvor beschriebene „Zwei-Stufen-Modell“ der Relaxation.

Zusammenfassung des Tilts

Im Folgenden wird das komplexe Verhalten der Netzebenenverkippung der metamorphen Ga(AsP)-Schichten auf Si-Substrat nochmals zusammengefasst. Ein Tilt der Netzebenen tritt bei relaxierten Proben auf fehlorientierten Substraten in Richtung dieser auf. Als Ursache wurde dabei die inhomogene Verteilung der 60° -Versetzungen auf den verschiedenen Gleitebenen identifiziert, wodurch sich die Tilt-Anteile ihrer Burgers-Vektoren nicht mehr ausgleichen können. Das besondere an den hier untersuchten, kompressiv verspannten Proben ist das Auftreten von Tilt mit positivem und negativem Vorzeichen, wodurch sich die Fehlorientierung der Oberfläche vergrößert bzw. verkleinert. Ursächlich sind zwei konkurrierende Mechanismen, die gleichzeitig aktiv sind.

Der negative Tilt ist proportional zur Fehlorientierung und zur Gitterfehlانpassung. Er ist unabhängig von den übrigen Wachstumsparametern und es gibt in der Literatur ver-

schiedene Ansätze um diesen Effekt zu beschreiben [19, 122, 126]. Meist wird die effektive Verspannung, welche die Versetzungen verspüren, als Ursache identifiziert. Der Unterschied in der effektiven Verspannung entsteht durch die Projektion der Verspannung, innerhalb der Wachstumsebene, auf die verschiedenen Gleitebenen und kann durch den Schmid-Faktor beschrieben werden (Abbildung 6.6). Quantitative Vorhersagen des Tilts sind mit diesen Modellen hier nicht möglich, da der negative vom positiven Tilt überlagert wird.

Der positive Tilt für kompressiv verspannte Schichten wurde in der Literatur bisher kaum beobachtet und nicht systematisch untersucht. Da er in Konkurrenz zu dem negativen Tilt steht, kann er nur bei geringen Gitterfehlanspassungen beobachtet werden. Er zeigt zudem eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des ternären Materials mit einem Maximum bei gleichen Teilen P und As. Als Ursache für den positiven Tilt scheint ein Oberflächeneffekt am wahrscheinlichsten, da Volumenkristall-Effekte durch die Dotierung oder ein Ordering ausgeschlossen werden konnten und die Variation sowohl der Wachstumstemperatur als auch des V/III-Verhältnis einen starken Einfluss haben. Es ist daher wahrscheinlich, dass unter den hier gewählten Wachstumsbedingungen Oberflächenstufen stabilisiert werden, wodurch die Nukleation von Halbschleifen mit positivem Tilt erleichtert werden sollte. Die Ursache für diese Stabilisierung kann ohne oberflächensensitive in situ Untersuchung jedoch nicht geklärt werden.

Neben den treibenden Kräften für positiven und negativen Tilt spielt auch der zweistufige Relaxationsprozess eine Rolle bei der Entwicklung der Verkippung der Netzebenen. Die inhomogene Verteilung der 60° -Versetzungen mit unterschiedlichen Tilt-Anteilen im Burgers-Vektor entsteht durch die Nukleation und das Gleiten der Halbschleifen im ersten Relaxationsschritt. Schreitet die Relaxation einer Schicht in Richtung der Fehlorientierung während dieses Schritts weiter voran, kommt es zu einer Wechselwirkung des Versetzungsnetzwerks mit den sich neubildenden Versetzungshalbschleifen, welche die Entstehung von Versetzungen mit gleichem Burgers-Vektor benachteiligt. Dadurch wird die Inhomogenität der Versetzungen ausgeglichen und folglich der Tilt reduziert. Im zweiten Schritt entstehen neue MDs durch Multiplikationsmechanismen, welche alle Versetzungen gleich wahrscheinlich vervielfältigen. Damit steigt die MD-Dichte, wobei sich das Verhältnis der Versetzungen mit positivem Tilt und negativem Tilt nicht verändert. Als Folge der steigenden Differenz dieser Versetzungs-Typen nimmt der Netto-Tilt zu. Die detaillierte Analyse der Netzebenenverkippung bestätigt somit das „zwei-Stufen-Modell“ der Relaxation und gibt einen Einblick in den Ablauf der Versetzungsnukleation.

6.4 Einfluss der Relaxation auf die Oberfläche

Bisher wurde der Verlauf der Relaxation für Einfach- und Mehrschichten sowie die dabei auftretenden Netzebenenverkipnungen beschrieben. Die plastische Deformation wirkt sich aber auch auf die Oberflächemorphologie aus. Gerade diese ist jedoch für optoelektronische Bauteile von Relevanz, da zu starke Modulationen deren Effizienz senken kann. Dies wird am Beispiel der für Mehrfach-Solarzellen notwendigen Tunnelioden deutlich. Hierfür müssen Schichten von wenigen nm Dicke mit extrem unterschiedlichen Dotierungen aufeinander abgeschieden werden. Ein starke Modulation der Oberfläche reduziert die Effizienz der Diode und somit der Solarzelle.

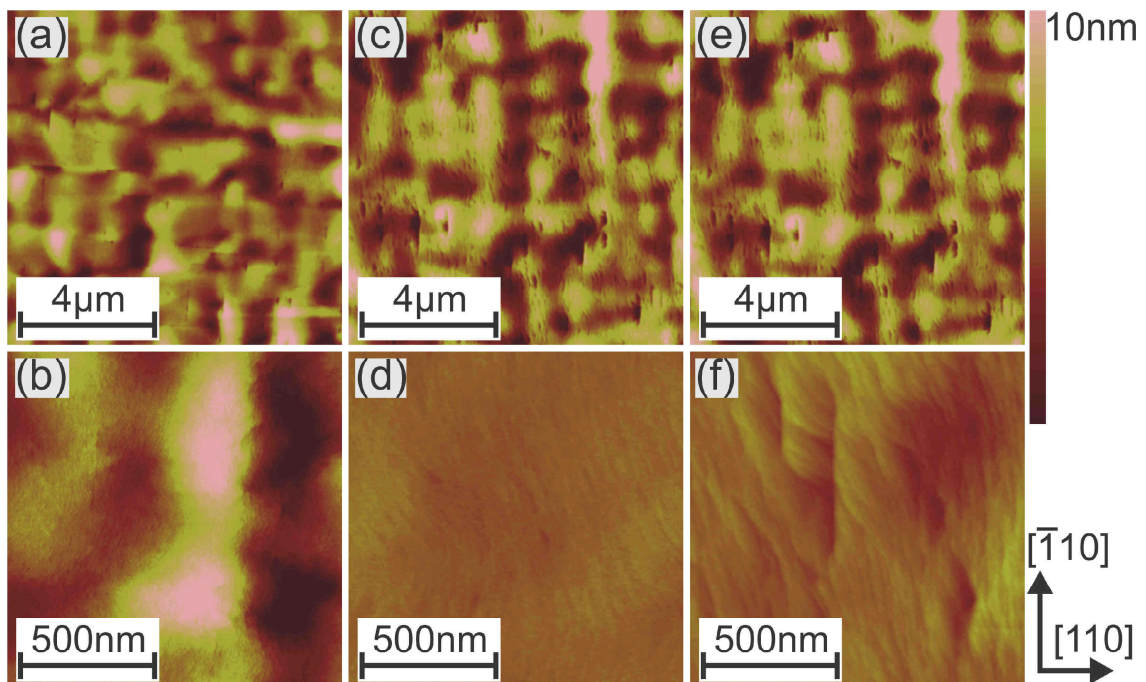


Abbildung 6.22: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Mehrschichten-Proben in Abhängigkeit zur Wachstumstemperatur. Die Temperatur steigt von 575°C (#24728), ganz links (a)&(b) über 625°C (#24739), mitte (c)&(d) nach 675°C (#24741), ganz rechts (e)&(f). Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen identisch.

Im Folgenden werden die Einflüsse der Relaxation auf die Oberfläche anhand von AFM Aufnahmen systematisch analysiert. In Kapitel 6.1.1 wurde bereits die grundlegende Wirkung der MDs an den Grenzflächen auf die Oberfläche diskutiert. Die gitterartig angeordneten Versetzungen modulieren die Wachstumsrate, was zu einem Abbild auf der Oberfläche führt, dem Cross-hatch [95, 96]. Bei einer höheren Dichte wechselwirken die Versetzungen miteinander und die einzelnen Linien auf der Oberfläche können nicht mehr isolierten MDs zugeordnet werden. In Kapitel 6.2 wurde der Einfluss der Relaxation von Mehrschichten auf die Oberfläche analysiert. Die höhere Schichtdicke sowie die

gesteigerte Versetzungsdichte modulieren das Cross-hatch weiter auf. Die Rauheit bleibt jedoch innerhalb eines für Solarzellen sinnvollen Bereichs.

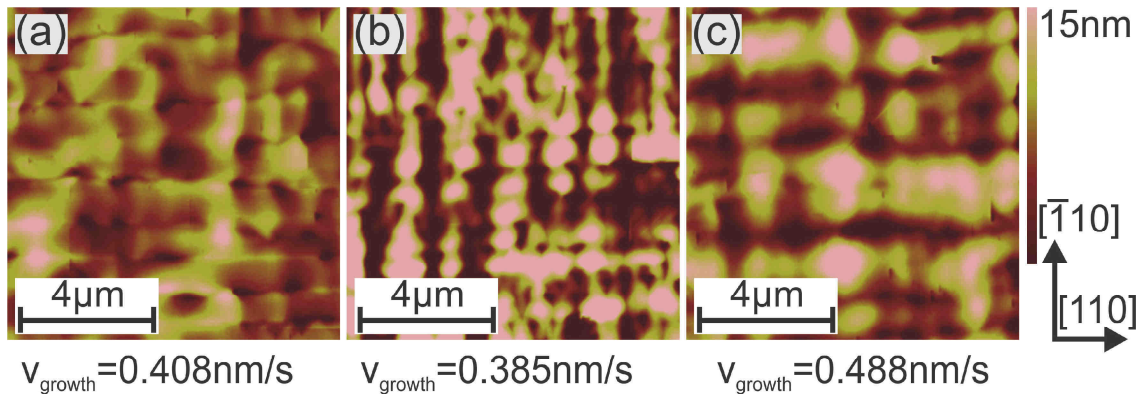


Abbildung 6.23: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Mehrschichten-Proben in Abhängigkeit der Wachstumsrate. Die Proben (a) (#24584) und (b) (#16567) sind bei einer Temperatur von 575°C gewachsen, während (c) (#25052) eine Wachstumstemperatur von 625°C hatte. Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen gleich.

Zunächst wird die Wirkung der Wachstumstemperatur auf die Oberfläche untersucht. Abbildung 6.22 zeigt die Höhenprofile der Oberflächen von Mehrschichtstrukturen die bei 575°C (a) & (b), 625°C (c) & (d) und 675°C (e) & (f) abgeschieden wurden. Es handelt sich um stark gegradete Proben, wodurch das sonst typische Cross-hatch weniger deutlich ausgebildet wird. Da die Versetzungen in der Grenzfläche nur einen sehr geringen Abstand aufweisen kommt, es zu einer Veränderung ihres gemeinsamen Spannungsfelds. Abbildungen (a), (c) und (e) weisen daher nur eine geringe Ordnung auf. Die höher aufgelösten Aufnahmen in (b), (d) und (f) zeigen eine Veränderung auf mikroskopischer Skala. Mit steigender Temperatur kommt es zunehmend zur Bildung von Makrostufen [78]. Besonders bei 675°C sind diese so groß, dass sich an ihnen Kristalldefekte bilden können. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der GaP-Nukleation auf Si in Kapitel 4.2. Die beiden tieferen Wachstumstemperaturen erscheinen geeigneter, um Defekte durch Makrostufen zu vermeiden. Durch die hohen Grading-Raten ist das Cross-hatch weniger stark ausgebildet (siehe auch Abbildung 6.24), daher kann hier der Einfluss der Temperatur auf dieses nicht erörtert werden.

Der Einfluss der Wachstumsrate wird nochmals in Abbildung 6.23 dargestellt. Diese zeigt die Höhenprofile von Proben, die bei 575°C (a) & (b) und 625°C abgeschieden wurden. (a) und (b) unterscheiden sich dabei durch einen modifizierten TEGa-Partialdruck, welcher zu einer erhöhten Wachstumsrate führt. Dieser Anstieg führt zu einer reduzierten Oberflächendiffusionsrate, wodurch die Oberflächenatome nicht mehr zu den durch die Spannungsfelder bevorzugten Plätzen wandern können. Also Folge wird das Cross-hatch reduziert [95, 96].

Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur um 50°C bewirkt eine gesteigerte Wachstumsrate (siehe Abbildung 5.3). Gleichzeitig wird jedoch die Oberflächendiffusion erleichtert. Da sich beide Prozesse komplementär auf die Bildung des Cross-hatch auswirken, kommt es nur zu geringen Veränderungen im Vergleich mit der hohen Wachstumsrate bei 575°C (Abbildung 6.23 (b)). Es wird deutlich, dass die Wachstumsrate eine gute Möglichkeit bietet, die Bildung des Cross-hatch zu kontrollieren.

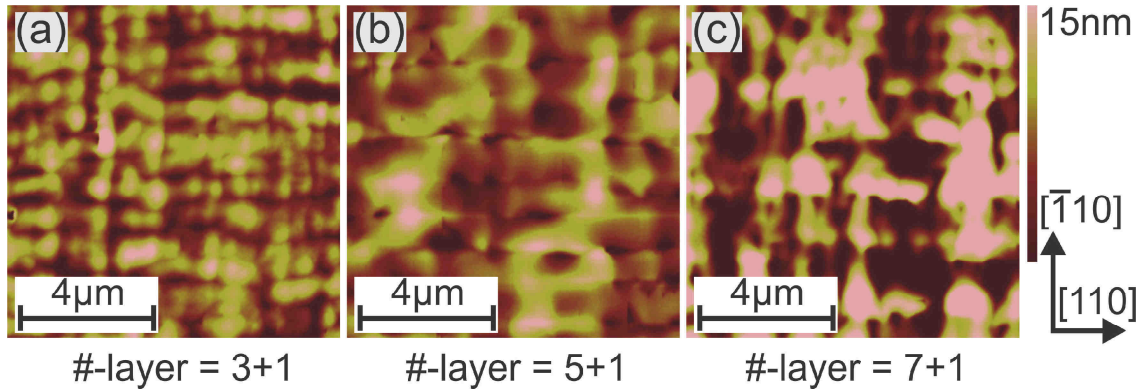


Abbildung 6.24: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Mehrschichten-Proben in Abhängigkeit der Grading-Rate. Die obersten Schichten der hier gezeigten Proben haben alle eine As-Konzentration von ca. 80%. Diese Konzentration wird in 3 (a) (#24728), 5 (b) (#24584) und 7 (c) (16576) Schichten mit einer jeweiligen Dicke von 200nm erreicht. Der Anstieg der As-Konzentration ist linear auf die vorhandenen Schichten verteilt. Auf jeder dieser Pufferstrukturen wurde eine weitere leicht rückverspannte Schicht abgeschieden. Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen identisch.

Neben den Wachstumsbedingungen wirkt sich auch die Struktur der metamorphen Puffer auf die Oberfläche aus. In Abbildung 6.24 sind die Höhenprofile verschiedener rückverspannter Mehrschichtproben dargestellt. Diese unterschieden sich nur in der Grading-Rate (Gleichung 3.8). Für diesen Vergleich wurde die Anzahl der Einzelschichten von 4 (a) über 6 (b) auf 8 (c) erhöht. Die einzelnen Filme sind immer 200nm dick, was zu unterschiedlichen Gesamtdicken führt. Hierdurch entstehen Grading-Raten von $5,8\text{ }\% \mu\text{m}^{-1}$ (a), $3,5\text{ }\% \mu\text{m}^{-1}$ (b) und $2,4\text{ }\% \mu\text{m}^{-1}$ für (c). Die übrigen Wachstumsparameter wurden nicht variiert. In Abbildung 6.24 (a) führt die starke Grading-Rate zu einer hohen Modulation. In (b) zeigt sich dagegen eine deutlich glattere Oberfläche, die durch eine noch geringere Grading-Rate in (c) wieder aufmoduliert wird. Die verschiedenen Oberflächenmorphologien können mit den unterschiedlichen MD-Dichten an den Grenzschichten (bedingt durch die geringere Grading-Rate) in Verbindung gebracht werden. Ein Absenken dieser Dichte reduziert das absolute Spannungsfeld und die Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander. Dies hat eine glattere Oberfläche zur Folge (siehe (b)). Eine weitere Senkung der Grading-Rate geht einher mit einer höheren Gesamtdicke und damit einer längeren Wachstumszeit, wodurch sich das Cross-hatch in (c) stärker ausbilden kann. Die optimale Struktur hat

daher eine mittlere Anzahl von Schichten. Für die spätere Solarzelle bietet dies den Vorteil einer kürzeren Wachstumszeit und somit geringeren Herstellungskosten.

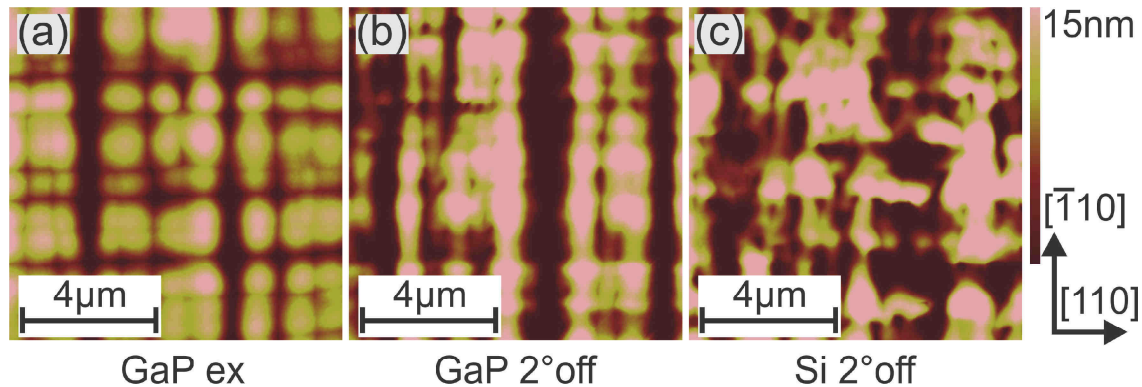


Abbildung 6.25: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Mehrschichten-Proben in Abhängigkeit des Substrats. Die Proben (a) und (b) wurden auf GaP-Substrat abgeschieden, während (c) auf einem GaP-Si Template gewachsen wurden. Bei (b) und (c) handelt es sich um 2° fehlorientiertes Substrat während (a) eine nominell exakte (001)-Oberfläche hat. Alle Proben wurden in dem selben Durchgang gewachsen (#16576). Die Orientierung und die Höhenskala sind in allen Aufnahmen identisch.

Abschließend soll der Einfluss der Substrate auf die Oberfläche behandelt werden. Für diesen Zweck wurde in einem Experiment ein 7+1 metamorpher Ga(AsP)-Puffer auf einem exaktem GaP-Substrat, einem 2° fehlorientiertem GaP-Substrat und einem 2° fehlorientiertem Si-Substrat abgeschieden. Zuvor wurde eine GaP-Nukleation in einem getrennten Schritt (Kapitel 4) auf dem Si-Wafer abgeschieden. Die Höhenprofile der Oberflächen werden in Abbildung 6.25 dargestellt. Der Puffer auf exaktem GaP in (a) zeigt ein sehr geordnetes Cross-hatch in beide $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Auf dem 2° fehlorientiertem GaP-Substrat in (b) zeigt dieselbe Struktur eine geringere Ordnung. Insbesondere die Linien parallel zu $[110]$, d.h. parallel zur Fehlorientierung wirken unregelmäßiger. Die Ursache hierfür ist der Winkel zwischen den Cross-hatch-Linien [98] (Gleichung 6.2), welcher diese Richtung inhomogener wirken lässt. Im Vergleich zu den beiden GaP-Substraten ist die Oberfläche auf Si in (c) nochmals ungeordneter. Neben der Fehlorientierung wirken hier zwei weitere Faktoren. Einerseits entstehen durch die höhere Gitterfehlpassung mehr Versetzungen, welche die Oberfläche stärker modulieren. Andererseits kann aber eine Wechselwirkung der Spannungsfelder der APDs mit denen der MDs nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich könnten Stapelfehler der Nukleation einen ähnlichen Effekt haben. Dies hebt erneut die Notwendigkeit einer hohen Qualität der GaP-Nukleation hervor. Die Gesamtmodulation der Höhe bleibt jedoch bei allen Substraten im selben Bereich.

Im Folgenden werden die verschiedenen Einflüsse der Versetzungen auf die Oberfläche nochmals zusammengefasst. Die von den Versetzungen erzeugten Spannungsfelder modulieren die lokale Wachstumsrate und erzeugen so ein Abbild des Versetzungsnetzwerks.

Bei höheren Dichten kommt es dann zu Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander und die Oberflächenstruktur spiegelt nicht mehr die Verteilung der Versetzungen an der Grenzfläche wider. Durch eine höhere Versetzungsdichte und Schichtdicke kommt es zu einer stärkeren Ausbildung des Cross-hatch. Diesem Effekt kann durch erhöhte Wachstumsraten, und damit verbundenen niedrigeren Diffusionsraten, entgegengewirkt werden. Da ein Anstieg der Wachstumstemperatur sowohl die Wachstumsrate als auch die Diffusivität erhöht, kommt es zu einer Überlagerung von einer ausglättenden und einer aufrauenden Wirkung. Die Bildung von Makrostufen oberhalb einer kritischen Temperatur bleibt aber unerwünscht.

Die Analyse der Grading-Rate zeigt ein Optimum für mittlere Grading-Raten. Beim Vergleich unterschiedlicher Substrate wurden ähnliche Höhenmodulationen gefunden. Die Einfluss der Nukleation und der Fehlorientierung auf das Cross-hatch sind jedoch sichtbar. GaP-Si-Template eignen sich daher als Unterlage für die metamorphen Ga(AsP)-Puffer. Alle hier beobachteten Aufrauungen stellen keine Einschränkung für die Effizienz einer Solarzelle dar. Falls glattere Oberflächen benötigt werden, können sie mit den hier diskutierten Ergebnissen hergestellt werden.

KAPITEL 7

Analyse der Solarzellen

Die Motivation für diese Arbeit ist die Entwicklung von hocheffizienten Tandem-Solarzellen auf Si. Um das Potential der hier entwickelten metamorphen Ga(AsP)-Puffer abzuschätzen eignen sich zunächst Ga(AsP)-Einfach-Solarzellen. Die Kombination mit einer Si-Solarzelle kann dann in einem weiteren Schritt folgen. Daher beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Ga(AsP)-Einfach-Solarzellen auf Si-Substraten. Es unterteilt sich dabei in zwei Bereiche: Zunächst wird die Fadenversetzungsdichte (TDD) der metamorphen Puffer bestimmt. Dies ist notwendig, da die TDD einer der wichtigen Parameter zur quantitativen Bewertung der Qualität einer Pufferstruktur ist. Ohne hochwertige metamorphe Puffer können keine hocheffizienten Solarzellen hergestellt werden. Im zweiten Abschnitt werden die hier gewachsenen Solarzellen analysiert. Dabei werden sowohl die strukturellen also auch die Solarzellen-Eigenschaften diskutiert.

7.1 Defektdichtenbestimmung von metamorphen Puffern

Die Güte einer metamorphen Pufferschicht lässt sich primär durch die Dichte der Fadenversetzungen (*Threadingdislocation density*, TDD), welche die darüber liegende Bereiche durchziehen, beurteilen. Diese Defekte beeinflussen die Effizienz der Bauteile negativ. Für metamorphe Solarzellen sollte ihre Anzahl unter 10^6 cm^{-2} liegen, damit die Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge nicht zu stark reduziert wird [55, 135]. Bei höheren Dichten kommt es zu nicht-strahlenden Rekombinationen der Ladungsträgerpaare. Die somit verringerte Diffusionslänge führt zu einer Reduzierung des Wirkungsgrades η . Es ist daher entscheidend die TDD quantitativ zu ermitteln.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Untersuchung von Pufferschichten mittels Aufsichts-TEM. Alternativ dazu werden Photolumineszenz(PL)-Messungen durchgeführt, die eine qualitative Beurteilung der TDD erlauben. Weitere Methoden, wie der vom Elek-

tronenstrahl induzierte Strom (*electron-beam-induced-current*, EBIC) und das Auszählen von speziellen Ätz-Gruben (*etch-pit-density* EPD), wurden hier nicht angewendet.

PV-TEM

Eine weitverbreitete Methode die Defektdichte in Halbleiterkristallen zu bestimmen ist die TEM. Speziell die WB-DF-Technik und HR-TEM (Kapitel 3.3) erlauben eine genaue Detektion der Versetzungen. Um quantitativ Defektdichten zu bestimmen, muss ein möglichst großes Kristallvolumen untersucht werden. Daher eignen sich Aufsicht-Proben (PV-TEM) besonders. Mit Querschnittsproben lassen sich nur Defektdichten $> 10^8 \text{ cm}^{-2}$ quantitativ vermessen. Für geringere TDD müssen daher entsprechend große Bereiche in PV-TEM untersucht werden. Das deckt ein Problem dieser Methode auf: Für die sichere Bestimmung einer TDD im unteren 10^6 cm^{-2} Bereich müssen ungefähr $100 \mu\text{m}^2$ Fläche untersucht werden. Dies stellt große Herausforderungen an die Probenpräparation. Speziell die Verspannungen innerhalb des Kristalls führen zu Verbiegungen der Schicht innerhalb der TEM-Probe. Dadurch werden die Kristallebenen lokal verzerrt was eine neue Orientierung der Probe innerhalb des TEM beim Wechsel der Probenposition nötig macht. TEM bleibt jedoch die einzige Methode in der alle Versetzungen sichtbar und quantitativ auswertbar sind.

Abbildung 7.1 zeigt Aufsicht-TEM-Aufnahmen der finalen Schicht der Mehrfachpufferstrukturen auf 2° fehlorientiertem Si-Substrat in [001]-Zonenachse. Für die hier untersuchten TEM-Proben wurde die letzte, rückverspannte Schicht des metamorphen Puffers ein μm dick abgeschieden. Somit sollten die MDs an den unteren Grenzflächen die TEM-Aufnahmen nicht beeinflussen. (a) und (b) zeigen die selbe Stelle der Probe im BF und (220)-WB-DF. Während im BF die Defekte dunkel erscheinen, sind an diesen Stellen im WB-DF Bereiche hoher Intensität sichtbar. Zusätzlich zu den Defekten erzeugt die inhomogene Verspannung im BF einen Kontrast der das Auffinden von Versetzungen erschwert. Im WB-DF ist lediglich eine schwache Kontrastfluktuation durch die variierende Schichtdicke sichtbar [64]. Die Detektion der Versetzungen ist jedoch nicht behindert. Zur Bestimmung der Defektdichte wurden daher die Versetzungen innerhalb mehrerer WB-DF-TEM-Aufnahmen gezählt und durch die untersuchte Fläche geteilt. Da in der WB-DF-Technik die Intensität der sichtbaren Versetzungen von der Wechselwirkung des verwendeten Reflexes und des Burgers-Vektors bestimmt wird [64], wurden die Aufnahmen mit unterschiedlichen Reflexen erstellt. Bei den hier beobachteten TDs konnte kein Einfluss der verschiedenen Reflexe festgestellt werden. Die Probenpräparation hat dagegen eine starke Wirkung auf die Defektdichte. Abbildung 7.2 zeigt WB-DF-PV-TEM Aufnahmen der oberen $1 \mu\text{m}$ dicken Ga(AsP) Schicht. (a) zeigt einen Bereich mit einer extrem hohen TDD. Diese Makrodefekte verteilen sich in dieser TEM-Probe statistisch über

weite Bereiche und weisen keinen kristallographischen Zusammenhang auf. Vermutlich sind sie während des manuellen Schleifens unter zu hohem Druck entstanden. Auch eine verunreinigte Schleifplatte könnte ursächlich sein. In der Nähe dieser Makrodefekte finden sich Ansammlungen von TDs (Abbildung 7.2 (b)) die wahrscheinlich ebenfalls auf eine ungeeignete Präparation zurückgehen. Für die quantitative Auswertungen wurden nur TEM-Proben verwendet die diese Defektstrukturen nicht aufweisen.

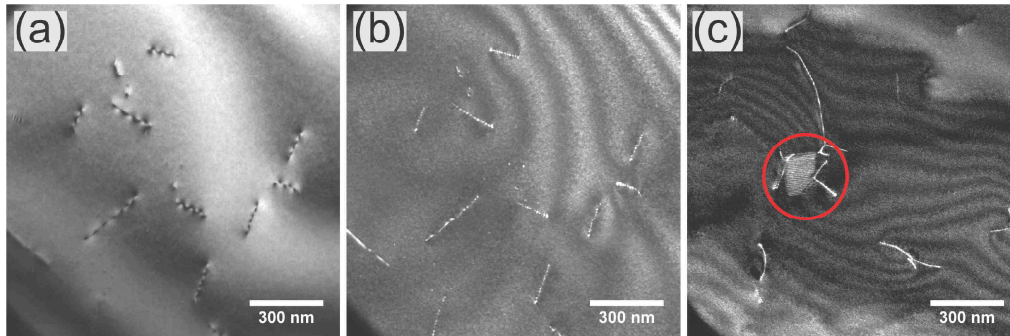


Abbildung 7.1: BF-PV-TEM (a) und WB-DF-PV-TEM (b) zur Bestimmung der TDD in den Ga(AsP)-Schichten oberhalb des metamorphen Puffers auf 2° fehlorientiertem Si (001) (#25049). (a) und (b) zeigen dabei dieselbe Stelle im BF und im (220)-WB-DF. Der rote Kreis in (c) markiert einen im (220)-WB-DF sichtbaren Stapelfehler.

Die untersuchte Probenfläche betrug ca. $30 \mu\text{m}^2$. Die TDD ist im Bereich von $5-6 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$. Durch die hohe Defektdichte bleibt der statistische Fehler auch bei dieser geringen untersuchte Probenfläche klein. Für niedrigere Defektdichten müsste das untersuchte Kristallvolumen größer sein.

Der Vergleich mit der im Anhang vorgestellten Methode zu Bestimmung der TDD mittels XRD-Peak-Halbwertsbreiten in Tabelle 7.1 zeigt eine extrem hohe Abweichung von bis zu zwei Größenordnungen zwischen den beiden Methoden. Wie dort besprochenen wird, weist die Bestimmung aus den XRD-Daten einige Probleme auf die zu dieser hohen Abweichung führen können. Die PV-TEM TDD-Werte sind daher vertrauenswürdiger. Aber auch diese Methode kann fehlerbehaftet sein. Eine mögliche Fehlerquelle hierfür ist die Probenpräparation. Wie in Abbildung 7.1 gezeigt wurde, können hierdurch Defekte in den Kristall eingeführt werden. Durch sorgfältige Präparation können die Makrodefekte verhindert werden. Die Erzeugung von anderen Defekten kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden. In TEM-Proben aus pseudomorphen Schichten, die mit derselben Methode präpariert werden, können jedoch keine Defekte dieser Natur beobachtet werden.

Auch die Größe der untersuchten Fläche von nur $30 \mu\text{m}^2$ kann das Ergebnis der PV-TEM-Messung verfälschen. Eine Inhomogenität könnte die TDD lokal erhöhen. Da beide Proben aber eine ähnliche Defektdichte aufweisen, scheint diese Ursache unwahrscheinlich.

Ein Vergleich mit den Querschnitts-WB-DF-TEM Aufnahmen der Solarzellen in Abbildungen 7.5 und 7.6 zeigt auch dort TDs innerhalb der Solarzelle. Die Existenz von TDs in

Probe-Nr.	TDD XRD / cm^{-2}	PV-TEM cm^{-2}
25049 Si 2off A	1.2E7	5E8
25049 Si 6off A	7E6	6E8

Tabelle 7.1: Defektdichten aus XRD und PV-TEM der Ga(AsP)-Puffer auf 2° und 6° fehlorientiertem Si.

den XS-TEM-Aufnahmen korreliert mit Defektdichten im Bereich von 10^8 cm^{-2} . Da die Pufferstrukturen der Solarzellen und der hier untersuchten Proben identisch sind, bestätigt dies die Aufsicht-TEM-Untersuchung. Die Halbwertsbreite der XRD-Peaks kann damit nicht zur quantitativen Bestimmung der TDD benutzt werden. Die Untersuchung mit der EBIC-Methode könnte eine mögliche schnelle Alternative darstellen. Die untersuchten, dicken Schichten könnten leicht durch einen pn-Übergang ergänzt werden. Dafür müssten jedoch auch die Pufferschichten dotiert werden was einen Vergleich zwischen undotiertem und dotiertem Material erschwert.

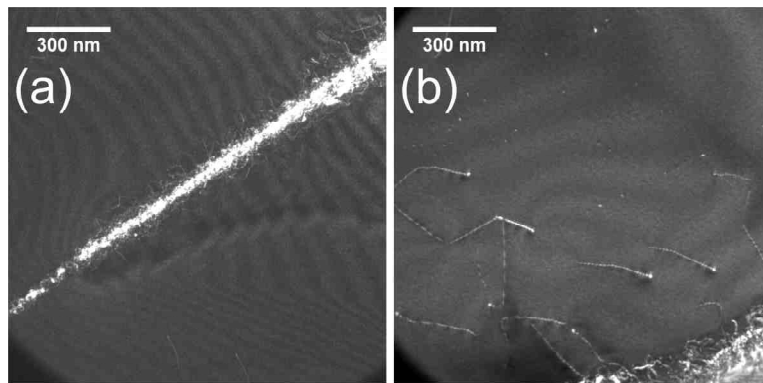


Abbildung 7.2: WB-DF-PV-TEM von mit der Probenpräparation korrelierten Defekten. In (b) sieht man in der Umgebung der Hauptdefekte auch eine hohe Dichte von TD.

Bei der Analyse der Aufsichtspröben zeigt sich in Abbildung 7.1 (c) eine erhöhte Dichte an Fadenversetzungen in der Nähe eines Stapelfehlers. In direkter Nähe zu seiner Lamelle verlaufen vermutlich vermehrt Versetzungen, da sie bei ihrem Gleitprozess gestört werden [96]. Durch das Pinning müssen mehr TDs gebildet werden um eine vollständige Relaxation zu erreichen. Daher ist es wichtig die Dichte der planaren Defekte zu minimieren. Durch PV-TEM-Untersuchungen kann eine quantitative Analyse der TDD erfolgen. Die Methode erfordert jedoch eine kritische und zeitaufwendige Probenpräparation. Für einen qualitativen Vergleich verschiedener Puffer wäre eine schnelle und zuverlässige Methode wünschenswert.

PL-Messungen

Neben der bereits beschriebenen, quantitativen Methode wurde auch die Eignung der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) zur qualitativen Beurteilung der Versetzungsdichte untersucht. Versetzungen wirken oft als nichtstrahlende Rekombinationszentren für die Ladungsträger. Daher sollte die PL-Intensität antiproportional zur Defektdichte sein. Für diese Untersuchung wurden (GaIn)P-Ga(AsP)-Doppel-Hetero-Strukturen gewachsen (Übersicht siehe Abbildung 3.4 (b)). Auf Pufferstrukturen, welche sich von den zuvor untersuchten nicht unterscheiden, wurde zunächst eine 200 nm dicke, gitterangepasste (GaIn)P-Schicht abgeschieden. Darauf folgte eine 1 μm dicke Ga(AsP)-Schicht die mit einer identischen (GaIn)P-Schicht abgeschlossen wurde. Durch die dadurch entstehende Bandstruktur kann ein Abfließen der, von dem Laserstrahl erzeugten, Ladungsträger verhindert werden. Diese Doppel-Hetero-Proben können leider nicht für die XRD- und PV-TEM-Untersuchungen genutzt werden, da die zusätzlichen (GaIn)P-Schichten die Messungen verfälschen würden.

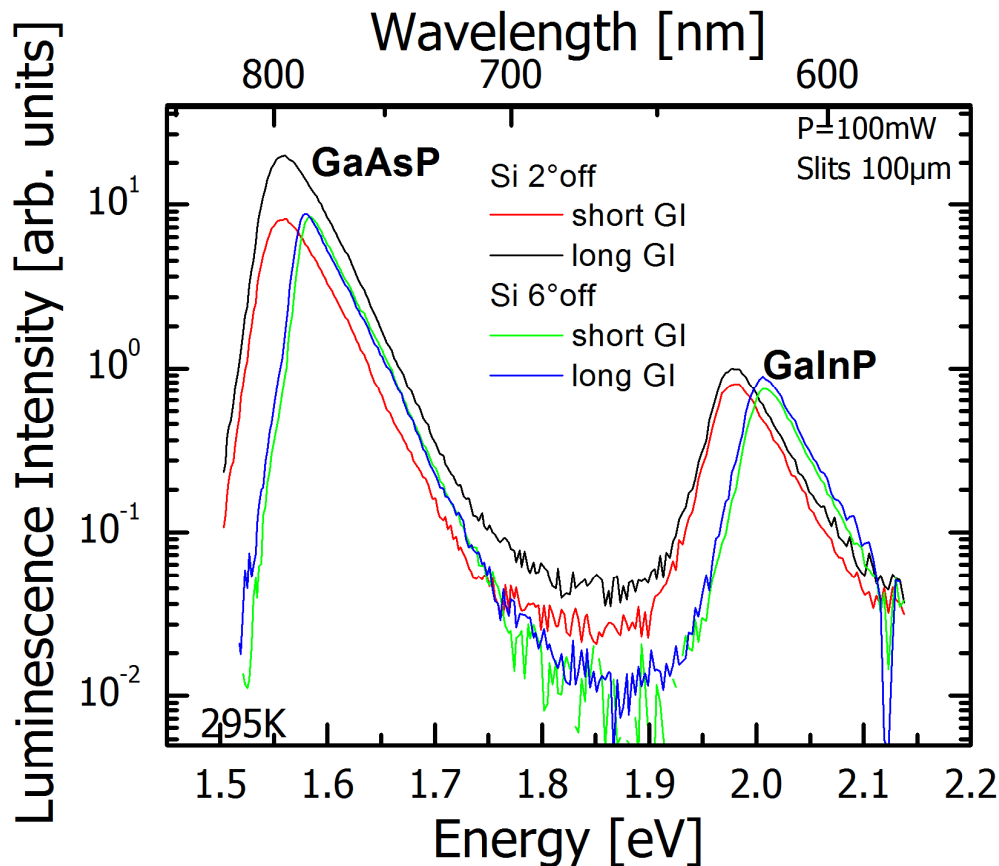


Abbildung 7.3: Photolumineszenz von GaInP-GaAsP-DH-Strukturen auf 5+1 metamorphen Puffern auf 2° und 6° fehlorientiertem Si. Die Puffer wurden mit kurzer (5s) und langer (360s) Wachstumsunterbrechung zwischen den einzelnen Schichten hergestellt.

Abbildung 7.3 zeigt die PL-Intensität als Funktion der Wellenlänge für die DH-Schichten auf Pufferstrukturen auf 2° und 6° fehlorientiertem Substrat. Es wurden Puffer mit langer (360 s) und kurzer (10 s) Wachstumsunterbrechung zwischen den einzelnen Pufferschichten untersucht. Alle Spektren zeigen einen starken Peak bei $1,55 - 1,6$ eV, der durch die Ga(AsP)-Schicht erzeugt wird. Bei ungefähr $2,0$ eV strahlt die (GaIn)P-Schicht. Die geringe Verschiebung der Peakpositionen zwischen den beiden Substrat-Typen ist auf einen veränderten As-Einbau zurückzuführen. Vermutlich wird die Phosphor-Desorption bei Zusammensetzungen von über 80% As in Ga(AsP) durch die höhere Stufenanzahl bei der Fehlorientierung von 6° reduziert. Dieser Unterschied wurde in der Abscheidung des gitterangepassten (GaIn)P berücksichtigt und verursacht somit auch dort eine Peakverschiebung.

Drei der vier Proben weisen eine identische Intensität auf. Der Ga(AsP)-Peak einer 2° fehlorientierten Probe hat eine doppelt so hohe Intensität. Das könnte auf eine geringere Defektdichte hinweisen. Eine Schwankung der Defektdichte um einen Faktor zwei ist jedoch nicht signifikant. Auch ein Einfluss der Messung kann bei diesem Unterschied nicht ausgeschlossen werden. Nahezu identische Defektdichten würden zu den TEM-Ergebnissen passen. Eine genaue Abschätzung welcher Puffer geeigneter ist bleibt bei diesen geringen Unterschieden schwer. Die Defektdichten der beiden Fehlorientierungen sind vermutlich sehr ähnlich.

Die PL-Spektren liefern aber noch mehr Informationen. Da bekannt ist, dass die Schichten relaxiert sind, kann ohne weitere Einschränkungen aus der Peakposition die Zusammensetzung der Schichten genähert werden. Ein Vergleich der so bestimmten Konzentrationen mit den Ergebnissen der XRD-Messungen ist in Tabelle 7.2 dargestellt. Abweichungen von unter 2% zeigen die hohe Messgenauigkeit der beiden Methoden. Die geringe tensile Verspannung, welche die Bandlücke vergrößert, führt zu einer geringen Unterschätzung der As-Konzentration durch die PL-Messung. Die Berücksichtigung der Verspannung würde zu einer noch besseren Übereinstimmung der Zusammensetzungen führen. Neben der Kontrolle der As-Konzentration, kann über die PL-Spektroskopie auch die In-Konzentration ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammen gefasst. Die rechnerische Verspannung zwischen Ga(AsP) und (GaIn)P wäre unter 0.1%. Die geringe Verspannung zeigt die hohe Kontrolle der Zusammensetzung für Schichten oberhalb des Puffers. Das ist für die spätere Solarzelle wichtig, da dort (GaIn)P als FSF verwendet werden soll.

Substrat	x in $GaAs_xP_{1-x}$ aus PL	x in $GaAs_xP_{1-x}$ aus XRD	y in $Ga_{1-y}In_yP$ aus PL
2° off	0,9	0,88	0,446
6° off	0,885	0,87	0,429

Tabelle 7.2: Die Zusammensetzung von Ga(AsP) und (GaIn)P aus PL und XRD.

Die PL-Messung ermöglicht eine qualitative Abschätzung, aber bei ähnlichen Defektdichten ist der Unterschied in der Intensität zu gering um eine sichere Aussage zu treffen. Sie liefert jedoch zusätzlich wertvolle Informationen über die Zusammensetzung.

7.2 Ergebnisse der Solarzellen-Analyse

Zur Abschätzung der Qualität der metamorphen Puffer und des Potentials einer Tandem-Solarzelle auf Si wurden Ga(AsP)-Einfach-Solarzellen auf einem nicht-aktiven Si-Substrat abgeschieden. In diesem Teil des Kapitels werden diese Solarzellen ausführlich analysiert. Zunächst werden die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung der epitaktisch gewachsenen Zellen mittels TEM und XRD-RSM gezeigt. Danach folgt eine orts aufgelöste optische Analyse der unprozessierten Wafer. Zuletzt werden die Ergebnisse der prozessierten Solarzellen diskutiert.

Die Details des Kristall-Wachstums (Kapitel 5), des Design der metamorphen Puffer (Kapitel 6) und der Solarzelle (Kapitel 3.1.3) wurden bereits besprochen und werden daher hier nicht noch einmal diskutiert.

Abbildung 7.4 zeigt die XRD-RSMs der beiden Solarzellenstrukturen auf 2° (a) & (b) und 6° (c) & (d) fehlorientierten Substraten. Die Spacemaps zeigen die (004)- (a) & (c) und (224)- (b) & (d) Reflexe senkrecht zur Fehlorientierung ($[1-10]$) um einen Einfluss der Netzebenenverkipfung zu vermeiden. Für die Auswertung wurde jeweils auch die $\langle 110 \rangle$ -Richtung dazu vermessen. Die Peaks zeigen den bereits aus Kapitel 6 bekannten Verlauf. Ihre Lage auf einer Ursprungsgeraden impliziert einen hohen Relaxationsgrad. Die genauen Werte der Zusammensetzung und der Verspannung finden sich in Tabelle 7.3. Es zeigt sich, dass die Dotierung des Puffers keinen Einfluss auf die Relaxation hat. Die starke Intensität des letzten Peaks korreliert mit einer hohen Schichtdicke. Im Idealfall sollten hier zwei Peaks sein, die denselben q_x -Wert, jedoch unterschiedliche q_z -Werte aufweisen. Der untere Peak würde zu der vorletzten Schicht des Puffers gehören und noch eine gewisse Restverspannung besitzen, während der obere Peak zur Solarzelle gehören würde, die rückverspannt darauf abgeschieden wurde. Da die Rückverspannung so gewählt wird, dass die Gitterkonstanten der letzten und vorletzten Schicht des Puffers innerhalb der Wachstumsebene identisch sind, entsteht nur ein Unterschied in Wachstumsrichtung. Hierdurch kommt die Verschiebung der Peaks in q_z -Richtung. Da alle Schichten innerhalb der Solarzelle dieselbe Gitterkonstante besitzen, sollten keine weiteren Peaks auftreten. Die ungenügende Rückverspannung führt zum Fortschreiten der Relaxation innerhalb der Solarzellenstruktur. Hierdurch entsteht in der optischaktiven Schicht eine höhere Defektdichte. Die in Kapitel 7.1 beobachtete hohe TDD kann somit erklärt werden. Die geringere Halbwertsbreite des letzten Peaks der auf dem 6° fehlorientierten Substrat abgeschiedenen Solarzelle im Vergleich zum 2° fehlorientierten Substrat ist allerdings bemerkenswert. Dies wurde bereits in Kapitel 7.1 beobachtet. Neben einer geringeren Defektdichte könnte dies aber auch durch Unterschiede der Zusammensetzungen der (GaIn)P- und der Ga(AsP)-Schichten verursacht werden.

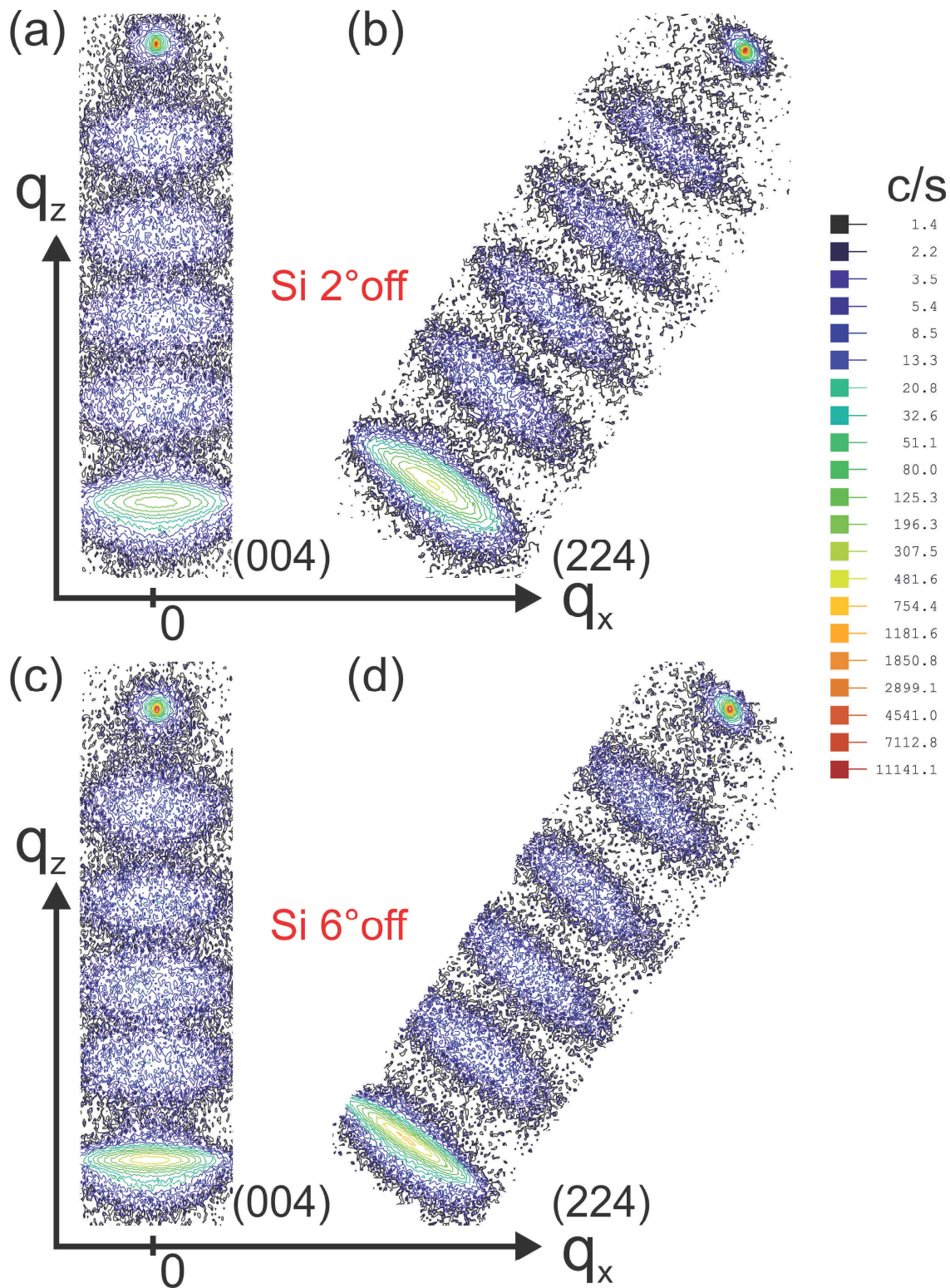


Abbildung 7.4: (004)- und (224)-RSM der Solarzellen auf 2° (a) & (b) und 6° (c) & (d) fehlorientiertem Si, aufgenommen in [1-10] um den Einfluss des Tilts zu vermeiden.

Schicht	x in $GaAs_xP_{1-x}$	Verspannung in $[110] / 10^{-3}$	Verspannung in $[1-10] / 10^{-3}$
2° off Substrat 25042C			
1	0,12	1,27	0,85
2	0,31	1,13	0,69
3	0,48	0,99	0,89
4	0,66	1,02	1,04
5	0,88	1,07	1,02
6° off Substrat 25042e			
1	0,12	1,03	0,83
2	0,31	1,15	0,42
3	0,48	0,71	0,72
4	0,66	0,98	0,69
5	0,87	1,00	1,03

Tabelle 7.3: Zusammensetzung und Verspannung der Solarzellen aus XRD-Analyse.

Die Tabelle 7.3 zeigt, dass eine vollständige Relaxierung für alle Schichten erreicht wurde. Die tensile Restverspannung von ungefähr $1 \cdot 10^{-3}$ entsteht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und den III-V-Halbleitern. Bei Wachstumstemperatur entsprechen sie einer voll relaxierten Schicht. Die ungenügende Rückverspannung führt, wie bereits beschrieben, zum Verschmelzen des Peaks der Solarzelle mit dem der vorletzten Schicht des Puffers. Da die GaP-Nukleation zu dünn und zu tief vergraben ist um ein Signal zu detektieren stehen in der Tabelle nur Werte für fünf Schichten. Der gleichmäßige Anstieg der As-Konzentration innerhalb des Puffers erzeugt ein gestuftes, lineares Grading mit einer Grading-Rate von $2,9 \text{ \%}/\mu\text{m}$. Die As-Konzentration von 87% ergibt eine Bandlücke von $1,57 \text{ eV}$. Dies ist für eine perfekte obere Zelle einer Tandemsolarzelle auf aktivem Si zu niedrig. Bei hohen Defektdichten innerhalb der oberen Zelle könnte es jedoch einen Vorteil darstellen, da so mehr Strom erzeugt wird. Hierdurch würde eine bessere Stromanpassung zwischen den beiden Zellen erreicht.

Eine erfolgreiche Rückverspannung kann mit dem in Kapitel 6 beschriebenen Zusammenhang von Schichtdicke und residueller Verspannung errechnet werden. Die fünfte und letzte kompressiv verspannte Schicht hat eine As-Konzentration von 88% und daher eine Gitterfehlانpassung zu der voll relaxierten, darunter liegenden Schicht von $m_F = 0,776 \text{ \%}$. Dies übersetzt sich in eine Anfangs-Verspannung von $\varepsilon(0) = -0,754 \text{ \%}$. Nach 250 nm Wachstum sollte sich die Verspannung auf

$$\varepsilon(250 \text{ nm}) = -\frac{0,84 \text{ nm}}{250 \text{ nm}} = -0,00336 \quad (7.1)$$

abgebaut haben. Die damit errechnete Gitterkonstante innerhalb der Wachstumsebene bestimmt die As-Konzentration einer darauf folgenden, verspannungsfreien Schicht. In

diesem Fall ergibt sich eine As-Konzentration von 79%. Die Solarzelle dieser Struktur besitzt damit 9% zu viel As.

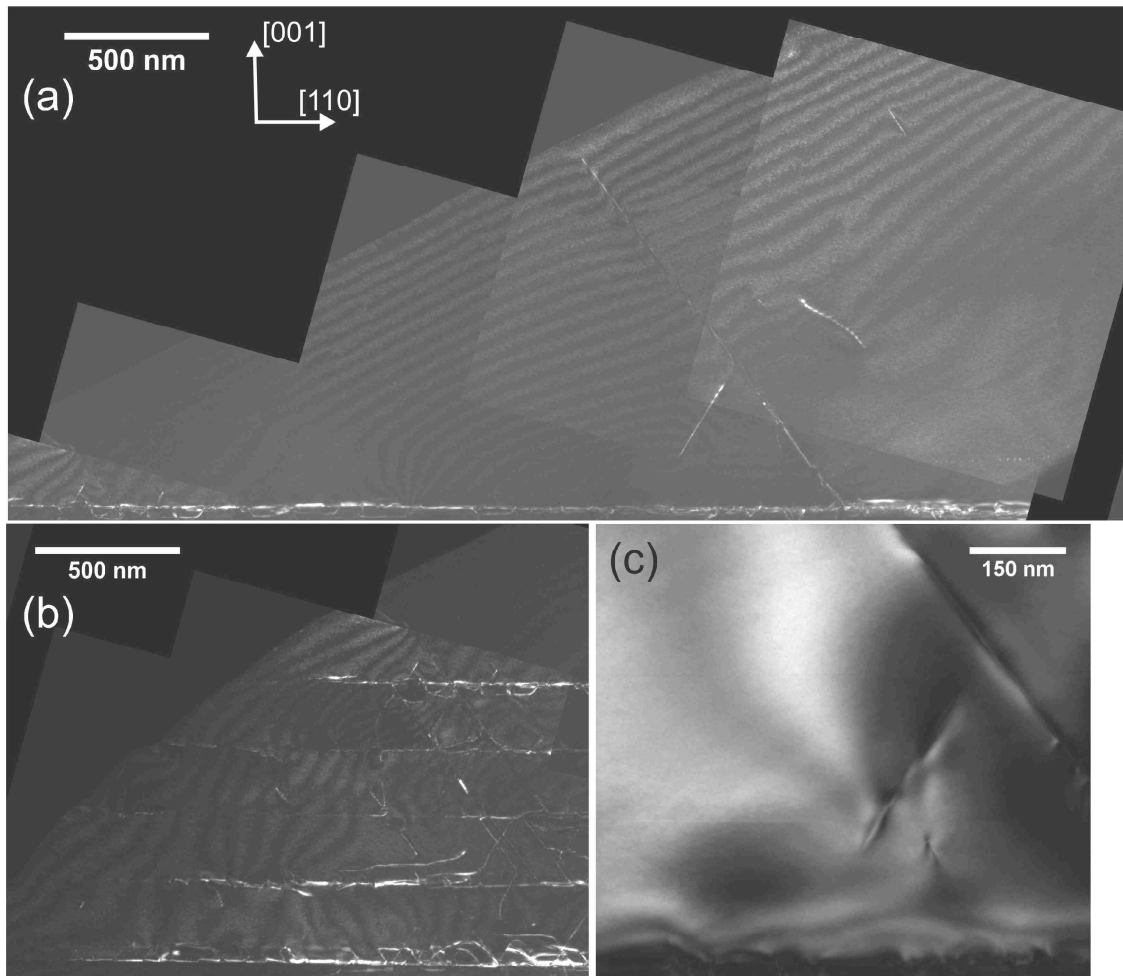


Abbildung 7.5: WB-DF-XS-TEM in [1-10] Zonenachse der Solarzelle auf 2° fehlorientiertem Si. (a) zeigt weite Bereiche der oberen Schichten (Schicht 5 des Puffers bis zur SZ) und (b) den unteren Teil des Puffer (Substrat bis Schicht 5). In (c) ist im (002)-DF-TEM-Bild ein leichter Kontrast zwischen den beiden letzten Schichten des Puffers sichtbar, hervorgerufen durch Unterschiede in der As-Konzentration. Alle Aufnahmen weisen dieselbe Orientierung auf.

Die quantitativen Erkenntnisse der XRD-RSM-Analyse finden sich auch in der strukturellen TEM-Untersuchung der Proben wieder. Abbildung 7.5 zeigt Querschnitts-WB-DF-TEM Aufnahmen der Solarzelle auf 2° fehlorientiertem Substrat in [1-10]-Zonenachse (parallel zu den Stufenkanten). Ein Teil der in Abbildung (a) und (b) sichtbaren Kontraste sind durch das nachträglicher Zusammensetzen (*stiching*) der TEM-Aufnahmen entstanden [136], und beinhalten keine physikalische Information. Die Ga(AsP)-Pufferstruktur mit ihrer hohen Defektdichte an den Grenzschichten ist in Abbildung 7.5 (b) zu erkennen.

Daneben sind viele Fadenversetzungen als helle Linien innerhalb der Filme sichtbar. Auch planare Defekte auf $\{111\}$ -Ebenen, wie z.B. Stapelfehler, werden in diesem Ausschnitt detektiert. Rechts daneben, in 7.5 (c) ist eine (002)-DF-TEM Aufnahme abgebildet. Der Ausschnitt zeigt die fünfte und sechste Schicht des Puffer und einen kleinen Teil des BSF. Der geringe Kontrastunterschied im unteren Drittel des Bildes zeigt einen Unterschied in der As-Konzentration. Obwohl der (002)-Reflex in $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse Verspannungs- und chemisch-sensitiv ist, kann ein Unterschied in der Verspannung in diesem Fall ebenfalls nur durch eine andere Zusammensetzung hervorgerufen werden. Dies deutet auf die geringe Rückverspannung der oberen Regionen gegenüber der fünften Pufferschicht hin. Die XRD-RSMs konnten jedoch bereits zeigen, dass die As-Konzentration nicht stark genug gesenkt wurde, um eine unverspannte Schicht abzuschneiden. Dies zeigt sich deutlich in Abbildung 7.5 (a), welche eine WB-DF-TEM-Aufnahme des Bereichs zwischen fünfter Pufferschicht und Emitter zeigt. Die hellen Kontraste innerhalb der aktiven Solarzellenstruktur zeigen Fadenversetzungen. Diese Defekte sind durch die unzureichende Rückverspannung entstanden, und reduzieren die Effizienz der Zelle. An dieser Stelle sei angemerkt werden, dass auch schlechte metamorphe Puffer hohe TDD innerhalb der darüber liegenden Schichten verursachen könnten. Die Detektion von Fadenversetzungen in der Querschnitts-TEM-Probe deutet auf eine TDD im Bereich von 10^8 cm^{-2} hin. Damit liegt sie ca. 3 Größenordnungen oberhalb der gewünschten Defektdichte [135].

Vergleichbare Defektverteilungen finden sich auch in der Solarzelle auf 6° fehlorientiertem Si-Substrat. Abbildung 7.6 zeigt eine WB-DF-TEM-Übersicht der kompletten Struktur in $[110]$ -Zonenachse (senkrecht zu den Stufenkanten). Auch hier ist ein zusätzlicher Kontrast durch das Zusammenfügen mehrerer TEM-Aufnahmen zu erkennen, der jedoch keine physikalische Information enthält. Der periodisch schwankende Kontrast, der die komplette Probe durchzieht, beruht auf einer Zunahme der Schichtdicke der TEM-Probe in Zonenachsen-Richtung. Die Abbildung eignet sich gut, um nochmals einen Überblick über die komplette Struktur zu erlangen (vergleiche Abbildung 3.5). Im unteren Bereich ist das Si-Substrat sichtbar, auf dem die GaP-Nukleation und der metamorphe Ga(AsP)-Puffer abgeschlossen wurden. Letzterer ist an der hohen Defektdichte zwischen den einzelnen Schichten erkennbar. Auch die erhöhte TDD innerhalb dieser Schichten hebt ihn hervor. Oberhalb dieser defektreichen Region schließt sich die Solarzelle an. In dieser finden sich noch vereinzelte Fadenversetzungen durch die ungenügende Rückverspannung. Die Struktur wird durch das gut sichtbare (GaIn)P-FSF und die Ga(AsP)-Kontaktschicht abgeschlossen. Auch in dieser Zelle sollte die TDD im Bereich von 10^8 cm^{-2} liegen. Sie ist damit deutlich zu hoch. Diese Dichten bestätigen jedoch die PV-TEM-Untersuchung der Test-Strukturen. Für diese Arbeit wurden die beiden Wafer orts aufgelöst in einem PL-Mapper vermessen (Kapitel 3). Da die PL sensitiv auf die Defektdichte und die Zusammensetzung des Kristalls reagiert, erlaubt ihre Ortsinformation weitere Rückschlüsse auf das Kristall-Wachstum und

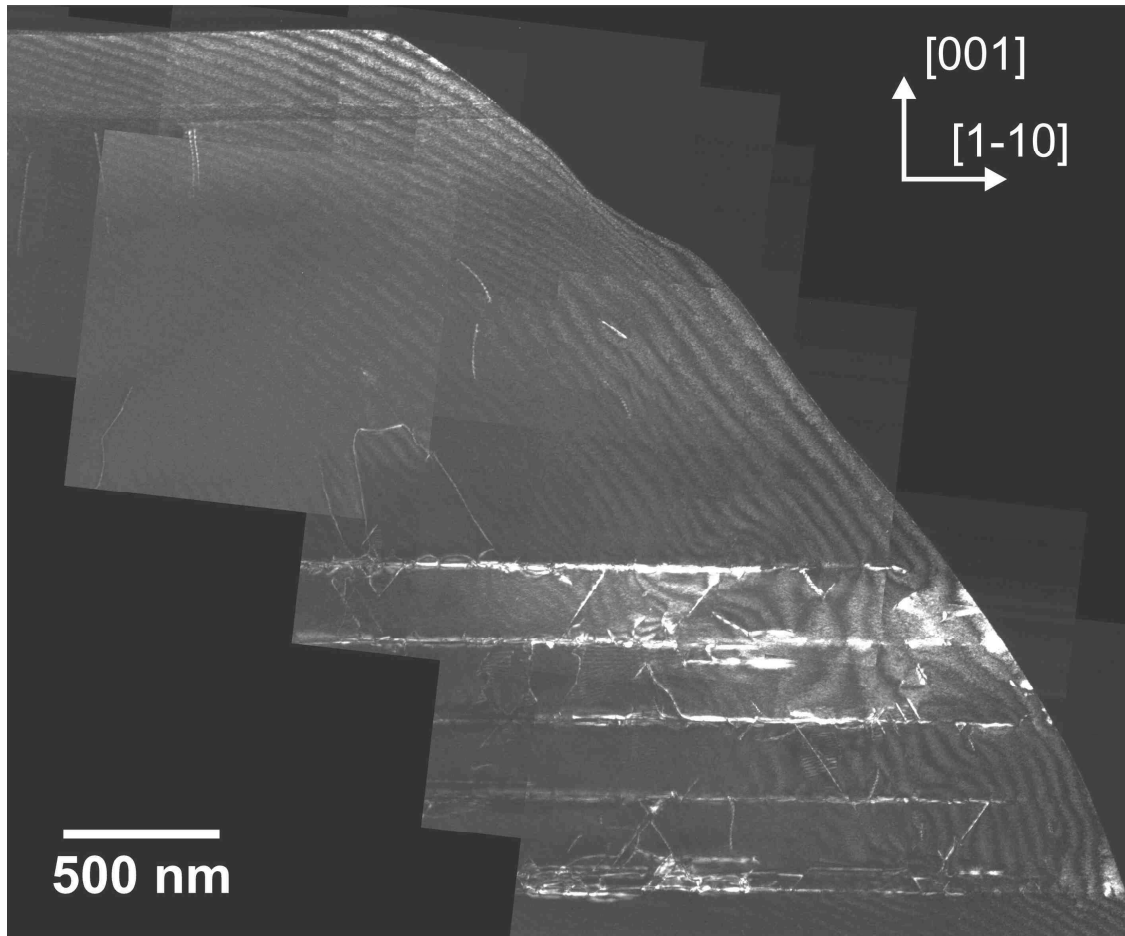


Abbildung 7.6: WB-DF-XS-TEM in $[1-10]$ Zonenachse der Solarzelle auf 6° fehlorientiertem Si.

die laterale Defektverteilung. Zusätzlich können lokale Unterschiede in der Effizienz der einzelnen Zellen (siehe Abbildung 3.6) besser verstanden werden. Abbildungen 7.7 und 7.8 zeigen die Daten der PL-Messungen für die 2° und 6° fehlorientierten Wafer. In (a) und (b) sind die Wellenlänge und Intensität des stärksten Peaks (Ga(AsP)-Schicht der Solarzelle) im Spektrum aufgetragen. In (c) ist die integrierte PL-Intensität des Spektrums und in (d) die FWHM des Hauptpeaks dargestellt. Die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen sind für beide Wafer gültig. Die Wellenlänge des Hauptpeaks fällt radial-symmetrisch vom Zentrum nach außen ab. Die Peakposition verschiebt dabei um $15 - 20 \text{ nm}$. Das deutet auf eine geringere As-Konzentration in den Randbereichen hin. Dafür können zwei Ursachen in Frage kommen: (i) Eine veränderte Absorption und Desorption der Präkursoren durch eine andere Umgebung, da der Einfluss des Suszeptors am Rand größer ist. (ii) Ein Temperaturgradient, da der Wafer meist nur am Rand aufliegt. Somit sollte die Temperatur zum Zentrum hin leicht abfallen, wodurch dort nach Abbildung 5.1 der

As-Einbau begünstigt wird. Diese Verbiegung tritt speziell bei kompressiv verspannten Schichten auf.

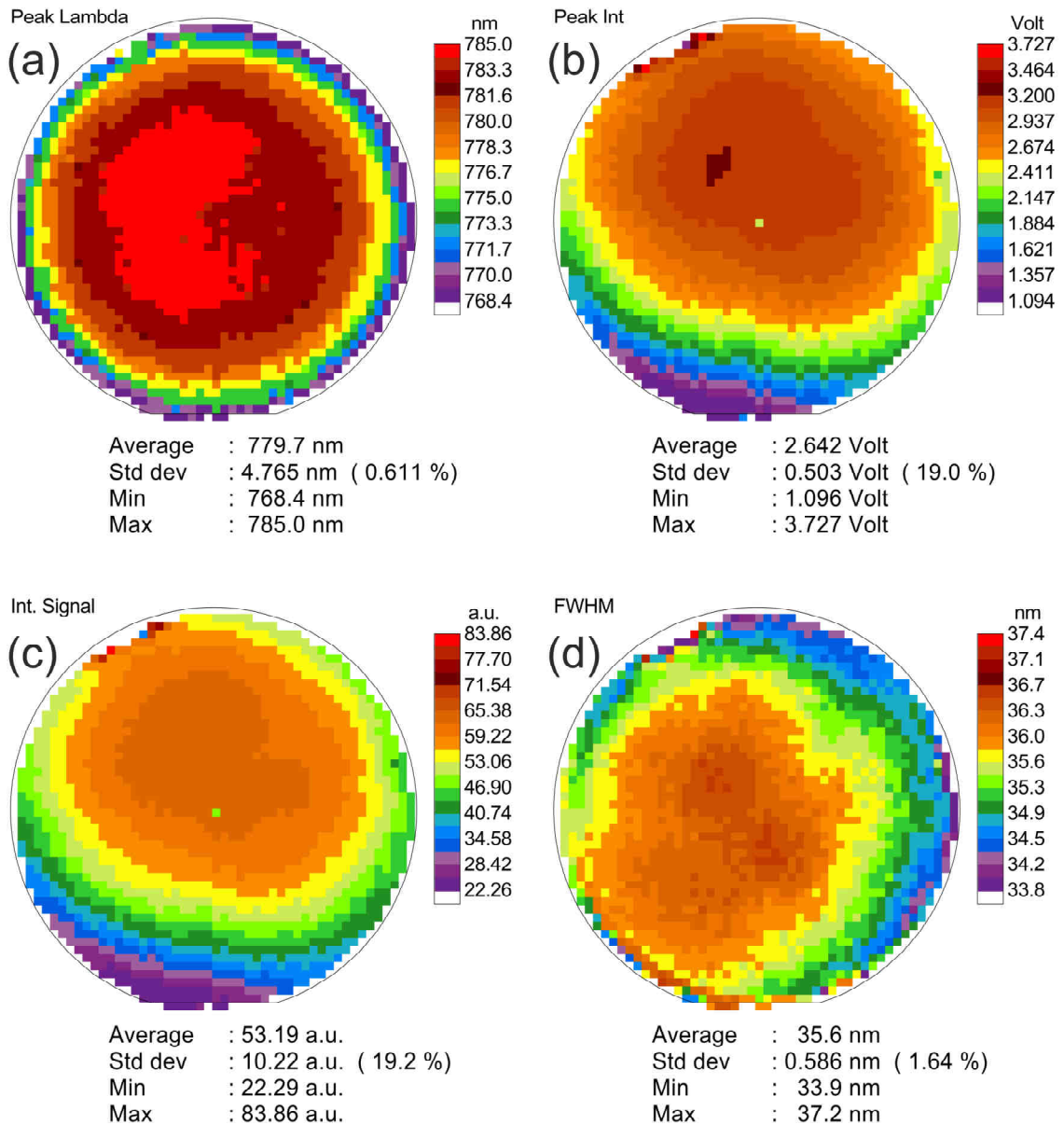


Abbildung 7.7: PL-Map der Solarzelle auf 2° fehlorientiertem Si. (a) und (b) zeigen die PL-Peak-Wellenlänge mit ihrer zugehörigen Intensität. (c) stellt integrierte Intensität dar. In (d) ist die Halbwertsbreite des PL-Peaks aus (a) & (b) gezeigt.

Auch die Peakintensität weist einen radial-symmetrischen Verlauf auf. Die geringen Inhomogenitäten deuten auf eine gleichmäßige Verteilung der Defekte hin. Die hohe Ähnlichkeit zwischen der Peak- und der integrierten Intensität zeigt zudem, dass die meiste PL vom Hauptpeak stammt. Die Werte der Halbwertsbreite liegen im Bereich von 35 – 45 nm

mit einer geringen Verteilung von jeweils maximal 5 nm. Auch diese Werte werden durch Defekte negativ beeinflusst, d.h. verbreitert. Der Verlauf der vier Parameter zeigt die gleichmäßige Qualität über den Wafer. Die besten Werte befinden sich im Zentrum, was den Rückschluss erlaubt, dass der Prozess auf größer Wafer übertragen werden kann, da keine Nähe zum Rand erforderlich ist. Falls die Versetzungen den Rand erreichen müssten, um geringe Defektdichten im Kristall zu erzielen, würde dies eine schlechtere PL im Zentrum verursachen, da dort dafür die Wahrscheinlichkeit geringer wäre.

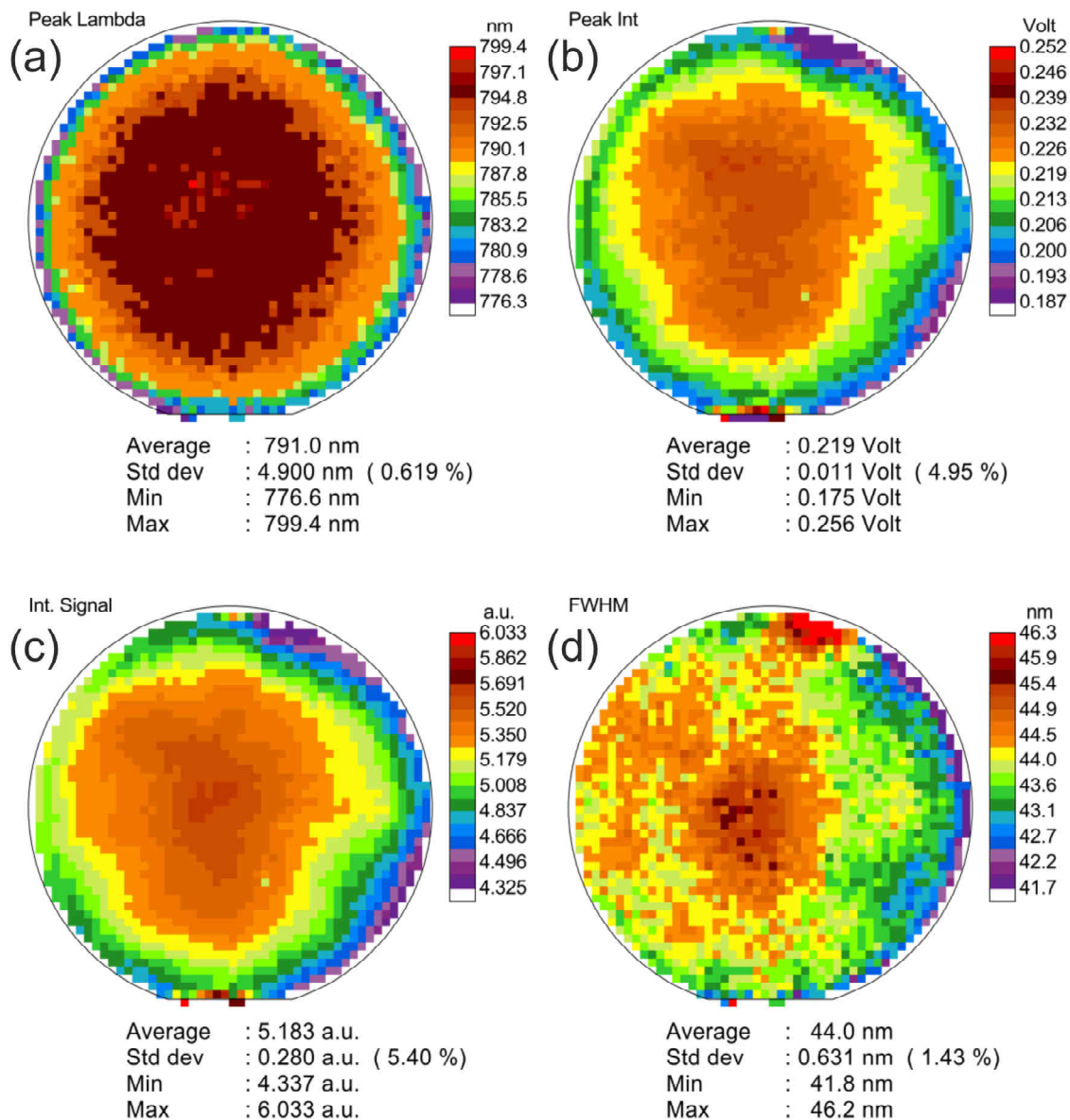


Abbildung 7.8: PL-Map der Solarzelle auf 6° fehlorientiertem Si. (a) und (b) zeigen die PL-Peak-Wellenlänge mit ihrer zugehörigen Intensität. (c) stellt integrierte Intensität dar. In (d) ist die Halbwertsbreite des PL-Peaks aus (a) & (b) gezeigt.

Die hohe Ähnlichkeit der PL für beide Fehlorientierungen deutet auf geringe Unterschiede der TDD innerhalb der Solarzelle hin. Damit stehen die PL-Ergebnisse im Einklang mit dem Resultat der Bestimmung der TDD in Kapitel 7.1.

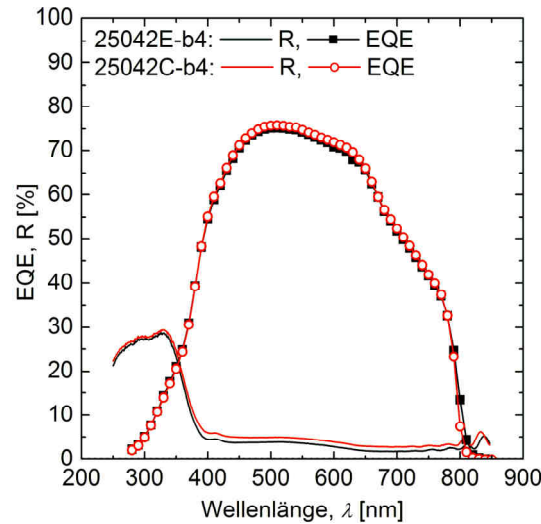


Abbildung 7.9: Reflektivität und EQE der Solarzellen aufgetragen gegenüber der Wellenlänge des Lichts. Rot und schwarz zeigen die Daten der Solarzellen auf 2° und 6° fehlorientiertem Substrat.

Die im Anschluss an die optischen und strukturellen Untersuchungen prozessierten Solarzellen, wurden am ISE charakterisiert. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels diskutiert diese Ergebnisse im Bezug auf die zuvor gewonnenen Daten der strukturellen Analyse. Dabei werden die für die Solarzelle wichtigen Parameter wie die externe Quanteneffizienz (EQE), die Reflektivität sowie die hell und dunkel Strom-Spannungs-Kennlinien (IV) gezeigt. Am Schluss erfolgt ein Vergleich mit Daten anderer Ga(AsP)-Solarzellen aus der Literatur. Abbildung 7.9 zeigt die Reflektivität und EQE der Solarzellen b4 (siehe Abbildung 3.6) auf den 2° und 6° fehlorientierten Wafern aufgetragen gegen die Wellenlänge des einfallendes Lichts. Die Einschränkung auf den Bereich von $200 - 900 \text{ nm}$ kann einerseits durch die sehr geringe Intensität des Sonnen-Spektrums unterhalb von 250 nm , andererseits und durch die von der Bandlücke begrenzte Absorption für Wellenlängen größer 800 nm begründet werden. Die ARC erzeugt für den Bereich zwischen $400 - 800 \text{ nm}$ eine sehr geringe Reflektivität von ungefähr 5% und reduziert den Verlust deutlich. Ein reiner GaAs-Kristall würde das Licht in diesem Spektrum zu 30 bis 50% reflektieren. Die EQE, welche die Effizienz der Umwandlung von einfallenden Photonen in Ladungsträger angibt (siehe Kapitel 2), zeigt einen steilen Anstieg ab 400 nm auf ein Plateau von ungefähr 75%. Ab einer Wellenlänge von 650 nm fällt sie wieder deutlich ab, bis sie ab 800 nm bei 0% liegt. Beide Zellen zeigen identische Verläufe. Die Ergebnisse sind dahingehend konsistent mit den Resultaten der

strukturellen Charakterisierung. Aus der Kombination der Reflektivität mit der EQE lässt sich interne Quanteneffizienz (IQE) der Solarzelle bestimmen. Durch die hohe Qualität der ARC ähnelt die EQE dem Verlauf der IQE über weite Bereiche und wird hier nicht extra gezeigt.

Der Verlauf der EQE wird durch verschiedene Effekte beeinflusst. Im kurzwelligen Bereich, in der Region um 400 nm , werden die Photonen bereits früh (in den oberen Lagen der Solarzelle) absorbiert. Ein Einbruch der EQE hier deutet auf eine zu hohe Defektdichte innerhalb der Raumladungszone hin. Langwelligeres Licht, zwischen $700 - 800\text{ nm}$, ist nach $1\ \mu\text{m}$ Ga(AsP) zu 50 bis 90% absorbiert. Bei einer Schichtdicke von $1.25\ \mu\text{m}$ kann die Zelle also noch nicht alles Licht absorbieren und ein Teil geht verloren. Daneben ist die Defektdichte gerade im Bereich nahe der Pufferstruktur höher, da die Fadenversetzungen mit zunehmender Schichtdicke annihilieren¹ können. Beide Ursachen zusammen führen zu dem Einbruch der EQE im langwelligen Bereich. In [55] wird der Einfluss von Defekten auf die EQE am Beispiel einer GaAs-Solarzelle auf Si- und GaAs-Substrat gezeigt. Ein vergleichbarer Einbruch der EQE gerade für größere Wellenlängen ist auch dort sichtbar. Ob der reduzierte Maximalwert der EQE von ungefähr 75% durch die hohe TDD oder durch eine zu geringe Schichtdicke, wodurch nicht das komplette Licht absorbiert werden kann, verursacht wird, kann erst durch die Verwendung von optimierten Pufferstrukturen beantwortet werden.

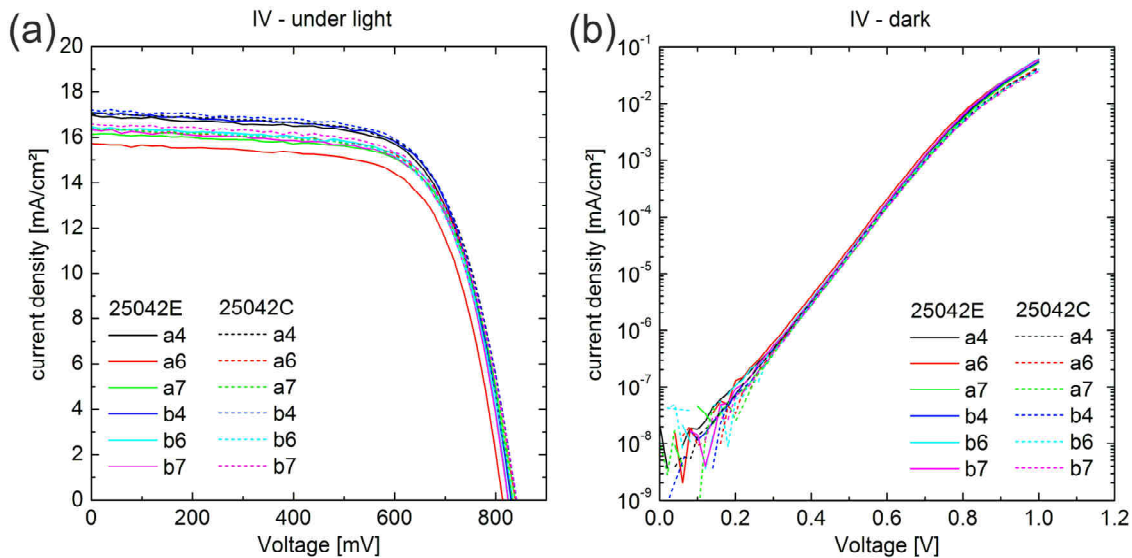


Abbildung 7.10: Hell- (a) und Dunkel-IV-Kennlinien (b) der Solarzellen.

Neben der EQE sind auch die IV-Kennlinien für eine Bewertung einer Solarzelle wichtig.

¹ Fadenversetzungen mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren vernichten sich beim Zusammentreffen.

Abbildung 7.10 zeigt die hell- (mit Beleuchtung) (a) und dunkel- (ohne Beleuchtung) (b) IV-Kennlinien der einzelnen Zellen. In (a) ist die charakteristische Diodenkennlinie zu sehen, die um den Photostrom verschoben ist. Die leicht negative Steigung im Bereich von $0 - 600 \text{ mV}$ deutet auf einen Parallelwiderstand hin. Die Ursache ist vermutlich ein durch Versetzungen verursachter Leckstrom innerhalb der Solarzelle. Im Bereich oberhalb 600 mV fällt der Strom dagegen langsamer als erwartet ab. Das deutet auf einen erhöhten Serienwiderstand hin. Folgende Ursachen kommen hierfür in Frage: (i) eine unzureichende Dotierung des Si-Puffers oder der GaP-Nukleation; (ii) ein zu hoher Widerstand innerhalb des metamorphen Puffers durch Defekte und unzureichende Dotierung; (iii) Probleme beim Ladungsträger-Übergang von direkten Halbleitern (Ga(AsP)) zu indirekten Halbleitern (GaP & Si); (iv) schlechte Metall-Halbleiterkontakte. Die dunkel IV-Kennlinie deutet auf einen $n = 2$ Diodenfaktor¹ hin, und damit auf eine erhöhte Rekombination innerhalb der Raumladungszone. Auch dies kann mit einer zu hohen Defektdichte in dieser Region in Verbindung gebracht werden.

Die IV-Kennlinien der einzelnen Zellen weisen nur geringe Schwankungen auf. Einzig die Zelle a6 weist schlechtere Werte für die hell IV-Kennlinie auf. Ein Vergleich ihrer Position auf der Maske (Abbildung 3.6) und der PL-Intensitäts-Karte des 6° fehlorientierten Wafers (Abbildung 7.8 (b) & (c)) kann diesen Einbruch möglicherweise erklären. Die lokal reduzierte PL-Intensität kann durch eine räumlich begrenzte Erhöhung der Defektdichte verursacht sein, und somit zu einer geringfügig schlechteren IV-Kennlinie führen.

In Tabelle 7.4 sind die Parameter einiger Solarzellen zusammengefasst. Dabei werden, soweit vorhanden, folgende Daten gezeigt: (i) aktive Solarzellenfläche; (ii) Bandlücke; (iii) V_{OC} ; (iv) J_{SC} ; (v) Füllfaktor FF; (vi) Effizienz η ; (vii) TDD. Zum Vergleich sind zusätzlich die Daten einiger Zellen aus der Literatur aufgeführt. Die TDD für die Zellen dieser Arbeit stammen dabei aus der PV-TEM-Analyse aus Tabelle 7.1. Im Vergleich liegen alle TDD im Bereich von 10^8 cm^{-2} . Damit sind sie drei Größenordnungen oberhalb der Grenze, bei der nur noch geringe negative Effekte durch diese Defekte hervorgerufen werden [135].

Der Einfluss der Defekte wirkt sich auf viele Parameter der Zelle aus. Insbesondere die Ladungsträgerlebensdauer und die Ladungsträgerdiffusionslänge [55, 135] werden stark eingeschränkt. Unter dieser Berücksichtigung kann nach [135] die Reduzierung der einzelnen Leistungs-Parameter der Solarzelle in Abhängigkeit der TDD berechnet werden. Die V_{OC} , die sich für optimale Zellen nach

$$V_{OC} = E_G - 0.4 \text{ eV} \quad (7.2)$$

¹ Der Diodenfaktor $n=2$ wurde durch eine Anpassung des exponentiellen Bereichs der dunkel IV-Kennlinie bestimmt.

Zelle	A	Eg	V_{oc}	J_{SC}	FF	η	TDD
	cm^2	eV	mV	mA/cm^2	%	%	$10^8 cm^{-2}$
2° off Substrat 25042C							
a4	1	1,59	841,2	17,1	67,8	9,7	5
b4	1	1,59	841,8	17,2	67,7	9,8	5
a6	0,25	1,59	838,8	16,4	68,7	9,4	5
b6	0,25	1,59	834,8	16,4	67,9	9,3	5
6° off Substrat 25042E							
a4	1	1,570	831,4	17	68	9,6	6
b4	1	1,570	830,5	17,1	68,6	9,7	6
a6	0,25	1,570	814,8	15,7	68,5	8,8	6
b6	0,25	1,570	825,1	16,4	69,6	9,4	6
NREL [9]							
MG227		1,79	1065	10,5	78,2	8,7	0,97
MG228		1,78	1078	9,8	77,3	8,2	1,7
MG297		1,71	985	13	76,8	9,8	0,94
Grassman [47]							
		1,7	> 1000	> 13	70		2

Tabelle 7.4: Daten ausgewählter Solarzellen inklusive einiger Vergleichswerte aus der Literatur.

aus der Bandlücke ergibt [9], reduziert sich bei einer TDD von $10^8 cm^{-2}$ um 30%. Bei einer Bandlücke von $1.58 eV$ ergibt sich so eine $V_{OC} = 825 meV$. Dieser Wert liegt genau im Bereich der gemessenen Spannungen. Hier muss jedoch angemerkt werden, dass das Modell für n-p-Solarzellen gerechnet wurde. Benutzt man das Modell, um die Effizienz und den J_{SC} für eine defektfreie Zelle zurück zu rechnen, ergibt sich $\eta = 26,1\%$ und $J_{SC} = 24,3 mA/cm^2$. Diese Werte liegen leicht unter dem Bereich einer sehr guten GaAs-Solarzelle [5] und geben einen Hinweis darauf was eine weitere Reduzierung der Defektdichte ermöglichen würde. Eine Ausnahme bildet der FF, der durch eine geringere Ladungsträgerdiffusionslänge zunächst kaum reduziert wird. Da die Fadenversetzungen jedoch parasitäre Leckströme verursachen können, kommt es auch hier zu einer Reduzierung durch die hohe Defektdichte. Die hohe As-Konzentration in den hier hergestellten Solarzellen führt zu einer Bandlücke die mit $1,57 - 1,59 eV$ um $0.1 - 0.2 eV$ unter den hier präsentierten Literaturergebnissen liegt. Dadurch können mehr Photonen absorbiert werden und J_{SC} steigt. Die V_{OC} sinkt jedoch, da sie proportional zu Bandlücke ist (Gleichung 7.2). Die Differenz von $200 meV$ in der Bandlücke erklärt damit die ungefähr um $200 mV$ kleinere V_{OC} im Vergleich zu den ersten beiden NREL-Zellen. Neben den unterschiedlichen Bandlücken besitzen die Literaturzellen keine ACR. Dadurch sinkt der J_{OC} nochmals. Beide Effekte können denn deutlich höheren Strom der Zellen dieser Arbeit erklären. Ein Vergleich der Füllfaktoren zeigt, dass die NREL Zellen ca, 10% besser sind. Da hier, wie zuvor bereits beschrieben,

viele Mechanismen mitwirken, ist die Identifizierung der verantwortlichen Ursachen schwierig. Mit 9.8% Effizienz erreichen die b4-Zelle auf 2° fehlorientiertem Substrat und die MG297-Zelle vom NREL den gleichen Spitzenwert. Ein Vergleich gestaltet sich jedoch schwierig, da es sich bei der letzteren um ein p-i-n-Design mit 2 μm Schichtdicke handelt, die aber eine höhere Bandlücke und keine ARC besitzt.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass eine erste, auf den metamorphen Puffern abgeschiedene Ga(AsP)-Einfach-Solarzelle gute Ergebnisse liefert. Die einfache p-n-Solarzelle und der metamorphe Puffer zeigen sowohl in den XRD-RSM als auch in den Querschnitts-TEM-Aufnahmen ein typisches Verhalten. Das lineare Grading erreicht eine vollständige Relaxierung wie in Kapitel 6.2 beschrieben. Leider ist die notwendige Rückverspannung ungenügend. Dadurch entstehen noch MDs während des Wachstums der Solarzelle, wodurch diese eine TDD im Bereich 10^8 cm^{-2} aufweist. Zusätzlich zu der hohen TDD verursacht die ungenügende Rückverspannung eine zu hohe As-Konzentration und damit eine zu niedrige Bandlücke. Die PL-Karten zeigen aber ansonsten eine sehr homogene Materialqualität, wodurch der Prozess ohne weitere Probleme auf größere Substrate transferiert werden könnte. Die am ISE prozessierten und vermessenen Solarzellen zeigen gute, für die TDD entsprechende, V_{OC} und J_{SC} . Die EQE und die anderen Parameter spiegeln die hohe Defektdichte innerhalb der Struktur wieder. Serien- und Parallel-Widerstände reduzieren den Füllfaktor. Es konnte jedoch eine Effizienz von 9,8% erreicht werden, was dem aktuellen Spitzenwert aus der Literatur entspricht. Die Effizienz der Solarzelle sollte sich durch folgende Maßnahmen weiter steigern lassen:

- Anwendung einer passenden Rückverspannung, wie sie in diesem Kapitel vorgeschlagen wurde
- Erhöhung der Schichtdicke der Solarzelle zur vollständigen Absorption der verfügbaren Photonen
- Vermeidung eines möglichen Serienwiderstands durch eine unzureichende Dotierung des Si-Puffers oder der GaP-Nukleation
- Optimierung der Oberflächenqualität durch ein Erhöhen der Wachstumsrate

Zusätzlich sollten metamorphe Puffer, welche bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden, für die Solarzelle getestet werden. Durch die höhere Gleitgeschwindigkeit könnten größere MDs entstehen und somit die Nukleationswahrscheinlichkeit für weitere Versetzungshalbschleifen reduziert werden. Damit könnte die TDD nochmals sinken. Die Verwendung unterschiedlicher Fehlorientierungen scheint zum aktuellen Kenntnisstand keinen Einfluss auf die Qualität der späteren Solarzelle zu haben. Diese Optimierungen sollten die Herstellung hocheffizienter Tandem-Zellen ermöglichen.

KAPITEL 8

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die Motivation für diese Arbeit war es eine hocheffiziente Tandem-Solarzelle auf Si-Substrat herzustellen. Dafür sollte in einem ersten Schritt eine Ga(AsP)-Einfach-Solarzelle auf einem metamorphen Puffer auf Si mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*, MOVPE) realisiert werden. Diese Aufgabe kann in drei Bereiche unterteilt werden, die getrennt voneinander behandelt wurden. Neben der Herstellung der eigentlichen Solarzelle musste zunächst ein Übergang zwischen dem unpolaren Si-Substrat und den polaren III-V-Verbindungshalbleitern über eine GaP-Nukleation geschaffen werden. Der Schwerpunkt der Arbeit lag dann in der Entwicklung eines metamorphen Puffers in dem die Relaxation der Verspannung erfolgt. Ein grundlegendes Verständnis dieses Vorgangs ist notwendig, um die Dichte der Kristalldefekte innerhalb der Solarzelle zu minimieren.

Ausgehend von den Erfahrungen mit der GaP-Nukleation auf exakten Si-Substraten für Laserstrukturen, wurden in dieser Arbeit fehlorientierte Substrate verwendet, die eine geringere Antiphasendomänendichte (APD-Dichte) versprechen. Zunächst wurde die gepulste Abscheidung der ersten Monolagen GaP bei tiefen Temperaturen durch eine genaue Anpassung des TEGa-Partialdrucks optimiert. Die verbesserten Wachstumsbedingungen verhindern die Bildung von Metalltröpfchen und somit die von ihnen verursachten Defekte. Außerdem erlauben sie eine präzise Kontrolle der Schichtdicke. Das Überwachsen dieser Saatschicht bei höheren Temperaturen wurde speziell für die hier verwendeten Substrate optimiert, um eine geeignete Oberflächenqualität zu erreichen. Durch Anpassen der Temperatur und der Zusammensetzung der Gasphase können Makrostufen verhindert werden. Transmissionselektronenmikroskopie-Analysen (TEM) belegen eine geringe APD-Dichte und zeigen sehr schön den Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Defektstruktur. Das Wachstum von Ga(AsP) für die Solarzelle und für den metamorphen Puffer ist mit

der MOVPE für den kompletten Zusammensetzungsbereich möglich und kann durch das Verhältnis der Präkursoren innerhalb der Gasphase genau kontrolliert werden. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Zusammensetzung der Gasphase und des Kristalls ist stark temperaturabhängig, wird aber nicht vom V/III-Verhältnis beeinflusst. Für eine genaue Kontrolle der Schichtdicken muss der Einfluss der Zusammensetzung und der Temperatur auf die Wachstumsrate berücksichtigt werden. Die n- und p-Dotierung mit DTBSi und DEZn ist im technologisch relevanten Bereich ohne Einschränkungen möglich, wobei die unterschiedlichen Dotiereffizienzen berücksichtigt werden müssen.

In dieser Arbeit wurde das Konzept der metamorphen Mehrfachschichten als Lösungsansatz für die Pufferstrukturen gewählt. Die Relaxation dieser gering verspannten Schichten bei denen die Gitterfehlanpassung kleiner 1,5% ist, kann durch ein empirisches „Zwei-Stufen-Modell“ beschrieben werden.

Im ersten Schritt dieses Modells kommt es zunächst zu einem vollverspannten, pseudomorphem Wachstum. Nach dem Überschreiten einer ersten kritischen Schichtdicke d_C entstehen vereinzelt Gitterfehlanpassungsversetzungen (*Misfitdislocation*, MD), welche lokal die Verspannungsenergie des Kristalls reduzieren aber zu keiner messbaren Veränderung der Gitterkonstante führen. Überschreitet das Produkt der Schichtdicke und der Gitterfehlanpassung einen Wert von 80 nm% setzt eine verstärkte Nukleation von Versetzungshalbschleifen an der Oberfläche ein, die zu einer hohen Dichte an 60°-Versetzungen an der Grenzfläche zwischen den beiden verspannten Schichten führt, wodurch eine messbare plastische Relaxation einsetzt. Durch ein weiteres Wachstum kommt es zu einer fortschreitenden Relaxation, wodurch die Verspannung linear abnimmt. Während dieser Phase entsteht eine Asymmetrie im Abbau der Verspannung in den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen der (001)-Ebene, wobei die [110]-Richtung eine geringere residuelle Verspannung aufweist. Dies wird durch veränderte Gleitgeschwindigkeiten der 60°-Versetzungen auf den {111}-Ebenen, bedingt durch die Polarität der Verbindungshalbleiter, verursacht. Durch Überwachsen der teilrelaxierten Schicht mit einer weiteren, stärker verspannten Schicht setzt der zweite Schritt der Relaxation ein. Die erhöhte Verspannung und die hohe Dichte an bereits vorhandenen Versetzungen löst Versetzungs-Multiplikationsmechanismen aus, wodurch weitere MDs gebildet werden. Dabei steigt die Fadenversetzungsdichte innerhalb der Schicht stark an, die Asymmetrie der Verspannung in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen wird ausgeglichen und es kommt zu einer vollständigen Relaxation der Schicht. Bedingt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und Ga(AsP) entsteht sogar eine tensile Verspannung bei Raumtemperatur.

Nachdem die untere Schicht vollständig relaxiert ist, setzt die Relaxation der oberen, sich im Wachstum befindenden Schicht, wie in Schritt eins beschrieben, ein. Durch Aufwachsen einer weiteren Schicht wiederholt sich dann der zweite Schritt, so dass alle überwachsenen Schichten vollständig relaxiert sind. Durch die lineare Abnahme der Verspannung mit

zunehmender Schichtdicke kann auch für Mehrfachsichten die residuelle Verspannung vorhergesagt werden. Mit dem Wissen der tatsächlichen Gitterkonstante kann eine spannungsfreie Schicht, wie sie für die Solarzelle benötigt wird, realisiert werden.

Durch die Relaxation der Ga(AsP)-Filme entsteht eine Verkippung (Tilt) der (001)-Netzebenen um die $\langle 110 \rangle$ -Achse, welche parallel zu den Stufenkanten der fehlorientierten Oberfläche liegt. In dieser Arbeit wurde sowohl negativer als auch positiver Tilt gemessen, wodurch die Oberfläche weniger bzw. mehr Stufen wie zuvor aufweist. Dieser Tilt wird durch eine ungleichmäßige Verteilung von 60° -Versetzungen, die einen Linienvektor parallel zur Drehachse aufweisen, auf die vier möglichen Gleitebenen, ausgelöst. Der negative Tilt verhält sich proportional zur Fehlorientierung und zur Gitterfehlانpassung und kann durch die unterschiedliche Projektion der Verspannung auf die vier Gleitebenen, beschrieben durch den Schmid-Faktor, erklärt werden. Der positive Tilt ist abhängig vom V/III-Verhältnis in der Gasphase, von der Wachstumstemperatur und von der Zusammensetzung des Kristalls. Er wird maximal für gleiche Anteile an As und P im Festkörper und kann nur für kleine Gitterfehlانpassungen beobachtet werden, bei welchen der negative Tilt gering ist, da sich beide Effekte überlagern. Ausgelöst wird der positive Tilt durch spezielle Oberflächenbedingungen, innerhalb derer Stufenkanten stabilisiert werden und so die Nukleation von bestimmten Halbschleifen bevorzugt wird. Die Asymmetrie der Versetzungen entsteht während des ersten Schritts der Relaxation, da der zweite Schritt das Verhältnis der Versetzungen nicht mehr verändert. Die absolute Anzahl an Versetzungen ist jedoch und somit steigt der Tilt.

Relaxieren Schichten im ersten Schritt stärker, z.B. durch eine höhere Schichtdicke, kommt es zu Wechselwirkungen, welche die Asymmetrie in der Verteilung der Versetzungen und damit den Tilt reduzieren.

Die durch das Versetzungsnetzwerk ausgelöste Oberflächenmodulierung (Cross-hatch) kann durch eine mittlere Grading-Rate und hohe Wachstumsraten minimiert werden. Bei der Wahl der Wachstumstemperatur muss aber die mögliche Bildung von Makrostufen berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der Fadenversetzungsdichten oberhalb der metamorphen Pufferschichten erfolgt idealerweise über Aufsichts-TEM-Proben, wobei aber besondere Vorsicht bei der Probenpräparation geboten ist. Photolumineszenz-Spektroskopie -Messungen (PL) eignen sich prinzipiell für eine qualitative Abschätzung der Defektdichte für Schichten mit großen Unterschieden. Für die in dieser Arbeit hergestellten Puffer wurden Fadenversetzungsdichten im Bereich von 10^8 cm^{-2} gemessen.

Die strukturelle Untersuchung der in dieser Arbeit gewachsenen p auf n Ga(AsP)-Einfach-Solarzellen zeigt eine ungenügende Rückverspannung der letzten Pufferschicht, wodurch es in dieser und in den folgenden Solarzellenschichten zur Relaxation kommt. Dadurch entstehen Fadenversetzungsdichten im Bereich von 10^8 cm^{-2} innerhalb der Solarzelle und

die Bandlücke ist mit $1,58\text{ eV}$ etwas unterhalb des gewünschten Werts. Die Zellen zeigen jedoch eine hohe laterale Homogenität in den PL-Untersuchungen. Mit einer maximalen Effizienz von $9,8\%$ erreichen die prozessierten Solarzellen den höchsten in der Literatur veröffentlichten Wert. Der Verlauf der externen Quanteneffizienz (EQE) und der Einbruch der Solarzellenparameter, wie der Leerlaufspannung V_{OC} , kann durch die verringerte Ladungsträgerdiffusionslänge, bedingt durch die hohe Anzahl der Versetzungen, erklärt werden.

Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse bieten einen Ausgangspunkt für weiterführende Experimente in drei Bereichen:

- Optimierung der Ga(AsP)-Einfach-Solarzelle
- Weiterentwicklung der Tandem-Solarzelle
- Weiterführende Experimente zur Relaxation

Zunächst können vier Maßnahmen getroffen werden, um die Effizienz der Ga(AsP)-Einfach-Solarzelle zu erhöhen. Eine angepasste Rückverspannung der letzten Schicht des Puffers und eine bessere Oberflächenqualität durch schnellere Wachstumsraten sollten die Kristallqualität der metamorphen Struktur deutlich erhöhen. Zusätzlich sollten mögliche parasitäre Serienwiderstände innerhalb des Si-Puffers und der GaP-Nukleation durch eine passende Dotierung minimiert werden. Zuletzt kann eine höhere Schichtdicke die Absorptionseffizienz verbessern, so dass keine Ladungsträger auf diesem Weg verloren werden. Neben diesen leicht umzusetzenden Schritten könnte ein p-i-n-Design getestet werden, um den Bereich der Raumladungszone zu vergrößern und so die geringe Ladungsträgerdiffusionslänge zu kompensieren.

Für eine Tandem-Solarzelle muss im nächsten Schritt eine epitaktische Si-Solarzelle mittels MOVPE hergestellt werden. Dafür muss die Dotierung von Si optimiert werden. Zusätzlich muss eine Tunnelodiode entwickelt werden, wobei diese im Si- oder im III-V-Halbleiterbereich integriert werden kann. Danach sollten die Ströme der Tandem-Solarzelle aufeinander abgestimmt werden. Dafür kann die Schichtdicke und die Bandlücke der oberen Zelle so angepasst werden, dass eine maximale Effizienz erreicht wird. Während dieses Prozesses muss auch die Kontaktierung der Zellen immer weiter optimiert werden.

Da der metamorphe Puffer einen elementaren Baustein innerhalb dieser Tandem-Solarzelle darstellt, bieten sich weitere Experimente zum Verständnis der Relaxation an, was zu einer Verbesserung seiner Qualität führen kann. Zunächst sollte eine Methode zur zuverlässigen und schnellen Bestimmung der Fadenversetzungsdichte entwickelt werden, wie z.B. die

Messung des vom Elektronenstrahl induzierten Stroms (*electron-beam-induced-current*, EBIC). Eine Untersuchung des Einflusses der Temperatur bei mittleren Grading-Raten erscheint vielversprechend, da die Versetzungen durch die erhöhte Gleitgeschwindigkeit längere MD-Segmente bilden könnten, wodurch die Anzahl der notwendigen Fadenversetzungen sinken sollte. Auch die Wirkung des V/III-Verhältnisses auf Fadenversetzungsdichte sollte geklärt werden. Durch eine verbesserte Oberflächenqualität könnte vielleicht die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zwillingen gesenkt werden, was die Fadenversetzungsdichte nochmal senken sollte, da Versetzungen nicht mehr beim Gleiten behindert werden.

Um die Ursache der positiven Verkipfung der Netzebenen eindeutig zu identifizieren wären Reflektions-Anisotropie-Spektroskopie-Messungen sinnvoll. Gerade der Einfluss der Zusammensetzung des V/III-Verhältnisses und der Wachstumstemperatur auf die Oberfläche muss geklärt werden, um einen möglichen Zusammenhang zu verifizieren. Um die Wirkung des zweiten Relaxationsschritts auf den positiven Tilt besser zu verstehen, sollten Schichten bei einer Temperatur von 625°C mit einer mittleren Grading-Rate hergestellt werden. Dabei sollte das Wachstum der Schichtstruktur einmal nach einer Schicht mit maximalen positiven Tilt abgebrochen, und einmal komplett gewachsen werden. Damit kann seine Entwicklung während der beiden Schritte eindeutig überprüft werden. Ein Vergleich der Netzebenenverkipfung mit einem Grading auf der Kationen-Seite, z.B. (GaIn)P, bei vergleichbaren Wachstumsbedingungen könnte weitere Informationen liefern, da die Gruppe-V-reiche Oberflächenrekonstruktion in diesem Fall nicht von der Zusammensetzung beeinflusst werden sollte.

KAPITEL 9

Summary

The aim of this work was to develop a 1.7eV Ga(AsP)- single-junction solar cell on a Si-substrate with the help of a metamorphic buffer-layer. This device serves as a proof-of-concept for a later tandem solar cell with a Si-bottom-cell, which could reach up to 43% efficiency. This task can be divided into three parts: (i) The polar III-V-nucleation layer on the non-polar Si-substrate. (ii) The optimisation of the metamorphic buffer which shifts the lattice constant to a larger value while simultaneously minimizing the threading dislocation density (TDD) in the following layers. (III) The growth and characterization of the Ga(AsP)-solar cell. The samples were grown by metal organic vapor phase epitaxy and were characterized with the help of X-ray-diffraction, transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence-spectroscopy (PL).

The first part of this work focused on expanding the knowledge of the GaP-nucleation, which was optimized for exact Si-substrates, to off-oriented Wafers. This was expected to lower Anti-phase-domain (APD) densities. By using the information gained from AFM and X-ray reflectometry measurements it was possible to adjust the partial pressure of the TEGa in low temperature flow modulated epitaxy to assure the optimal layer thickness and no metal-droplets, which can lead to the formation of defects. Step-bunching can occur in the second, high temperature growth step on off-oriented surfaces. Lowering the temperature and the V/III-ratio reduce this effect. The decrease in temperature leads to bigger APDs because the anti-phase-boundaries lie on {111}-planes instead of {112}-planes for higher temperatures.

In order to grow solar cells or metamorphic buffers it is necessary to control the composition of the Ga(AsP)-crystal, which can be easily adjusted by tuning the ratio of TBP to TBAs during the growth, however the temperature shows a strong influence on the incorporation of the individual elements. Further it is necessary to adjust the growth time to assure a constant layer thickness for different compositions and temperatures.

To optimize the metamorphic buffer the relaxation of Ga(AsP)-layers with low lattice

mismatch ($<1.5\%$) have been investigated. A "two-step-model" has been developed to describe the process. After a few nanometer of pseudomorphic growth, the layer starts to relax by the nucleation of half-loops at the surface, which glide to the interface between the strained layers and form 60° -dislocations. The relaxation starts, when the product of the thickness and the lattice mismatch reaches $80 \text{ nm}\%$. The residual strain is decreasing linearly with increasing layer thickness. During the first step the relaxation in $[110]$ -direction is promoted compared to the $[1-10]$ -direction due to different glide velocities of the dislocations caused by the polarity of the crystal. When a second, higher strained layer, is grown on top of the first layer, the strain of the later is drastically increased and the second relaxation process sets in. Due to the high, already existing defect density dislocation blocking happens and leads to defect multiplication processes, by which the first layer is then fully relaxed. This eliminates the asymmetry of the strain and leads to a high TDD within the lower layer. With the „two-step-model“ it is possible to estimate the strain state of the last layer by knowing its thickness. This allows the growth of a following unstrained layer to assure no further relaxation within the solar cell.

A tilt of the (001) -crystal-planes around the $\langle 110 \rangle$ -axis perpendicular to the off-cut-direction is caused by an inhomogeneous amount of 60° -dislocations with different Burgers-vectors. The negative tilt is proportional to the degree of off-cut and the lattice mismatch. The effective strain on the dislocations due to the projection on different glide planes causes this inhomogeneity. The positive tilt can be correlated to a surface effect which stabilizes steps and thus promotes the nucleation of one kind of half-loop dislocations. It is influenced by the V/III-ratio, the growth temperature and the crystal composition, with a maximum of tilt at 50%-As-concentration. The two tilts superimpose each other, thus the positive tilt is only visible for a low lattice mismatch. The measured high tilts are caused by the two-step relaxation process: The inhomogeneity arises due to the half-loop nucleation at the surface during the first step. During the second step the number of dislocations is increased by multiplication, however this is not influencing the ratio of the different dislocations. This causes an increase of tilt during the second step. If the layer relaxes further during the first step, the dislocation-network interacts with the newly formed half-loops and promotes the dislocations with different burgers-vectors, thus reducing the tilt.

The PV-TEM investigations of the final solar cell buffer-structures reveal a TDD in active region in the range of 10^8 cm^{-2} probably caused by an insufficient back step in the As-concentration of the last layer. This also leads to a slightly lower bandgap of 1.59 eV . The EQE and IV-curve show the influence of the high defect density. The reduced values of the V_{OC} and the other solar cell parameters can quantitatively be described when the reduced carrier-diffusion-length is included. The efficiency of 9.8% matches the highest reported values for a Ga(AsP)-single-junction.

Literaturverzeichnis

- [1] H. G. Meiners et al., Umweltauswirkungen von Fracking bei der Aufsuchung und Gewinnung von Erdgas aus unkonventionellen Lagerstätten, Technical report, Umweltbundesamt, 2012.
- [2] OECD, *Uranium 2007: Resources, Production and Demand*, OECD Publishing, 2008.
- [3] J. Nitsch, Weiterentwicklung der Ausbaustrategie Erneuerbare Energien Leitstudie 2008, Technical report, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2008.
- [4] W. Shockley und H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **32**, 510 (1961), DOI: 10.1063/1.1736034.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 12 (2012), DOI: 10.1002/pip.2163.
- [6] G. Timò, INTRODUCTION OF A NEW CPV- CELL ECONOMICAL PERFORMANCE INDEX, in *1st Workshop on Concentrating Photovoltaics*, number October, pages 1–5, Marburg, 2007.
- [7] J. Geisz und D. J. Friedman, *Semiconductor science and technology* **17**, 769 (2002).
- [8] I. Vurgaftman, J. R. Meyer und L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics* **89**, 5815 (2001), DOI: 10.1063/1.1368156.
- [9] J. Geisz, J. Olson, M. Romero, C. Jiang und A. Norman, 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference , 772 (2006), DOI: 10.1109/WCPEC.2006.279570.
- [10] L. Vegard, *Zeitschrift fuer Physik* **5**, 17 (1921), DOI: 10.1007/BF01349680.
- [11] J. Chelikowsky und M. Cohen, *Physical Review B* **14** (1976).

- [12] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer, 6th edition, 2002.
- [13] D. Hull und D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, Elsevier, 4th edition, 2011.
- [14] D. Holt und B. Yacobi, *Extended Defects in Semiconductors*, Cambridge University Press, 2007.
- [15] J. Blanc, *Philosophical Magazine* **32**, 1023 (1975), DOI: 10.1080/14786437508221670.
- [16] I. Yonenaga, *Materials Transactions* **46**, 1979 (2005), DOI: 10.2320/mater-trans.46.1979.
- [17] J. Patel und A. Chaudhuri, *Physical Review* **143**, 601 (1966), DOI: 10.1103/PhysRev.143.601.
- [18] E. Spiecker und W. Jäger, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 12767 (2002).
- [19] R. S. Goldman, K. L. Kavanagh, H. H. Wieder, S. N. Ehrlich und R. M. Feenstra, *Journal of Applied Physics* **83**, 5137 (1998), DOI: 10.1063/1.367331.
- [20] E. A. Fitzgerald, *Materials Science Reports* **7**, 87 (1991), DOI: 10.1016/0920-2307(91)90006-9.
- [21] N. J. Quitariano und E. A. Fitzgerald, *Journal of Applied Physics* **101**, 073509 (2007), DOI: 10.1063/1.2717156.
- [22] D. Pashley, *Advances in Physics* **5**, 173 (1956), DOI: 10.1080/00018735600101175.
- [23] P. F. Fewster, *X-ray Scattering from Semiconductors*, Imperial College Press, 2nd edition, 2003.
- [24] J. Matthews, *Journal of Crystal Growth* **27**, 118 (1974).
- [25] P. M. J. Maree et al., *Journal of Applied Physics* **62**, 4413 (1987), DOI: 10.1063/1.339078.
- [26] V. I. Vdovin, *physica status solidi (a)* **171**, 239 (1999), DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199901)171:1<239::AID-PSSA239>3.0.CO;2-M.
- [27] H. Strunk, W. Hagen und E. Bauser, *Applied Physics* **18**, 67 (1979), DOI: 10.1007/BF00935905.
- [28] J. Narayan und S. Sharan, *Materials Science and Engineering: B*, 261 (1991).
- [29] K. Volz et al., *Journal of Crystal Growth* **315**, 37 (2011), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.036.

- [30] D. Chadi, *Physical Review Letters* **59**, 1691 (1987).
- [31] W. Harrison, E. Kraut, J. Waldrop und R. Grant, *Physical Review B* **18**, 4402 (1978).
- [32] A. Beyer, *Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Galliumphosphid auf Silizium*, Doktorarbeit, Universität Marburg, 2012.
- [33] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 1st edition, 2003.
- [34] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, Wiley-VCH, 1st edition, 2005.
- [35] S. Koynov, M. S. Brandt und M. Stutzmann, *Applied Physics Letters* **88**, 203107 (2006), DOI: 10.1063/1.2204573.
- [36] H. Cotal et al., *Energy & Environmental Science* **2**, 174 (2009), DOI: 10.1039/b809257e.
- [37] A. Bett, III-V Multi-Junction Solar Cells Status and R&D Pathes, Technical report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg, 2011.
- [38] A. Vos, *Journal of Physics D: Applied Physics* **13**, 839 (1980), DOI: 10.1088/0022-3727/13/5/018.
- [39] J. Ohlmann, *Wachstum und Charakterisierung von (GaIn)(NAsP) Solarzellenstrukturen für die Integration auf Silizium*, Diplomarbeit, Philipps University Marburg, 2008.
- [40] C. Fetzer et al., *Journal of Crystal Growth* **261**, 341 (2004), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.026.
- [41] R. King, M. Haddad und T. Isshiki, Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Solar Cells, in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference.*, volume 1, pages 982–985, 2000.
- [42] J. F. Geisz et al., *Applied Physics Letters* **91**, 023502 (2007), DOI: 10.1063/1.2753729.
- [43] M. Lueck, C. Andre und A. Pitera, *Electron Device* **27**, 142 (2006).
- [44] S. A. Ringel et al., *MRS Proceedings* **836**, 1 (2011), DOI: 10.1557/PROC-836-L6.2.
- [45] P. Sharma, M. T. Bulsara und E. A. Fitzgerald, High Quality Epitaxial Growth of GaAsyP1-y Alloys on Si1-xGex Virtual Substrates, in *ECS Transactions*, volume 33, pages 843–848, 2010.

- [46] T. J. Grassman, A. M. Carlin und S. A. Ringel, Metamorphic GaAsP and InGaP photovoltaic materials on Si for high-efficiency III-V/Si multijunction solar cells, in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 002029–002033, IEEE, 2010.
- [47] T. J. Grassman, M. Brenner und A. Carlin, *Photovoltaic* (2009).
- [48] T. J. Grassman, M. Brenner und M. Gonzalez, *on electron devices* **57**, 3361 (2010).
- [49] K. Hayashi, T. Soga und H. Nishikawa, MOCVD growth of GaAsP on Si for tandem solar cell application, in *Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1890–1893, 1994.
- [50] G. B. Stringfellow, *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press, 2nd edition, 1998.
- [51] S. Oberhoff, *Morphologie innerer Grenzflächen in verdünnt stickstoffhaltigen III/V-Materialsystemen*, Doktorarbeit, Philipps Universität Marburg, 2007.
- [52] H. Murata, I. H. Ho und G. B. Stringfellow, *Journal of Crystal Growth* **170**, 219 (1997).
- [53] G. S. Chen, D. H. Jaw und G. B. Stringfellow, *Applied Physics Letters* **57**, 2475 (1990), DOI: 10.1063/1.103834.
- [54] G. S. Chen, D. H. Jaw und G. B. Stringfellow, *Journal of Applied Physics* **69**, 4263 (1991), DOI: 10.1063/1.348398.
- [55] C. L. Andre et al., Impact of threading dislocations on both n/p and p/n single junction GaAs cells grown on Ge/SiGe/Si substrates, in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, number 001, pages 1043–1046, IEEE, 2002.
- [56] R. Schmitt, *Wachstum und Charakterisierung metamorpher Ga(AsP)-Pufferstrukturen für Tandem-Solarzellen auf Silizium*, Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, 2012.
- [57] P. Fewster, *Journal of Material Science: Materials in electronics* **10**, 175 (1999).
- [58] P. Fewster, *Thin solid films* **319**, 1 (1998), DOI: 10.1016/S0040-6090(97)01099-7.
- [59] M. Krumrey, M. Hoffmann und M. Kolbe, *PTB-Mitteilungen* **115**, 38 (2005).
- [60] M. Tolan, *X-Ray scattering from soft-matter thin films*, Springer, 1999.
- [61] M. Knoll und E. Ruska, *Zeitschrift für Physik* **78**, 318 (1932).

- [62] N. Sommer, *Bor-haltige Materialsysteme zur Anwendung in Tandem-Solarzellen auf Silizium*, Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, 2011.
- [63] E. A. Fitzgerald, D. Ast und P. Kirchner, *Journal of Applied Physics* **63**, 693 (1988).
- [64] D. B. Williams und C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 1st edition, 1993.
- [65] L. J. van der Pauw, *Philips Technical Review* **20**, 220 (1958).
- [66] H. Kroemer, *Journal of Crystal Growth* **81**, 193 (1987).
- [67] S. F. Fang et al., *Journal of Applied Physics* **68**, R31 (1990).
- [68] D. L. Miller und J. S. Harris, *Applied Physics Letters* **37**, 1104 (1980), DOI: 10.1063/1.91889.
- [69] I. Vurgaftman, J. R. Meyer und L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics* **89**, 5815 (2001).
- [70] B. Kunert, A. Klehr, S. Reinhard, K. Volz und W. Stolz, *Electronics Letters* **42**, 601 (2006).
- [71] S. Liebich et al., *Applied Physics Letters* **99**, 071109 (2011).
- [72] B. Kunert, K. Volz, J. Koch und W. Stolz, *Applied Physics Letters* **88**, 182108 (2006).
- [73] B. Kunert, K. Volz und W. Stolz, *Physica Status Solidi (B)* **244**, 2730 (2007).
- [74] I. Németh, *Transmission electron microscopic investigations of heteroepitaxial III/V semiconductor thin layer and quantum well structures*, Doktorarbeit, Universität Marburg, 2008.
- [75] A. Beyer et al., *Journal of Applied Physics* **109**, 083529 (2011), DOI: 10.1063/1.3567910.
- [76] A. Beyer et al., *Journal of Applied Physics* **111**, 083534 (2012), DOI: 10.1063/1.4706573.
- [77] G. Lukin, *Herstellung und strukturelle Analyse von GaP-Schichten auf Si (001)*, Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, 2008.
- [78] W. Mullins und J. P. Hirth, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 1391 (1963).

- [79] P. Hahn, W. Schmidt, F. Bechstedt, O. Pulci und R. Del Sole, *Physical Review B* **68**, 2 (2003), DOI: 10.1103/PhysRevB.68.033311.
- [80] L. Töben, T. Hannappel, K. Möller und H. Crawack, *Surface science* **494** (2001).
- [81] G. B. Stringfellow, *Journal of Applied Physics* **54**, 404 (1983), DOI: 10.1063/1.331719.
- [82] Gunnar Zimmermann, *Einflußneuartiger Ausgangsmaterielien in der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) auf die physikalischen Eigenschaften von III/V-Halbleiterstrukturen*, Doktorarbeit, Philipps University Marburg, 1994.
- [83] S. Li und N. Buchan, *Journal of crystal growth* **98**, 309 (1989).
- [84] S. H. Li, C. A. Larsen, N. I. Buchan und G. B. Stringfellow, *Journal of Electronic Materials* **18**, 457 (1989), DOI: 10.1007/BF02657995.
- [85] G. B. Stringfellow, *Journal of Crystal Growth* **62**, 225 (1983).
- [86] M. R. Leys, H. Titze, L. Samuelson und J. Petruzzello, *Journal of Crystal Growth* **93**, 504 (1988), DOI: 10.1016/0022-0248(88)90574-X.
- [87] P. W. Lee, T. R. Omstead, D. R. McKenna und K. F. Jensen, *Journal of Crystal Growth* **85**, 165 (1987), DOI: 10.1016/0022-0248(87)90218-1.
- [88] M. Yoshida, *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 677 (1985), DOI: 10.1149/1.2113929.
- [89] S. Leu, H. Protzmann und F. Höhnsdorf, *Journal of Crystal Growth* **195**, 91 (1998).
- [90] T. Kikkawa, *Journal of electronic materials* **21** (1992).
- [91] X.-L. Wang, A. Wakahara und A. Sasaki, *Journal of Crystal Growth* **158**, 49 (1996), DOI: 10.1016/0022-0248(95)00341-X.
- [92] V. S. Sundaram et al., *Applied Physics Letters* **54**, 671 (1989), DOI: 10.1063/1.100883.
- [93] D. J. Dunstan, P. Kidd, L. K. Howard und R. H. Dixon, *Applied Physics Letters* **59**, 3390 (1991), DOI: 10.1063/1.105684.
- [94] B. Dodson, *Annual Review of Materials Science* **19**, 419 (1989), DOI: 0084-6600/89/0801.
- [95] R. Beanland, D. J. Dunstan und P. J. Goodhew, *Advances in Physics* **45**, 87 (1996), DOI: 10.1080/00018739600101477.

- [96] M. J. Mori, S. T. Boles und E. A. Fitzgerald, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **28**, 182 (2010), DOI: 10.1116/1.3290762.
- [97] J. Schöne, *GaInP/GaInAs/Ge-Heterostrukturen für Tripelsolarzellen: Mikrostrukturuntersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie und hochauflösender Röntgenbeugung*, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2005.
- [98] J. Nijenhuis und P. Wel, *Journal of Physics D: Applied Physics* **29**, 2961 (1996).
- [99] J. Narayan und S. Sharan, *Materials Science and Engineering: B*, 261 (1991).
- [100] I. Yonenaga, *Journal de Physique III*, 1435 (2010).
- [101] K. Sumino und I. Introduction, *Journal of Applied Physics* **73**, 1681 (1993).
- [102] B. A. Fox und W. A. Jesser, *Journal of Applied Physics* **68**, 2739 (1990), DOI: 10.1063/1.346450.
- [103] M. Abrahams, *Applied Physics Letters* **21**, 185 (1972), DOI: 10.1063/1.1654336.
- [104] K. Kavanagh, M. Capano und L. Hobbs, *Journal of Applied Physics* **64**, 4843 (1988).
- [105] V. M. Kaganer, R. Köhler, M. Schmidbauer und R. Opitz, *Physical Review B* **55**, 1793 (1997).
- [106] K. Jagannadham und J. Narayan, *Journal of Electronic Materials* **20**, 767 (1991), DOI: 10.1007/BF02665963.
- [107] B. W. Dodson, *Applied Physics Letters* **53**, 37 (1988), DOI: 10.1063/1.100115.
- [108] N. J. Quitoriano und E. A. Fitzgerald, *Journal of Applied Physics* **102**, 033511 (2007), DOI: 10.1063/1.2764204.
- [109] J. Groenen, G. Landa, R. Carles, P. S. Pizani und M. Gendry, *Journal of Applied Physics* **82**, 803 (1997), DOI: 10.1063/1.365775.
- [110] E. Spiecker, *Philosophical Magazine* **86**, 4941 (2006), DOI: 10.1080/14786430600724447.
- [111] I. Yonenaga, K. Sumino, G. Izawa, H. Watanabe und J. Matsui, *Journal of Materials Research* **4**, 361 (2011), DOI: 10.1557/JMR.1989.0361.
- [112] E. A. Fitzgerald et al., *Materials Science and Engineering: B* **67**, 53 (1999), DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00209-3.
- [113] D. J. Dunstan et al., *Applied Physics Letters* **65**, 839 (1994), DOI: 10.1063/1.112177.

- [114] D. J. Dunstan, *Journal of Material Science: Materials in electronics* **8**, 337 (1997).
- [115] A. V. Drigo et al., *Journal of Applied Physics* **66**, 1975 (1989), DOI: 10.1063/1.344335.
- [116] R. People und J. C. Bean, *Applied Physics Letters* **47**, 322 (1985), DOI: 10.1063/1.96206.
- [117] E. Spiecker, M. Seibt, W. Schröter, R. Winterhoff und F. Scholz, *Applied Surface Science* **188**, 61 (2002), DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00731-0.
- [118] S. G. Tavakoli, O. Hulko und D. A. Thompson, *Journal of Applied Physics* **103**, 103527 (2008), DOI: 10.1063/1.2927498.
- [119] M. Capano, *Physical Review B* **45**, 11768 (1992), DOI: 10.1103/PhysRevB.45.11768.
- [120] D. J. Dunstan, *Philosophical Magazine A* , 37 (1996).
- [121] G. Olsen und R. Smith, *physica status solidi (a)* **31**, 739 (1975).
- [122] J. Ayers und S. Gandhi, *Journal of crystal growth* **113**, 430 (1991), DOI: 10.1016/0022-0248(91)90077-I.
- [123] H. Nagai, *Journal of Applied Physics* **45**, 3789 (1974), DOI: 10.1063/1.1663861.
- [124] Y. Takagi, Y. Furukawa, A. Wakahara und H. Kan, *Journal of Applied Physics* **107**, 063506 (2010), DOI: 10.1063/1.3310479.
- [125] M. Natali, *Physical Review B* **62**, 54 (2000).
- [126] F. Riesz, *Czechoslovak journal of physics* **44**, 131 (1994).
- [127] G. S. Chen und G. B. Stringfellow, *Applied Physics Letters* **59**, 3258 (1991), DOI: 10.1063/1.105750.
- [128] F. Riesz, *Journal of Applied Physics* **79**, 4111 (1996), DOI: 10.1063/1.361774.
- [129] P. Kurpas, A. Oster, M. Weyers und A. Rumberg, *Journal of Electronic* **26**, 1159 (1997).
- [130] M. Zorn, J. Jönsson und W. Richter, *Physica Status Solidi (a)* **152**, 23 (1995).
- [131] J. Jönsson et al., *Applied Physics Letters* **64**, 1998 (1994), DOI: 10.1063/1.111718.
- [132] M. Zorn, J. Jönsson und A. Krost, *Journal of Crystal Growth* **145**, 53 (1994).

-
- [133] T. J. Gosling, R. Bullough, S. C. Jain und J. R. Willis, *Journal of Applied Physics* **73**, 8267 (1993), DOI: 10.1063/1.353445.
- [134] F. Akasheh, H. M. Zbib, J. P. Hirth, R. G. Hoagland und A. Misra, *Journal of Applied Physics* **102**, 034314 (2007), DOI: 10.1063/1.2757082.
- [135] M. Yamaguchi, A. Yamamoto und Y. Itoh, *Journal of Applied Physics* **59**, 1751 (1986), DOI: 10.1063/1.336439.
- [136] S. Preibisch, S. Saalfeld und T. Pavel, *Bioinformatics* **25**, 1463 (2009).
- [137] J. Ayers, *Journal of crystal growth* **135**, 71 (1994), DOI: 10.1016/0022-0248(94)90727-7.
- [138] P. Kidd, P. F. Fewster und N. L. Andrew, *Journal of Physics D: Applied Physics* **28**, A133 (1995), DOI: 10.1088/0022-3727/28/4A/026.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht über die Bandlücke und die Gitterkonstante einiger III-V-Halbleiter.	3
2.1	Diamant- und Zinkblende-Kristallstruktur	6
2.2	Millerschen Indizes einiger Kristallebenen	7
2.3	Polarität innerhalb des Zinkblendekristalls.	9
2.4	Schematische Bandstruktur für direkte und indirekte Halbleiter.	10
2.5	Bandstruktur für GaAs und GaP	12
2.6	Bestimmung des Burgers-Vektors	14
2.7	60°-Versetzungen: glide- und shuffel-Konfiguration	15
2.8	Aufspaltung einer 60°-Versetzung in zwei partielle Versetzungen.	16
2.9	Gleitbewegung einer 60°-Versetzung.	17
2.10	Drei Fälle des epitaktischen Wachstums	18
2.11	Übersicht über die möglichen 60°-Versetzungen in [110]-Richtung	20
2.12	Definition des Vorzeichens des Tilts	21
2.13	Entstehung der Misfitdislocations	22
2.14	Verlauf der Antiphasen-Grenzen.	24
2.15	Physikalische Grundlagen des pn-Übergangs.	26
2.16	Absorption von Photonen in einer Solarzelle.	27
2.17	IV-Kennlinie einer Solarzelle mit und ohne Licht.	29
2.18	Bandlücken innerhalb einer Solarzelle.	30
2.19	Prinzip der Multi-junction-Solarzelle.	31
2.20	Isoeffizienz-Plot einer Tandem-Solarzelle.	33
3.1	Übersicht der MOVPE-Anlage.	37
3.2	Kristall-Wachstum in der MOVPE.	39
3.3	Wachstumsmodi beim epitaktischem Wachstum	41
3.4	Schematische Übersicht der metamorphen Puffer.	43
3.5	Schematische Übersicht der Solarzellenstruktur	44
3.6	Prozessierungs-Maske der Solarzellen.	45

3.7	Schematischer Aufbau des Röntgen-Diffraktometers	47
3.8	Goniometerachsen des Röntgen-Diffraktometers.	48
3.9	XRD-Beugungsprofil eines MQWs.	49
3.10	Schematische Übersicht über den Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und XRD-Beugungsprofil.	50
3.11	Schematische Übersicht über die Messrichtungen im k-Raum.	51
3.12	Streugeometrie der Röntgenbeugung.	51
3.13	XRR Geometrie	54
3.14	XRR Messung	54
3.15	Querschnitts-TEM-Probenpräparation	58
3.16	Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM	60
3.17	Strahlengang im TEM bei BF- und DF-Abbildung.	61
3.18	Schematischer Vergleich von BF- und WB-DF-Abbildung einer Versetzung	62
3.19	DF- und WB-DF-TEM-Abbildungen.	63
3.20	Schematischer Aufbau des PL-Messplatzes.	65
3.21	Schematischer Aufbau eines AFMs.	67
4.1	Wachstumsschema der GaP-Nukleation	71
4.2	HR-TEM-Aufnahme der GaP-Nukleation mit zu hohem TEGa-Partialdruck.	72
4.3	Einfluss des TEGa-Partialdrucks auf die Oberflächen-Morphologie der GaP-Nukleation.	73
4.4	Einfluss des TEGa-Partialdrucks auf die Schichtdicke der GaP-Nukleation	74
4.5	Einfluss des V/III-Verhältnis auf die Oberflächen-Morphologie der GaP-Nukleation.	75
4.6	Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Oberflächen-Morphologie der GaP-Schicht.	76
4.7	Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Oberflächen-Morphologie der GaP-Schicht.	78
4.8	Einfluss der Wachstumstemperatur und des V/III-Verhältnisses auf die Wachstumsrate von GaP.	79
4.9	PV- und XS-DF-TEM-Aufnahmen der optimierten GaP-Si-Template. . .	80
4.10	PV- und XS-DF-TEM-Aufnahmen der 675°C GaP-Si-Template.	80
4.11	APD auf fehlorientiertem Si-Substraten	81
5.1	As-Einbau in Ga(AsP) in Abhängigkeit von TBAs zu Gruppe-V-Partialdruck für verschiedene Temperaturen.	84
5.2	As-Einbau in Ga(AsP) in Abhängigkeit von TBAs zu Gruppe-V-Partialdruck für verschiedene V/III Verhältnisse.	85

5.3	Wachstumsrate von Ga(AsP) in Abhängigkeit der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen	86
5.4	Dotierung von GaAs, GaP und GaAsP für DeZn (p-Dotierung) und DTBSiH (n-Dotierung).	90
6.1	Relaxation von GaAsP Einfachschichten in Abhängigkeit der Dicke	92
6.2	AFM und TEM Aufnahmen einer relaxierten Ga(AsP) Einfachschicht . .	94
6.3	[224]-XRD-RSM von GaP auf ex. Si in [110] und [1-10]	97
6.4	AFM-Aufnahme von teil-relaxiertem GaP auf ex Si.	98
6.5	(224)-XRD-RSM von 100nm Ga(AsP) auf GaP mit einer Fehlorientierung von 2° in A und B	99
6.6	Schmid-Faktor in Abhängigkeit der Fehlorientierung für 60°-Versetzungen	102
6.7	Verspannung in [110]- und [1-10]-Richtung für Ga(AsP) Vielfachschichten auf 2° fehlorientiertem Si bei 575°C und 625°C.	103
6.8	AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Einfach-, Doppel- und Mehrfachschichten-Proben bei 575°C und 625°C.	106
6.9	WB-DF-Querschnitts-TEM-Aufnahmen von Einfachschicht-, Doppelschicht- und Mehrfachschicht-Proben bei 575°C	107
6.10	WB-Querschnitts-TEM-Aufnahmen Doppelschicht-Proben bei 575°C und 625°C	109
6.11	Residuelle Verspannung in Abhängigkeit der Schichtdicke.	110
6.12	(004)-XRD-RSM von Ga(AsP) Mehrfach-Schichten auf GaP ex und 2°off.	113
6.13	Einfluss der As-Konzentration und der Gitterfehlانpassung auf die Verkippung der Kristallebenen bei 2° fehlorientiertem Si-Substrat.	115
6.14	Einfluss der Größe der Fehlorientierung auf den Tilt der Netzebenen aufgrund der Relaxation.	116
6.15	Einfluss des V/III-Verhältnisses auf den Tilt der Netzebenen aufgrund der Relaxation.	118
6.16	Einfluss der Temperatur auf den Tilt der Netzebenen gegenüber der darunter liegenden Schicht aufgrund der Relaxation.	119
6.17	Einfluss der Dotierung auf den Tilt der Netzebenen gegenüber der darunter liegenden Schicht aufgrund der Relaxation.	120
6.18	Der Einfluss der Schichtdicke auf den Tilt der Netzebenen gegenüber der darunter liegenden Schicht aufgrund der Relaxation.	121
6.19	Einfluss der Polarität auf den Tilt der Netzebenen gegenüber der darunter liegenden Schicht aufgrund der Relaxation.	122
6.20	Die Entwicklung der Verkippung der Netzebenen in Abhängigkeit des Wachstumsprozesses für 575°C und 625°C Wachstumstemperatur.	123

6.21	Der prozentuale Anteil der 60°-Versetzungen mit einem Burgers-Vektor, dessen Tilt-Anteil parallel zur Wachstumsrichtung liegt, für diverse Mehrfach- und Doppelschichten.	125
6.22	Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Oberflächen-Morphologie. . . .	128
6.23	Einfluss der Wachstumsrate auf die Oberflächen-Morphologie.	129
6.24	Einfluss der Grading-Rate auf die Oberflächen-Morphologie.	130
6.25	Einfluss des Substrats auf die Oberflächen-Morphologie.	131
7.1	BF-PV-TEM und WB-DF-PV-TEM zur Bestimmung der TDD.	135
7.2	WB-DF-PV-TEM von mit der Probenpräparation korrelierten Defekten .	136
7.3	PL von (GaIn)P-Ga(AsP)-DH-Struktur auf 5+1 Standard-Puffer	137
7.4	(004)- und (224)-RSM der Solarzellen auf 2° und 6° fehlorientiertem Si . .	141
7.5	WB-DF-XS-TEM der Solarzelle auf 2° fehlorientiertem Si	143
7.6	WB-DF-XS-TEM der Solarzelle auf 6° fehlorientiertem Si	145
7.7	PL-Map der Solarzelle auf 2° fehlorientiertem Si	146
7.8	PL-Map der Solarzelle auf 6° fehlorientiertem Si	147
7.9	Reflektivität und EQE der Solarzellen.	148
7.10	Hell- und Dunkel-IV-Kennlinien der Solarzellen.	149
A.1	Bestimmung der Halbwertsbreite aus (115)-XRD-RSM	180
A.2	Bestimmung der TDD für metamorphe Puffer auf 2° und 6° fehlorientiertem Si (001)	182

Tabellenverzeichnis

2.1	Nomenkatur des Gitters.	7
2.2	Übersicht über die 60°-Versetzen die kompressive Verspannung abbauen.	21
6.1	Einfluss der Polarität auf die Relaxation in die <110>-Richtungen	100
7.1	Defektdichten aus XRD und PV-TEM	136
7.2	Zusammensetzung aus PL und XRD	138
7.3	Zusammensetzung und Verspannung der Solarzellen	142
7.4	Daten ausgewählter Solarzellen inklusive einiger Vergleichswerte aus der Literatur.	151

Abkürzungsverzeichnis

AFM	atomic force microscopy
AM	air mass
APB	Anti Phase Boundary
APD	Antiphasendomäne
ARC	Anti-Reflectance Coating
bcc	body centered cubic
BF	Bright Field
BSF	Back Surface Field
CBED	Convergent beam electron diffraction
DEZn	Diethylzink
DF	Darkfield
DTBSi	Ditertiärbutylsilan
EBIC	electron-beam-induced-current
EPD	etch-pit-density
EQE	External Quantum Efficiency
fcc	face centered cubic
FME	fluss modulierte Epitaxie
FSF	Front Surface Field
GT	Growthtemperature
H ₂	Molekularer Wasserstoff
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscope
HR-XRD	High Resolution X-Ray Diffraction
IQE	Internal Quantum Efficiency
ISE	Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme
MBE	Molecular beam epitaxy
MD	Misfit Dislocation
MFC	Mass flow controller
ML	Monolayer
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

MQW	<u>m</u> ulti <u>q</u> uantum <u>w</u> ell
N ₂	Molekularer Stickstoff
PIPS	<u>P</u> räzisions <u>I</u> onen <u>P</u> oliersystem
PL	<u>P</u> hotolumineszenz- <u>S</u> pektroskopie
PV-TEM	<u>P</u> lan- <u>V</u> iew <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope
RAS	<u>R</u> eflektions- <u>A</u> nisotropie <u>S</u> pektroskopie
RC	<u>R</u> ocking- <u>C</u> urve
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
RMS	<u>R</u> oot <u>M</u> ean square <u>R</u> oughness
RSM	<u>R</u> eciprocal <u>S</u> pace <u>M</u> aps
SiH ₄	Monosilan
TBAs	<u>T</u> ertiärbutylarsin
TBP	<u>T</u> ertiärbutylphosphin
TDD	<u>T</u> hreading <u>D</u> islocation <u>D</u> ensity
TD	<u>T</u> hreading <u>D</u> islocation
TEGa	<u>T</u> riethylgallium
TEM	<u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope
V/III	V/III-Ratio
VCA	<u>V</u> irtual <u>C</u> rystal <u>A</u> pproximation
Voc	open-circuit <u>V</u> oltage
WB-DF	<u>W</u> eakbeam- <u>D</u> arkfield
XRR	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>R</u> eflectometry

ANHANG A

Defektdichtenbestimmung mittels XRD Halbwertsbreiten-Analyse

Alle klassischen Methoden der Versetzungsbestimmung (EBIC, EPD & PV-TEM) bedürfen einer aufwendigen Probenpräparation und sind nicht zerstörungsfrei. Dagegen könnte die TDD durch die Analyse der XRD-Peak-Profile zerstörungsfrei und mit moderatem Zeitaufwand ermittelt werden. Die Gefahr der Erzeugung von neuen Kristalldefekten durch die Probenpräparation ist ebenfalls nicht vorhanden. Zusätzlich können dabei große Probenbereiche vermessen werden, wodurch der Einfluss lokaler Inhomogenitäten reduziert wird. Dies ist besonders für geringe Defektdichten wichtig. Die Idee hinter dieser Methode ist der Einfluss der Versetzungen auf die Halbwertsbreiten (*full width half maximum*, FWHM) der XRD-Peaks in ω - 2θ -Richtung. Dabei beeinflussen Versetzungen die FWHM auf zwei Arten: (i) Sie rotieren lokal den Kristall; (ii) Sie erzeugen ein Spannungsfeld welches zu Unterschieden in der Gitterkonstante führt, wodurch der Bragg-Winkel lokal fluktuiert. Ayers [137] beschreibt, dass die gemessene Halbwertsbreite β_m eines XRD-Peaks, unter Annahme eines Gauss-förmigen Verlaufs, durch verschiedene Faktoren wie folgt beeinflusst wird:

$$\beta_m^2 = \beta_0^2 + \beta_d^2 + \beta_\alpha^2 + \beta_\varepsilon^2 + \beta_L^2 + \beta_r^2 \quad (\text{A.1})$$

wobei β_0^2 die intrinsische FWHM des Kristalls, β_d^2 die intrinsische FWHM des XRD-Aufbaus, β_α^2 die Verbreiterung durch die lokale Rotation, β_ε^2 die Verbreiterung durch das Spannungsfeld, β_L^2 die Verbreiterung durch die endliche Kristallgröße und β_r^2 die Verbreiterung durch die Krümmung der Probe darstellt. Für Proben hoher Schichtdicke ($> 1 \mu\text{m}$) kann der Einfluss von β_L^2 vernachlässigt werden. Die intrinsische Halbwertsbreiten können errechnet (β_0^2) bzw. vermessen werden (β_d^2). Auch der Einfluss der Krümmung

kann hier vernachlässigt werden. Dadurch kann Gleichung A.1 in

$$\beta_m^2 - \beta_0^2 + \beta_d^2 = \beta_\alpha^2 + \beta_\varepsilon^2 \quad (\text{A.2})$$

$$= K_\alpha + K_\varepsilon \tan^2 \theta \quad (\text{A.3})$$

umgeschrieben werden, wobei θ den Bragg-Winkel des verwendeten Reflexes darstellt. Dabei sind die in [137] beschriebenen Zusammenhänge für β_α^2 und β_ε^2 verwendet worden, wobei K_α und K_ε jeweils Funktionen der TDD sind. Durch die Auftragen der Halbwertsbreiten mehrerer Reflexe gegenüber des $\tan^2 \theta$ können somit K_α und K_ε aus dem Y-Achsenabschnitt und der Steigung gewonnen werden. Aus diesen Werten könnte unabhängig voneinander die TDD bestimmt werden. Es war nicht möglich die in [137] angegebene Formel für $K_\varepsilon(TDD)$ nach der TDD aufzulösen. Daher wurde in dieser Arbeit nur der Y-Achsenabschnitt zur Auswertung verwendet.

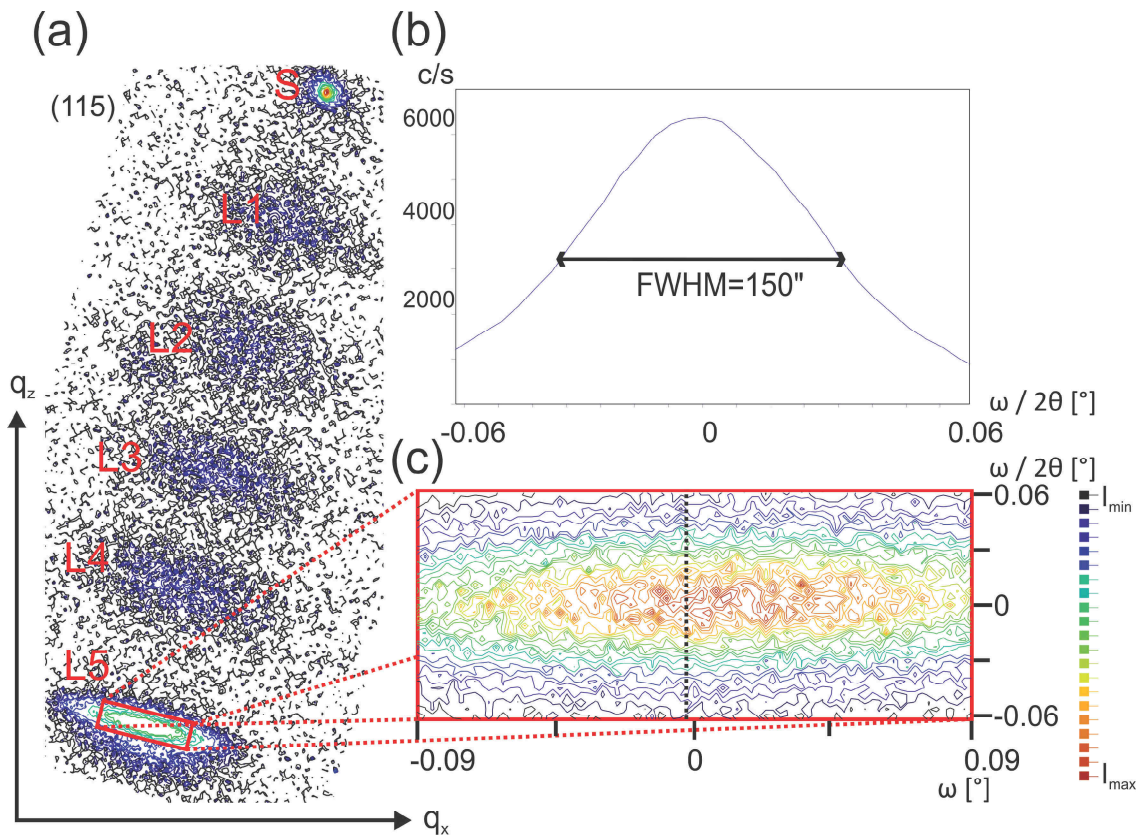


Abbildung A.1: Bestimmung der Halbwertsbreite des Ga(AsP)-Peaks aus einer (115)-RSM. (a) zeigt eine grobe RSM zu Bestimmung der Position des gewünschten Ga(AsP)-Peaks. Von diesem wird eine hochauflösende RSM (c) aufgenommen. (b) zeigt die Linienanalyse durch die 2D-RSM in (b) (gestrichelte Linie). Die Achsenskalen in (b) und (c) sind nur relativ. Die Farbskala zeigt die Intensitätsskala qualitativ.

Für die Bestimmung der Halbwertsbreiten wird zunächst eine grobe RSM oder eine RC

des Reflexes aufgenommen. Hiermit wird der Abstand zum Substratpeak genau ermittelt. Somit kann, nach einer genauen Justage auf den Substrat-Peak, eine hochaufgelöste RSM des Schichtpeaks aufgenommen werden. Abbildung A.1 zeigt die dafür nötigen Schritte. In (a) ist eine grobe Spacemap des (115)-Reflex gezeigt. Die verschiedenen Peaks repräsentieren die einzelnen Schichten des Mehrschicht-Puffers, angefangen beim Substrat-Peak (S), bis zum letzten Schichtpeak (L5). Nur der letzte Peak kann mit dieser Methode sinnvoll untersucht werden, da die Intensität der vergrabenen Schichten nicht ausreichen würden. Zusätzlich würden die darüber liegenden Schichten das Beugungsprofil nochmals verbreitern.

Nach der Lokalisierung des gewünschten Schichtpeaks relativ zum Substratpeak kann eine hochauflösende RSM dieses Bereichs vermessen werden. Um die gewünschte Auflösung zu erhalten, ist die Einschränkung auf den kleinen Bereich notwendig, da eine Messung sonst mehrere Wochen in Anspruch nehmen würde. Abbildung A.1 (c) zeigt den hochaufgelösten Ausschnitt der groben Gitterkarte in (a). Mit Hilfe der 2D-Information kann jetzt eine Messlinie (Abbildung A.1) durch den Peak in $\omega - 2\theta$ -Richtung gelegt werden. Die 2D-RSM ist notwendig, da eine unvollständige Relaxation den Schichtpeak senkrecht zu der Verbindungsgeraden zwischen Ursprung und Substrat verschieben würde. Eine einfache RC würde genau entlang dieser Verbindungsgeraden gemessen, wodurch die unvollständige Relaxation nicht berücksichtigt und die FWHM verfälscht würde. Um den Einfluss des Tilts auf die Peaks in den RSMs zu verhindern, wurden nur Reflexe in [1-10]-Richtung vermessen, da diese 90° zur Fehlorientierung liegt und keinen Tilt aufweist (Kapitel 6.3). Der so bestimmte Intensitätsverlauf in Abbildung A.1 (b) zeigt die erwartete Gauss-Form und erlaubt die Bestimmung der Halbwertsbreite in Bogensekunden.

Für die XRD-Testproben wurden $1 \mu\text{m}$ dicke Ga(AsP)-Schichten auf den Pufferstrukturen auf 2° und 6° fehlorientiertem Si-Substraten abgeschieden. Identische Strukturen dienen auch als Unterlage für die Solarzellen in Kapitel 7.2.

In dieser Arbeit wurden die (004)-, (115)-, (224)- und (444)-Reflexe vermessen um mehrere Datenpunkte für den in Gleichung A.3 gezeigten Zusammenhang zu erhalten. Abbildung A.2 zeigt die Quadrate der Halbwertsbreiten gegenüber dem Quadrat des Tangens der Braggwinkel für die 2° (Quadrate) und 6° (Dreiecke) fehlorientierten Substrate. Die aus den linearen Anpassungen gewonnen Y-Achsenabschnitte ergeben eine TDD von $12 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (2°) und $7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (6°) (Tabelle 7.1). Der Unterschied von einem Faktor zwei spricht für eine bessere Qualität der höheren Fehlorientierung. Der Vergleich mit der PV-TEM-Methode zur Bestimmung der TDD in Kapitel 7.1 in Tabelle 7.1 zeigt eine extrem hohe Abweichung von bis zu zwei Größenordnungen zwischen den beiden Methoden. Eine mögliche Ursache für Fehler in der XRD-Analyse ist der starke Einfluss des (444)-Reflexes. Da dieser Peak im Vergleich zu den anderen einen deutlich größeren Braggwinkel aufweist, führen kleine Abweichungen in der gemessenen Halbwertsbreite

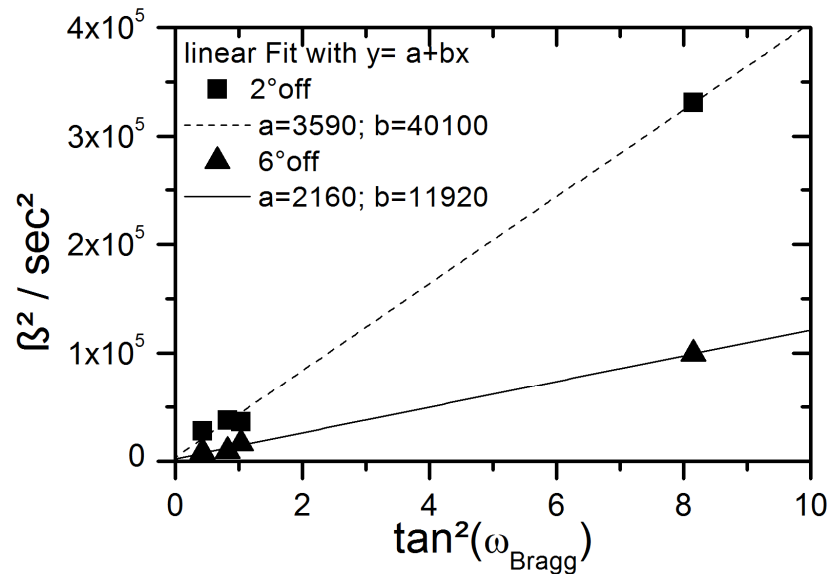


Abbildung A.2: Das Quadrat der Halbwertsbreiten des Ga(AsP)-Peaks aus XRD-Rocking curves für verschiedene Reflexe. Die Proben sind metamorphe Puffer (analog verwendet für die SZ) auf 2° und 6° fehlorientiertem Si (001). Die Geraden sind linearen Anpassungen.

zu einer starken Veränderung des Y-Achsenabschnitts in Abbildung A.2 und somit zu einer hohen Schwankung der TDD. Neben diesen messtechnischen Problemen, könnte der Ansatz für die Abhängigkeit K_α von der TDD fehlerhaft sein. Ayers [137] konnte mit dieser Methode zwar eine gute Übereinstimmung zwischen den TDDs aus K_α und K_ε nachweisen, verzichtet jedoch auf einen Vergleich mit anderen Experimenten. Auch der Versuch die Gleichung für K_ε nach der TDD aufzulösen gelang in dieser Arbeit nicht. Genauere Simulationen, der durch die Versetzungen verursachten Beugungsprofile, könnten bessere Ergebnisse liefern. Dies gestaltet sich jedoch schwierig, da hierfür die Versetzungstypen bekannt sein müssen. Bisherige Simulationen berücksichtigen nur Versetzungsnetzwerke an den Grenzflächen [105, 138]. Es ist wichtig anzumerken, dass neben Versetzungen auch weitere Kristalldefekte, wie Zwillinge oder Punktdefekte, die Röntgenbeugung beeinflussen. Diese Effekte wurde hier nicht berücksichtigt, sollten jedoch die FWHM ebenfalls erhöhen. Somit können sie als Ursache für die große Abweichung ausgeschlossen werden.

Da die Ergebnisse der PV-TEM-Methode durch die XS-TEM-Untersuchungen bestätigt wurden, kann diesen beiden Methoden vertraut werden. Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der TDD mittels XRD eignet sich daher nicht um eine quantitative Aussage über die TDD zutreffen. Durch eine Anpassung der Theorie mag dies jedoch möglich sein.

ANHANG B

Lebenslauf

- 04.12.1981** geboren in Bad Nauheim
- 1998-2001** Besuch des Burggymnasiums, Friedberg
- 2001** Abitur
- 2002-2006** Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
- 2006-2007** Studium der Physik an der University of Auckland, Neuseeland
- 2007** Postgraduate Diploma in Science, Hauptfach Physik
- 2007-2008** Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
- 2008** Physik-Diplom, Titel der Arbeit:
*Wachstum und Charakterisierung
von (GaIn)(NAsP) Solarzellenstrukturen
für die Integration auf Silizium*
- 2008-2012** Doktorand am Wissenschaftlichen Zentrum für
Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
- 2008-2012** Stipendiat des europäischen Graduiertenkolleg, *Electron-Electron
Interactions in Solids*, Philipps-Universität Marburg

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Bei Prof. Dr. Kerstin Volz möchte ich mich für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in ihrer Gruppe anzufertigen bedanken. Vielen Dank für die gute Betreuung, die spannenden Diskussionen und das offene Ohr für meine Probleme.

Prof. Dr. Wolfram Heimbrodts danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. habil. Wolfgang Stolz danke ich für die Aufnahme in das Struktur und Technologie Forschungslabor und die vielen konstruktiven Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Florian Gebhardt danke ich stellvertretend für das europäische Graduiertenkolleg „Electron-Electron Interaction in Solids“, welchem ich aufgrund der finanziellen Unterstützung zu Dank verpflichtet bin.

Dem Korrekturleseteam, bestehend aus Dr. Andreas Beyer, Eva Kowalinski, Dr. Gerson Mette, Miriam Mette, Regina Schmitt und Katharina Werner danke ich für das schnelle, manchmal etwas spontane Lesen meiner Arbeit. Euer Kommentare haben meine Arbeit merklich verbessert. Vielen Dank dafür.

Dank gilt meiner Diplomandin Regina Schmitt für ihre produktive und intensive Mitarbeit, die so das Projekt der Ga(AsP)-Tandem-Solarzelle über einen weiten Bereich mitgetragen hat. Ich danke Dir für die vielen Laborgespräche, vor allem für die vielen Fragen.

Meinen Mitstreitern bei der Entwicklung der GaP-Nukleation Dr. Andreas Beyer, Dr. Bernadett Kunert, Sven Liebich und Stefan Ziegler danke ich für die gute Zusammenarbeit, speziell bei der Herstellung der Template am Cluster.

Dr. Andreas Beyer danke ich für die Geduld für meine vielen Fragen und für die hilfreichen Tipps rund um die Kunst der Transmissionselektronenmikroskopie.

Ein besonderer Dank gilt dem Techniker-Team Celina Becker, Michael Hellwig, Stefan Reinhard und Thomas Ochs, die die vielen Geräte im Labor durch ihren unermüdlichen Einsatz am Laufen halten.

Bei unseren guten Seelen auf dem Sekretariat, Isabell Kimmel, Marina Koch und Elke Vaupel möchte ich mich herzlichst für die vielen organisatorischen Dingen bedanken, wodurch sie einem ein sorgenfreieres Arbeiten ermöglichen.

Den fleißigen IT-lern, Rafael Fritz und Martin Zimprich möchte ich für die Wartung und den Auf- bzw. Ausbau unserer Computer-Infrastruktur danken.

Meinen Büro-Kollegen, von denen ich hier stellvertretend nur die längsten Weggenossen Rafael Fritz und Katharina Werner aufzähle, danke ich für die gute und freundliche Atmosphäre und für die diversen Schokorationen am Spätnachmittag.

Dem gesamten STRL-Team gilt meine Dank für die wirklich tolle Zeit während aber auch außerhalb der Arbeitszeiten. Vielen Dank für die vielen schönen Momente. In der Hoffnung niemanden zu vergessen folgt eine Aufzählung aller aktiven und ehemaligen Mitglieder mit denen ich während meiner Zeit als Doktorand zusammen arbeiten durfte: Andreas Arndt, Celina Becker, Andreas Beyer, Ronald Buß, Khaled Alexander El-Omar, Rafael Fritz, Katharina Gries, Benedikt Haas, Lukas Hadasch, Bernd Heinen, Kakhaber Jandieri, Christoph Jurecka, Isabell Kimmel, Christoph Klein, Nikolai Knaub, Alexander König, Bernardette Kunert, Sven Liebich, Eugen Lietke, Nico Lison, Peter Ludewig, Christian Lück, Björn Jakob Müller, Lukas Nattermann, Igor Nemeth, Thomas Ochs, Andreas Oppermann, Markus Riotte, Stefan Reinhard, Riccardo Scott, Frank Ried, Regina Schmitt, Mino Sparenberg, Eduard Sterzer, Rainer Straubinger, Philipp Treuherz, Elke Vaupel, Stephen Vogel, Vivien Voßbürger, Antje Weber, Tatjana Wegele, Katharina Werner, Wiebke Witte, Stefan Ziegler und Martin Zimprich.

Frank Dimroth und Tobias Roesener vom Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme danke ich für die Prozessierung und Charakterisierung der Solarzellen sowie den hilfreichen Diskussionen rund um das Thema der III-V-Solarzellen.

An dieser Stelle möchte ich meinen Freunden danken, die mich auf meinem Weg in den letzten Jahren begleitet haben. Die gemeinsame Zeit ließ jedes Problem dieser Arbeit

weniger schlimm erscheinen. Damit ich niemand vergesse verzichte ich auf eine Aufzählung, ich hoffe aber sehr, dass sich die Richtigen angesprochen fühlen.

Meiner Mutter, meinem Vater und meinem Bruder gilt großer Dank. Ihr wart über die komplette Zeit des Studiums und der Doktorarbeit immer für mich da. Vielen, vielen Danke für die aufbauenden Worte und die Geduld dieselben Dinge immer wieder zuhören. Ohne euch wäre all dies nicht möglich gewesen.

Zuletzt danke ich besonders meiner Freundin Eva, die mit mir die schönen und schlimmen Zeiten meiner Doktorarbeitsphase durchleben durfte. Vielen Dank für diese Zeit.

Einverständniserklärung für Bibliotheken

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die vorliegende Arbeit:

*Herstellung und Charakterisierung von metamorphen Pufferschichten
für Ga(AsP)-Tandem-Solarzellen auf Si*

in Bibliotheken allgemein zugänglich gemacht wird.

Dazu gehört, dass sie

- von der Bibliothek der Einrichtung, in der ich meine Arbeit angefertigt habe, zur Benutzung in ihren Räumen bereit gehalten wird,
- in konventionellen und maschinenlesbaren Katalogen, Verzeichnissen und Datenbanken verzeichnet wird,
- der UB für die lokale Benutzung und für Fernleihzwecke zur Verfügung steht,
- im Rahmen der urheberrechtlichen Bestimmungen für Kopierzwecke genutzt werden kann.

Marburg, den

.....
Unterschrift der Autorin / des
Autors

.....
Unterschrift der betreuenden
Hochschullehrerin / des be-
treuenden Hochschullehrers

